



INTRODUCCION DEL DISEÑO DE ANALISIS Y EXPERIMENTOS EN UN ENSAYO ELECTROQUIMICO

Maribel Guzmán Córdova¹; Jean Marie Fürbringer Dumas²

¹*Pontificia Universidad Católica del Perú, Departamento de Ciencias,
Sección Química,* ²*Departamento de Ingeniería - Sección Minas.
Apartado 1761. Lima 100 - Perú.*

RESUMEN

La industria galvánica en nuestro país es una de las que produce mayor cantidad de efluentes contaminantes, debido a que en todas sus etapas siempre se detecta la presencia de residuos que contienen metales pesados, cianuros, soluciones ácidas, soluciones básicas y solventes orgánicos. Por tal motivo es importante realizar estudios de las variables que intervienen en las técnicas electroquímicas de recuperación de metales de estos efluentes [1,2], con miras a optimizar este proceso.

En el presente trabajo se introduce como herramienta el diseño estadístico de experimentos en la optimización de la electrodeposición de níquel, esto permitió obtener mayor cantidad de información con pocos ensayos realizados. En este caso se evaluaron sólo tres parámetros que intervienen en la electrodeposición (Intensidad de corriente, relación de áreas de ánodo/cátodo, relación de área de cátodo y volumen de solución), se proponen dos modelos estadísticos con los datos obtenidos y se puede apreciar de esta manera el comportamiento de la deposición al tratar de determinar una zona óptima de trabajo. Se verificó los resultados predichos por el modelo de segundo grado realizando ensayos posteriores en las zonas óptimas y en las no óptimas, obteniéndose buena adherencia y mala adherencia del metal depositado respectivamente.

Investigación

INTRODUCCION

El diseño de análisis estadístico es el proceso de diseñar un experimento para obtener datos a partir de un ensayo , estos datos serán analizados mediante métodos estadísticos para producir conclusiones validas. Un experimento diseñado es una prueba o serie de pruebas que se realizan a diferentes condiciones (variables de entrada) con la finalidad de observar e identificar los resultados (respuestas de salida) [3], esto puede esquematizarse en la Fig. 1:

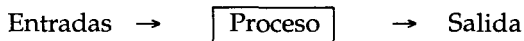


Fig. 1. Esquema del comportamiento experimental de un proceso.

Este tipo de análisis estadístico tiene un sinnúmero de aplicaciones, entre las que podemos mencionar:

- mejorar el rendimiento de un proceso;
- minimizar el tiempo de desarrollo;
- minimizar costos;
- seleccionar los parámetros para la realización del proceso.

Antes de empezar a trabajar es necesario tener una idea exacta del tipo de experimento a estudiar, como obtener los datos y como analizarlos después; para esto es necesario seguir una secuencia de etapas:

- comprensión y planteamiento del problema;
- elección de las variables que afectan el proceso;

- selección de la variable de respuesta; elección del diseño experimental (tamaño muestral, número de repeticiones, selección de orden de ensayos);
- análisis de datos (análisis de varianza, pruebas de confirmación);

Generalmente se utiliza un modelo estadístico para describir la respuesta de salida en función de sus factores que la afectan. Si el proceso depende de un factor se puede escribir un modelo estadístico de la siguiente manera:

$$y = A_0 + A_1x_1 + \varepsilon$$

donde:

y = respuesta

A_0 = media muestral

A_1 = efecto del primer factor

x_1 = factor

ε = error

Si se tienen dos o más factores también se pueden describir modelos con o sin interacciones entre los factores. Si bien es cierto que un modelo estadístico minimiza el número de ensayos de un proceso es necesario determinar la confiabilidad del modelo realizando un análisis de varianza; para lo cual será necesario determinar:

- la suma de los cuadrados de los componentes de cada modelo;
- los grados de libertad asociados a cada componente;
- los valores esperados de las medias de cuadrados;
- el valor de F (valor de varianza) , y
- el valor de P.

El valor de "P" indica la probabilidad de haber obtenido los resultados por azar, esto puede determinarse estadísticamente por la *Ley de Fischer*; cuando el valor de "P" es alto el modelo pierde confiabilidad [4].

Una vez obtenido el modelo estadístico se puede hacer una interpretación del comportamiento del proceso en función de sus factores, en forma individual o en función de las interacciones entre éstos.

Si se quiere introducir el concepto de diseño y análisis de experimentos en el estudio de la optimización de un proceso de electrodeposición, es necesario definir las variables de entrada (factores) y la variable de respuesta (metal depositado). Los factores que influyen en un proceso electroquímico (Tabla 1) son diversos [5]; como sería un trabajo muy complejo pero viable hacer el estudio haciendo variar todos los factores a la vez, será necesario hacer el estudio variando tres factores manteniendo los demás constantes.

En la optimización de un proceso de electrodeposición [6] no sólo se debe tener en cuenta la cantidad de metal depositado, por lo que se define la respuesta de salida "y" en función de los gramos de metal obtenido por unidad de tiempo y unidad de corriente impuesta:

$$y = \frac{w}{I t}$$

donde:

w = cantidad de metal depositado (g)

I = corriente impuesta (amperios)

t = tiempo de electrodeposición.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales:

a) *Electrodos:* barras de grafito (ánodo) y acero inoxidable 316 L (cátodo)

b) *Reactivos químicos:*

- Solventes de limpieza previa (grado técnico)
Acetona, ácido clorhídrico
- Solución estándar de níquel "Baño Watts"
Cloruro de níquel, sulfato de níquel, ácido bórico, cloruro de amonio

c) *Equipos:*

- Estabilizador de corriente - Schutermann & Benninghoven
- Fuente de corriente DC- modelo PE-1643 (20V/ 45 A)- Phillips
- Multímetro digital - modelo 175- Keithley
- Cocinilla con agitador magnético - modelo 210T-Fischer
- Potenciostato y medidor de pH- modelo 531 - WTW

Tabla 1. Factores que influyen en la eficiencia de un proceso de electrodeposición

Factor	Símbolo	Comentarios
Corriente	I	Gran influencia en la cantidad de material depositado.
Densidad de corriente	$d(I)$	Es la corriente impuesta con respecto al área de superficie a cubrir, afecta la cantidad de material depositado.
Voltaje	V	Es la diferencia de potencial aplicada
Naturaleza del ánodo	---	Con diferentes materiales varía el potencial de trabajo, se puede utilizar una amplia variedad tanto activos (Ag, Cu, etc.) como inertes (Pt, Pd, grafito, acero, etc.).
Área del ánodo	An.	Dependiendo del área anódica se podrá regar la corriente impuesta para evitar que se queme el depósito.
Naturaleza del cátodo	---	Con diferentes materiales varía el potencial de trabajo, se utilizan mayormente materiales inertes (Pt, Pd, grafito, acero, etc.).
Área del cátodo	Cat.	Dependiendo del área a cubrir se puede aplicar la corriente necesaria para que ocurra la electrólisis.
Relación de áreas ánodo/cátodo	An/Cat	Es un factor que influye sobre ciertas características del depósito.
Relación área de cátodo/volumen de solución	Cat/V	Es un factor que influye en la distribución del agente oxidante en la proximidad de la superficie catódica.
Concentración de la solución	---	Muy importante, pues dependiendo de la concentración, variará la conductividad de la misma y por tanto I .
Diseño de la celda	---	Influye en la distribución de corriente.
Agitación	---	Generalmente incrementa la velocidad de electrodeposición.
Tiempo	t	A diferentes intervalos se obtendrán diversos resultados.
Acidez de la solución	pH	Afecta el comportamiento químico de la sustancia.
Temperatura	Temp	Puede incrementar o disminuir la velocidad de electrodeposición.

- Esteriomicroscopio - modelo DRC con cámara Contax RTS y objetivo planar 1,7/50 mm - marca Zeiss

Todos dispuestos según la Fig. 2.

d) *Software:*

- MatLab (v 5,0) [7],
- MS Excel (v 7,0) [8],

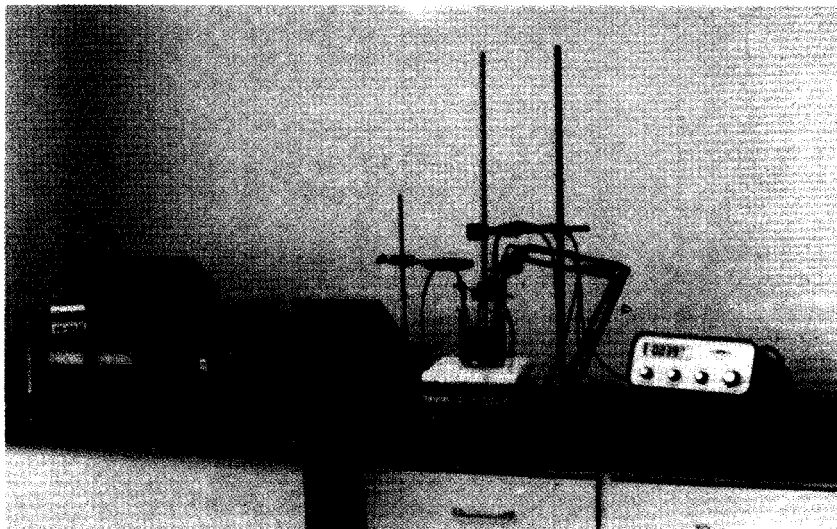


Figura 2. Disposición de los equipos utilizados

PROCEDIMIENTOS

La parte experimental se ha dividido en dos secciones: la parte electroquímica que consiste en el estudio de los factores que influyen en la electrodeposición con la finalidad de optimizar el proceso; y la parte estadística que consiste en proponer los modelos de primer y de segundo orden, ambos con interacciones en los factores.

Se preparó una solución de níquel 558 ppm (0,00952 M) [9] y se estudió la optimización de la electrodeposición, esto se realizó bajo las siguientes condiciones:

- cátodo: acero inox. 316 L
- área catódica: 0,04 dm²
- ánodo: grafito
- voltaje (V): 2,2 - 3,0
- temperatura: 55-58 °C
- pH: 4,5 - 4,8
- agitación: moderada
- volumen: 250 mL

RESULTADOS

a) *Parte Electroquímica:*

Se estudiaron los parámetros que afectan el baño electrolítico de níquel:

- *Densidad de corriente:*

Teniendo como referencia valores bibliográficos se trabajó con densidades de corriente entre 2 a 6 A/dm²; se realizaron varios ensayos hasta obtener un rango óptimo de I donde se obtuviera un depósito metálico. En el proceso se eligió el valor de I inferior a aquel valor mínimo en el cual el metal empezara a depositar en la superficie del cátodo, y como valor límite superior a aquel valor máximo de I, cuando se estaba a punto de sobrepasar el potencial de liberación de hidrógeno. En esta oportunidad se determinó un rango de trabajo de 20 a 32 mA.

- *Proporción área ánodo/ área cátodo:*

Con el rango de valores de I obtenidos anteriormente, se realizaron ensayos de electrodeposición esta vez variando la proporción de áreas ánodo/cátodo. En forma similar a la anterior, se evitó sobrepasar el potencial de liberación de hidrógeno; se determinó un rango de trabajo de An/Cat = 0,5 a 3.

- *Proporción área de cátodo/ volumen de solución:*

Establecidos los rangos de trabajo de I y An/Cat se procedió a establecer el rango de Cat/V óptimo; en este caso se encontró un rango de trabajo de 0,2 a 0,5 dm²/L.

- *Optimización de los tres factores superpuestos:*

Una vez establecidos los límites de trabajo de I, An/Cat y Cat/V, en donde el metal se depositaba sin liberación de hidrógeno, fueron seleccionados diferentes puntos para estudiar la respuesta "y" del baño electrolítico; los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Valores de respuesta para baño "Estandar" de Niquel

Nº del ensayo	I	An/Cat	Cat/Vol	y
1	20	1.00	0.20	0.570
2	24	1.00	0.20	0.530
3	28	1.00	0.20	0.620
4	32	1.00	0.20	0.540
5	20	0.50	0.20	0.690
6	20	0.60	0.20	0.690
7	20	1.50	0.20	0.810
8	20	2.00	0.20	0.810
9	20	2.50	0.20	0.900
10	20	3.00	0.20	0.780
11	24	0.50	0.20	0.830
12	24	0.60	0.20	1.050
13	24	1.00	0.20	0.550
14	24	1.50	0.20	0.730
15	24	2.00	0.20	0.680
16	24	2.50	0.20	0.830
17	24	3.00	0.20	0.930
18	28	0.50	0.20	0.790
19	28	0.60	0.20	0.710
20	28	1.00	0.20	0.690
21	28	1.50	0.20	0.640
22	28	2.00	0.20	0.730
23	32	0.50	0.20	0.710
24	32	0.60	0.20	0.840
25	32	1.00	0.20	0.540
26	32	1.50	0.20	0.580
27	28	2.00	0.50	0.770
28	28	2.00	0.33	0.990
29	28	2.00	0.25	0.900
30	28	2.00	0.20	0.750
31	20	0.50	0.50	0.870
32	20	2.00	0.50	0.980
33	20	4.00	0.38	0.990
34	24	4.00	0.38	0.850
35	28	3.00	0.38	0.710
36	28	1.00	0.38	0.730
37	24	1.00	0.38	0.730
38	20	2.00	0.38	0.540
39	20	4.00	0.20	0.870
40	24	4.00	0.20	0.600
41	20	3.00	0.50	0.650
42	24	2.50	0.38	0.760
43	20	3.00	0.25	0.720
44	24	3.00	0.25	0.770

Con los datos de la tabla anterior se construyó el siguiente gráfico en el que se puede apreciar la distribución del espacio experimental.

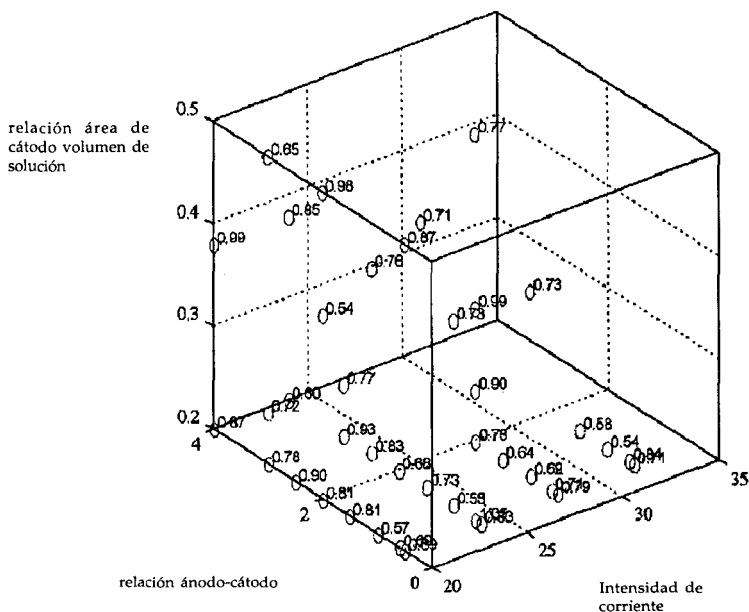


Figura 3. Vista en tres dimensiones del espacio experimental de los valores de respuesta (g/Ah) para el baño de níquel en los puntos seleccionados en función de I , An/Cat y Cat/V

b) Parte Estadística:

Con los valores de respuesta "y" se ha propuesto un modelo de primer grado y uno de segundo grado. Se ha puesto interes en un modelo de primer grado porque este permite evidenciar los efectos de los factores contenidos en medidas distribuidas en el espacio experimental. El interes del modelo de segundo grado está basado por el objetivo de optimizar la electrodeposición, porque realmente un modelo de segundo grado es uno de los modelos más simples que pueden mostrar un máximo o un mínimo de la respuesta.

El hecho de que estos modelos sean calificados como empíricos significa que con ellos no se trata de comprender como funciona la electrodeposición, sino solamente de "modelar" como varía la respuesta cuando los factores cambian al interior del espacio experimental [10].

Los valores de respuesta experimental "y" obtenidos, fueron evaluados estadísticamente con el Software MS Excel (7) y MatLab (5) ambos en el entorno Windows 95 de Microsoft, obteniéndose los coeficientes de primer y segundo grado, así como los valores residuales y el análisis de varianza respectivo. Como ayuda para visualizar el comportamiento de la respuesta "y" se ha representado el modelo de segundo orden en un espacio tridimensional, utilizando una variedad de colores para diferenciar los valores de respuesta estimada (Figuras 4 y 5).

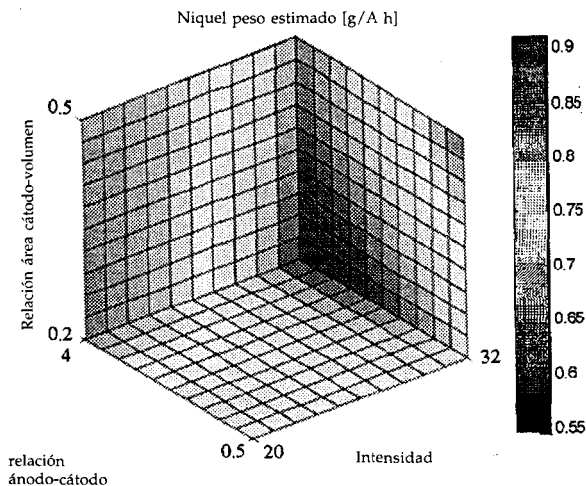


Figura 4. Visualización tridimensional de la respuesta estimada del modelo de segundo grado (caras interiores)

Se puede observar en la parte superior izquierda una zona de condiciones óptimas entre Cat/V 0,2 a 0,5, $I = 20$ a 24 mA y $An/Cat = 4$; Conforme se avanza aumentando el valor de I disminuyen los valores de g/Ah , el mismo comportamiento se aprecia si disminuimos la relación An/Cat .

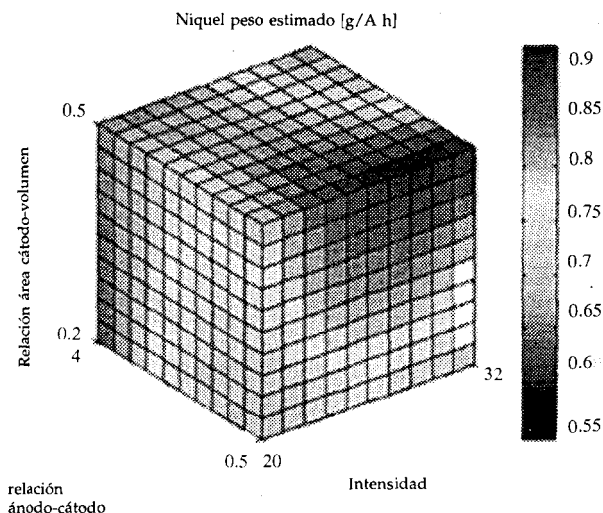


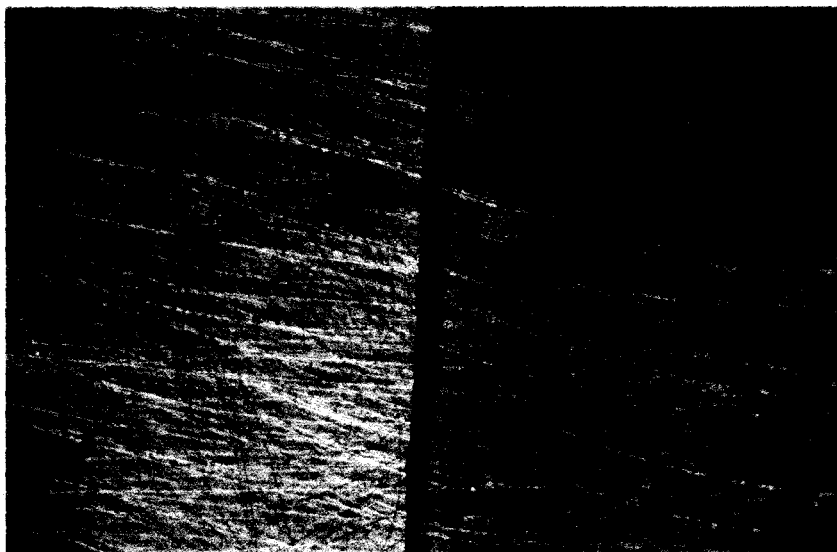
Figura 5. Visualización tridimensional de la respuesta estimada del modelo de segundo grado (caras exteriores)

Se puede observar en la parte superior derecha una zona de condiciones óptimas entre $I = 24$ a 32 mA, $Cat/V = 0,5$ y $An/Cat = 0,5$; conforme se avanza aumentando An/Cat disminuyen los valores de g/ Ah , el mismo comportamiento se aprecia si disminuimos la relación Cat/V .

Una vez establecidas las zonas de electrodeposición óptimas se procedió a ensayar las muestras en este espacio para comprobar la predicción del modelo, obteniéndose buenos depósitos (Fig. 6); sin embargo al realizar los ensayos en las zonas fuera del rango óptimo establecido por el modelo de segundo grado se obtuvieron depósitos con mala adherencia (Fig. 7). De esta forma se confirma las zonas adecuadas predecidas por el modelo para hacer una buena recuperación de níquel.

CONCLUSIONES

Con el método de diseño y análisis de experimentos, se pueden minimizar tiempo y por lo tanto costos de operación del trabajo



Fiura 6. Depósito de níquel con buena adherencia



Figura 7. Depósito de níquel con mala adherencia

experimental permitiendo un análisis de los factores que intervienen en la electrólisis; debido a que no es necesario ensayar todos los puntos del espacio experimental.

No se han considerado influencia de sobretensiones con otro tipo de electrodos, por lo que no se puede asegurar que el comportamiento observado para el níquel se pueda repetir si se cambia la naturaleza de los mismos.

Se recomienda realizar el estudio tomando en cuenta otro tipo de factores que intervienen en la electrodeposición como: diseño físico de la celda para mejorar la distribución de corriente, cambiar la naturaleza de los electrodos (ánodo y/o cátodo), modo de agitación (rápida, lenta, moderada), temperatura, concentración, etc ...

Para analizar la posibilidad de aplicar los resultados experimentales obtenidos a nivel industrial es necesario hacer un estudio de costos de operación.

AGRADECIMIENTOS

Un agradecimiento especial a la Prof. Isabel Diaz Tang, por brindarnos las facilidades de trabajo en el Laboratorio de Análisis Químicos del Instituto de Corrosión y Protección de la Pontificia Universidad Católica del Perú, donde se llevó a cabo toda la parte experimental.

Así mismo a todo el personal del instituto por su permanente ayuda, en especial a los Srs. Pablo Cardenas, Fredy Taipe y Elmer Ramirez.

REFERENCIAS

- [1] Gal-Or, L., Calmanovici, B. 1983. *Metal Finishing*, **81**, 15-21.
- [2] Kuhn, A., Mason, R. 1996. *Metal Finishing*, **94**, 57-58.
- [3] Montgomery, D.C. 1991. *Diseño y análisis de experimentos*, Editorial Iberoamérica, 1era Edición, México.
- [4] Moreno, W.T. 1993. *Aplicaciones al diseño y análisis de experimentos*, Ediciones UIS, Colombia.
- [5] Kavolda, R. 1990. *Electroanalysis*, **2**, 341-346.

- [6] Salle, O. 1993. **Elektrochemie**, Editorial Verlag Chemie, Alemania, 112-303.
- [7] The Mathworks INC., Natick Massachusets, USA
- [8] Microsoft Corp., Redmond, USA
- [9] 1987. **Metal Finishing Guidebook**, vol. 85 (1A), Metals and Plastics Publications INC., USA, 240.
- [10] Fürbringer D. J.M. 1994. **Sensibilité de Modèles et de Mesures en Aéraulique du Bâtiment à L'aide de Plans D'experiences**, Tesis para optar el grado de Doctor en Ciencias, EPFL, Suiza.