

## Tesis de Posgrado

# Estudio estadístico de la influencia de ciertas variables en la refinación electrolítica del cadmio

Bermann, Susana María

1965

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Bermann, Susana María. (1965). Estudio estadístico de la influencia de ciertas variables en la refinación electrolítica del cadmio. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1274\\_Bermann.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1274_Bermann.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Bermann, Susana María. "Estudio estadístico de la influencia de ciertas variables en la refinación electrolítica del cadmio". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1965. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1274\\_Bermann.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1274_Bermann.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Estudio estadístico de la influencia de ciertas variables en la  
refinación electrolítica del cadmio.

Susana María Bermann

Tesis presentada para optar al título de Doctor de la Universidad de  
Buenos Aires.

AÑO 1965

Agradezco al Dr. Roberto Recoder su colaboración y comentario de la lectura de este trabajo.

Este trabajo fue realizado con fondos de un subsidio otorgado por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.

El presente trabajo consiste en el estudio de ciertos aspectos de la refinación electrolítica del cadmio, considerada como etapa intermedia entre el metal técnico y el ultrapuro, con el objeto de obtener cadmio de alta pureza y cualidades físicas adecuadas.

Los métodos de refinación hasta ahora desarrollados han sido:

- 1) Método electrolítico con ánodos solubles o insolubles, con o sin purificación intermedia del electrolito. (1-2)
- 2) Destilación al vacío (3).
- 3) Fusión zonal (1-2).

El método electrolítico empleado permite, en principio, una buena purificación respecto de aquellos metales que son más electropositivos que el cadmio, como zinc y hierro, siendo los más difíciles de eliminar el cobre y el plomo, aquellos metales tales como níquel y cobalto, cuyos potenciales de depósito son muy cercanos al del cadmio, están en una situación intermedia. Sin embargo, en los depósitos electrolíticos siempre están presentes impurezas más electropositivas y más electronegativas que el metal base, debido a fenómenos de codepósito (4-5).

Se partió de cadmio técnico 99,98% cuya composición figura en la tabla 1.

Las experiencias realizadas fueron programadas, y sus resultados elaborados, según la técnica estadística conocida como diseño factorial (6).

Se consiguió obtener un cadmio de buenas cualidades físicas y alta pureza en ausencia de aditivos, en contraposición con lo que figuraba en la bibliografía. La pureza promedio del cadmio obtenido figura en la tabla 2.

Los depósitos fueron clasificados según la calidad de los mismos y según su contenido en plomo. Los resultados obtenidos analizados según la técnica citada figuran en las tablas 3 y 4.

Las conclusiones extraídas de las mismas son las siguientes:

Se encontró que los depósitos mejoran por aumento de la acidez, y por disminución de la concentración de cadmio en el electrolito. En cuanto a la influencia de la temperatura y la densidad de corriente, se encontró que no son independientes entre sí, ni tampoco de la concentración de cadmio presente. Trabajando con soluciones poco concentradas, si la densidad de corriente se mantiene baja, la temperatura tiene un efecto desfavorable, mientras que con densidades de corriente mayores, un aumento de temperatura mejora los depósitos. A su vez, aumentando la concentración de cadmio, una disminución en la densidad de corriente, o un aumento en la temperatura, mejoran los depósitos desapareciendo la interacción entre estas dos variables.

Los mejores depósitos se obtuvieron con bajas concentraciones de cadmio, alta acidez y la combinación de alta densidad de corriente-alta temperatura o baja densidad de corriente-baja temperatura.

Las condiciones de trabajo más favorables para obtener depósitos puros son: baja concentración de cadmio y la conjunción de baja acidez-baja temperatura-alta densidad de corriente o alta acidez-alta temperatura-baja densidad de corriente.

Tabla 1

Composición del Cd técnico  
utilizado

Cu	0,009%
Pb	0,006%
Zn	0,005%
Fe	0,002%
Ni	0,0001%
Co	0,0001%
Cr	0,0001%

Tabla 2

Composición promedio del Cd  
obtenido

Cu	0,0005%
Pb	0,0004%
Zn	0,0004%
Fe	< 0,0001%
Ni	< 0,0001%
Co	< 0,0001%
Cr	< 0,0001%

Tabla 3

Efectos obtenidos y significancia de los mismos  
Calidad de los depósitos.

Efecto	E	Sig.	no Sig.
A	+ 4,42	x	
B	- 4,22	x	
C	+ 4,98	x	
D	- 12,92	x	
AB	- 0,58		x
AC	+ 0,28		x
AD	+ 8,78	x	
BC	- 0,08		x
BD	- 2,92		x
CD	+ 0,22		x
ABC	+ 1,28		x
ABD	- 13,28	x	
ACD	+ 1,58		x
BCD	+ 1,22		x
ABCD	+ 1,58		x

Se indica con:

A : Temperatura

B : Concentración de cadmio

C : Acidez

D : Densidad de corriente

Se fijó un grado de certeza de 99,5%.

Tabla 4

Efectos obtenidos y significancia de los mismos

(Contenido en plomo)

Efecto	E(ppm)	E(pureza)	Significativos
A	- 2,66	+ 2,66	
B	+ 15,134	+ 1,65	xxx
C	- 1,65	+ 1,65	
D	+ 5,866	- 5,866	x
AB	- 1,216	+ 1,216	
AC	+ 3,5	- 3,5	
AD	+ 7,216	- 7,216	xx
BC	- 2,1	+ 2,1	
BD	+ 0,316	- 0,316	
CD	+ 5,5	- 5,5	x
ABC	+ 0,05	- 0,05	
ABD	- 0,534	+ 0,534	
ACD	- 1,45	+ 1,45	
BCD	+ 2,05	- 2,05	
ABCD	+ 1,1	- 1,1	

Los grados de certeza impuestos fueron:

x : 95,0%  
xx : 99,0%  
xxx : 99,5%



## 1. Introducción

Las especies mineralógicas de cadmio son muy escasas en la naturaleza, de modo que la fuente principal del metal primario en la actualidad, lo constituyen las pequeñas cantidades del mismo presentes en las monas sulfuradas de zinc, en una proporción que varía entre los límites extremos de 0,1 y 3% de los concentrados de flotación respectivos utilizados en metalurgia. En algunos casos poco frecuentes, la concentración llega al 8% (Laritatas, Berenguela, Bolivia) (1).

Por esta razón, la obtención del cadmio es un subproducto de la metalurgia extractiva de zinc, tanto térmica como electrolítica.

El cadmio de mejor calidad de este origen suele tener una ley convencional comprendida entre 99,6 y 99,9% según el procedimiento industrial utilizado para recuperar el metal. Se advierte que como es habitual en metalurgia, la ley se expresa por diferencia, de modo que no representa exactamente la "pureza" del metal, pues solamente se computan las impurezas que tienen una significación tecnológica. En ese sentido, las más importantes y frecuentes son las siguientes, presentes entre los límites que se indican:

Pb: entre 0,005 y 2 %  
Zn: entre 0,002 y 0,1 %  
Cu: entre 0,0005 y 0,05 %  
Fe: entre 0,0001 y 0,05 %  
Tl: entre trazas y 0,001 %  
Ni: entre trazas y 0,0005 %

En la actualidad, la utilización más importante del cadmio, es el recubrimiento electrolítico de metales, para lo cual debe tener una ley no inferior a 99,5%. Se logra así sustituir ventajosamente al zinc en razón de que el espesor del cadmiado, con esa condición, requiere ser tan sólo la tercera parte del equivalente de zinc para lograr la misma acción resistente a los agentes corrosivos.

Para la fabricación de acumuladores tipo Edison, el hidróxido de



cadmio utilizado en las placas negativas, debe tener una ley mínima de 99,8%. Para la elaboración de pilas secas, también importa que el metal contenga mínimas cantidades de plomo( $\leq 0,005\%$ ) en razón de su influencia en la estabilidad de la pila. En las pilas de arco de vapor de cadmio, que dan una intensa luz casi monocromática, se utiliza un cadmio casi libre de cobre, que se alea con 2 a 3% de galio.

En estos últimos años, se ha puesto de manifiesto la importancia de la pureza del cadmio en la obtención de pigmentos, especialmente el sulfuro, tanto de tipo  $\alpha$  como  $\beta$ . La estabilidad del color y la resistencia a la acción del azufre y a agentes oxidantes depende, en gran parte, de la presencia de cobre y plomo. Se han obtenido en el país pigmentos muy resistentes a partir de un metal que contiene menos de 0,006% de plomo y no más de 0,002% de cobre (\*) y es probable que la estabilidad mejore con un metal más puro.

El uso de cadmio como frenador de neutrones, constituyente de semiconductores, elemento de pilas patrones de alta precisión, ha ido incrementando en estos últimos tiempos, y requiere mayores exigencias en la pureza del metal.

Por estas razones, desde el punto de vista económico-industrial, interesa el estudio de procedimientos de refinación del metal que la industria nacional elabora en las plantas existentes de zinc electrolítico o electrotérmico a partir de minerales sulfurados del país.

Los métodos que hasta ahora se han propuesto son:

- i) refinación electrolítica, con ánodos solubles o insolubles, con o sin purificación intermedia del electrolito (2,3)
- ii) destilación al vacío (4)
- iii) fusión zonal (2)

Cada uno de los métodos citados presenta ventajas e inconvenientes

(\*) Comunicación privada del Dr. R. Recoder.

respecto de la eliminación de determinadas impurezas:

El método electrolítico permite, en principio, una buena separación de los metales más electropositivos que el cadmio, como zinc y hierro, siendo los más difíciles de eliminar aquéllos más electronegativos que el cadmio, como cobre y plomo. Metales como el cobalto y el níquel, que se reducen a potenciales catódicos cercanos al del cadmio, no son tan fácilmente separables como los primeros, pero ofrecen más dificultades que los últimos, y el grado de purificación respecto de los mismos depende de procesos electroquímicos más complejos (ver sección 2.3)

Por destilación al vacío, se obtiene un metal que tiene como principales impurezas zinc, níquel y plomo, cuyas presiones de vapor son muy cercanas a la del cadmio y sólo puede alcanzarse elevada pureza mediante una regulación cuidadosa de la temperatura a lo largo de la columna de destilación, con una merma del rendimiento que no llega a superar al 20%.<sup>(2)</sup>

La fusión zonal permite, en principio, obtener por reiteradas operaciones un metal tan puro como se desea.

Como este método es lento, discontinuo y de bajo rendimiento, hasta el momento se aplica en la obtención de pequeñas cantidades del metal para usos muy específicos. Este hecho señala la conveniencia de mejorar los procedimientos de purificación intermedia conocidos (electrólisis y la destilación al vacío) cuando como en el caso del cadmio, el producto primario que suministra la industria no alcanza una pureza suficientemente alta como para que resulte económicamente viable su purificación directa por fusión zonal.

### 1.1. Objeto del trabajo

El objeto del presente trabajo es el estudio de ciertos aspectos de la refinación electrolítica del cadmio, considerada como etapa intermedia entre el metal técnico y el ultrapuro a obtenerse posterior-

mente por fusión zonal u otro procedimiento.

Se partió de cadmio electrolítico, fabricado por la industria nacional (x) cuya composición promedio figura en la tabla 1 que corresponde al grado A internacional:

Tabla 1

Composición del Cd utilizado

Cu:	0,009%
Pb:	0,006%
Zn:	0,005%
Fe:	0,002%
Ni:	0,0001%
Co:	0,0001%
Cr:	0,0001%

El trabajo consistió en:

- a) Obtener por vía electrolítica un metal de mayor pureza.
- b) Estudiar la influencia sumultánea de los factores del proceso en función de la pureza por una parte, y de los caracteres físicos de los depósitos por otra parte.

Con respecto a la parte b), los caracteres físicos fueron definidos conforme al criterio imperante en las plantas de obtención de zinc y cadmio, es decir, por clasificación empírica de propiedades tales como adherencia al cátodo, despegue fácil o difícil, rugosidad, porosidad, formación de cavidades con el electrolito madre, aspecto del depósito (color, microcristales, zonas), formación de arboroscencias, plegamiento, corte, espesor, etc.

En la obtención del metal, no interesa el depósito catódico en sí por sus cualidades físicas, tal como ocurriría en un galvanizado, elec-

(x) Suministrado por Establecimientos Metalúrgicos MMTOR S.A.I. y C.

trotipia, recubrimiento, etc., en que las condiciones de operación se ajustan de modo de lograr un depósito con determinadas cualidades físicas perfectamente definidas, prescindiendo de la pureza del mismo. En nuestro caso, por el contrario, las condiciones experimentales del proceso electrolítico debieron ajustarse de modo que el metal alcanzase la ley más alta posible y la "calidad" en base a las propiedades físicas del depósito, se juzgó desde el punto de vista de la posibilidad de una buena operación. Por ejemplo, hubiese sido inútil obtener un producto purísimo, pero que se hubiese disgregado al "pelarlo", se hubiesen formado arborescencias o se hubiese adherido fuertemente al cátodo.

## 1.2. Antecedentes

Los primeros trabajos que aparecen en la bibliografía, sobre la obtención electrolítica de cadmio, se refieren a las condiciones de trabajo para obtener un depósito de aceptables cualidades físicas para su ulterior fusión.

Ya en 1933 E. Müller y H. Barchmann <sup>(5)</sup> encuentran que se obtienen depósitos gris claros de grano grueso, no adherentes, por electrólisis de soluciones 1N  $H_2SO_4$  ; 1N  $CdSO_4$  , que contienen 0,2% de gelatina, con una densidad de corriente de 1 A /  $dm^2$ .

En 1934, K. Kudra <sup>(6)</sup> encuentra como condiciones óptimas 0,1%  $H_2SO_4$  , 5%  $CdSO_4$  , 0,01% gelatina, 1 A /  $dm^2$ .

Un resumen exhaustivo hasta 1950 de las características de los depósitos electrolíticos en función de las distintas variables del proceso, esto es, fundamentalmente acidez, concentración de <sup>ion</sup> cadmio, temperatura, densidad de corriente y agregado de aditivos, se encuentra

en Gmelin Handbuch (7). Según los datos allí recopilados se llega a las siguientes conclusiones: (a) respecto de pH, el óptimo de trabajo se encuentra entre 5,5 y 6,6; a pH 2,6 se obtienen cristales grandes, mientras que a pH  $\geq$  5,3 los cristales son muy pequeños; (b) cuando la concentración de ion cadmio está comprendida entre 0,1 y 1N los depósitos son grises a blancos, mientras que a concentraciones menores de que 0,005N/ion cadmio los depósitos son negros y contienen Cd (HO)<sub>2</sub> y sulfatos básicos de cadmio; (c) el aumento de temperatura hasta los 50°C provoca el oscurecimiento de los depósitos y la disminución del tamaño de grano, mientras que por encima de los 80°C su efecto se invierte; (d) el aumento de la densidad de corriente tiene un efecto favorable en los depósitos entre 1,08 y 9,18 A/dm<sup>2</sup> como así también en la adherencia y color de las mismas, sin embargo a  $i > 4,86$  A/dm<sup>2</sup> se producen crecimientos arborescentes y a  $i < 1$  A/dm<sup>2</sup> se forman esponjas y el depósito contiene entre 3 y 5% de Cd<sub>2</sub>O; (e) la obtención de depósitos lisos y densos requiere el agregado de aditivos, siendo el más eficaz según O. Kudra (5) y E. Müller (6) la gelatina en concentraciones del orden de 2g/l (el óptimo está entre 0,1 y 0,2%). Otros aditivos estudiados son el sulfato de amonio, amoníaco, dextrina, peptona, cola, goma arábiga, o-cresol, p-toluina, ácidos sulfónicos y polietilenglicolalquileter.

Asimismo, en 1959, una patente rusa (8) menciona el uso de Trilon B como aditivo.

Dado que en la obtención de cadmio, como subproducto de zinc, se utilizan ánodos insolubles, en 1957 G.N. Pakhomova y D.M. Chishikov (9) estudiaron la influencia de la composición del ánodo en la pureza del cadmio obtenido a partir de soluciones cuyas composiciones iniciales eran 200g/l Cd<sup>++</sup> 40 mg/l de gelatina, a 35°C y descartaron el uso de

ánodos de Pb aleado con 1% de Ag porque impurificaba el depósito. Trabajando con ánodos de una aleación que contenía Si 14%-Fe 86% obtuvieron cadmio 99,993% siempre que el electrolito contuviera una concentración inicial en g/l, menor que 20 de  $Zn^{++}$ , 2 de  $Fe^{+++}$ , 1 de  $Ni^{++}$ , 0,5 de  $Co^{++}$ , 0,3 de  $Tl^+$  y 0,001 de  $Cu^{++}$ .

Entre 1958 y 1960 O.L. Khany L.M. Kabanova (10-11) estudiaron la refinación electrolítica del cadmio a partir de electrolitos con concentración similares a las que se encuentran en las plantas de recuperación de cadmio de aguas madres de electrólisis de zinc y en presencia de cola como aditivo, encontraron que el ion zinc no se depositaba junto al cadmio, mientras que el cobre presente en el electrolito pasaba totalmente al depósito, y la composición del mismo respecto de Fe, Mn, Co, Ni, Sb, Cl y F era igual a la de sus iones respectivos en la solución inicial. El sistema utilizado era una celda con cátodos rotatorios, ya que es posible aumentar la densidad de corriente mediante este sistema.

En 1959 Vakhidor y Kir'yakov (13) estudiaron la electrodeposición del cadmio a altas densidades de corriente en soluciones sulfúricas y encontraron que el tamaño de grano aumenta con la temperatura a bajas densidades de corriente ( $1-2 A/dm^2$ ), mientras que a altas densidades de corriente ( $5-10 A/dm^2$ ) el depósito es más compacto, siendo necesario por lo menos  $60^{\circ}C$  para obtener un depósito bueno. Encontraron, también, que el rendimiento de corriente depende de la densidad de corriente y de la temperatura; entre  $25$  y  $40^{\circ}C$  es máximo a  $10 A/dm^2$  y a  $60^{\circ}C$  a  $15 A/dm^2$ .

En 1961 Zosimovich et al. (2) estudiaron la purificación electroquímica de Cd como etapa previa a la fusión zonal. Estos autores obtuvieron depósitos densos y brillantes trabajando con soluciones que con-

tenían 100 g/l <sup>de</sup> ion cadmio, 100 mg/l de gelatina, 25 g/ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 30-35°C durante 7-8 h. y con una densidad de corriente de 1 A/dm<sup>2</sup>. Usando ánodos de cadmio técnico que contenían 0,01 Cu, 0,13 Ni, 0,03 Pb, 0,001 Fe y 0,005% Zn obtuvieron un metal de una pureza de 99,98% (0,001 Cu, 0,009 Pb, 0,0003 Ni, 0,0001 Fe, 0,0004% Zn). Mediante electrólisis en iguales condiciones, pero eliminando en forma continua electrolito de la zona anódica o introduciéndole en la zona catódica previa purificación del mismo, el cadmio obtenido resulta ser de una pureza del 99,998% (0,0001 Cu, 0,0002 Ni, 0,001 Pb, 0,0001 Fe, 0,0004 Zn %). La purificación del electrolito consistía en la eliminación del Cu<sup>++</sup> por cementación sobre cadmio, coprecipitación del Pb<sup>++</sup> con SrSO<sub>4</sub>; coprecipitación del Fe<sup>+++</sup> y Ni<sup>++</sup> con Al(OH)<sub>3</sub> según el método estudiado por los mismos autores en un trabajo anterior (14).

Baikova, Pliginskaya y Skorduli (3), en 1962, obtuvieron cadmio espectroscópicamente puro (cuyo análisis químico tan sólo revelaba 0,0002% Cu) por refinación electrolítica de cadmio técnico empleando ánodos de platino y purificando previamente el electrolito por coprecipitación con sales básicas de hierro, eliminación de ion cobre por cementación sobre cadmio metálico o extracción con ditizona, mientras que usando ánodos solubles de cadmio con 0,01% Cu, el cadmio obtenido contenía aún 0,001% Cu. Estos autores encontraron que las condiciones óptimas de trabajo eran 0,5-0,6 A/dm<sup>2</sup>, 20-25°C, 40 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 50 g/l de ion cadmio, 20 mg/l de cola animal. Las propiedades físicas mejoraban a menor temperatura, mayor acidez, menor densidad de corriente y mayor concentración de Cd<sup>++</sup>, siendo las dos primeras condiciones, también favorables para la obtención de depósitos puros.

Rotinyan, Semikosov y Kheifets, por otra parte, desarrollaron métodos electroquímicos para la purificación de electrolitos mediante elec-

trólisis a muy bajas densidades de corriente (15-18).

En resumen, de la bibliografía consultada se desprende que:

a) La obtención de un metal espectrográficamente puro por refinación electrolítica, es posible mediante el uso de ánodos insolubles pero que difícilmente se ajustarían a una operación industrial ya que requieren el uso de ánodos de platino.

b) En todos los casos se han empleado aditivos del tipo de gelatina o cola que pueden impurificar el depósito.

c) La ley del metal purificado por refinación electrolítica alcanza el valor máximo de 99,998% (0,0001 Cu; 0,0002 Ni; 0,001 Pb; 0,0001 Fe; 0,0004 Zn %) pero con recirculación del electrolito, previa purificación del mismo.

d) Las variables que rigen el proceso se han estudiado en forma independiente, y no se indica en ningún caso la influencia conjunta de las mismas.

### 2.3. Fundamentos

El estudio de las condiciones de trabajo más favorables en el proceso de refinación de metales puede encararse, fundamentalmente, desde dos puntos de vista:

-el estudio fisicoquímico del mecanismo del proceso.

-el estudio empírico de los fenómenos involucrados.

El estudio fisicoquímico del mecanismo del proceso abarca a su vez dos aspectos muy distintos: aquél vinculado a las propiedades físicas del metal obtenido, que es el estudio del crecimiento cristalino en el cátodo y el vinculado a la pureza del mismo, que involucra el estudio de codepositos de iones metálicos.



Las variables que gobiernan el crecimiento catódico son en general muy complejas (19, 20) fuerzas de cohesión de los átomos en la red cristalina, interacción de éstos con el sustrato, dimensiones relativas de los parámetros reticulares del sustrato y el metal depositante, velocidad de arribo de los iones a la superficie catódica y movilidad de los átomos sobre ésta antes de incorporarse al retículo.

La estructura cristalina del sustrato tiene mucha importancia, especialmente en las primeras etapas de la deposición, ya que gobierna, en cierta medida, los fenómenos de nucleación, crecimiento de determinadas caras del cristal, deformación de la red cristalina del depósito, provocando en algunos casos un pseudomorfismo en el metal depositado. En las etapas siguientes de la deposición, comienzan a desempeñar un papel preponderante las condiciones a que se lleva a cabo la deposición: composición del electrolito: naturaleza del solvente, concentración, acidez, presencia de sustancias acomplejantes, coloides u otras sustancias capaces de adsorberse sobre la superficie del depósito, temperatura, densidad de corriente, etc.

La rugosidad del sustrato tiene fundamental importancia ya que las líneas de fuerza del campo eléctrico se concentran en las proyecciones del mismo, provocando una velocidad mayor de crecimiento sobre éstas.

La influencia cuantitativa de cada uno de estos parámetros es muy difícil de predecir. En términos generales, una mayor movilidad de los átomos depositantes favorecerá la incorporación de los mismos en el retículo cristalino y aumentará la tendencia al crecimiento lateral.

A su vez, la oportunidad de acceso de los iones a la superficie catódica se verá incrementada con el aumento de la densidad de corriente y aumento de la temperatura, La presencia de sustancias acomplejantes, tales como el ión cianuro en la deposición del cobre y cadmio, pro

voca a su vez una menor concentración de los iones depositantes en la superficie catódica. De la velocidad de arribo de los iones depositantes dependerá en cierta medida la naturaleza cristalina del depósito, mientras que la velocidad de nucleación y crecimiento de las distintas caras del cristal está íntimamente relacionada con aquélla.

La movilidad de los átomos depositantes antes de incorporarse al retículo cristalino depende no sólo de las interacciones con el sustrato, sino también de la temperatura del baño (a mayor temperatura, mayor movilidad), las colisiones de los iones con moléculas de solvente y de la presencia de sustancias capaces de adsorberse sobre la superficie del cristal en formación, tales como iones o átomos de hidrógeno y sustancias coloidales. La adsorción de átomos de hidrógeno depende fundamentalmente del sobrepotencial del mismo sobre el metal y/o sustrato: a potenciales más negativos que el potencial reversible pero más positivos que el potencial de depósito del hidrógeno, la adsorción del mismo será muy grande, disminuyendo de esta manera la movilidad de los átomos del metal.

En cuanto a las sustancias coloidales, su efecto dependerá de la naturaleza de las mismas y de su tendencia a adsorberse sobre determinadas caras del cristal, sobre las proyecciones del mismo, etc.

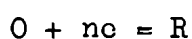
El estudio de codepósito de metales fue desarrollado fundamentalmente por la escuela rusa (21-25).

En términos generales las cantidades relativas de las sustancias electroquímicamente activas que se descargan en el cátodo (que en el caso de la refinación electroquímica de metales da como resultado el grado de pureza del depósito) dependen de la relación entre las densidades de corrientes parciales catódicas de cada una de las especies presentes, es decir, de las velocidades relativas de los procesos de reducción que ocurren en la interfase electrodo/solución. Como esta relación de densi-

dad de corriente es función del potencial catódico, las investigaciones dirigidas al conocimiento de los procesos de descarga simultánea se centran en el estudio de las curvas de polarización, que dan la relación funcional entre la densidad de corriente  $i$  y el potencial del cátodo  $E_c$  para cada una de las especies iónicas involucradas.

Los procesos electroquímicos, al igual que cualquier otro proceso químico, ocurren con una velocidad finita determinada, que es función del alejamiento del sistema de su estado de equilibrio en que la variación de energía libre del proceso es nula y de otros parámetros asociados a la naturaleza de la reacción que afectan la energía de activación de la misma.

Una reacción electroquímica puede ser simbolizada genéricamente de la siguiente manera:



Donde R: especie reducida

O: especie oxidada,

n: número de electrones involucrados en la reacción.

Si tanto la reacción de oxidación como la de reducción son de primer orden, las velocidades con que éstas ocurren estarán dadas por:

$$v = \frac{-dN_O}{dt} = \frac{dN_R}{dt} = k \xrightarrow{c_O} - k \xleftarrow{c_R}$$

donde:

$v$  (moles/cm<sup>2</sup> seg): velocidad del proceso electroquímico

$N$  (moles/cm<sup>2</sup>): moles por unidad de área que atraviesan la interfase

$c$  (moles/cm<sup>3</sup>): concentración de las especies iónicas en la superficie del electrodo (que en el caso de existir control

químico puro, coincide con el valor que toman en el seno de la solución).

$\overset{\rightarrow}{k}$  (cm/seg): constante específica formal de velocidad de la reacción directa (de oxidación).

$\overset{\leftarrow}{k}$  (cm/seg): cons. esp. formal de vel. de reac. inversa (de reducción).

Las densidades de corriente, por lo tanto serán:

$$i_c = nF\overset{\rightarrow}{k}c_O$$

$$i_a = nF\overset{\leftarrow}{k}c_R$$

$$i = nFv = i_c + i_a = nF(\overset{\rightarrow}{k}c_O - \overset{\leftarrow}{k}c_R)$$

donde:

$i_c$  (A/cm<sup>2</sup>) : densidad de corriente catódica

$i_a$  (A/cm<sup>2</sup>) : densidad de corriente anódica

$i$  (A/cm<sup>2</sup>) : densidad de corriente neta

En el equilibrio  $i_c = i_a = i_0$  densidad de corriente de intercambio y el potencial al cual se establece el equilibrio se denomina potencial de Nernst, y para la reacción indicada estará dada por

$$E_{eq} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_O^c c_O}{f_R^c c_R}$$

Donde  $f_O$  y  $f_R$  son los factores de actividad de las especies oxidada y reducida,  $E^{\circ}$  es el potencial standard de la reacción que corresponde al potencial de equilibrio cuando las especies iónicas están presentes en actividades unitarias, T, R y F tienen los significados habituales de temperatura absoluta, constante de los gases y faraday.

Si el potencial del electrodo sobre el cual se produce la reacción electroquímica es distinta del potencial de equilibrio, la velocidad de las reacciones directa e inversa no serán iguales y dependerán de la

magnitud:

$$E - E_{eq} = \eta$$

donde:  $\eta$  es el sobrepotencial del electrodo.

Los valores que toman las velocidades específicas de reacción y las densidades de corriente, están dadas por las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned} k_{\rightarrow} &= k_{\rightarrow}^{\circ} \exp \left[ - \frac{\alpha nF}{RT} \eta \right] \\ k_{\leftarrow} &= k_{\leftarrow}^{\circ} \exp \left[ \frac{(1 - \alpha) nF}{RT} \eta \right] \\ i &= nF \left\{ k_{\rightarrow}^{\circ} c_O \exp \left[ - \frac{\alpha nF}{RT} \eta \right] - k_{\leftarrow}^{\circ} c_R \exp \left[ \frac{(1 - \alpha) nF}{RT} \eta \right] \right\} \end{aligned}$$

y como

$$i_0 = nF k_{\rightarrow}^{\circ} c_O = - nF k_{\leftarrow}^{\circ} c_R$$

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[ - \frac{\alpha nF}{RT} \eta \right] - \exp \left[ \frac{(1 - \alpha) nF}{RT} \eta \right] \right\}$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente de transferencia y que puede ser interpretado (26) como la fracción del sobrepotencial que favorece la reacción catódica.

Cuando la velocidad del proceso está controlada por la velocidad de difusión de las especies iónicas involucradas (polarización de concentración) todos los iones que llegan a la superficie del electrodo reaccionan en forma instantánea de manera que sobre la superficie del mismo se establece el equilibrio. En particular si la concentración sobre el electrodo es nula estamos en la corriente límite:

$$\frac{i_1}{nF} = J_D = -D (\text{grad. } c)_s = k \cdot c_b$$

Donde  $i_1$  : densidad de corriente límite

$D$  ( $\text{cm}^2/\text{seg}$ ) coeficiente de difusión del ión.

$c_b$  (moles/ $\text{cm}^3$ ) concentración del ión en el seno de la solución

k (moles/cm seg) coeficiente de transferencia de materia de la especie iónica considerada cuyo valor depende de la composición de la solución, de la temperatura y del grado de agitación.

En principio, es posible refinar metales electroquímicamente (27) ya que de las impurezas presentes en la solución, las más electronegativas que el metal base, serán reducidas en el cátodo y si los potenciales de depósito son mucho más positivos que el del metal base, lo harán en su corriente límite, pero no se incorporarán a la solución en la zona anódica, sino que pasan a formar parte del barro anódico; mientras que las impurezas más electropositivas (se descargan a potenciales más negativos que el metal base) no serán reducidas en el cátodo y por lo tanto no se incorporarán al depósito. En el caso del cadmio si observamos los valores de los potenciales de depósito de las impurezas presentes en solución (Tabla 2) vemos que en principio los más difíciles de separar son el cobre y el plomo, mientras que los más fácilmente eliminables son el zinc y el hierro. Los potenciales que figuran en la tabla 2 fueron calculados para las concentraciones iónicas resultantes de una disolución completa del metal del cual se partió.

Tabla 2

Potenciales de depósito de las impurezas presentes en un electrolito preparado por disolución de Cd técnico (convención internacional)

Metal	$E^{\circ}_{25^{\circ}C}$	conc.metal (g/l)	$E_{25^{\circ}C}$
Zn	-0,76	0,005	-0,88
Fe	-0,44	0,002	-0,54
Cd	-0,40	100	-0,40
Co	-0,28	0,0001	-0,46
Ni	-0,24	0,0001	-0,42
Pb	-0,13	0,006	-0,27
Cu	0,34	0,009	0,21

Sin embargo, la separación de cantidades muy pequeñas de impurezas es muy difícil de realizar y los depósitos obtenidos contienen siempre impurezas más electropositivas y más electronegativas que el metal base. Las curvas de codepósito no se pueden predecir fácilmente a partir de las curvas de polarización de cada uno de los iones por separado ya que tanto la del metal base como las de las impurezas se ven alteradas por fenómenos de depolarización tales como la descarga retardada de iones <sup>(25)</sup>, efecto que en apariencia se debe fundamentalmente a la diferente concentración de los iones en la superficie del cátodo respecto de la del seno de la solución, como consecuencia de la diferencia entre los radios de los iones hidratados, la transferencia y difusión de los iones hidratados de mayor radio se ve disminuida en la capa de difusión próxima al cátodo.

Otra fuente de depolarización es la formación de aleaciones <sup>(22)</sup> superficiales entre el material catódico y el metal más noble, sea como soluciones sólidas, eutécticos o compuestos intersticiales, lo que ha sido comprobado por métodos electroquímicos, metalográficos y por rayos X.

La influencia de este fenómeno da como resultado una alteración muy notable en las curvas de polarización. Así por ejemplo en el caso de la descarga simultánea de cadmio y níquel <sup>(24)</sup> a pesar de que el níquel es más electronegativo que el cadmio, en solución con concentraciones iguales de ambos metales el níquel se deposita en una proporción de sólo  $10^{-3} - 10^{-4}$  % respecto del cadmio. De igual modo, en el caso de cadmio y zinc <sup>(22)</sup> por encima de la corriente límite del cadmio la concentración de zinc en el depósito no aumenta con un aumento de densidad de corriente más allá de 1,8% y esto ha sido interpretado por Zosimovich et al. como el resultado de la formación de un eutéctico de esa composición.

#### 2.4. Método estadístico aplicado

En ninguno de los trabajos hasta ahora realizados y que pudieron ser

examinados, se ha estudiado la influencia simultánea de las distintas variables que influyen en la electrodeposición del cadmio. Tampoco este estudio parece haberse realizado en otras electrólisis de tipo industrial.

Por esta circunstancia y en razón de que para una aplicación industrial es necesario identificar el o los factores preponderantes y la inter-relación entre los mismos, se resolvió efectuar una programación de experiencias de tipo factorial, que tiene su fundamento en la técnica estadística conocida como análisis de variancia.

La diferencia entre este tipo de diseño y el método clásico consiste fundamentalmente en que, mientras en este último se realizan experiencias estudiando separadamente la influencia de cada una de las variables involucradas manteniendo las demás constantes, en el primero se realiza el conjunto de experiencias correspondientes a todas las combinaciones posibles entre los "factores" (variables del proceso) y los "niveles" (valores que toman cada uno de los factores), pudiéndose evaluar así, además de la influencia de cada uno de factores aislados la influencia conjunta de los mismos, para lo cual, mediante el método clásico sería necesario realizar un número mayor de experiencias.

Como la aplicación de esta técnica está poco difundida, y en particular, en la bibliografía referente a la refinación electroquímica de metales se encuentra exclusivamente la aplicación del método clásico, he considerado conveniente realizar una breve reseña de los fundamentos del método aplicado.

#### Probabilidad y leyes de distribución

Cuando se desean inferir conclusiones respecto de determinadas características asociadas a un universo, como no es posible realizar observaciones sobre todos los individuos de la misma, se trabaja con un subconjunto de observaciones y las conclusiones extraídas de esta mues-



tra se hacen extensivas, fijando los límites de validez de esta generalización, a todo el universo a que pertenece. Los universos pueden estar constituidos por un número finito o infinito de individuos. En este trabajo se estudian universos de infinitos individuos, por lo que se ha desarrollado exclusivamente la teoría asociada a universos infinitos.

A su vez, de las propiedades asociadas a un determinado universo, se han definido exclusivamente aquéllas que se utilizan en el diseño factorial.

Toda característica observable o medible asociada a la elección de individuos de un universo tal que todos sus miembros tienen igual chance de ser elegidos, se denomina variable aleatoria y la probabilidad de que una variable aleatoria  $x$  tome valores entre  $a$  y  $b$ ,  $P(a \leq x \leq b)$ , estará dada por la frecuencia relativa de ocurrencia de los valores de la misma en el intervalo considerado y la densidad de probabilidad  $p(x)$ , se define como:

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta P}{\Delta x} = p(x)$$

De su definición se desprende que  $\int_{-\infty}^{\infty} p(x) dx = 1$

Donde  $\Delta P$  es la probabilidad de que la variable aleatoria tome valores entre  $x$  y  $x + \Delta x$ .

La relación funcional entre  $p(x)$  y  $x$  es la función de distribución

$$\int_a^b p(x) dx = P(a \leq x \leq b)$$

mientras que la función de distribución acumulativa  $F(x)$  se define como:

$$F(x) = \int_{-\infty}^x p(x) dx$$

De su definición se desprende que:

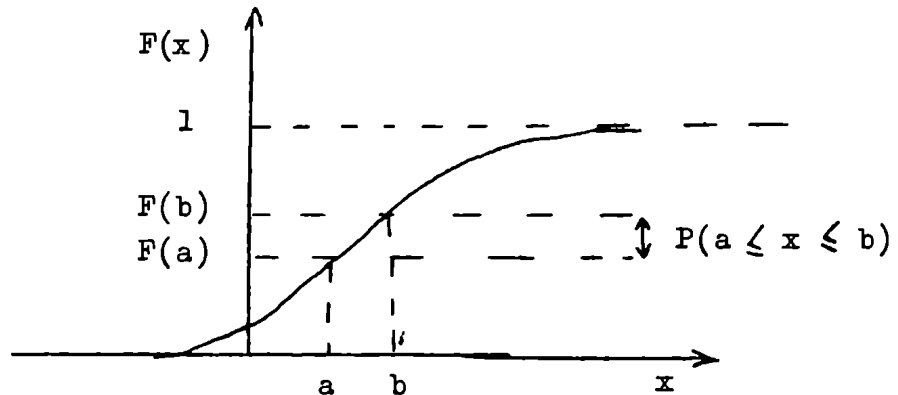
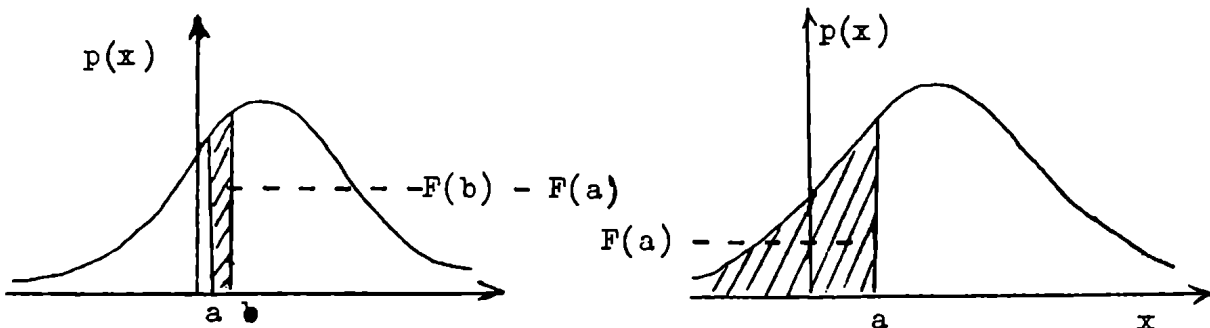
$$F(-\infty) = 0$$

$$F(\infty) = 1$$

$$F(x_1) \leq F(x_2) \text{ para } x_1 < x_2$$

de manera que:

$$P(a \leq x \leq b) = \int_{-\infty}^b p(x) dx - \int_{-\infty}^a p(x) dx = F(b) - F(a)$$



A un mismo universo pueden estar asociados una o más variables aleatorias. En el caso de dos variables  $x$  e  $y$ , si la probabilidad de una de ellas no se ve afectada por el valor que toma la otra, éstas son independientes entre sí, en cuyo caso, la probabilidad de obtener un par de valores determinado de las mismas será:

$$P(x, y) = P(x) \cdot P(y)$$

Toda función de distribución se caracteriza por el tipo de ley que la rige y por ciertos parámetros característicos; los fundamentales son: la expectancia  $E(x)$ , la variancia  $V(x)$  y la covariancia  $CoV(xy)$  que son respectivamente, medidas del valor medio de la variable, la dispersión de los valores que toma la misma alrededor de éste y el grado de dependencia de dos variables asociadas al mismo universo. Sus definiciones son:

$$E(x) = \mu_x = \int_{-\infty}^{\infty} x p(x) dx$$

$$E(xy) = \mu_{xy} = \iint_{-\infty}^{\infty} p(xy) xy dx dy$$

$$V(x) = \sigma_x^2 = \int_{-\infty}^{\infty} p(x) (x - \mu)^2 dx$$

$$CoV(xy) = \sigma_{xy}^2 = \iint_{-\infty}^{\infty} p(xy) (x - \mu_x) (y - \mu_y) dx dy$$

y las estimaciones de estos parámetros a partir de una muestra de  $n$  individuos estarán dadas por las expresiones conocidas:

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

$$S^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$$

$$S_{xy} = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})$$

Es evidente que estas estimaciones serán tanto más cercanas al valor verdadero cuanto mayor sea la muestra. Se denomina grado de libertad en una determinada estimación, al número de individuos de la muestra menos el número de restricciones lineales impuestas. Por ejemplo, en la estimación del promedio debe cumplirse que .

$$\bar{X} = \frac{\sum_i x_i}{n}, \text{ por lo tanto } \nu = n - 1$$

De las definiciones dadas anteriormente surge que, si  $c$  es una constante y  $x$  una variable aleatoria:

$$E(cx) = c E(x) \qquad V(cx) = c^2 V(x)$$

$$E(x + c) = E(x) + c \qquad V(x + c) = V(x)$$

$$E(x^2) = V(x) + E^2(x) = \sigma^2 + \mu^2$$

y si  $w$  es una combinación lineal de  $z$  variables asociadas a un mismo universo:

$$w = \sum_i a_i x_i \quad \text{donde } a_i \text{ son los coeficientes de la combinación lineal}$$

$$E(w) = \sum_i a_i E(x_i)$$

$$V(w) = \sum_i a_i^2 V(x_i) + \sum_{ij} a_i a_j \text{CoV}(x_i, x_j)$$

que, si las variables son independientes entre sí se reduce a

$$V(w) = \sum_i a_i^2 V(x_i) \quad \text{dado que la CoV}(x_i, x_j) = 0$$

A su vez dadas  $n$  variables independientes entre sí:  $x_1, x_2, \dots, x_n$ , las combinaciones lineales de las mismas

$$w_1 = \sum_i a_i x_i$$

$$w_2 = \sum_i b_i x_i$$

son independientes entre sí, siempre que:

$$\text{CoV}(w_1, w_2) = 0$$

es decir

$$\sum_i a_i b_i = 0$$

Como el promedio es una combinación lineal en que  $a_i = 1$  para todo  $i$

$$\mu_{\bar{x}} = \mu_x \qquad \sigma_{\bar{x}}^2 = \frac{\sigma_x^2}{n}$$

Existen distintos tipos de leyes de distribución. En este desarrollo, sólo se describirán aquéllas que están relacionadas con la técnica estadística empleada. Estas son:

1) Distribución normal o de Gauss:

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma} \exp\left(-\frac{(x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right)$$

Esta distribución se presenta en muchos problemas prácticos, además cualquiera sea la ley de distribución de individuos, la de los promedios  $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_i x_i$  cuando  $n \rightarrow \infty$  es gaussiana (teorema del límite central).

Toda variable aleatoria  $x$  que presente distribución gaussiana se puede "normalizar o standarizar" mediante la siguiente transformación:

$z = \frac{x - \mu}{\sigma}$  donde  $\sigma = \sqrt{\sigma^2}$  = desviación standard, de manera que  $z$  presenta una distribución normal standarizada con promedio nulo y variancia unitaria.

2) Distribución  $\chi^2$ : si  $z_1, z_2, \dots, z_j$  son variables normales standarizadas e independientes asociadas a una misma población, es posible definir:

$$\chi_j^2 = \sum_i z_i^2 \text{ con } j \text{ grados de libertad,}$$

en particular, 
$$\frac{s^2 (n-1)}{\sigma^2} = \sum_1^n \frac{(x_i - \bar{x})^2}{\sigma^2} = \sum_1^n z_i^2$$

lo que daría  $\chi_n^2$  pero como  $\bar{x}$  es una restricción lineal, ya que debe cumplir  $\sum_i x_i = n\bar{x}$   $j = n - 1$

3) Distribución F: si  $\chi_{j_1}^2$  y  $\chi_{j_2}^2$  son dos variables independientes con distribución  $\chi^2$  y  $j_1, j_2$  grados de libertad respectivamente:

$$F_{J_1, J_2} = \frac{\chi_{J_1}^2 / J_1}{\chi_{J_2}^2 / J_2}$$

En particular, si  $s_1^2$  y  $s_2^2$  son dos estimaciones independientes con grados de libertad  $(n_1 - 1)$  y  $(n_2 - 1)$  de las variancias de dos poblaciones normalmente distribuidas

$$\frac{s_1^2}{s_2^2} \cdot r = F_{J_1, J_2} \quad \text{donde} \quad r = \frac{\sigma_2^2}{\sigma_1^2}$$

ya que

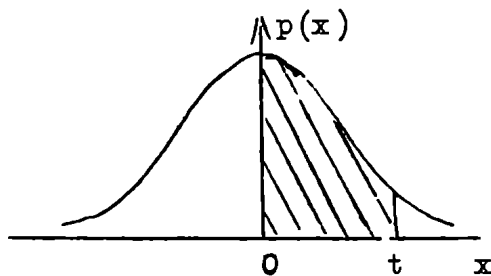
$$\frac{s_1^2 (n_1 - 1)}{\sigma_1^2} = \chi_{n_1 - 1}^2$$

o sea

$$\frac{s_1^2}{\sigma_1^2} = \frac{\chi_{n_1 - 1}^2}{n_1 - 1} = \frac{\chi_J^2}{J}$$

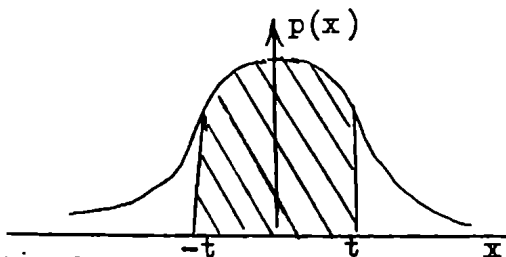
En la bibliografía se presentan tablas que dan, para la distribución normal standardizada

(\*)  $F(t) - 0,5 = \int_0^t p(x) dx$



o bien

$$\begin{aligned} \int_{-t}^t p(x) dx &= \\ &= F(t) - F(-t) = \\ &= 2F(t) - 1 \end{aligned}$$



dados la simetría de la distribución gaussiana.

(\*) Debe tomarse  $F(t)$  como la función de distribución acumulativa de la variable normalizada, y no como la distribución Student que suele encontrarse en la bibliografía con una notación similar.

Si llamamos  $\alpha$  a la probabilidad de que la variable aleatoria que sigue una ley de distribución conocida tome un valor absoluto mayor que  $x$ , será:

$$P ( |x| \geq x_{\alpha} ) = \alpha$$

$$P ( |x| \leq x_{\alpha} ) = 1 - \alpha$$

donde  $(1 - \alpha)$  representa el grado de certeza de la afirmación estadística inferida, es decir la probabilidad de que la misma sea realmente cierta.

En el caso de la distribución F generalmente se encuentra tabulado

$$P ( F \geq F_{J_1, J_2, \alpha} ) = \alpha$$

para distintos valores de  $\alpha$ ,  $J_1$  y  $J_2$

Toda inferencia estadística, se realiza mediante un test de significancia que consiste, en establecer la hipótesis que se desea comprobar, llamada hipótesis de nulidad, y suponiendo que el universo tenga una distribución conocida, se determina la probabilidad de que aquella sea válida acudiendo a las tablas correspondientes con un predeterminado grado de certeza.

Si la probabilidad es menor que  $\alpha$ , se descarta la hipótesis. Por ejemplo, deseamos saber si dos estimaciones independientes  $s_1^2$  y  $s_2^2$  de universos normalmente distribuidas corresponden a la misma variancia  $\sigma^2$

Establezcamos la H. N  $r = \frac{\sigma_2^2}{\sigma_1^2} = 1$

Calculamos  $F_{J_1, J_2} = \frac{s_1^2}{s_2^2}$

Establezcamos un determinado grado de certeza  $(1 - \alpha)$

$$\text{Si } F_{J_1, J_2} = \frac{s_1^2}{s_2^2} \geq F_{J_1, J_2, \alpha}$$

Descartamos la hipótesis ya que la probabilidad de que sea cierta es menor que  $100(1 - \alpha)\%$

De las relaciones anteriores, se puede notar que, en la comparación de variancias es conveniente la aplicación de la distribución F.

Análisis de variancia:

Dado un grupo de observaciones, éstas pueden ser clasificadas según uno o más criterios. Si establecemos la hipótesis de que las diferencias en los valores obtenidos (variancia de la muestra) pueden ser atribuidas a los distintos criterios de clasificación, la verificación de la validez de las mismas constituye la técnica conocida como análisis de variancia.

Por ejemplo, se realizan N observaciones que representan n replicas de p clases distintas :  $N = pn$

Cada observación la representamos por  $x_{ij}$  donde  $i = 1, 2, \dots, p$  y  $j = 1, 2, \dots, n$ .

Si la clasificación es correcta la expectancia de cada observación corresponderá a la expectancia del universo, más la variación debida a las características de la clase a que pertenece, es decir al "efecto" de la clase i.

El modelo matemático correspondiente a la hipótesis establecida será:

$$\text{Exp}(x_{ij}) = \mu + E_i$$

Si suponemos que las observaciones están normalmente distribuidas alrededor de estos valores promedios, (lo cual constituye una nueva hipótesis importante), con variancia  $\sigma^2$ , será:

$$x_{ij} = \mu + E_i + e_{ij}$$

donde  $e_{ij}$  representa la desviación del promedio general debida al error



aleatorio, con distribución normal, promedio nulo y variancia  $\sigma^2$ .

De manera que:

$$(x_{ij} - \bar{x}) = (x_{ij} - \bar{x}_i) + (\bar{x}_i - \bar{x}) \quad \text{donde} \quad \bar{x} = \sum_{ij} \frac{x_{ij}}{N}$$

$$y \quad \sum_{ij} (x_{ij} - \bar{x})^2 = \sum_{ij} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 + n \sum_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2$$

$$\text{ya que} \quad \sum_{ij} (x_{ij} - \bar{x}_i) (\bar{x}_i - \bar{x}) = \sum_i \left[ (x_{ij} - \bar{x}_i) \sum_j (x_{ij} - \bar{x}_i) \right] = 0$$

Como además  $\frac{1}{n} \sum_{ij} (\bar{x}_i - \bar{x})^2 = \sum_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2$  es una estimación de

$$V(E) + V(\bar{x}) = \sigma_E^2 + \sigma_{\bar{x}}^2 = \sigma_E^2 + \frac{\sigma_x^2}{n}$$

podemos dividir la variancia total en la variancia debida al error y la debida a las diferencias entre clases:

Fuente de estimación	Suma de cuadrados	$\downarrow$	Cuadrado medio	Estimación de
Entre clases	$n \sum_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2 = (1)$	$p - 1$	$(1)/(p-1) = s_1^2$	$\sigma^2 + n \sigma_E^2$
Dentro de clases.	$\sum_{ij} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 = (2)$	$N - p$	$(2)/N - p = s_0^2$	$\sigma^2$
Total	$\sum_{ij} (x_{ij} - \bar{x})^2$	$N - 1$		

y si bajo la hipótesis de nulidad de que

$$\sigma_E^2 = 0 \quad (r = 1)$$

realizamos una prueba de F, en el caso de obtener

$$\frac{s_1^2}{s_0^2} \gg F_{p-1, N-1},$$

descartamos la hipótesis debido a que la probabilidad de que ésta sea acertada es menor que  $100(1-\alpha)\%$  por lo tanto el efecto debido a las clases es significativa.

Si deseamos obtener una información mayor acerca de la clasificación propuesta, por ejemplo, si los promedios de algunas clases son significativamente mayores que los de las demás, o simplemente conocer los efectos de cada clase separadamente, mediante combinaciones lineales entre los promedios,  $w = \sum_i a_i \bar{x}_i$  podemos realizar nuevas estimaciones de la variancia con un grado de libertad y efectuar la prueba de F correspondiente. Si disponemos de p promedios, el número máximo de combinaciones lineales independientes es (p-1) que para que a su vez sean independientes de la estimación del error debe cumplir  $\sum_i a_i = 0$ .

La estimación de la variancia de una combinación lineal estará dada por

$\sum [w - \text{Exp}(w)]^2$ , y si establecemos la H.N.,  $\text{Exp}(w) = 0$  será  $V(w) = w^2$  en el caso de tener una única observación de la combinación lineal.

En algunos casos puede interesar clasificar los datos obtenidos según dos criterios simultáneamente, como en el caso del estudio de la pureza obtenida en un depósito electrolítico, en función de la distancia entre electrodos y tipo de aditivos empleados. Entonces agruparemos los datos en un cuadro con filas y columnas correspondientes a las variaciones de estos factores. Cada determinación estará representada por:  $x_{ijk}$

Donde

$i = 1, 2, \dots, p$  representa la fila a que pertenece

$j = 1, 2, \dots, q$  representa la columna a que pertenece

$k = 1, 2, \dots, n$  representa los replicados de una misma especie.

El modelo que representa este criterio de clasificación será:

$$x_{ijk} = \mu + \epsilon_i + \eta_j + \lambda_{ij} + e_{ijk}$$

donde, como en el caso anterior  $\mu, \epsilon_i, \eta_j$  y  $e_{ijk}$  son respectivamente el promedio general, el efecto de las filas, el de las columnas y el error al azar, mientras que  $\lambda_{ij}$  es la interacción entre filas y columnas, es decir, una medida de las variaciones debidas a la combinación de dos factores simultáneamente.

Como el promedio general es  $\mu$  y  $e_{ijk}$  tiene expectancia nula, variancia  $\sigma^2$ , deberá ser:

$$\sum_i \bar{E}_i = \sum_j \eta_j = \sum_{ij} \lambda_{ij} = 0$$

y  $\text{Exp}(\bar{x}) = \mu$ ;  $\text{Exp}(\bar{x}_i - \bar{x}) = \epsilon_i$ ;  $\text{Exp}(\bar{x}_j - \bar{x}) = \eta_j$ ;  $\text{Exp}(x_{ij} - \bar{x}_i - \bar{x}_j + \bar{x}) = \lambda_{ij}$  y la suma total de cuadrados puede dividirse en:

$$\sum_{ijk} (x_{ijk} - \bar{x})^2 = nq \sum_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2 + np \sum_j (\bar{x}_j - \bar{x})^2 + n \sum_{ij} (\bar{x}_{ij} - \bar{x}_i - \bar{x}_j + \bar{x})^2 + \sum_{ijk} (x_{ijk} - \bar{x}_{ij})^2$$

de manera que la variancia total se divide en cuatro partes

Fuente de variación	Suma de cuadrados	$\nu$	Cuadrado medio	Estimación de
Entre filas	$nq \sum_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2 = (1)$	$p - 1$	$\frac{(1)}{p-1}$	$nq\sigma_{\epsilon}^2 + n\sigma_{\lambda}^2 + \sigma^2$
Entre columnas	$np \sum_j (\bar{x}_j - \bar{x})^2 = (2)$	$q - 1$	$\frac{(2)}{q-1}$	$np\sigma_{\eta}^2 + n\sigma_{\lambda}^2 + \sigma^2$
Interacción filas columnas	$n \sum_{ij} (\bar{x}_{ij} - \bar{x}_i - \bar{x}_j + \bar{x})^2 = (3)$	$(p-1) \cdot (q-1)$	$\frac{(3)}{(p-1)(q-1)}$	$n\sigma_{\lambda}^2 + \sigma^2$
Error	$\sum_{ijk} (x_{ijk} - \bar{x}_{ij})^2 = (4)$	$N - pq$	$\frac{(4)}{N - pq}$	$\sigma^2$
Total	$\sum_{ijk} (x_{ijk} - \bar{x})^2$	$N - 1$		

La significancia de cada uno de estos efectos, se determina como antes, mediante una prueba de F.

A su vez podemos clasificar los datos según más de dos criterios cruzados, en cuyo caso tendremos, no sólo interacciones entre pares de efectos, sino también entre tres o más.

Diseño de experiencias:

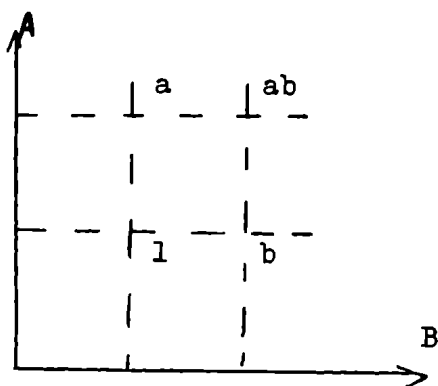
Para poder aprovechar al máximo la técnica de análisis de variancia es necesario programar las experiencias de manera de eliminar en lo posible las variaciones naturales que traen aparejadas la incertidumbre de los resultados y poder detectar los efectos existentes con un mínimo de experimentación.

En estos casos, de acuerdo al diseño elegido, se realizan experiencias con replicados, agrupándolas de acuerdo a un conjunto de  $n$  variables sobre las cuales se desea conocer su influencia en el proceso a estudiar, llamadas factores y cada uno de éstos a su vez a  $p$  distintos niveles que son los valores que toman las variables en las diversas experiencias. El número de experiencias a realizar será pues, el número de combinaciones posibles entre niveles y factores, es decir  $p^n$ .

Factorial  $2^2$ : Supongamos que deseamos analizar la influencia de dos factores A y B, cada uno de ellos a dos niveles. Nuestro modelo será

$$x_{ij} = \mu + \xi_A + \xi_B + \xi_{AB} + \epsilon_{ij}$$

Si indicamos las condiciones en que se realiza cada experiencia de manera que cuando A está en el nivel superior figure la letra a, y cuando está en nivel inferior no; lo mismo para la variable B, las cuatro experiencias a realizar serán: 1, a, b, ab.



Si las experiencias se realizan por duplicado, y con el subíndice  $i$  indicamos la experiencia, mientras que con el subíndice  $j$  indicamos el replicado,

la estimación de la variancia total

$$\sum_{ij} \frac{(x_{ij} - \bar{x})^2}{8 - 1}$$

podrá dividirse en cuatro partes: la medida del error

$$s_0^2 = \sum_{ij} \frac{(x_{ij} - \bar{x}_i)^2}{4}$$

que será una estimación de la variancia  $\sigma^2$  con cuatro grados de libertad, y las combinaciones lineales, ortogonales entre sí, de los promedios de cada experiencia:

- 1)  $A = (a - 1) + (ab - b)$  que es una medida del efecto de la variable A, ya que es la suma de las diferencias entre los valores obtenidos con A a nivel alto y A a nivel bajo, manteniendo el nivel de B constante.
- 2)  $B = (b - 1) + (ab - a)$  que es una medida del efecto de la variable B.
- 3)  $AB = (ab - a) - (b - 1)$  es una medida de la interacción entre ambas variables, ya que indica la diferencia entre el efecto de B cuando A está en nivel alto y el efecto de B cuando A está en nivel bajo.

En la tabla siguiente se indican los coeficientes correspondientes a cada combinación lineal, pudiéndose observar que los tres efectos son ortogonales entre sí, ya que  $\sum_i a_i b_i = 0$  y además  $\sum_i a_i = 0$

Exp	A	B	AB
1	-1	-1	+1
a	+1	-1	-1
b	-1	+1	-1
ab	+1	+1	+1

Dado que cada efecto es una combinación lineal de promedios con coeficientes 1 ó -1 bajo H.N. de que

$$\text{Exp}(A) = \text{Exp}(B) = \text{Exp}(AB) = 0$$

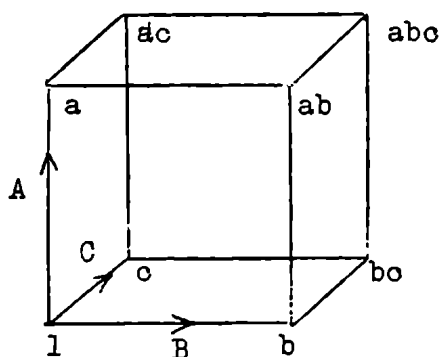
$\frac{A^2}{4}$ ;  $\frac{B^2}{4}$  y  $\frac{(AB)^2}{4}$  son tres estimaciones de la variancia de los promedios  $\frac{\sigma^2}{4}$  cada una de ellas con un grado de

libertad.

Por lo tanto, si se realiza una prueba de F, serán significativos aquellos efectos tales que:

$$\frac{(\text{efecto})^2}{4 S_0^2} \geq F_{1, 4, \alpha} .$$

Factorial 2<sup>3</sup>: Para tres factores A, B y C cada uno de ellos a dos niveles, serán necesarias ocho experiencias realizadas por duplicado para poder detectar todos los efectos simples y múltiples.



El análisis es análogo al del factorial 2<sup>2</sup>; la suma total de cuadrados

$$\sum_{ij} (x_{ij} - \bar{x})^2 \text{ se divide en ocho partes:}$$

La estimación del error:

$$\frac{\sum_{ij} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2}{8} \text{ con ocho grados de libertad y siete combinaciones lineales:}$$

tres efectos simples que miden la influencia de cada uno de los factores aislados.

dos efectos dobles que miden la interacción entre dos factores.

$$A = (abc + ab + ac + a) - (bc + b + c + 1)$$

$$B = (abc + ab + bc + b) - (ac + a + c + 1)$$

$$C = (abc + ac + bc + c) - (ab + a + b + 1)$$

dos efectos dobles que miden la interacción entre dos factores.

$$AB = (abc - bc + ab - b) - (ac - c + a - 1)$$

$$AC = (abc - bc + ac - c) - (ab - b + a - 1)$$

$$BC = (abc - ac + bc - c) - (ab - a + b - 1)$$

y un efecto triple que es una medida de la interacción entre los tres factores.

$$ABC = \left[ (abc - bc) - (ac - c) \right] - \left[ (ab - b) - (a - 1) \right]$$

ya que es la diferencia entre el valor de la interacción AB, con C a nivel alto y C a nivel bajo.

Es fácil comprobar, que al igual que en el factorial  $2^2$ , los coeficientes de las combinaciones lineales cumplen las condiciones de ortogonalidad:

$$\sum_i a_i = 0 \qquad \sum_i a_i b_i = 0$$

y por lo tanto cada uno de los efectos, elevados al cuadrado, son una estimación independiente de  $8 \sqrt{\frac{2}{x}}$  con un grado de libertad.

El análisis de diseños factoriales de orden mayor que tres, es completamente análogo a los anteriores.

Tabla 4

Cuadro de experiencias del factorial  $2^4$

Experiencia		Temp. (°C)	(Cd) (g/l)	(SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> ) (eq./l)	i (A/dm <sup>2</sup> )
Nº	Nomen- clatura				
1	l	18	50	0,5	0,25
2	a	35	50	0,5	0,25
3	b	18	100	0,5	0,25
4	c	18	50	1,0	0,25
5	d	18	50	0,5	0,50
6	ab	35	100	0,5	0,25
7	ac	35	50	1,0	0,25
8	ad	35	50	0,5	0,50
9	bc	18	100	1,0	0,25
10	bd	18	100	0,5	0,50
11	cd	18	50	1,0	0,50
12	abc	35	100	1,0	0,25
13	abd	35	100	0,5	0,50
14	acd	35	50	1,0	0,50
15	bcd	18	100	1,0	0,50
16	dabc	35	100	1,0	0,50

Tabla 3

Niveles seleccionados para el diseño  $2^4$

Factor	Nivel bajo	Nivel alto
A (°C)	18	35
B (g/l Cd)	50	100
C (N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	0,5	1,0
D (A/dm <sup>2</sup> )	0,25	0,50





## 2. Procedimientos experimentales

### 2.1. Equipo usado

Se utilizó una cuba de 6 x 6 cm de base y 10 cm de alto, construida en lucite, con guías internas para mantener los electrodos a una distancia fija de 4 cm entre caras.

Como ánodo se empleó cadmio técnico de procedencia nacional de una ley de 99,97% (cuya composición, provista por la fábrica Meteor, figura en la tabla 1). Los análisis realizados en este laboratorio, mediante la técnica descrita más adelante, revelaron un contenido promedio de 90 ppm y 60 ppm de cobre en las bochas y en las láminas respectivamente y de 70 ppm de plomo tanto en las bochas como en las láminas utilizadas.

En los ensayos preliminares se utilizó como ánodo una lámina de 5 mm de espesor, preparada por laminación de una bocha de cadmio; ésta presentaba fundamentalmente dos inconvenientes: la inhomogeneidad del material y la incrustación del barro anódico sobre la cara expuesta al electrolito, por lo que se adoptó, para las experiencias posteriores, depósitos electrolíticos industriales en láminas de 0,5 mm de espesor, que por análisis en distintas partes del mismo, revelaron homogeneidad en cuanto a su contenido de cobre y plomo. Esta lámina se recortaba de manera que su superficie expuesta fuese aproximadamente seis veces la superficie catódica, asegurando así que no se consumiera totalmente durante la corrida. La lámina recortada, se lavaba superficialmente con una solución acuosa de HCl 50% a aproximadamente 70°C y luego con abundante agua destilada, utilizándose para cada ensayo un ánodo nuevo.

El ánodo se colocaba dentro de una bolsita de tela resistente a la acidez que lo separaba del resto del baño, actuando así de diafragma.

Se estudiaron distintos materiales para el diafragma a usar, eligiéndose, después de hacer algunos ensayos, tela de vidrio con mezcla de ra-

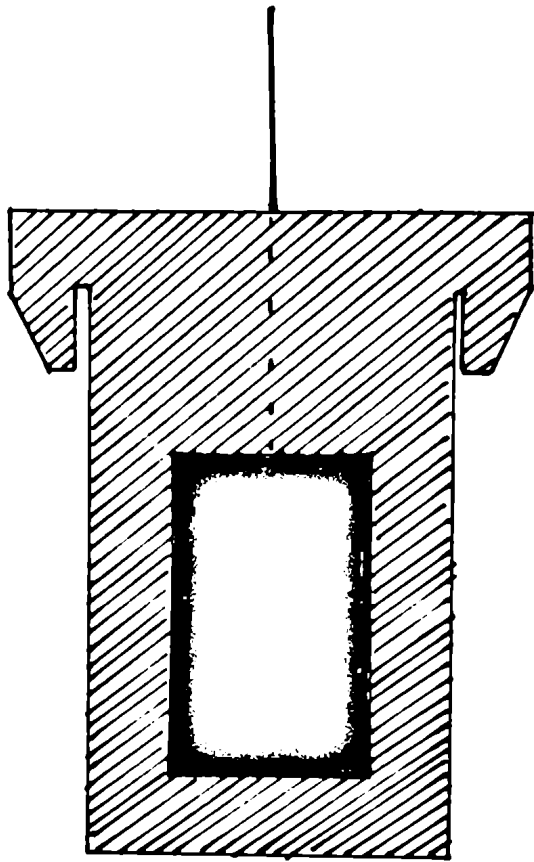
yón, y tela de nylon. Ambos materiales presentaban buenas cualidades de retención mecánica del barro anódico, pero aún cuando la tela de vidrio tiene mayor resistencia mecánica, es menor resistente a la acción de los ácidos y por ende más difícil de lavar, por lo que se optó finalmente por la tela de nylon.

Se realizaron análisis de la solución en distintas zonas del electrolito: catolito, anolito y región central, comprobándose que cuando se trabajaba con convección natural, la concentración de impurezas tanto en la zona central como en la cercana al cátodo no aumentaba con el tiempo de electrólisis. Los ensayos, que fueron realizados con varias densidades de corriente y a distintos tiempos, para verificar la necesidad de renovar periódica o continuamente el electrolito (debido a la posible impurificación por disolución química y/o electroquímica de impurezas) revelaron que en las condiciones de trabajo elegidas, no era necesario este procedimiento.

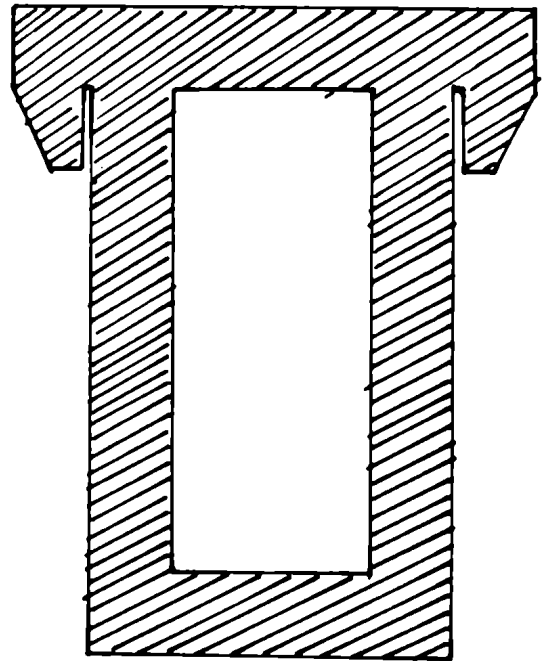
Dado que en electrólisis industriales se emplea agitación, confiriéndole un movimiento circular al cátodo, se probó una celda con cátodo rotatorio. Sin embargo, los depósitos obtenidos en iguales condiciones de trabajo a las empleadas en la celda descrita no presentaban características físicas muy buenas y por otra parte, la agitación provocada, aún a bajo número de revoluciones, aumentaba notablemente la difusión de las impurezas de la zona cercana al ánodo, aumentándose así, la concentración de las mismas en el catolito.

Como cátodo se utilizó aluminio tipo conductor, marca Camea tipo ASC de ley 99,5% que contenía 0,20% Fe, 0,06% Si, 0,01% Ti, 0,01% Zn, 0,004% Mn, 0,005% Cu, 0,002% Mg y mínimas cantidades de otros elementos.

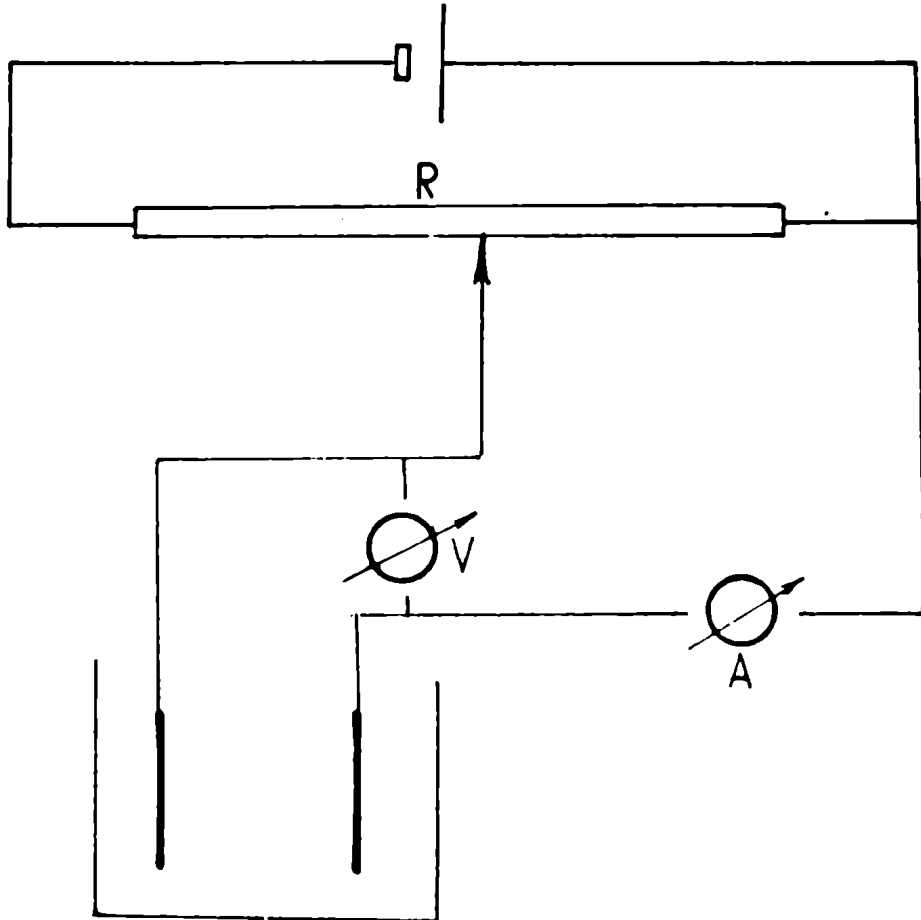
El metal se recortó en forma de un rectángulo de 6,25 x 4 cm y se enmarcó en lucite de manera de eliminar los "efectos de punta", quedando una sola cara expuesta al electrolito de  $0,25 \text{ cm}^2$  de superficie.



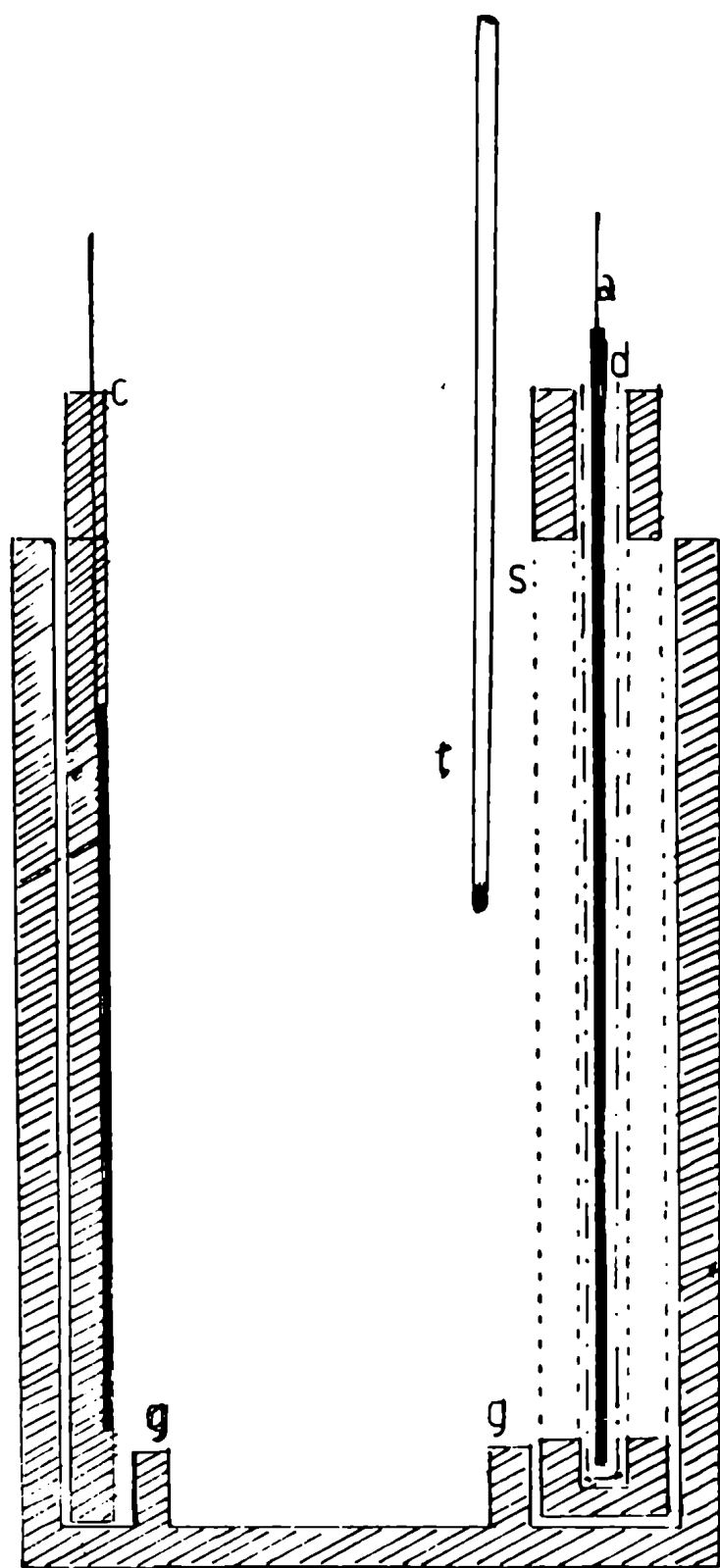
esquema del catodo



soporte anódico



circuito potenciométrico



esquema de la celda

a: ánodo  
d: diafragma  
g: guías

c: cátodo  
t: termómetro  
s: soporte anódico

La cuba se sumergía en un baño termostático, regulado mediante un termómetro de tolueno bidestilado, que aseguraba una termostatación de  $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$ .

Como circuito eléctrico se utilizó un sistema potenciométrico, con el que se podía variar el voltaje aplicado y por ende la densidad de corriente. Como fuente se utilizó una batería de 6 Volt.

Se emplearon alternativamente dos resistencias de 25 Watt y 1 y  $5\Omega$  respectivamente. De esta manera, la intensidad podía regularse dentro del intervalo de valores empleados (0,05 - 0,5 A) con una precisión del 1%.

## 2.2. Condiciones de trabajo

Para poder hallar el entorno de valores adecuado para el diseño factorial, se realizaron experiencias exploratorias en las que se varió la concentración de ion cadmio entre 50 y 200 g/l, la temperatura entre 17 y  $40^{\circ}\text{C}$ , la acidez entre 0,2 y 1,5 N  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , la densidad de corriente entre 0,25 y 2  $\text{A}/\text{dm}^2$  y la concentración de gelatina entre 0 y 2 g/l. El ámbito de valores en que fueron realizados estos ensayos, abarcaban así, las condiciones de trabajo que aparecían, tanto en la bibliografía como las empleadas en la industria, *como óptimas*.

### a) electrodos:

se observó que las condiciones físicas del depósito dependían del tratamiento mecánico y/o químico a que había sido sometido el cátodo de aluminio, siendo esta circunstancia fundamentalmente influyente en las propiedades de despegue y adherencia obtenidos.

Mediante un pulido químico con una mezcla en cantidades iguales de  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$  y  $\text{CH}_3\text{COOH}$  a  $60^{\circ}\text{C}$  durante cinco minutos, se obtenía en el aluminio una superficie perfectamente lisa, sobre la cual el cadmio no tenía ninguna adherencia y se despegaba durante la electrólisis.

Si el aluminio así pulido se anodizaba electrolíticamente durante 15 minutos a temperatura ambiente, con una densidad de corriente de  $1,8 \text{ A/dm}^2$ , el depósito resultaba ser pulverulento y se despegaba durante la electrólisis.

Al someter al cátodo a un pulido mecánico con abrasivos tales como alúmina en pulvo o lija al agua, se comprobó que cuando la superficie del aluminio quedaba demasiado rugosa, el metal depositado no se despegaba fácilmente del cátodo, mientras que si la superficie resultante era demasiado lisa, el depósito no tenía buena adherencia. Después de ensayar distintas granulometrías, se pudo lograr una superficie adecuada por pulido con lija al agua 8/0, y se comprobó también que si posteriormente se lavaba adecuadamente el cátodo con ácido clorhídrico y luego con agua destilada, este tratamiento no producía impurificación en el depósito, obteniéndose corridas reproducibles.

b) electrolito:

el electrolito se preparó por disolución de bochas de cadmio técnico de una ley de 99,97%, en solución sulfúrica, en presencia de platino en contacto con el cadmio metálico para acelerar la disolución, muy lenta de por sí, dado que el hidrógeno tiene alta sobretensión sobre el metal. Durante esta disolución el cobre y el plomo contenidos en el cadmio no pasaban totalmente a la solución, pues el cadmio metálico lo desplazaba de la misma, produciéndose una cementación simultánea.

La solución así obtenida se filtraba, diluía y acidificaba, utilizándose como electrolito. Debido a la inhomogeneidad de la materia prima, se preparó un stock de solución, cuya concentración de ion cadmio se ajustó a  $100 \text{ g/l}$ , para todas las corridas definitivas. Análisis de la misma revelaron un contenido de  $1,5 \text{ ppm Cu}^{++}$  y  $1 \text{ ppm Pb}^{++}$  respecto del  $\text{Cd}^{++}$  presente.

c) aditivos:

en las experiencias exploratorias se encontró que se obtenían buenos depósitos trabajando sin aditivos, en contraposición a lo que figura en la bibliografía.

Como el objeto fundamental de este trabajo consiste en la obtención de cadmio de alta pureza, se descartó el uso de aditivos, ya que era factible obtener depósitos de adecuadas cualidades físicas en ausencia de los mismos y se elimina así un factor más de impurificación.

d) calidad de los depósitos:

“ como ya se señaló en la introducción, un depósito industrial debe reunir un conjunto de propiedades físicas: debe ser poco rugoso, compacto, poco poroso, poco quebradizo, homogéneo, no debe presentar manchas, ni crecimientos arborescentes, etc.

En la industria electroquímica de obtención de metales, se establece un criterio práctico para establecer si un depósito es o no bueno, que consiste en la comparación con patrones arbitrariamente elegidos (por ejemplo, se compara con el mejor depósito obtenido en la producción del año anterior, mantenido en atmósfera controlada si fuese necesario para preservarlo de la oxidación).

Los trabajos que figuran en la bibliografía, y que pudieron ser consultados, referentes a la obtención o refinación de metales, tampoco hacen referencia a una medida de la calidad de los depósitos, sino que se limitan a señalar si éstos son buenos o malos, o si mejoran en determinadas condiciones experimentales. Las únicas referencias encontradas en las que se encuentran observaciones cuantitativas, son aquéllas que hacen referencia al tamaño de grano de los depósitos. Sin embargo no se ha encontrado una correlación entre esta medida y el conjunto de propiedades que como un todo representan la calidad del depósito.

Considerando que la medida de alguna de las propiedades ya señala-



das ayudaría a la clasificación de los depósitos, se seleccionó la rugosidad, en virtud de que es una de las que influyen en la calidad de los mismos, para lo cual se intentó su medición por diversos métodos:

El uso

de un rugosímetro Perth-Omer (facilitado por I.N.T.I.) debió ser descartado, debido a que, siendo el cadmio un metal muy blando, el aparato rayaba la superficie del depósito sin detectar las irregularidades del mismo. Fotografías realizadas con iluminación lateral, no pudieron ser cotejadas con patrones, debido a que las diferencias entre cualquier par de depósitos eran menores que las diferencias entre dos patrones sucesivos.

El estudio del diseño de diversos instrumentos, especialmente ideados para el sistema en estudio, y para cada una de las propiedades buscadas, no fue encarado, ya que revestía una complejidad que no se veía compensada por el resultado final, en razón de que la calidad obtenida hubiese provenido de un promedio pesado de los valores de cada una de las propiedades medidas para cada depósito, y el peso asignado a cada uno de estos valores, tampoco hubiese carecido de un cierto carácter subjetivo.

Por consiguiente, se optó por la observación ocular de los depósitos, teniéndose en cuenta, la rugosidad, porosidad, textura y demás propiedades ya mencionadas, de las láminas obtenidas, estableciéndose una escala de "calidad" en base a las características globales que debe reunir un depósito industrial.

La comparación cualitativa de los depósitos era fácilmente realizable, no así una medida estrictamente cuantitativa, dado el carácter de la propiedad en estudio.

Sin embargo, esta medida cuantitativa era necesaria para que, en el estudio de la influencia (aislada y simultánea) de las variables del proceso, se pudiese establecer la probabilidad estadística de que las con-

clusiones arribadas fuesen acertadas, ya que es la única medida del error del método en estudios de esta naturaleza.

Los depósitos fueron clasificados según su calidad en una escala de uno a diez, tomándose como patrones, dos depósitos extraídos del conjunto de todos los depósitos obtenidos (incluyéndose también los provenientes de las experiencias exploratorias). Estos dos patrones adoptados fueron: el mejor depósito, al que se le asignó el valor de calidad 10 y el peor depósito al que se le asignó el valor de calidad 1.

La clasificación de los demás depósitos se realizó comparándolos primero en orden creciente y luego en orden decreciente de calidad.

Las observaciones fueron hechas por varias personas y las clasificaciones así obtenidas comparadas entre sí: para ningún depósito se encontró una diferencia mayor de medio punto.

c) elección del grado de certeza:

como ya se señaló en la introducción, se debe fijar un determinado grado de certeza para poder establecer la significancia de los efectos obtenidos. El criterio a adoptar en la elección del grado de certeza depende, naturalmente, del objeto del estudio y los únicos antecedentes encontrados al respecto son los que figuran en los tratados sobre estadística, ya que no se encontraron trabajos de investigación relacionados con la electrodeposición de metales que utilizaran esta técnica de análisis de resultados. El grado de certeza que se impone a las pruebas de F <sup>(28)</sup> oscila entre 95 y 99%. El criterio adoptado en este trabajo fue el siguiente:

En el análisis de los datos de calidad se adoptó 99,5% de certeza. Este valor anormalmente alto, fue adoptado teniendo en cuenta que las medidas carecían de una absoluta objetividad, hecho que se compensaba con el alto grado de certeza impuesto, descartándose de

esta manera, la inferencia de conclusiones que pudiesen estar asociadas a esta fuente de error. (x)

En el estudio de la influencia de las variables del proceso en la pureza del depósito obtenida, dada la ausencia de subjetividad en las medidas, se consideró que no era necesario restringir las conclusiones a aquéllas que tenían una probabilidad menor que el 5 por 1000 de no ser acertadas. Se establecieron por lo tanto, tres grados de certeza: 95, 99 y 99,5%, pudiéndose clasificar de esta manera, los efectos obtenidos según su grado de significancia.

f) niveles seleccionados:

los niveles seleccionados para realizar el diseño factorial figuran en la tabla 3.

El ámbito de variación de cada factor fue elegido de tal manera que, dentro de lo que era posible prever, como consecuencia de las experiencias previas, su incidencia en las variables independientes (calidad y pureza) cumpliera dos requisitos: por una parte obtener la máxima generalidad posible en los resultados obtenidos, para lo cual el intervalo de variación debe ser lo más amplio posible y por otra parte la apreciación de todos los efectos existentes, para lo cual el intervalo de variación no debe ser excesivamente amplio, ya que de lo contrario, la inferencia de que un efecto no es significativo, puede provenir, si el intervalo es excesivamente amplio, de que ha quedado englobado un máximo en el mismo.

(x) Si se observan los valores de calidad obtenidos (tabla 7), se puede apreciar a su vez, que la significancia de los obtenidos es sumamente nota, siendo el efecto BD el único (entre los considerados no significativos) cuyo valor es aproximadamente cercano al valor del menor efecto significativo obtenido, pero cuya interpretación, de todos modos, queda incluida en la del efecto ABD. Este resultado indica que la clasificación realizada no era tan insegura como en principio se pudo suponer.

Las experiencias definitivas realizadas figuran en la tabla 4, en la que se utiliza la nomenclatura ya descripta en la introducción. Las experiencias se realizaron por duplicado, excepto en aquéllos casos en que existía incertidumbre respecto de la validez del resultado obtenido en cuyo caso se hicieron triplicados. Cuando entre los valores de triplicados existía un dato anormalmente distinto de los demás, se hizo un test de rango para decidir su inclusión en el cálculo final.

Los efectos estudiados, y las combinaciones lineales que los representan figuran en la tabla 5.

En todos los casos, la cantidad depositada correspondió a una circulación de corriente de 2 Ah (16 h. trabajando a  $0,5 \text{ A/dm}^2$  y 32 h. a  $0,25 \text{ A/dm}^2$ ). El rendimiento de corriente catódica obtenido mediante un coulombímetro de cobre en serie con la celda fue de 96-97%, lo que revela, en favor del método electrolítico, una ventaja respecto de otros métodos de refinación.

Los depósitos obtenidos fueron analizados colorimétricamente mediante métodos especialmente desarrollados para este trabajo, por M.J. Staffa y R. Vanossi (ver determinaciones analíticas).

### 2.3. Métodos analíticos empleados

La elección del método analítico constituyó uno de los problemas experimentales de este trabajo, debido a las dificultades inherentes a la determinación de trazas en presencia de grandes cantidades de un elemento base, y a la ausencia de métodos desarrollados en la literatura para la determinación de Cu, Pb, Zn, Fe, Co y Ni en Cd de alta pureza.

Los métodos que en principio presentaban posibilidades de aplicación eran: polarografía, espectrografía y colorimetría, por lo que se realiza-

ron consultas con distintas instituciones que contaban con los equipos necesarios y personal especializado en el manejo de los mismos.

El uso de la espectrografía fue descartado, debido a que, a pesar de haber intentado utilizar los espectrógrafos de mayor resolución existentes (en C.N.E.A. y en I.N.T.I.) no se logró la sensibilidad requerida: los ensayos realizados sobre muestras obtenidas revelaban invariabilmente un cadmio espectrográficamente puro.

Dado que la polarografía común no permite la determinación de tan pequeñas cantidades de los elementos citados, se estudió, en colaboración con el personal de la cátedra de química analítica de esta Facultad, la posibilidad del uso de técnicas de "anodic stripping". Sin embargo, por esta vía, tampoco logró alcanzarse la sensibilidad requerida.

Consultas realizadas acerca de la posibilidad de aplicación de la polarografía de onda cuadrada o de rayos catódicos, no aseguraban el éxito de su utilización, por lo que no se encaró la adquisición de un instrumental tan costoso.

El uso de técnicas colorimétricas, requería el estudio de las etapas anteriores a la determinación misma, para asegurar la eliminación de las interferencias presentes.

Por lo tanto, se encaró su desarrollo, en forma simultánea a la realización de este trabajo; investigación realizada, como ya se señaló, por M.J. Staffa y R. Vanossi.

Debido a las numerosas etapas necesarias para cada determinación y por ende, el tiempo requerido en el análisis de cada muestra, se optó por seleccionar las impurezas más difíciles de eliminar por vía electrolítica, es decir cobre y plomo, para su determinación en todos los depósitos obtenidos, analizándose las demás impurezas, sobre muestras representativas del conjunto total, obteniéndose así, la pureza promedio alcanzada. De es-

ta manera, este trabajo hubiese requerido un tiempo excesivamente prolongado para llevarlo a cabo, sin que el conocimiento del contenido de las demás impurezas en cada depósito, hubiese modificado sensiblemente los resultados.

#### Determinación de Cobre:

El método analítico desarrollado (28) permite la determinación de décimas de partes por millón de Cu con un error menor del 10% cuando la muestra contiene unas pocas ppm de Cu y del 30% cuando el contenido es de unas décimas de ppm de Cu.

Las etapas analíticas comprenden un ataque adecuado de las muestras, extracción de  $\text{Cu}^{++}$  con ditizona en solución de  $\text{Cl}_4\text{C}$ , destrucción de la ditizona y determinación colorimétrica con dietilditiocarbamato en solución de acetato de etilo. El ataque de las muestras metálicas se realiza con ácidos  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  y  $\text{HClO}_4$  que aseguran la destrucción de materia orgánica que pudiese estar presente y que interfiere en la marcha posterior. La sal resultante es luego atacada con  $\text{HBr}$  y  $\text{HCl}$  de manera de eliminar los metales volátiles que pudiesen estar presentes originalmente, tales como Sn, Zn y finalmente se disuelve en medio sulfúrico, teniendo especial cuidado en la detección de algún insoluble, en cuyo caso se completa el ataque del mismo por vía seca.

El aspecto relevante de este método, consiste en la separación de los iones cobre del cadmio <sup>iónico</sup> presente en la solución resultante, <sup>en</sup> cantidades mucho mayores mediante una extracción con ditizona en medio  $\text{Cl}_4\text{C}$  en exceso, que permite la determinación colorimétrica del mismo, en muestras de cadmio que contienen cobre en el orden de las diezmilésimas por ciento.

El extracto de  $\text{Cl}_4\text{C}$  se lava luego sucesivamente con solución de  $\text{HCl}$  y  $\text{KBr}$  que aseguran la eliminación de  $\text{Cd}^{++}$ ,  $\text{Au}^{+++}$  y  $\text{Ag}^+$ , hasta una

concentración inferior a la interferente en la etapa colorimétrica, y finalmente se evapora el solvente y destruye la ditizona por ataque  $\text{HSO}_4 - \text{HClO}_4$ , redisuelve la sal y se ajusta hasta el pH adecuado para la extracción del ion cobre con dietilditioocarbamato en solución de acetato de etilo, medio en el cual se realiza la colorimetría visual.

#### Determinación de Plomo:

Este método permite detectar hasta 0,2 ppm de Pb con un error del 15-20% cuando la muestra contiene cerca de una ppm y del 5-10% para contenidos mayores.

Las etapas analíticas seguidas aseguran la eliminación de interferencias (Ta, Bi, Cd, In y Sn) en la colorimetría visual.

La muestra se ataca de la misma manera que en la determinación de cobre, asegurándose la destrucción de materia orgánica, eliminación de metales volátiles, especialmente estaño, y la solubilización total de todo el plomo presente originariamente. La solución resultante, se agrega entonces a una solución acuosa cítrica-cianurada ajustada a pH 10.

La marcha analítica se completa con la extracción de ion plomo, con solución clorofórmica de ditizona sobre la que se realiza la colorimetría visual. Las condiciones de la extracción: pH y presencia de complejantes aseguran la selectividad del método, el ion bismuto es el único metal que, si está presente en cantidad, puede ser extraído junto con el ion plomo en cuyo caso se precipita con  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

Todos los reactivos deben ser purificados para asegurar la precisión del método, la solución cítrica-cianurada con ditizona y ésta a su vez con solución amoniacal.

### 3. Resultados obtenidos

#### 3.1. Calidad de los depósitos

Los valores obtenidos (ver tabla 5) fueron elaborados de la manera ya descripta en la introducción.

En este caso, como el número total de valores obtenidos es 35 y el número total de promedios 16, la estimación de la variancia  $\sigma^2$  dada por las diferencias entre replicados será:

$$S_0^2 = \sum_{ij} \frac{(x_{ij} - \bar{x}_i)^2}{35 - 16} = \sum_{ij} \frac{(x_{ij} - \bar{x}_i)^2}{19} \quad \text{con 19 grados de libertad}$$

donde  $x_{ij}$  : valor de calidad obtenido en un replicado

$\bar{x}_i$  : valor promedio de calidad obtenida a partir de replicados de experiencias en idénticas condiciones de trabajo.

Las otras estimaciones independientes de la variancia, dada una de ellas con 1 grado de libertad, se calcularon a partir de los efectos evaluados:

$$E = \sum_1^{16} a_i \bar{x}_i \quad \text{con} \quad a_i = 1 \text{ ó } -1 \quad (\text{ver tabla 5})$$

por lo tanto

$$V(E) = \sum_i a_i^2 V(\bar{x}_i) = \sum_i a_i^2 \frac{V(x_{ij})}{n_i} = 3 \frac{\sigma^2}{3} + 13 \frac{\sigma^2}{2} = 7,5 \sigma^2$$

a su vez  $S^2 = V(E) = \left[ E - \text{Exp}(E) \right]^2 = E^2$  bajo la hipótesis de nulidad de

que  $\text{Exp}(E) = 0$

Como ya se ha indicado, se fijó un grado de confianza de 99,5%, y por lo tanto se consideraron significativos aquellos efectos tales que



Tabla 6

Cuadro de valores de calidad obtenida

Exp.	$x_{i1}$	$x_{i2}$	$x_{i3}$	$\bar{x}_i$	$\sum(x_{ij} - \bar{x}_i)^2$	$\nu_i$
1	9,0	9,5	8,5	9,0	0,50	2
a	6,5	7,5		7,0	0,50	1
b	7,5	7,5		7,5	0,00	1
c	10,0	10,0		10,0	0,00	1
d	5,0	5,5		5,25	0,125	1
ab	8,5	9,0		8,75	0,125	1
ac	7,5	8,0		7,75	0,125	1
ad	7,5	9,0	8,5	8,33	1,165	2
bc	8,0	8,0		8,0	0,00	1
bd	6,0	6,5	6,0	6,18	0,167	2
cd	6,5	5,0		5,75	1,125	1
abc	9,0	8,7		8,85	0,045	1
abd	5,5	5,5		5,5	0,00	1
acd	9,0	9,0		9,0	0,00	1
bcd	7,0	6,0		6,5	0,50	1
dabc	7,0	7,0		7,0	0,00	1
					4,377	19
<p><math>x_{i1}</math> : Calidad de la corrida  <math>x_{i2}</math> : Calidad del duplicado  <math>x_{i3}</math> : Calidad del triplicado  <math>\bar{x}_i</math> : Calidad promedio de la experiencia i.  <math>\nu_i</math> : Grados de libertad de la experiencia i.</p>						

$$\frac{S^2_E}{S^2_0} \geq F_{1; 19, 0,005} = 10,073$$

o lo que es equivalente aquéllos efectos que en valor absoluto fuesen:

$$|E| \geq \sqrt{S^2_0 \times 7,5 \times 10,073} = 4,18$$

El valor de los efectos y su significancia puede verse en la tabla 7, cuya interpretación, a la luz de las consideraciones anteriores es la siguiente:

(a) Efectos principales:

En promedio, dentro del ámbito de valores estudiados, los depósitos mejoran con el aumento de la temperatura, la disminución de la concentración de ion cadmio, el aumento de la acidez y la disminución de la densidad de corriente.

(b) Interacción doble entre densidad de corriente y temperatura:

El efecto de la temperatura disminuye cuando disminuye la densidad de corriente. Como además el valor absoluto de la interacción es mayor que el efecto promedio de la temperatura, éste último llega a hacerse negativo, de manera que a bajas densidades de corriente, un aumento de temperatura disminuye la calidad del depósito.

La inversa no es válida, ya que el efecto promedio de la densidad de corriente es mayor en valor absoluto que el de la interacción y por lo tanto, en el ámbito de temperatura en que se trabajó, los depósitos mejoran por disminución de la densidad de corriente, aún cuando éste efecto está aminorado a temperaturas elevadas.

Estas conclusiones, deducidas de los datos de las tablas 6 y 7, han sido expuestas gráficamente en la figura 1, cuya tabla de valores correspondiente es la 8.

Tabla 7

Efectos obtenidos y significancia de los mismos

Efecto	E	Sig.	no Sig.
A	+ 4,42	x	
B	- 4,22	x	
C	+ 4,98	x	
D	-12,92	x	
AB	- 0,58		x
AC	+ 0,28		x
AD	+ 8,78	x	
BC	- 0,08		x
BD	- 2,92		x
CD	- 0,22		x
ABC	+ 1,28		x
ABD	-13,28	x	
ACD	+ 1,58		x
BCD	+ 1,22		x
ABCD	+ 1,58		x

Tabla 8

Valores correspondientes a la figura 1.

Exp.	valor promedio
1'	8,62
a'	8,09
d'	5,92
ad'	7,46

Tabla 9

Valores correspondientes a la figura 2.

Exp.	valor promedio
1''	9,50
a''	7,37
d''	5,50
ad''	8,66

Tabla 10

Valores correspondientes a la figura 3.

Exp.	valor promedio
1'''	7,75
a'''	8,80
d'''	6,34
ad'''	6,25

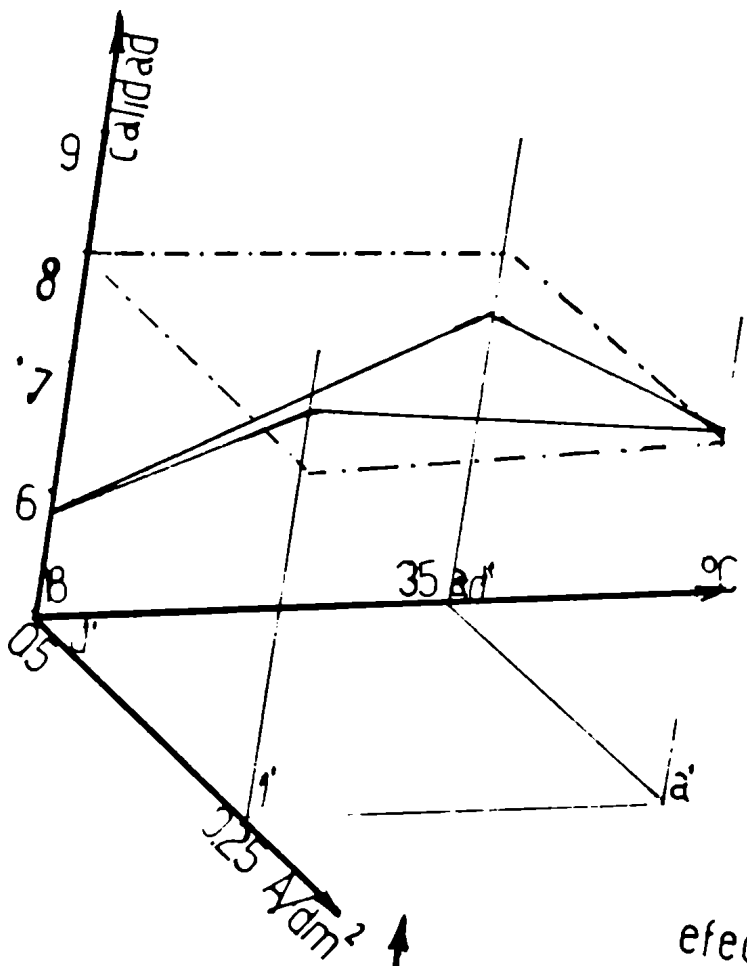
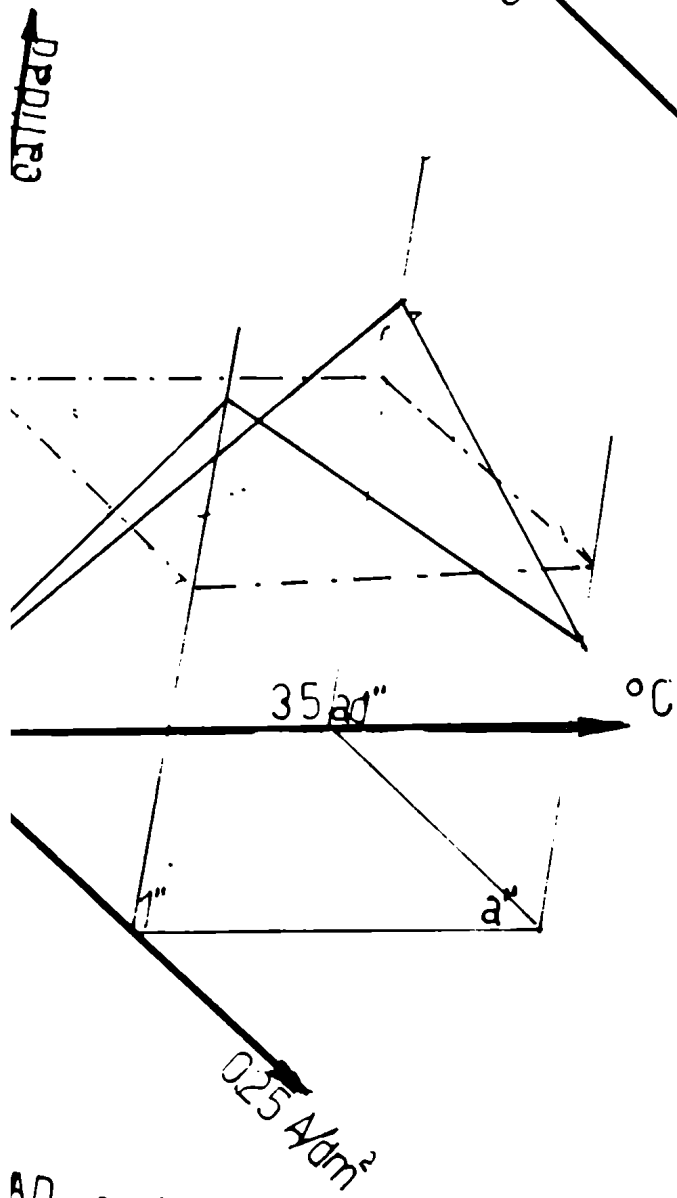
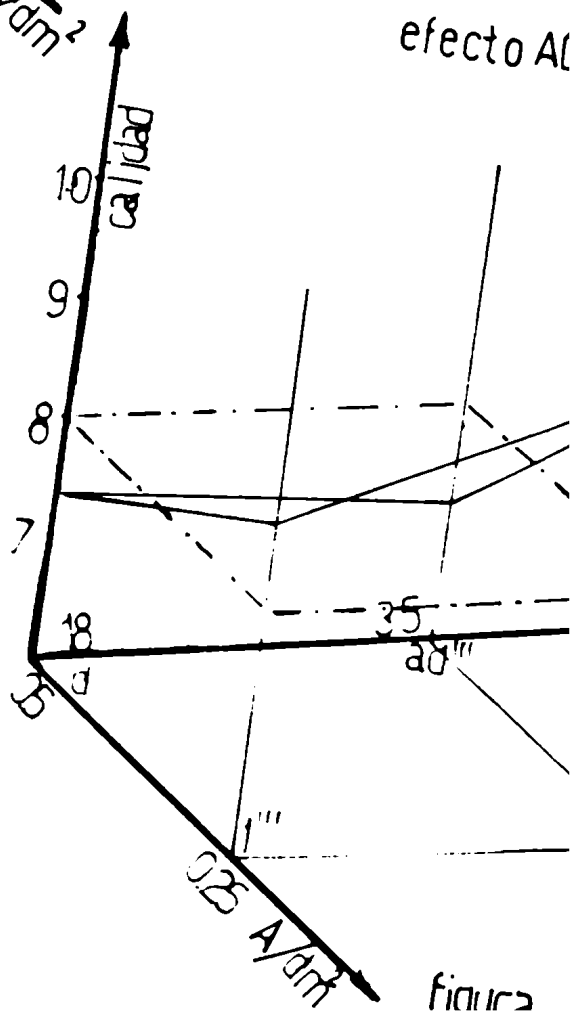


figura  
efecto Al



AD a baja concentración



figura

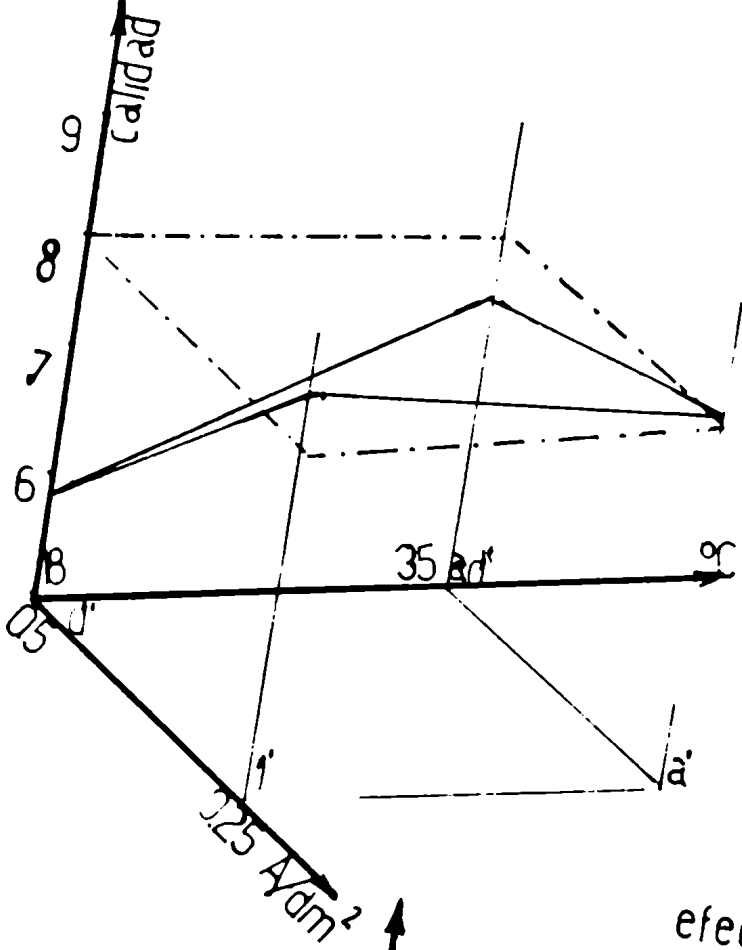


figura 1

efecto AD

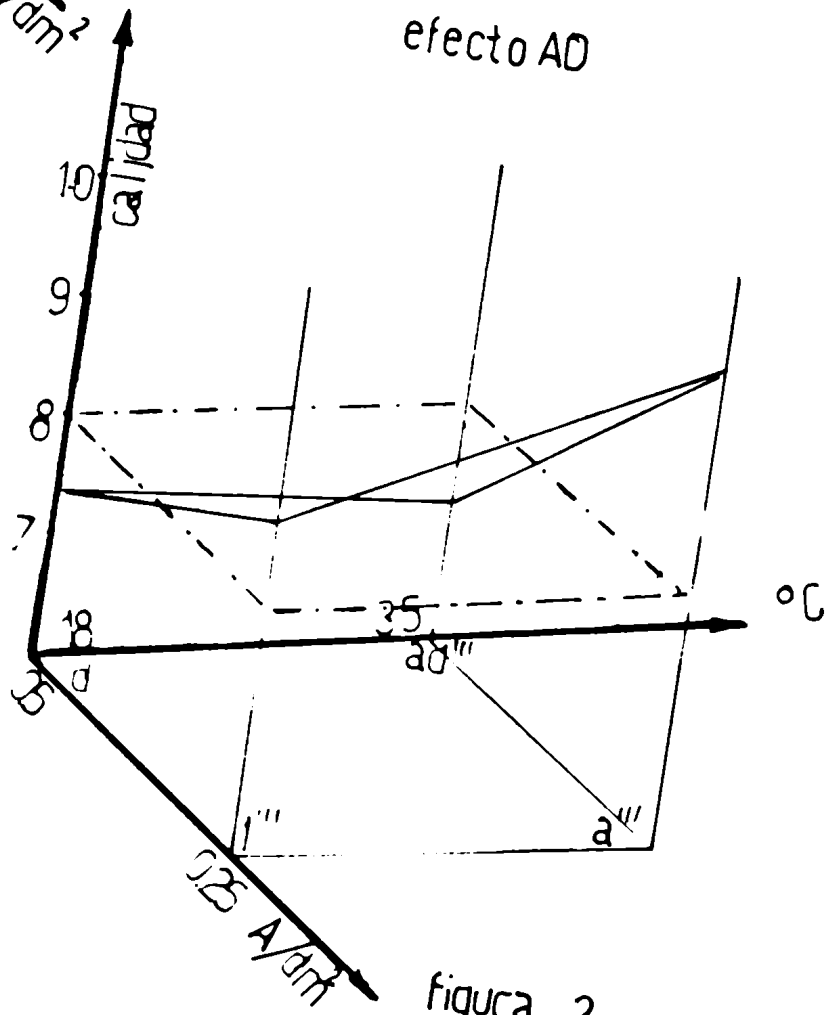
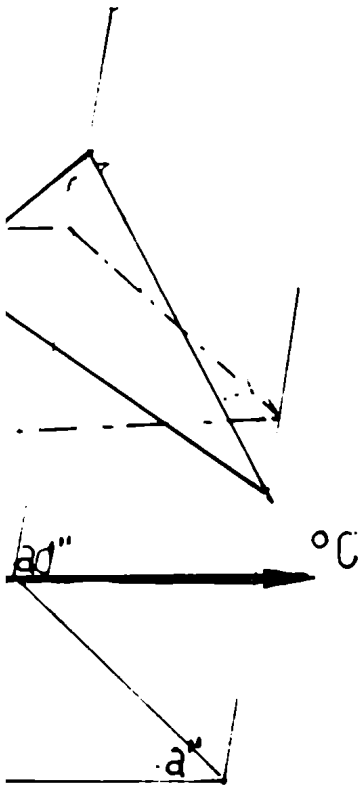


figura 3

efecto AN

concentración de  $Ca^{++}$

En el gráfico se representa como referencia, con trazo punteado, un plano de isocalidad, por ejemplo, el de isocalidad 8, y con trazo lleno la superficie de respuesta obtenida (los puntos correspondientes a l' y a' están por encima del plano de referencia, y los puntos correspondientes a d' y ad' por debajo del mismo).

Se observa que el aumento de densidad de corriente entre 0,25 y 0,5 A/dm<sup>2</sup> disminuye la calidad a ambos niveles de temperatura. Análogamente se observa que a 0,5 A/dm<sup>2</sup> la calidad aumenta con el aumento de temperatura entre 18 y 35°C, mientras que a 0,25 A/dm<sup>2</sup> la calidad disminuye por efecto de un aumento de temperatura desde 18 hasta 35°C.

c) Interacción triple entre temperatura, concentración de ion cadmio y densidad de corriente:

Como este efecto triple es negativo, la interacción entre temperatura y densidad de corriente se acentúa a menores concentraciones de ion Cd<sup>++</sup>, mientras que a concentraciones de ion Cd<sup>++</sup> mayores prácticamente desaparece. En las figuras 2 y 3, se han expuesto gráficamente los valores obtenidos (tablas 10 y 11 respectivamente). Se puede observar que trabajando con soluciones que contienen 100 g/l Cd<sup>++</sup> (concentración de Cd<sup>++</sup> en nivel alto) la superficie de respuesta es prácticamente un plano, lo que indica que los efectos principales no se alteran por modificación de las otras variables (interacción nula), mientras que con concentración de Cd<sup>++</sup> baja, la interacción es mayor que el valor promedio de la misma, haciéndose tan importante que el aumento de la densidad de corriente llega a hacerse levemente favorable a 35°C.

De la figura 2 se puede inferir, que trabajando a baja concentración de Cd<sup>++</sup>, pueden existir dos máximos en la superficie de respuesta (óptimos de trabajo): a altas temperaturas y medianas a altas densidades de corriente y a bajas temperaturas y bajas densidades de corriente. Esta última combinación de variables es menos conveniente desde el punto de

vista industrial, ya que involucra mayor lentitud en el proceso y por ende menor aprovechamiento de las celdas de electrorefinación, y requiere la refrigeración del electrolito si las temperaturas de trabajo son iguales o inferiores a la ambiente.

### 3.2. Pureza obtenida

Como ya se señaló, para el estudio de la influencia de los diversos factores en la pureza de los depósitos, se seleccionaron dos impurezas (cobre y plomo) para su determinación en todos los depósitos obtenidos, mientras que los demás elementos fueron determinados sobre muestras representativas del conjunto total.

La composición promedio alcanzada, figura en la tabla 11.

Tabla 11  
Composición promedio del cadmio obtenido.

Cu	0,0005%
Pb	0,0004%
Zn	0,0004%
Fe <	0,0001%
Ni ≤	0,0001%
Co ≤	0,0001%
Cr ≤	0,0001%
Cd ≥	99,9983%

Como resultados analíticos correspondientes al cobre, presentaron una elevada variancia del error, no se detectó ningún efecto que resultase significativo grado de certeza deseado. No ocurrió así con los correspondientes al plomo, cuyos datos se incluyen en la tabla 12.

En este caso, el número total de datos es 37 y el número de restricciones lineales en la determinación de la variancia del error 16, y por lo tanto bajo H.N. de que  $\text{Exp. (efectos)} = 0$

$$S_0^2 = \frac{\sum_{ij} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2}{21}$$

Tabla 12

Cuadro de valores de contenido en Pb (en ppm)

Exp.	$x_{i1}$	$x_{i2}$	$x_{i3}$	$\bar{x}_i$	$\sum_j (x_{ij} - \bar{x}_i)^2$	J
1	4,3	4,1		4,2	0,02	1
a	1,6	3,5	1,8	2,3	2,18	2
b	6,35	6,7		6,525	0,06125	1
c	2,4	3,5		2,95	0,405	1
d	2,8	3,3		3,05	0,125	1
ab	6,3	3,75	4,1	4,717	3,82167	2
ac	2,5	2,6		2,55	0,005	1
ad	3,75	3,7		3,725	0,00125	1
bc	4,2	4,8		4,5	0,18	1
bd	5,2	5,5		5,35	0,045	1
cd	3,6	3,5		3,55	0,005	1
abc	6,4	2,7	2,9	3,667	8,99267	2
abd	5,2	5,2	5,5	5,3	0,03	2
acb	4,35	4,6	4,4	4,45	0,0175	2
bed	5,5	5,6		5,5	0,005	1
abcd	6,4	6,2		6,3	0,02	1
				68,684	15,904	21



$$y$$

$$v(\bar{E}) = \sum_i a_i^2 v(\bar{x}_i) = \sum_i \left[ \frac{a_i v(x_{ij})}{n_i} \right] = \frac{5 \sigma^2}{3} + \frac{11 \sigma^2}{2} = 6,66 \sigma^2$$

Como los grados de certeza establecidos fueron 95,0; 99,0 y 99,5%, y los valores de la tabla F son, respectivamente

$$F_{1,21,0,05} = 4,325$$

$$F_{1,21,0,01} = 8,167$$

$$F_{1,21,0,005} = 9,829$$

serán significativos aquéllos efectos para los cuales:

$$|E| \geq 4,61 \text{ con } 95\% \text{ de certeza (x)}$$

$$|E| \geq 6,35 \text{ con } 99\% \text{ de certeza (xx)}$$

$$|E| \geq 7,04 \text{ con } 99,5\% \text{ de certeza (xxx)}$$

El valor de los efectos obtenidos y su significancia se puede ver en la tabla 13. En la interpretación de estos valores habrá que tener presente que un efecto positivo respecto de la concentración de plomo, es negativo respecto de la pureza.

#### Interpretación de los resultados:

##### (a) Efectos principales:

Los depósitos más puros se obtuvieron con menor concentración de ion cadmio, manteniéndose constante la proporción entre iones cadmio y plomo en el mismo, siendo este efecto muy significativo (99,5% de certeza). La ausencia de interacciones de las demás variables con la concentración de ion cadmio, hace que este resultado sea válido, dentro del rango de valores estudiados, independientemente de los valores que tomen la temperatura, acidez, o densidad de corriente.

El otro efecto principal que se presenta es el de la densidad de corriente: a mayor densidad de corriente, menor pureza. Sin embargo, como el grado de significancia de este efecto es menor que el de la inter-

Tabla 13

Efectos obtenidos y significancia de los mismos

Efecto	E(ppm)	E(pureza)	Significativos
A	- 2,66	+ 2,66	
B	+ 15,134	- 15,134	xxx
C	- 1,65	+ 1,65	
D	+ 5,866	- 5,866	x
AB	- 1,216	+ 1,316	
AC	+ 3,5	- 3,5	
AD	+ 7,216	- 7,216	xx
BC	- 2,1	+ 2,1	
BD	+ 0,316	- 0,316	
CD	+ 5,5	- 5,5	x
ABC	+ 0,05	- 0,05	
ABD	- 0,534	+ 0,534	
ACD	- 1,45	+ 1,45	
BCD	+ 2,05	- 2,05	
ABCD	+ 1,1	- 1,1	

Tabla 14

Valores correspondientes a la figura 4.

Exp.	Valor promedio
l'	4,543
a'	3,309
d'	4,375
ad'	4,943

Tabla 15

Valores correspondientes a la figura 5.

Exp.	Valor promedio
l''	4,435
c''	4,435
d''	4,356
cd''	4,962

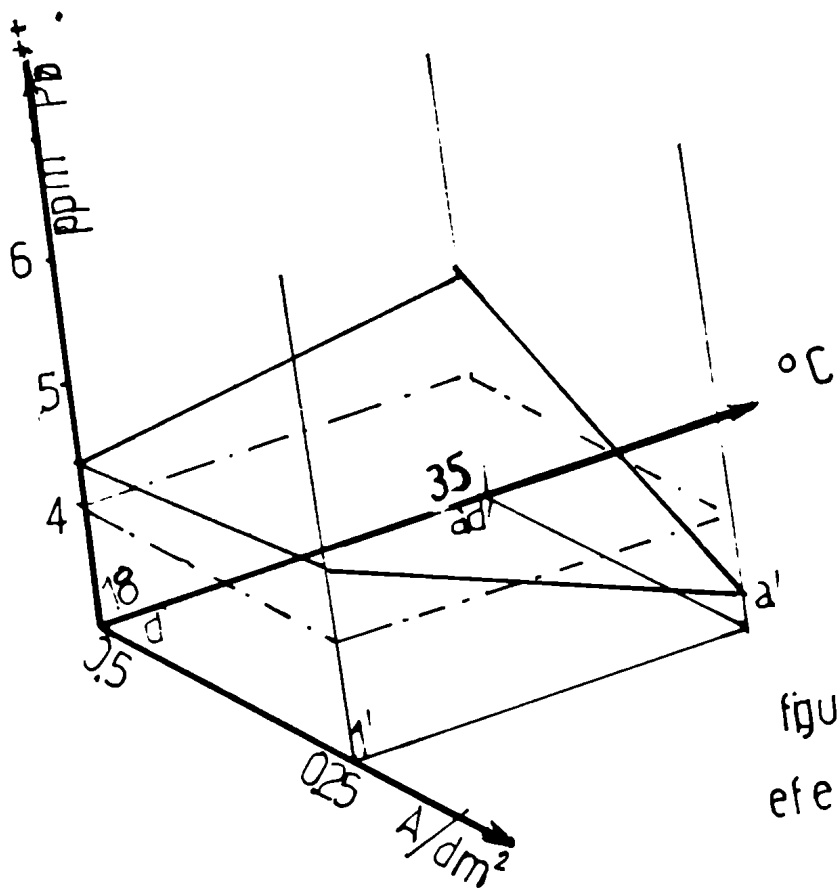


figura 4  
efecto AD

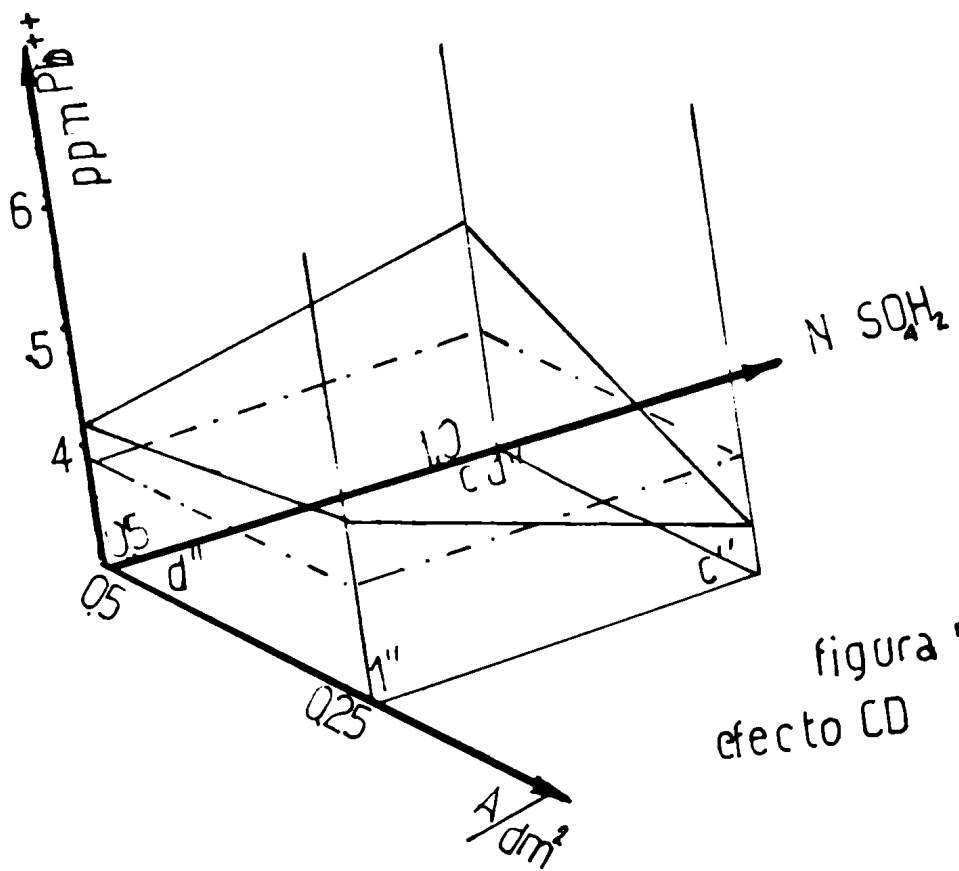


figura 5  
efecto CD

acción AB, el conocimiento de la influencia de la densidad de corriente en la eliminación de plomo surge del análisis conjunto de ambos efectos.

(b) Interacción densidad de corriente-temperatura:

Aún cuando el efecto de la temperatura en promedio, no es significativo, cuando la electrólisis se realiza con una densidad de corriente de  $0,5 \text{ A/dm}^2$  el aumento de temperatura (entre 18 y  $35^\circ\text{C}$ ) disminuye la pureza de los depósitos, mientras que a menor densidad de corriente ( $0,25 \text{ A/dm}^2$ ) el efecto de la temperatura se invierte (mayor pureza a mayor temperatura de trabajo). En cuanto a la densidad de corriente, aún cuando su efecto promedio es negativo, como el valor absoluto de la interacción es mayor que el del efecto principal, éste se invierte al disminuir la temperatura. Los depósitos más puros se obtuvieron con la combinación de baja temperatura-alta densidad de corriente o alta temperatura-baja densidad de corriente.

(c) Interacción densidad de corriente-acidez:

La interpretación de esta interacción es análoga a la anterior: los depósitos más puros se obtienen con la combinación de alta acidez-baja densidad de corriente o baja acidez-alta densidad de corriente, siendo más eficaz la primera de las combinaciones, porque el valor absoluto de la interacción no llega a superar el efecto principal de la densidad de corriente y la significancia del efecto doble no es muy marcada (ver tabla 13).

La interpretación de los efectos dobles pueden visualizarse en la figura 4 y 5 cuyas tablas de valores son respectivamente las 14 y 15.

Los resultados de calidad y pureza vistos precedentemente, pueden expresarse en el siguiente cuadro que resume las condiciones más favorables para la obtención de depósitos de buena calidad y alta pureza.

Calidad	Pureza
baja ( $\text{Cd}^{++}$ )	baja ( $\text{Cd}^{++}$ )
alta ( $\text{H}^+$ )	alta ( $\text{H}^+$ )- baja temperatura-alta i
alta temperatura-alta i	baja ( $\text{H}^+$ )- alta temperatura-baja i
baja temperatura-baja i	

Es decir, que si mantiene una baja ( $\text{Cd}^{++}$ ) (favorable a la pureza y a la calidad de los depósitos), cuando se mantiene una baja temperatura de trabajo, el aumento de la densidad de corriente favorece la obtención de buenos depósitos, pero provoca que éstos sean más impuros, mientras que la disminución de la densidad de corriente, si bien favorece la obtención de depósitos puros, empeora la calidad de los mismos.

Si, en cambio, la temperatura de trabajo se mantiene baja, el aumento de la densidad de corriente empeora los depósitos, pero éstos resultan más puros, mientras que la disminución de la densidad de corriente tiene el efecto inverso.

La búsqueda de los óptimos absolutos de trabajo, para buena calidad y alta pureza, pierde por lo tanto todo interés, ya que éstos no serán coincidentes, sino que por el contrario, implicarán condiciones de trabajo opuestas.

### 2.3. Conclusiones

I) Empleando la técnica operativa descrita se obtuvieron depósitos de buena calidad, en ausencia de todo tipo de aditivos.

Este resultado, que se contraponen a lo que figura en la literatura, elimina un factor de impurificación de los depósitos.

II) En oposición a lo que figura en la bibliografía<sup>(1,2)</sup>, es posible obtener Cd de 99,998%, como promedio, dado que en el caso de algu-

nos depósitos más puros se llegó a 99,999 %, mediante una electrólisis realizada sin recirculación y purificación continua del electrolito. Los trabajos citados no hacen referencia a la forma de preparación del electrolito, desprendiéndose de los resultados, que la solución contenía la misma proporción de impurezas que el cadmio original, requiriéndose así técnicas posteriores de purificación de las mismas. Sin embargo, la preparación de soluciones de sulfato de cadmio, por disolución del metal en contacto con platino, es a la vez rápida y eficaz en la eliminación de las impurezas más electronegativas que el cadmio, si se tiene la precaución de no disolver todo el metal y filtrar la solución resultante, siendo de esta manera innecesaria la purificación posterior.

Por otra parte, se observó que la circulación del electrolito purificado continuamente era innecesaria, ya que análisis de electrolito y depósito a distintos tiempos de electrólisis (e iguales condiciones experimentales) revelaba constancia en las concentraciones de cobre y plomo, siendo el tiempo máximo experimentado, superior al valor empleado en los trabajos citados.

III) Asimismo, se verificó que los distintos factores que gobiernan el proceso, no son independientes entre sí.

Por el contrario, el efecto que tienen sobre la pureza y aspecto del depósito dependen de los valores que tomen las otras variables.

Se encontró que los depósitos mejoran por aumento de la acidez, y por disminución de la concentración de ion cadmio en el electrolito. En cuanto

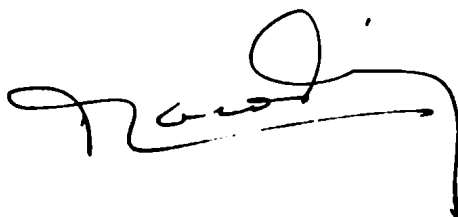
to a la influencia de la temperatura y la densidad de corriente, se encontró que no son independientes entre sí, ni tampoco de la concentración de cadmio presente. Trabajando con soluciones poco concentradas, si la densidad de corriente se mantiene baja, la temperatura tiene un efecto desfavorable, mientras que con densidades de corriente mayores, un aumento de temperatura mejora los depósitos. A su vez, aumentando la concentración de cadmio, una disminución en la densidad de corriente, o un aumento en la temperatura, mejoran los depósitos desapareciendo la interacción entre estas dos variables.

Los mejores depósitos se obtuvieron con bajas concentraciones de cadmio, alta acidez y la combinación de alta densidad de corriente-alta temperatura o baja densidad de corriente-baja temperatura.

El cadmio obtenido tiene un alto grado de pureza  $99,998\%$ , siendo las condiciones de trabajo más favorables para la eliminación de plomo: baja concentración de cadmio y la conjunción de baja acidez-baja temperatura-alta densidad de corriente o alta acidez-alta temperatura-baja densidad de corriente.

Como se puede observar, los óptimos de trabajo para obtener depósitos puros y de buena calidad no son en su totalidad coincidentes y en la práctica industrial habrá que operar con condiciones tales que impliquen una solución de compromiso para aunar los objetivos propuestos.

Las condiciones de trabajo propuestas son: baja concentración de cadmio, alta acidez (ambas favorables a la pureza y a la calidad del depósito) y baja temperatura-mediana a baja densidad de corriente, o alta temperatura-mediana densidad de corriente (recordar que la interacción AD es más significativa con respecto a la calidad del depósito que con respecto a la pureza.-



B I B L I O G R A F I A

- 1.- V. Tafel.- Lehrbuch der Metallhüttenkunde. 2a. edición. S. Hirschel, Ed. Leipzig (1955). Tomo II.
- 2.- D.P. Zosimovich, K.B. Vladnitskaya, A.A. Grisovich, Zhur Priklad. Khim. 34, 1764-9 (1961)
- 3.- A.A. Baikova, I.V. Pliginskaya, F.V. Skorduli.- Tr. Inst. Met. 11, 65, (1962).
- 4.- Aleksandrov, Dyakov.- Phis. Met. Metall. 14(4), 81-5, (1962).
- 5.- E. Müller, H. Barchmann. Z. für Electroch. 39, 341-408 (1933).
- 6.- O.A. Kudra.- Mem. Inst. Chem. Ukrainian Acad. Sci. 1, 197-207 (1934).
- 7.- Gmelins.- Handbuch der Anorganischen Chemie Vol 33, 281-4. Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstrasse (1959). 8a. Edición.
- 8.- K.B. Lerner, A.D. Galushko.- USSR 117.893 Feb. 20 (1959) cf. C.A, 53, 1964C (1959).
- 9.- G.M. Pakhomova, D.M. Chizhikov.- Zvetnyo Metal. 30 N° 1, 46-9, (1957)
- 10.- O.A. Kahn, I.M. Kabanova, V.V. Kusental.- Rodnyi Itai, Sovet. Narod. Khoz. Ostech Kazakhstan, Ekon, Admin. Raiona 1958 N° 6-7, 45-50.
- 11.- O.A. Kahn, I.M. Kabanova.- Vestnik Akad. Nauk, akad. Nauk Kasakh SSR 15, N° 10 36-43 (1959)
- 12.- O.A. Kahn, I.M. Kabanova.- Tsvenye Metally 33, N° 1, 31-8 (1960)
- 13.- R.S. Vakhidov, G.S. Kir'yakov- Trudy Inst. Khim. Nauk, Akad. Nauk, Kasakh SSR 3-82-6 (1958)
- 14.- D.P. Zosimovich, K.B. Kadnitskaya- Zhur. Anorg. Khim. 2, 452-5 (1957).
- 15.- A.I. Rotinyan, G.S. Semikozov- J. App. Chem URRS 33, 627, 2677 (1960)
- 16.- A.I. Rotinyan, K.I. Kheifets- Chistye Metal (Poluprovod. Trudy I-M Porvoid) Liozhvuz Conf. Moscow (1957) 79-88 (Publ. 1957)
- 17.- A.I. Rotinyan- J. App. Chem. URRS 34, 327-31 (1961).
- 18.- A.I. Rotinyan, G.S. Semikosov- J. App. Chem. URRS 35, 2102-4 (1962)
- 19.- M. Fleishmann, M.R. Thirsk.- Advances in Electrochemistry and Elec-



- trochemical Engineering. Vol. 3, 123-211. Interscience Publishers. New York. London. (1962)
- 20.- G.I. Finch, E. Vihmann, I. Yang. Discussions Faraday Soc. 1, 144-158 (1947).
- 21.- A.I. Rotinyan, K.I. Kheifets.- J. App. Chem. URRS. 34, 1448-1455 (1961).
- 22.- D.P. Zosimovich, N.E. Kichaeva- Radioquímica N° 6, 743-8 (1961).
- 23.- Yu V. Baimakov- Trudy Leningrad Polichk Inst. im M.I. Kolinina Elektromet. Isvetnyhk Metal. 1967, N° 188, 162-72.
- 24.- D.P. Zosimovich, N.E. Kichaeva- Dopovidi Akad Nauk, 1958, 1075-8.
- 25.- Yu V. Baimakov (M.I. Kalinin Politech Inst. Leningrad) Trudy Chetvertage Soveshaniya Elektrokhim. Moscow 1956. 427-24 (publ. 1959)
- 26.- P. Delahay- New Instrumental Methods in Electrochemistry. Interscience Publishers- New York. London (1954)
- 27.- G. Charlot, J. Badoz- lambling, B. Tremillon. Electrochemical Reactions (Elsevier Publishing Company-Amsterdam(1962)
- 28.- C.A. Bennet, M.I. Franklin- Statistical Analysis in Chemistry and Chemical Industry. John Wiley & Sons Inc. London (1954)
- 29.- R. Vanossi, M.J. Staffa. Trabajo presentado en las Sesiones Químicas Argentinas (noviembre 1964) Argentina.