

Tesis de Posgrado

Obtención de zinc en polvo por vía electrolítica a partir de soluciones alcalinas

Palade de Iribarne, Agripina

1963

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. 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. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Palade de Iribarne, Agripina. (1963). Obtención de zinc en polvo por vía electrolítica a partir de soluciones alcalinas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1134_PaladedeIribarne.pdf

Cita tipo Chicago:

Palade de Iribarne, Agripina. "Obtención de zinc en polvo por vía electrolítica a partir de soluciones alcalinas". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1963. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1134_PaladedeIribarne.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

OBTENCION DE ZINC EN POLVO POR VIA ELECTROLITICA
A PARTIR DE SOLUCIONES ALCALINAS

POR

Agripina Palade de Iribarne

TESIS

Para optar al título Doctor en Ciencias Químicas
de la Orientación Tecnológica

12/10/63 13

BUENOS AIRES

ENERO 1963

Se agradece al Dr. Roberto Recorder, director de esta tesis, la sugestión del tema, sus inapreciables consejos durante el desarrollo de la misma y el interés conque ha alentado su realización.-

I N D I C E

	Pag.
Sección 1 - INTRODUCCION	
1.1 - Objeto del trabajo	2
1.2 - Antecedentes bibliográficos	3
1.3 - Teoría sobre el mecanismo de formación de los polvos metálicos.....	6
Sección 2 - PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES.....	11
2.1 - Condiciones de trabajo	
Introducción	
Celda electrolítica y electrodos	
Electrólito	
Dispositivo eléctrico	
2.2 - Técnica	14
2.3 - Medición de la viscosidad y de la densidad del electrólito.....	15
2.4 - Potenciales de los electrodos	16
Cálculo teórico del potencial del cátodo	
Cálculo teórico del potencial del ánodo	
Medición de los potenciales	
2.5 - Cálculo de los rendimientos	18
Cálculo del rendimiento catódico	
Cálculo del rendimiento energético	
2.6 - Determinación de la superficie específica.....	20
Método de adsorción de N ₂ (BET).	
Método de adsorción de ácido graso.	
2.7 - Determinación del porcentaje de zinc metálico.....	27
Volumetría de hidrógeno	
Permanganimetría	
2.8 - Observación microscópica del polvo.....	28
Sección 3 - RESULTADOS.....	31
3.1 - Influencia del metal del electrodo.....	32
3.2 - Influencia de la concentración de hidróxido de sodio	35
3.3.- Influencia de la concentración de sulfato de zinc	36
3.4 - Influencia de la densidad de corriente	38
3.5 - Influencia de la temperatura	39
3.6 - Influencia de la agitación y de la renovación intermitente de la su- perficie del cátodo.....	41
3.7 - Influencia de aditivos	42
Sección 4 - CONCLUSIONES.....	45
BIBLIOGRAFIA.	

RESUMEN

En este trabajo se ha estudiado la obtención de zinc en polvo por vía electro-lítica a partir de soluciones fuertemente alcalinas de sulfato de zinc, tratando de determinar las condiciones experimentales más adecuadas para lograr una alta superficie específica, con buen rendimiento catódico.

Las variables de operación ensayadas fueron las siguientes, en los intervalos señalados: concentración de hidróxido de sodio en el electrólito, entre 150 y 350 g/l; concentración del sulfato de zinc, entre 20 y 80 g/l; densidad de corriente, entre 1 y 35 A/dm²; temperatura, entre 5 y 70°C. Se estudió además la influencia de la naturaleza del metal del cátodo, de la agitación y del agregado de aditivos especiales.

La superficie específica aumenta con la temperatura, la densidad de corriente y la viscosidad del baño, y disminuye con las concentraciones de sulfato de zinc y de hidróxido de sodio.

El rendimiento catódico aumenta con la temperatura y la concentración de sulfato de zinc, y disminuye con la densidad de corriente, la viscosidad y la concentración de hidróxido de sodio.

Pequeños agregados de carboximetilcelulosa permite aumentar considerablemente la superficie específica del polvo obtenido.

Eligiendo convenientemente las condiciones experimentales es posible preparar polvo de superficie específica entre 4 y 5 m²/g con un rendimiento catódico de aproximadamente 80%.

- - - - -

1 - INTRODUCCION

1.1 - Objeto del trabajo

En los últimos años ha tomado desarrollo la obtención de metales en polvo por vía electrolítica.

La obtención de zinc en polvo tiene importancia industrial por sus aplicaciones como agente activo en la metalurgia extractiva de varios metales, tales como Au, Ag, Cd, y Zn, como agente reductor en las síntesis orgánicas (Gmelin, 1956). También es importante el uso del polvo de zinc en la fabricación de electrodos porosos (V. N. Flerov, 1959), por presentar grandes ventajas frente a los electrodos de zinc compacto; este tipo de electrodos se emplea en acumuladores de Ag - Zn (S. Eidensohn, 1952), en pilas de Hg - óxido (J. M. Booe, 1952). Asimismo, una gran parte del polvo se utiliza en la fabricación de pigmentos.

En nuestra investigación se ha tratado de determinar las condiciones óptimas para obtener industrialmente por vía electrolítica zinc en polvo de alta superficie específica con buen rendimiento catódico a partir de soluciones alcalinas, teniendo presentes las limitaciones de concentración, temperatura y densidad de corriente propias de procesos industriales.

1-2 Antecedentes bibliográficos

Se da a continuación un breve resumen en orden cronológico, de los trabajos y patentes aparecidos hasta el presente sobre obtención del zinc en polvo por vía electro-lítica.

Las primeras investigaciones fueron realizadas por Foerster y Günther en 1898 y se encuentran citadas en el libro "Electrochemie wässriger Lösungen" de Foerster (1922)

W.S. Sebborn (1933) estudia la formación del polvo por electrólisis de una solución de $Zn SO_4$ y determina la relación entre el carácter del depósito y la concentración de la solución a diferentes densidades de corriente. Constituye el primer trabajo sistemático utilizando soluciones no alcalizadas.

Siguieron luego una serie de patentes dedicadas a la obtención de este producto.

Patente alemana Nº 581.013 (1936; G. Hänsel) utilizando en la electrólisis, como cátodo, una aleación de un alto porcentaje de magnesio, que presenta la ventaja de la falta de adherencia de la esponja sobre la misma. La patente se aplica a diversos metales, incluyendo el zinc.

Patente alemana Nº 653.557 (1937; E. Büttgenbach y R. Lihdemann). Se efectúa la electrólisis de una solución de $ZnO \cdot NaOH$, empleando electrodos cilíndricos, ambos de hierro. Se consigue un rendimiento catódico de 90% para una densidad de corriente de 15 a 25 A/dm^2 y una caída de potencial en la cuba de 3 - 4 Voltios.

Patente alemana Nº 663.927 (1938; C. Bruno) Con el objeto de obtener un depósito metálico pulverulento, aplica al cátodo, durante la electrólisis, vibraciones de alta frecuencia (>1 kHz) por intermedio de un oscilador piezoeléctrico.

Patente alemana Nº 667.819 (1938; M. Paser y G. Hänsel). Efectúan una electrólisis de una solución de zincato de sodio. Introducen impurezas al baño, intercalando entre los ánodos de zinc, ánodos de plomo, de estanio o de cadmio, a través de los cuales se hace pasar una intensidad pequeña (del orden de 0,005 A a 0,1 A, en tanto que la densidad de corriente a través del circuito principal es de 7 A/dm^2). Estudian el efecto de estas impurezas sobre el depósito. Detalles sobre esta patente se encuentran en la publicación: "Wiss. Veröffentl Siemens - Werken", 1940.-

Patente alemana N° 720.663 (1942; W. Wolf y G. Hänsel). Se describe la obtención de zinc en polvo por electrólisis de soluciones ácidas (pH entre 3 y 6) de cloruro de zinc, estudiando la influencia del pH sobre el carácter del depósito.

Patente americana N° 2.313.338 (1943; W.H. Hannay y B.J. Walsh). Emplean como electrólito una solución neutra de $Zn SO_4$ 10 - 15 g/l y 20 - 30 g/l de $(NH_4)_2 SO_4$. Usan ánodo soluble de zinc y cátodo de hierro, trabajando a una densidad de 20 A/dm², obteniendo un rendimiento catódico entre 85-90% de zinc en polvo.

W. Eckardt (1948) encuentra resultados óptimos utilizando un electrólito con 10 g/l de zinc y 200 g/l de NaOH. Emplea cátodo de hierro o de electrón y ánodo de acero-níquel. El polvo obtenido permite obtener un rendimiento del 90% en la hidrogenación del vinilacetileno, en comparación con un 60% obtenido con polvo de zinc preparado por vía térmica.

J.H. Morgan y J.D. Gray (1950) en un interesante trabajo parten de un mineral de blenda. Del mineral tostado y purificado, se obtiene una solución de $Zn SO_4$ que se emplea luego en la obtención del zinc en polvo electrolíticamente. Estos autores estudian la influencia del material del cátodo, del ánodo y el método de lavado de la esponja obtenida. Utilizan como cátodo un tambor cilíndrico rotativo y como ánodo la celda misma de hierro.

N.T. Kudryavtsev y sus colaboradores (1950-1957) obtienen zinc en polvo de baños electrolíticos ácidos, neutros y alcalinos. Trabajan a densidades de corriente de 0,3 A/dm² y de 1 a 2 A/dm², tratando de explicar las características de los distintos tipos de depósito obtenidos. La aparición de la esponja en los baños ácidos es favorecida por agentes oxidantes y por ciertas sustancias, tales como la trementina.

A. Calusaru (1957) hace un estudio de la obtención del polvo de zinc a partir de soluciones alcalinas. Aún cuando éste, es uno de los pocos trabajos sistemáticos sobre el tema, los resultados no son muy claros y sus mediciones de superficie específica han sido estudiadas por un método relativo y poco adecuado para este tipo de polvo.- Cambiando las condiciones del baño electrolítico consigue un rendimiento catódico muy bajo entre 23 y 70%, siendo el valor de la superficie específica del polvo obtenido de 0,35 m²/g a 0,58 m²/g.-

V.V. Stender y M.D. Zholudev (1959) encuentran que el polvo de zinc obtenido electrolíticamente de soluciones alcalinas, es tres veces más efectivo, que el obtenido por vía térmica en la purificación de iones cadmio de una solución de sulfato de zinc.

Mayores detalles sobre el estado actual de conocimientos y sobre los trabajos efectuados en el campo de la obtención de polvos metálicos por vía electrolítica (tanto de zinc, como de otros metales) pueden verse en el resumen de N.Ibl (1962).-

1-3 Teorías sobre el mecanismo de formación de los polvos metálicos

El desarrollo rápido y los progresos de la metalurgia de polvos estimuló un interés especial en el estudio de los procesos que ocurren en los electrodos durante la preparación de los mismos.-

En general, se admite hoy que la forma exterior de los depósitos catódicos está determinada por la relación entre la velocidad de formación de los gérmenes (núcleos) de los nuevos cristales y la velocidad de crecimiento de los cristalitos ya existentes.

La formación de los polvos metálicos corresponde al caso de gran velocidad de formación de los núcleos y mínima velocidad de crecimiento de los cristalitos. (A. Glazunov, 1933; y N. Ibl, 1954 b).

Los factores más importantes que influyen sobre el depósito catódico son: densidad de corriente, naturaleza y concentración del electrólito, temperatura, concentración de los iones hidrógeno, dirección de las líneas de corriente, estructura del metal sobre el cual se produce el depósito, agitación y el agregado de coloides.

Según confirma la mayoría de los trabajos, la velocidad de formación de los núcleos crece con el aumento de la densidad de corriente y de la disminución de la concentración en las proximidades del cátodo.

(W. Blum y H.S. Rawdon, 1923;

A. Butts y V. de Nora, 1941;

N. Ibl, 1951)

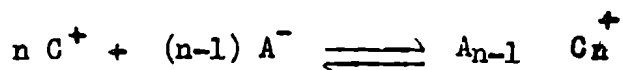
El primer factor influye más marcadamente en esa formación que en la velocidad de crecimiento de los cristalitos; por lo tanto el aumento de densidad de corriente favorece la formación de depósitos pulverulentos. En cuanto a la concentración, cuanto mayor es la misma, tanto más elevadas deben ser las densidades de corriente para alcanzar ese resultado. Todos aquellos factores que actúan en forma opuesta al empobrecimiento del electrólito en las inmediaciones del cátodo, como por ejemplo: agitación, aumento de temperatura, etc., tienen el mismo efecto que el aumento de la concentración total.

Se han formulado muchas teorías diferentes que tratan de explicar el proceso íntimo de la formación del polvo.

Las teorías sobre la influencia del hidrógeno, que se separa simultáneamente por su acción de disgregación mecánica (F. Foerster y O. Leidel, 1897) o por la formación porosa de hidruros, fueron ya abandonadas y solo tienen ahora una importancia histórica.

M. Loshkarev, A. Ozerov y N. Kundryavtsev (1949), demostraron que puede obtenerse un depósito de cobre en polvo a un potencial catódico para el cual no es posible el desprendimiento del hidrógeno. Estos autores investigaron las condiciones del proceso para cobre y para otros metales, estudiando el desarrollo a la superficie del electrodo a través de medidas de su capacidad eléctrica.

También se ha atribuido la formación de los polvos metálicos a la descarga de iones complejos (O.K. Kudra y colaboradores, 1938-1949). En soluciones de electrólitos existirían en efecto equilibrios del tipo:



donde C^+ = cation y A^- = anión. Los iones complejos explicarían la aparición de una segunda meseta de corriente de difusión. Esta teoría fué criticada por N. Ibl y G. Trümpner (1953) en base a que los datos experimentales son incompatibles con la teoría que se deduce de la ley de Fick y de las leyes fundamentales de la electroquímica (H. J.S. Sand, 1901) y que conduce a la fórmula

$$i \sqrt{\tau} = \frac{F \cdot z \cdot c_0 \sqrt{\pi \tau D}}{2 n_A} \quad (1)$$

(donde i = intensidad de corriente, τ = tiempo transcurrido hasta la aparición del polvo o "tiempo de transición", F = Faraday, z = valencia, c_0 = concentración en el seno del electrólito, D = coeficiente de difusión, n_A = número de transporte del anión).

Otra teoría es la formulada por V.P. Galusko y E.E. Zagorodniaia (1953), de reducción secundaria de los iones metálicos por el hidrógeno atómico. Se argumenta en la misma que al alcanzar la corriente límite, la capa de electrólito adyacente al cátodo se empobrece en los iones del metal, haciendo posible la separación del hidrógeno. Esto ocasiona un aumento del pH en esta capa, lo que puede determinar la formación de hidróxidos metálicos. En el caso del Cu y de la Ag el hidróxido se puede reducir luego

por el hidrógeno disuelto, que satura la capa adyacente al cátodo. Sin embargo, la formación de polvos a potenciales más pequeños que los correspondientes a la descarga del H_2 contradice esta teoría.

M. Passer (1941) y también G. Wranglén (1950) han discutido la influencia de los aditivos coloidales sobre la formación de los polvos. Según los nombrados autores, estas sustancias impiden la formación de depósitos compactos por adsorción en la superficie del cátodo, debido al bloqueo de los centros activos. En la mayoría de los casos, estos aditivos se encontrarían directamente en la película catódica en forma de hidróxidos metálicos coloidales.

Es generalmente aceptado que la aparición del polvo está condicionada por el agotamiento de la película catódica.

M. Loshkarev, A. Ozerov y N. Kudryavtsev (1949) suponen que en la zona de la corriente límite de difusión, cuando la concentración del electrólito en la superficie del electrodo se hace despreciable, se produce un desarreglo de la cristalización regular del metal. Ciertos centros aislados del cátodo poseen una ventaja accidental con respecto a la difusión de los iones, a causa de los movimientos convectivos del electrólito, de la no uniformidad del cátodo y del proceso de cristalización mismo.

Estos centros condicionan la aparición de los primeros gérmenes de las microdendritas, después de cuya aparición el proceso del cambio de la forma del depósito catódico se desarrolla en forma irregular. La diferencia básica de esta teoría es que no puede explicar la dispersión propia de los polvos electrolíticos, la falta de contacto electrolítico entre polvo y electrodo y la adherencia débil del depósito dispersado sobre el metal de base.

Por otra parte, si el agotamiento de la película catódica es el factor que termina la iniciación del depósito catódico, debe transcurrir un cierto tiempo entre el comienzo de la electrólisis y la aparición del polvo (τ = tiempo de transición). La experiencia muestra que esto es cierto, y ya en 1897 C. Ullmann encontró que el producto de la densidad de corriente por el tiempo de transición es constante para una concentración dada del electrólito.-

S. Kaneko y Kawamura (1942) y Kudra hicieron observaciones análogas. Como se ha mencionado más arriba, Ibl y Trumpler asociaron estos resultados a los deducidos por Sand de las leyes de la difusión (fórmula nr: 1). Por comparación de los valores del producto $i\sqrt{\gamma}$, obtenidos experimentalmente y teóricamente pudieron estos dos autores afirmar que la formación del polvo se produce cuando se llega a la corriente límite. Efectivamente, en el caso del cobre no se han observado nunca depósitos pulverulentos a densidades de corrientes menores. Para otros metales, como por ej: Zinc y Cadmio se han obtenido también a densidades de corriente pequeños depósitos sueltos. En estos casos, debe haber otros factores, hasta ahora no aclarados, que influyen en el proceso. De acuerdo con este punto de vista, ciertos factores a los cuales se atribuyó en un principio la formación de los polvos, influyen solamente en las propiedades de los mismos. Es el caso, por ejemplo, de los aditivos orgánicos. Puede concluirse además, que aquellos factores que permiten alcanzar más fácilmente la corriente límite, deberán favorecer la formación de los polvos; estos son:

- 1) Concentración baja del electrólito.
- 2) Baja temperatura
- 3) Gran densidad de corriente
- 4) Electrólito estacionario (ausencia de agitación)
- 5) Presencia de electrólitos extraños
- 6) Alta viscosidad.

La teoría más reciente es la teoría cuántica de la formación de los polvos metálicos, formulada por A. Calusaru e I. Atanasiu, 1959. A diferencia de las demás teorías, esta última tiene una base cuantitativa. Se aplica acá el efecto túnel para la interpretación de los fenómenos que se producen en la zona de la corriente límite, en la cual la adsorción específica sobre el electrodo está ausente. A causa de la falta de adsorción la neutralización de los iones no ocurre más sobre la superficie del electrodo, sino a una cierta distancia de éste. Como los niveles libres de los iones en la solución están limitados por la velocidad con que los iones llegan al electrodo por difusión, el aumento del potencial del cátodo no puede conducir a un aumento del número de electrones que pasan, aunque los niveles de energía de los electrones en el metal y la probabilidad de

salto aumentan con el potencial aplicado. Pero por este aumento la distancia media de neutralización crece con el aumento del potencial aplicado. La idea básica de la teoría cuántica de la formación de polvos metálicos es que debido a esta variación de la distancia media de neutralización con el potencial la misma puede alcanzar en un momento dado, valores que sobrepasan apreciablemente el parámetro de la red cristalina del metal que se deposita; de este modo, el metal cristaliza a una cierta distancia del cátodo, y por consiguiente se forma con una estructura débilmente adherente al cátodo, y pulverulenta. La verificación de esta hipótesis fue hecha en base a los cálculos complejos que utilizan la ecuación cuántica de la corriente límite.

2 - PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

2.1 - Condiciones de trabajo

Introducción

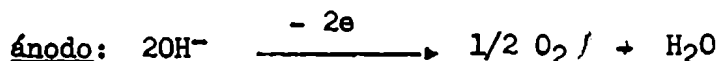
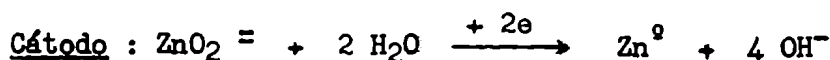
Puede depositarse zinc en polvo o esponja a partir de soluciones ácidas o neutras, o bien de baños alcalinos. La tendencia a la formación de la esponja es mayor en el último caso, y el polvo obtenido tiene propiedades adecuadas, razón por la cual se ha investigado más las posibilidades de preparación industrial en esas condiciones (ver "Antecedentes bibliográficos"). También en nuestras experiencias hemos adoptado el baño alcalino; el electrolito utilizado fue una solución de $ZnSO_4$ conteniendo NaOH en concentraciones superiores a 3 N (en general, 4,63 N), correspondientes a un pH 14,5. Dado que la reacción



está desplazada hacia la derecha cuando el pH sobrepasa un valor de 13 a 13,5, puede considerarse que el Zn se encuentra totalmente en estos baños bajo la forma de ion $ZnO_2^{=}$.

Se estudió la influencia de las siguientes variables: la naturaleza del cátodo, la densidad de corriente, la temperatura, las concentraciones de NaOH y de $ZnSO_4$ y el agregado de aditivos.

En la electrólisis de la solución de zincato de sodio, tienen lugar en los electrodos las siguientes reacciones:



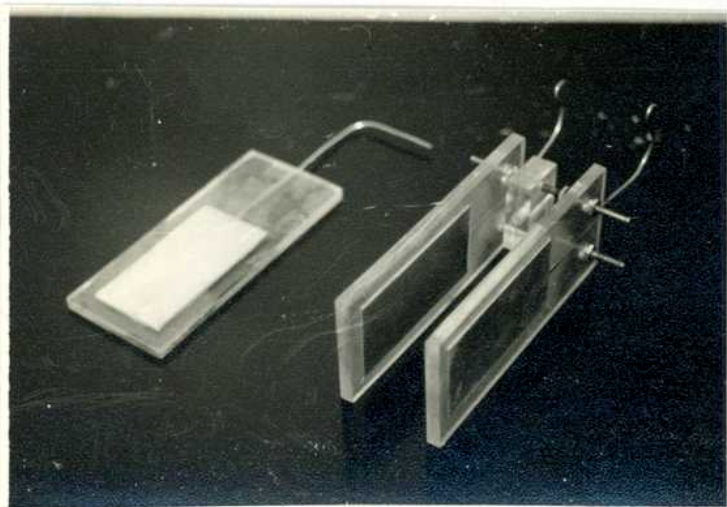
Celda electrolítica y electrodos

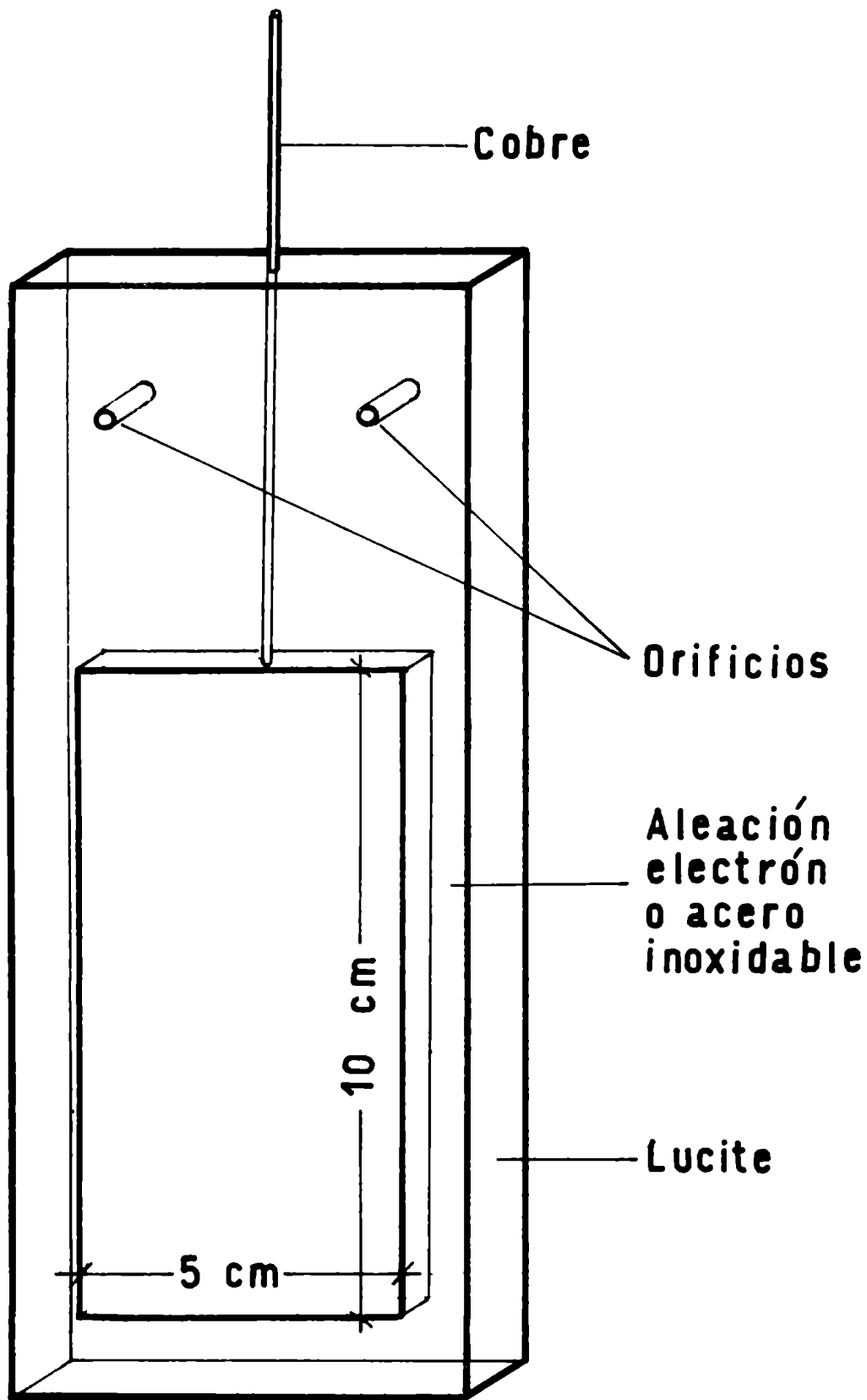
Las celdas electrolíticas empleadas en los ensayos tenían una capacidad aproximada de 2 litros, y eran de lucite o de vidrio.

A efectos de regular la temperatura, la celda estaba sumergida en baño termostalizado mediante un termoregulador de tolueno - mercurio y un circuito convencional de termostatación. Para la mayoría de los ensayos se adoptó desde el principio una temperatura de trabajo de $30 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$, que resultaba cómodo teniendo en cuenta las variaciones de la temperatura ambiente según la estación del año. Para temperaturas inferiores o iguales a 30°C , el baño de termostatación era de agua; para temperaturas mayores, de glicerina.

Se han empleado dos formatos de electrodos verticales.

- a) Pequeños, de tamaño 2×7 cm., usados solamente en los ensayos para la elección del metal del cátodo. La cara posterior y los bordes de estos electrodos fueron recubiertos con resina sintética epoxi, dejando libre una superficie de depósito de $9,0 \text{ cm}^2$; de este modo se evitó la concentración de las líneas de fuerzas del campo eléctrico en los bordes del objeto y el depósito en la cara posterior.
- b) Electrodos de 5×10 cm insertados en un marco de lucite, que recubría totalmente la cara posterior y rodeaba el electrodo con un borde no conductor, tal como se ve en la fotografía y en el esquema que siguen. Se evitaba así el efecto antes mencionado de la no uniformidad de la densidad de corriente, y quedaba expuesta una superficie de depósito de 50 cm^2 . Los electrodos se sostenían en la celda mediante dos vástagos roscados que atravesaban los marcos de lucite y permitían fijarlos a la distancia deseada.





**Electrodo recubierto de lucite
(tamaño natural)**

Electrólito:

El baño se preparó mezclando los volúmenes calculados de soluciones concentradas de sulfato de zinc y de hidróxido de sodio, y llevando a volumen.

Con respecto a las drogas se ha empleado $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$ de dos orígenes: puro (P.B , U,SP) BDH y purísimo, Merck.

El hidróxido de sodio empleado era de fabricación sueca U.S.P. (NaOH 98%; Fe <0,001%) o de fabricación argentina, tipo comercial. Antes de su empleo, se determinaba por titulación la proporción de NaOH.

Dadas las altas densidades de corriente y la duración de la electrólisis (45 minutos), el zinc depositado alcanzaba según los casos, hasta un 20% del contenido del baño. Para evitar una variación tan pronunciada en la concentración de zinc, se ensayó primeramente utilizar ánodos de zinc (99,99%), de modo que la disolución de los mismos compensara el depósito catódico. Este método no dió resultado sin embargo, porque al poco tiempo de iniciar la electrólisis, la superficie del ánodo se recubría con una capa que impedía la disolución del metal.

La bibliografía consultada indicaría la formación de un óxido de zinc superior por oxidación anódica (R.A.Binaghi y R. Buoch, 1946).

Para mantener la concentración de zinc aproximadamente constante se recurrió entonces al agregado de ZnO después de cada 15 min. de electrólisis. La técnica empleada consistía en extraer del baño con una pipeta unos 50 ml, disolver en los mismos ZnO, y reintroducir la solución en el baño. La masa de ZnO a agregar se calculaba en base a la cantidad de corriente que había circulado durante 15 minutos, teniendo en cuenta el valor del rendimiento catódico, aproximadamente conocido por experiencias previas.

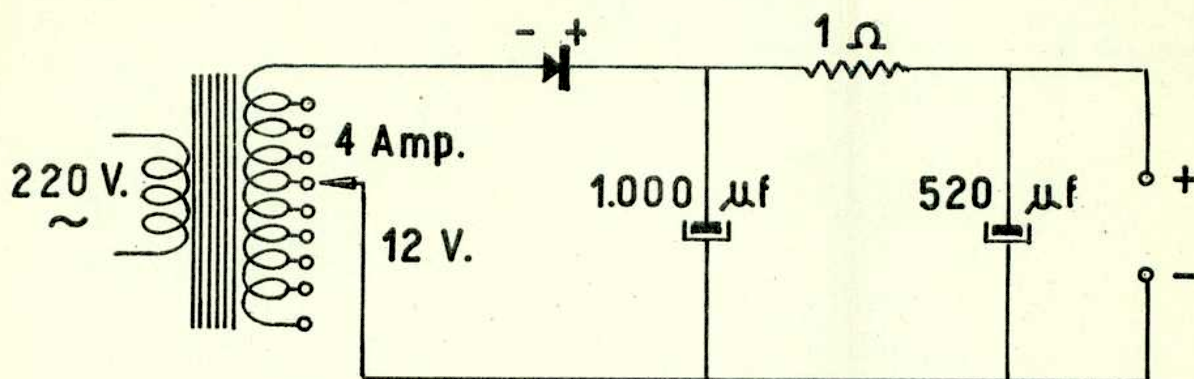
Dispositivo eléctrico.

En el curso del trabajo se han empleado varias fuentes de corriente continua, según el rango de intensidades necesario para los ensayos.

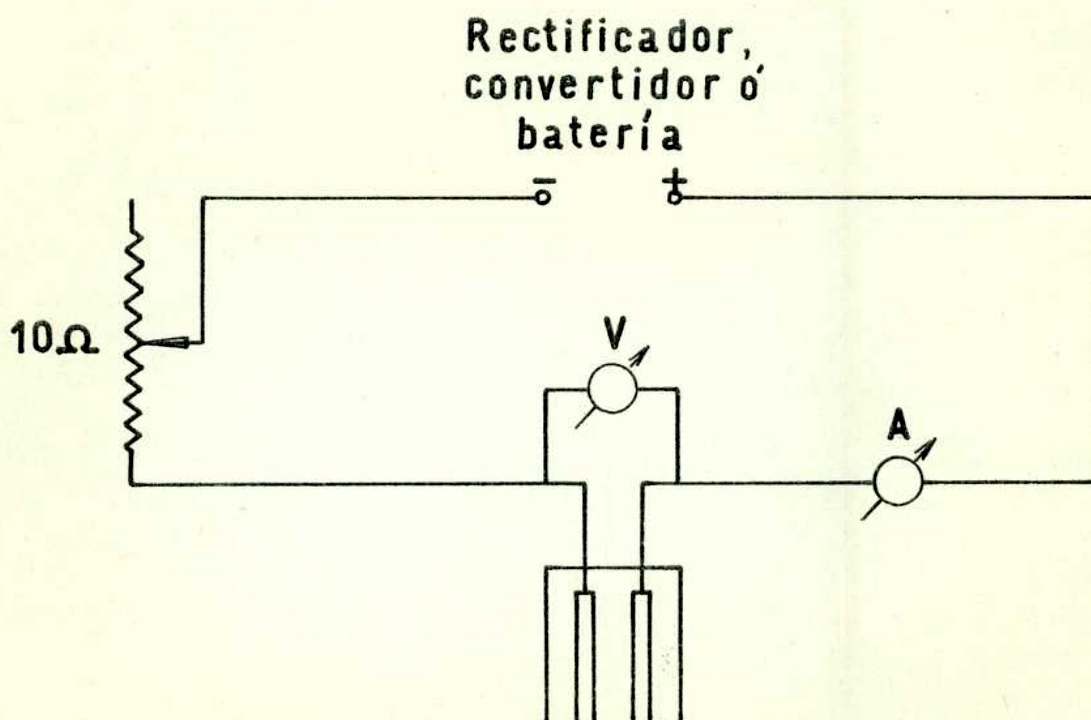
Para los ensayos preliminares con pequeños electrodos se empleó un circuito rectificador a selento, de media onda, con filtros en π . La intensidad máxima era de 4 A y la tensión de 12 V. (Ver el esquema del circuito empleado). Se determinó la co-

CIRCUITO ELECTRICO

Esquema del circuito rectificador de selenio



Esquema del circuito eléctrico empleado



Se efectuó la electrólisis a intensidad constante durante un lapso que generalmente fue de 45 minutos.

Una vez terminada la electrólisis, se extraía la esponja de zinc formada sobre el cátodo haciéndola desprender sobre un vaso con agua destilada.

El lavado se realizaba rápidamente con agua destilada hasta 20 veces, por decantaciones, quedando la esponja libre de soda cáustica. Se hacían luego dos lavados con alcohol etílico para arrastrar toda el agua del polvo, y por último un lavado con una solución alcohol etílico - benceno 1:1 (1)

El secado se realizaba en estufa eléctrica a 70°C. Los propios vapores de benceno de la muestra evitan que el secado se produzca en atmósfera de vapores de agua, disminuyendo así la oxidación del zinc al mínimo. El secado del polvo al vacío y 50°C no presentaba ventajas, desde el punto de vista de la oxidación, con respecto al método utilizado.

Las pesadas de las muestras se realizaban en pesafiltros y luego se envasaban las mismas en tubos cerrados herméticamente.

(1) Al principio se utilizó para el lavado, un embudo de vidrio con placa filtrante, descartándose luego este método por presentar desventajas; además de producirse una pérdida de polvo que se infiltraba en los poros de la placa, podía darse lugar a una oxidación, por el pasaje del aire cuando se conectaba el vacío.

2.3 - Determinación de la viscosidad y de la densidad del electrólito

La viscosidad del electrólito fué determinada con un viscosímetro capilar Frenske (IVA Standard, número 100). Para su calibración se empleó agua destilada. Las medidas se hicieron con una aproximación de $\pm 0,01^{\circ}\text{C}$, usándose cada vez 10 ml de líquido. Se obtuvo para agua destilada a 30°C un tiempo igual a $73,10 \pm 0,02$ segundos. En cada caso se promediaron los resultados de tres o más determinaciones.

Las densidades se determinaron con balanza de Mohr, con una aproximación de $0,001 \text{ g/cm}^3$.

2.4 - Potenciales de los electrodosCálculo teórico del potencial del cátodo (E_c).

Se han realizado los cálculos considerando el valor del potencial standard $E_{c,o} = -1,216$ V (1) (Latimer y Hildebrand, 1952), para la reacción catódica:



La concentración del electrólito es, con respecto al ZnSO_4 , de 45 g/l, equivalente a 0,56 N, y con respecto al NaOH (en exceso), de 4,63N.

El potencial (reversible) del cátodo se calcula con la fórmula:

$$E_c = E_{c,o} + \frac{R T}{nF} \ln Q$$

donde:

$$Q = \frac{a_{\text{ZnO}_2^{=}}}{a_{\text{OH}^-}^4} = \frac{C_{\text{ZnO}_2^{=}} \cdot f_{\text{ZnO}_2^{=}}}{C_{\text{OH}^-}^4 \cdot f_{\text{OH}^-}^4},$$

R es la constante de los gases, T la temperatura absoluta, n el número de electrones implicados en la reacción, y a_i , c_i y f_i son las actividades, concentraciones y coeficientes de actividad, respectivamente.

En este cálculo aproximado se consideran $f_{\text{ZnO}_2^{=}}$ y f_{OH^-} iguales a la unidad. f_{OH^-} puede influir mucho en el valor, por aparecer a la cuarta potencia; pero para soluciones de NaOH de la concentración utilizada es $f_{\text{OH}^-} = 1,0$ (G.Åkerlöf y G.Kegeles, 1940). No se tienen datos para $f_{\text{ZnO}_2^{=}}$. De todos modos, se observa que el término en que figuran estos coeficientes no influye apreciablemente sobre E_c .

$$E_c = -1,216 + \frac{0,059}{2} \log \frac{C_{\text{ZnO}_2^{=}}}{C_{\text{OH}^-}^4} =$$

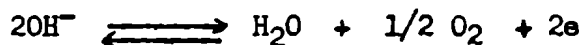
$$= -1,216 - 0,095 = -1,311 \text{ V} \approx -1,3 \text{ V}$$

Este valor coincide con el encontrado experimentalmente.

(1) Con respecto a los signos de los potenciales, se adoptó aca la convención que da el potencial del metal con respecto a la solución. Vale decir que los electrodos más electronegativos que el electrodo normal de hidrógeno llevan signo negativo, y vice versa.

Cálculo teórico del potencial del ánodo (E_A)

La reacción del ánodo es:



El potencial Standard es $E_{A,0} = 0,40 \text{ V}$

$$E_A = E_{A,0} + \frac{0,059}{2} \log C_{\text{OH}}^{-2} = 0,40 - 0,04 = 0,36 \text{ V}$$

El resultado de mediciones con el electrodo de calomel da efectivamente $E_A = 0,40 \text{ V}$.

Conviene señalar que tan pronto como se inicia la electrólisis en la cuba este potencial varía, aumentando su valor a 0,68 Voltios. Este resultado indica que sobre el ánodo de acero inoxidable utilizado, el sobrepotencial de oxígeno tiene un valor de aproximadamente $0,68 - 0,36 = 0,32 \text{ V}$; el dato concuerda con los valores de sobrepotencial de oxígeno citados en la literatura para el hierro: 0,25 V (S.Glasstone, 1937).

Medición de los potenciales

Las medidas se realizaron con un potenciómetro Tinsley, tipo Vernier (A-4363), usando el circuito eléctrico representado en la figura siguiente. Como electrodo de referencia se empleó un electrodo de calomel saturado, cuyo potencial se tomó de acuerdo con la fórmula

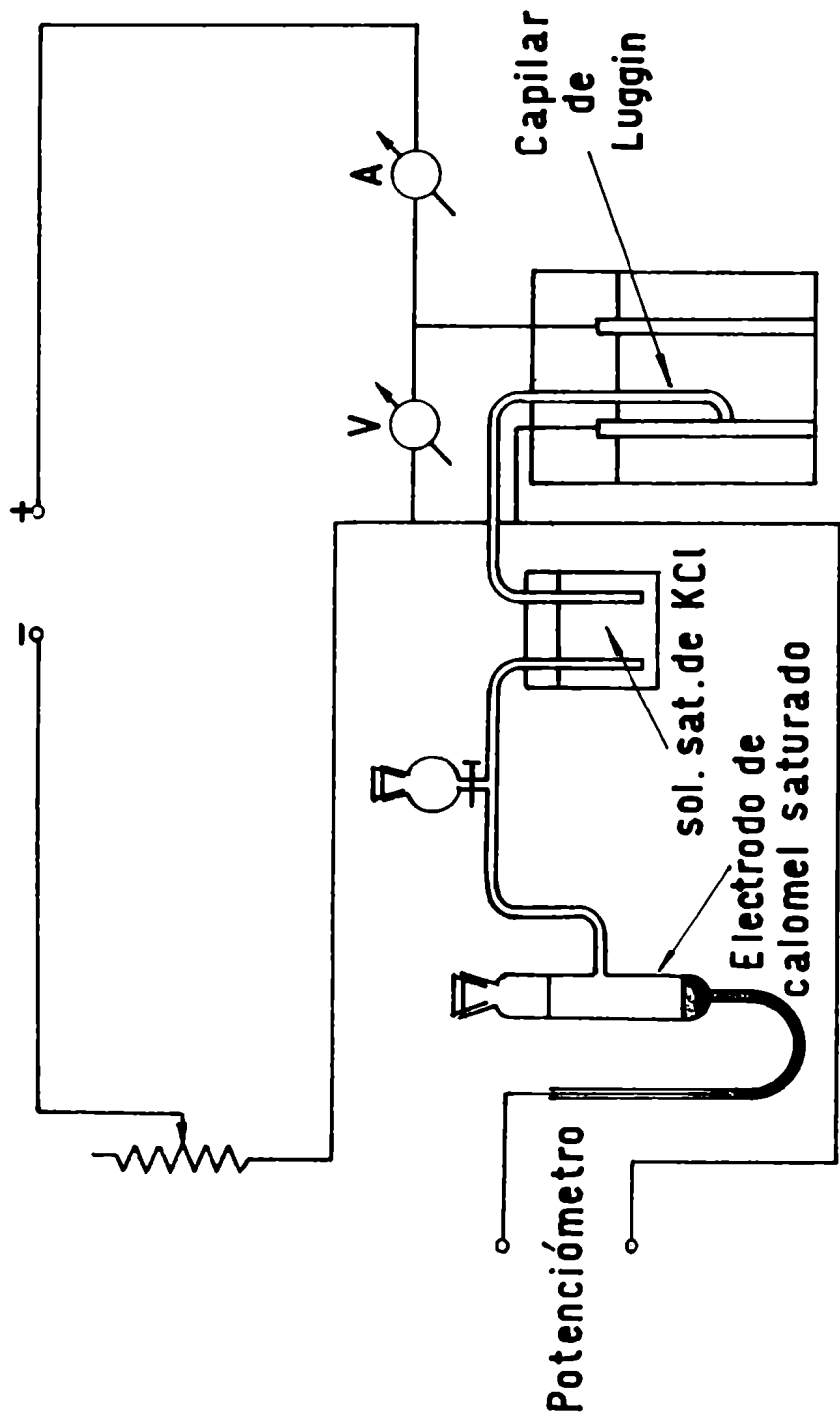
$$E_{\text{cal}} = 0,2426 - 0,00076 (t - 25)$$

(t: temperatura centígrada). Siendo el alcance del potenciómetro de 1,8 V, para medidas de fuerzas electromotrices mayores se intercalaba en el circuito una pila seca, de valor previamente medido.

Las Tablas I y II resumen los valores obtenidos para los potenciales del cátodo y del ánodo, respectivamente, en función de la densidad de corriente. Estos se han designado con los símbolos V_C y V_A para señalar que no se trata de los valores anteriormente calculados, correspondientes al equilibrio. El Gráf. 1 representa los valores de V_C en función de la densidad de corriente en escala logarítmica.

Con el mismo circuito se determinó además el potencial reversible del cátodo (sin pasaje de corriente), utilizando un electrodo de zinc y con el mismo electrólito y a la misma temperatura que en las mediciones anteriores. Se obtuvo el valor $E_0 = 1,28 \text{ V}$.

Fuente
de corriente
de continua



Circuito empleado en las mediciones de los
potenciales de electrodos

TABLA I

Potencial del cátodo (V_c)

Condiciones de trabajo:

Electrolito: 230 g/l NaOH, 45 g/l ZnSO₄

Cátodo: electrón; ánodo; acero inoxidable

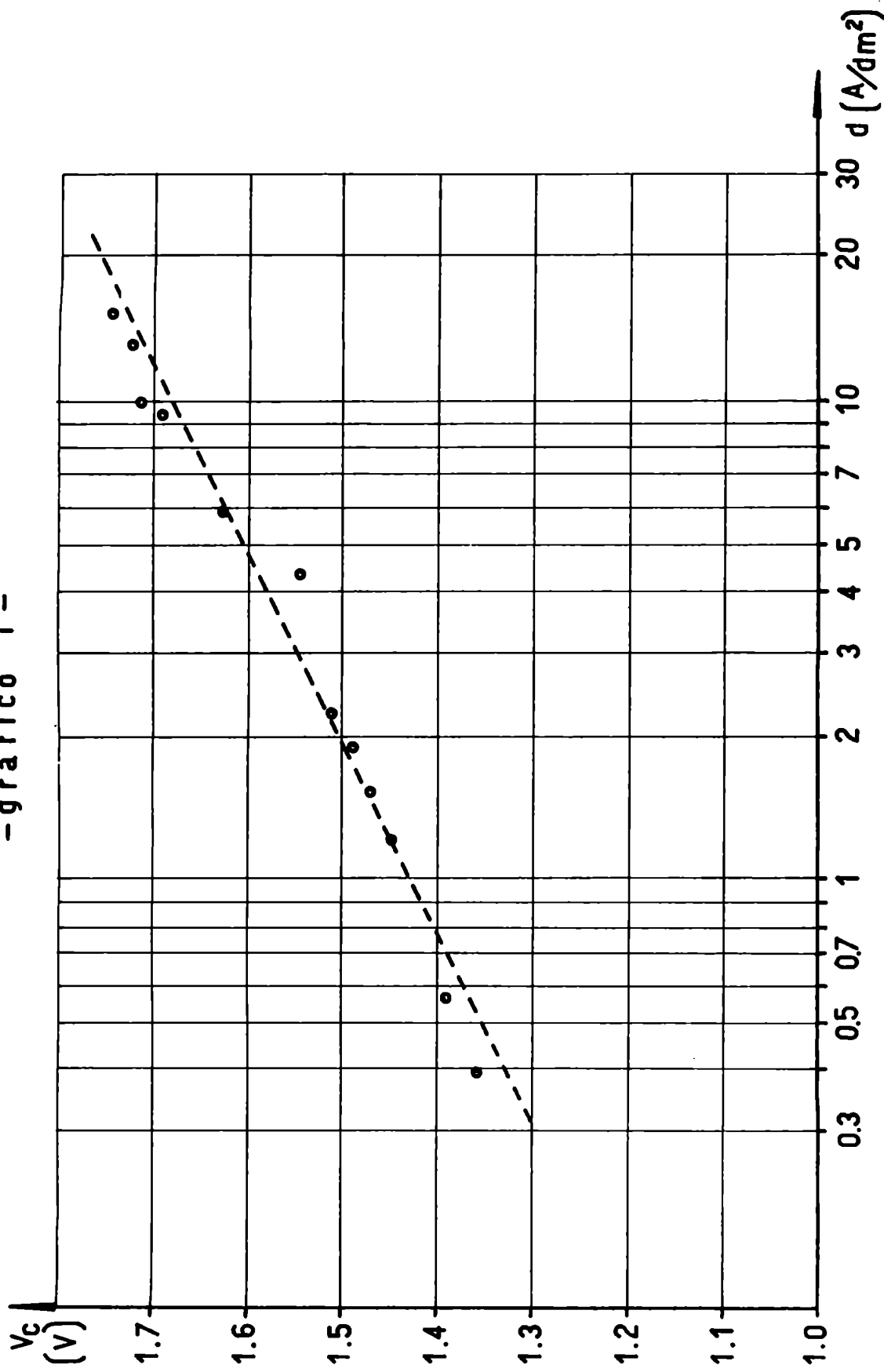
Distancia entre los electrodos: 5 cm.

Superficie de cada electrodo: 50 cm²

Temperatura del baño: 30°C

E = f.e.m. de la pila: cátodo de electrón/calomel Voltios	V Voltios	d A/dm ²	V _c = E + 0239 Voltios
- 1,597	2,09	0,40	- 1,358
- 1,634	2,16	0,57	- 1,395
- 1,689	2,34	1,20	- 1,450
- 1,709	2,45	1,52	- 1,470
- 1,729	2,50	1,92	- 1,490
- 1,749	2,52	2,24	- 1,510
- 1,779	2,80	4,40	- 1,540
- 1,870	3,00	5,82	- 1,631
- 1,929	3,40	9,36	- 1,690
- 1,952	3,70	10,00	- 1,713
- 1,960	3,90	13,30	- 1,721
- 1,980	4,10	15,16	- 1,745

- gráfico 1 -



Potencial catódico en función de la densidad de corriente .

$T = 30^{\circ}C$. Electrolito: 45 g/l de $ZnSO_4$ + 230 g/l de NaOH.

Cátodo : electrón.

TABLA II

Potencial del ánodo (V_A)

Condiciones de trabajo: como en Tabla I

E = f.e.m. de la pila ánodo/calomel	V Voltios	d A/dm ²	$V_A =$ E + 0,239 Voltios
0,165		0	0,404
0,445	2,18	0,58	0,684
0,456	2,38	1,16	0,695
0,457	2,66	2,4	0,696
0,458	2,8	4,0	0,697
0,460	3,1	5,90	0,699
0,462	3,4	8,16	0,701
0,473	3,7	10,20	0,712
0,474	3,8	12,6	0,713
0,466	4,2	16,16	0,705
0,466	4,5	19,30	0,705

2.5 - Cálculo de los rendimientos

Cálculo del rendimiento catódico.

Este rendimiento (R) se refiere a la cantidad de electricidad circulada. En la práctica, la masa del polvo depositado por una cantidad de electricidad difiere generalmente del calculado por las leyes de Faraday. La cantidad obtenida de zinc en polvo es menor que la prevista, debido a la cantidad de corriente consumida en el desprendimiento simultáneo de hidrógeno. El rendimiento catódico R (también llamado "eficiencia catódica") es la relación entre la masa de polvo depositado G y la calculada teóricamente G' de acuerdo con la ley de Faraday.

$$G' = \xi \cdot i \cdot t$$

($\xi = 0,00033823$ mg/A.seg: equivalente electroquímico del zinc;

i: intensidad en A; t: tiempo en seg)

$$R \% = \frac{G}{G'} \cdot 100$$

Rendimiento energético

Industrialmente interesa, desde el punto de vista económico, en lugar de la cantidad de electricidad circulada, la energía consumida: $E = Q \times V$, donde V es la caída de potencial entre los dos electrodos del baño electrolítico. Se puede definir entonces un rendimiento energético:

$$R_E = \frac{\text{masa de zinc obtenida}}{\text{energía consumida}} = \frac{G}{Q \times V}$$

V está compuesta por tres partes:

$$V = V_A - V_C + V_R$$

donde V_R es la caída óhmica de potencial a través del electrólito, y V_A y V_C son los potenciales anódico y catódico, respectivamente.

V_A puede aproximarse por el cálculo, a partir del potencial termodinámico de un electrodo de oxígeno a la concentración de NaOH dada, más el sobrepotencial del oxígeno sobre el material del ánodo a la intensidad correspondiente.

V_R depende de la conductividad electrolítica del baño χ (ver Gráficos 4 y 5).

Asimismo V_R depende también de la constante C de la celda empleada, que puede aproximarse por la relación de sus dimensiones: (distancia entre electrodos/superficie de electrodo).

Conviene hacer notar que el rendimiento energético, tal como se ha definido, varía con la disipación de energía eléctrica en el baño (y por lo tanto con la geometría de la celda) y con el material del ánodo, factores ambos que no entran en el tema específico de este trabajo, dedicado a las condiciones de la reacción catódica.

Ejemplo - Muestra Nº 18.

Cátodo: electrón; ánodo: acero inoxidable

Electrólito: 230 g/l NaOH, 45 g/l $ZnSO_4$

Distancia entre los electrodos: 5 cm

Superficie de cada electrodo: 50 cm^2

Intensidad: 5,00 A; $d = 10 A/dm^2$

Diferencia de potencial entre electrodos: 3,70 V

Tiempo de electrólisis: 2700 seg

Conductividad del electrólito: $0,39 \Omega^{-1} cm^{-1}$

Temperatura del baño: 30°C

Masa de zinc obtenida: 3,9417 g

Masa de zinc teórica: 4,578 g

$$R \% = \frac{3,9417}{4,578} \cdot 100 = 86,1 \%$$

$$R_E = \frac{0,0039417 \times 3600 \times 1000}{5 \times 2700 \times 3,7} = 0,285 \text{ kg/kWh}$$

Para el cálculo de la caída de potencial V , empleando los potenciales de electrodos hallados experimentalmente para $d = 10 A/dm^2$, se tiene:

$$V_C = -1,713 \text{ V}; V_A = 0,708 \text{ V}; C = 0,1 \text{ cm}^{-1}; R = \frac{0,1 \text{ cm}^{-1}}{0,39 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}} = 0,26 \Omega$$

$$V_R = 5 \text{ A} \times 0,26 \Omega = 1,30 \text{ V}$$

$$V = 0,71 + 1,71 + 1,30 = 3,72 \text{ V}$$

El valor de V leído en el voltímetro conectado a los electrodos fué de 3,70 V, en concordancia satisfactoria con el cálculo.

2.6 - Determinación de la superficie específica

Se ha puesto especial cuidado en obtener mediciones de confianza de esta magnitud, que es la variable relacionada directamente con la propiedad fundamental del producto, desde el punto de vista de sus aplicaciones; su actividad en reacciones químicas.

Algunos ensayos de determinación de la distribución de tamaños de las partículas por velocidad de sedimentación en líquidos mostraron que este método es inapropiado.

La velocidad de sedimentación, en efecto, depende considerablemente de la forma de las partículas además de su tamaño, y ésta varía fundamentalmente para muestras obtenidas en distintas condiciones.

Se adoptaron dos métodos de medida:

A) adsorción de nitrógeno, y

B) adsorción de ácidos grasos en solución bencénica. (1)

Ambos están descriptos con detalle en diversos textos y artículos (ver p.ej. Orr y Dalavalle, 1959, Capítulos 7 y 8) y por lo tanto solo se hará acá un breve resumen de los mismos.

(1) Las medidas de adsorción de nitrógeno fueron realizadas por la Dra. Lydia Cascarini de Torres, en la Facultad de Química y Farmacia de la Universidad de La Plata. El método analítico de adsorción de ácidos grasos fue puesto a punto en el laboratorio del Departamento de Industrias (F.C.E. y N.; U.N.B.A.) por el Lic. R. Zucarelli, quien realizó asimismo algunas de las mediciones; las demás mediciones fueron realizadas por la autora del trabajo.

A) Método de adsorción de nitrógeno

El método se funda en la teoría de Brunauer, Emmett y Teller (1938) de la adsorción de capas multimoleculares de gas sobre superficies sólidas. Estos autores dedujeron la siguiente expresión para las isothermas de adsorción (isothermas BET)

$$V = \frac{V_m \cdot C \cdot p}{(p_s - p) \left[1 + (C-1) \frac{p}{p_s} \right]} \quad (1)$$

donde V es el volumen de gas adsorbido por una masa dada de adsorbente, cuando se lo mide a la presión p, p_s es la presión de vapor (de saturación) del gas, V_m el volumen correspondiente a una capa monomolecular completa y C una constante.

Todos los valores corresponden a la temperatura constante T de la experiencia.

La constante C está a su vez dada por la expresión: $C = e^{(E_1 - E_2)/RT}$, donde E_1 es el calor molar de adsorción de la primera capa adsorbida, E_2 el calor de vaporización y R la constante de los gases. C depende por lo tanto de la naturaleza del adsorbente y del gas adsorbido. Las medidas consisten en la determinación de V en función de p.

Si se escribe la ecuación (1) en la forma siguiente:

$$\frac{p}{V (p_s - p)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p_s} \quad (2)$$

y se representa $p/V (p_s - p)$ en función de p/p_s , se tiene una recta cuya ordenada al origen es $1/V_m \cdot C$ y cuya pendiente es $(C-1)/V_m \cdot C$.

Estos dos valores permiten deducir las constantes V_m y C. La superficie específica S puede entonces calcularse por:

$$S = \frac{V_m}{N \cdot a \cdot m} \quad (3)$$

donde N es el número de Avogadro, a, la superficie que ocupa una molécula de gas y m, la masa de polvo utilizada en la experiencia. Esto implica conocer el valor de a, aún cuando hay cierta indeterminación en el mismo (ver Orr y Dallavalle, pg.184) puede adoptarse el valor $15,8 \text{ \AA}^2$ para el N_2 .

En el aparato utilizado para analizar las muestras se trabajaba en el intervalo

de la relación de presiones p/p_s comprendido entre 0,05 y 0,25. Los datos de superficie específica obtenidos tienen un error del 10%. Las determinaciones se realizaron por duplicado, y en algunos casos por triplicado.

B) Método de adsorción de ácidos grasos.

Se han querido comparar los resultados obtenidos por el método anteriormente descrito, que corresponde a un equilibrio de adsorción sólido-gas, con otro en el que la adsorción ocurre entre fases sólido-líquido. La concordancia de los resultados proporcionaba así una comprobación de los mismos, y por otra parte el método en fase líquida, que requiere pocos elementos, permitía efectuar mediciones inmediatas para orientar los ensayos.

La adsorción se realiza en este caso a partir de una fase líquida: la solución del ácido graso empleado. El fundamento del método es simple. Se trata de introducir una masa m del polvo a ensayar, en un volumen V de una solución de un ácido graso, de cadena lineal y de concentración conocida c_0 . Las moléculas del ácido se adsorben en la interfase metal-solución, dando una película monomolecular cuya masa total desaparece de la solución. Separando entonces el polvo con el ácido adsorbido y determinando la concentración residual c , se tienen los datos necesarios para calcular la superficie específica, siempre que se conozca (como en el método anterior) la superficie a que ocupa una molécula de ácido graso en la interfase. En efecto, la masa adsorbida g por el metal será igual a $V (C_0 - C)$. El número correspondiente de moléculas será $g \cdot N/M$, donde $N =$ número de Avogadro y $M =$ peso molecular del ácido.

La superficie específica será entonces:

$$s = \frac{g \cdot N \cdot a}{M \cdot m} = \frac{N \cdot a}{M} \cdot \frac{V}{m} (C_0 - C). \quad (4)$$

En la práctica, el método ofrece dificultades que exigen ciertas precauciones. En primer lugar, debe asegurarse que la masa de ácido adsorbido corresponda efectivamente a una capa monomolecular y cubra toda la interfase. Al respecto señalemos los siguientes puntos:

a) No todos los materiales adsorben de igual manera los ácidos grasos. En ciertos casos

es una típica quimioadsorción; en otros, la adsorción es física. En el primer caso la masa adsorbida es independiente de la concentración de la solución. En el segundo se tiene una isoterma de adsorción $g = f(C_0)$, que alcanza una meseta (es decir, un valor constante de g) para valores de C_0 suficientemente elevados; se admite que esta meseta corresponde a una capa monomolecular. En el caso de Zn, es una quimioadsorción, según el trabajo de W. Hirst y J.K. Lancaster (1951).

b) Es imprescindible eliminar rigurosamente el agua del metal y de la solución; de lo contrario parte de la interfase puede quedar ocupada por moléculas de agua y no de ácido (W. Hirst y J.K. Lancaster, 1951). La eliminación de otros gases no es siempre necesaria. En nuestro caso se ha recurrido a un calentamiento al vacío, tal como se describe más adelante.

c) Es necesario esperar un tiempo adecuado para llegar al equilibrio (Hirst y Lancaster 1951). Más adelante se describen las experiencias con las cuales se determinó este lapso.

En segundo lugar, el análisis de las pequeñas concentraciones utilizado en la solución del ácido, presenta dificultades considerables. Se ha propuesto una variedad de técnicas diferentes: gravimetría, (H.A. Smith y J.F. Fuzek, 1946), calorimetría, titulación conductimétrica (C.Orr, H.G. Blocker y S.L. Craig, 1952), medida de la tensión superficial, medida de sobrepotencial, uso de trazadores radioactivos, aplicación de la balanza hidrófila (ver Orr y Dalavalle, pg. 211).

Para nuestro trabajo se ha utilizado una variante simplificada de la técnica de la balanza hidrófila. En la misma, se determina el número de gotas n de una solución bencénica de ácido esteárico, que es necesario verter sobre una superficie limpia de agua, para que al evaporarse el benceno la película monomolecular de ácido en la interfase agua-aire ocupe exactamente el área A encerrada por un hilo parafinado, que adopta forma circular por la presión de la misma.

Si la superficie que ocupa cada molécula en esta interfase es a' , será:

$$A = \frac{g'}{M} \cdot N \cdot a' \quad (5)$$

donde g' es la masa de ácido contenida en las n gotas. Conociendo el volumen v de cada gota, se puede entonces deducir la concentración de la solución:

$$C = \frac{g'}{v.n} = \frac{M.A.}{N.a'} \cdot \frac{1}{n} \quad (6)$$

Introduciendo la (6) en la (4), se tiene:

$$S = \frac{V.A}{m.v} \cdot \frac{a}{a'} \left(\frac{1}{n_0} - \frac{1}{n} \right) \quad (7)$$

donde n_0 es el número de gotas correspondiente a la solución inicial.

La fórmula anterior, exige el conocimiento de a y a' . El área ocupada por una molécula de ácido graso de cadena recta en una superficie líquida es de $20,8 \text{ \AA}^2$ (Orr y Dallavalle, pág. 213) para 22 dyn/cm de presión superficial, y varía poco con la misma, siempre que se está en la zona del "líquido" bidimensional (N.K. Adam, 1946).-

Se admite también que el valor correspondiente a una superficie sólida es el mismo, o sea $a' = a$. La fórmula (7) se simplifica entonces:

$$S = \frac{V.A.}{m.v} \left(\frac{1}{n_0} - \frac{1}{n} \right) \quad (8)$$

A continuación se describen los detalles de la técnica:

1º) Drogas y materiales:

a) Acido esteárico:

Se ha usado el ácido comercial, purificado por recristalizaciones en alcohol etílico, determinándose luego su punto de fusión ($69,4^\circ\text{C}$)

- b) Se empleó benceno libre de tiofeno (purificación con ácido sulfúrico concentrado), del cual se eliminó totalmente el agua por agregado de sodio metálico.
- c) Se empleó un hilo de seda, no resultando aptos para el trabajo los de algodón o nylon. Este hilo se parafinaba sumergiéndolo en una solución bencénica de parafina y dejando evaporar luego el benceno.
- d) Se usó una pipeta de 1 ml., con la punta estirada en forma adecuada para obtener un número grande de gotas por ml de solución.
- e) La muestra de Zn cuya superficie específica se quería determinar, se secaba a 150°C en un baño de aceite, bajo un vacío de mmHg, durante media hora. Se dejaba enfriar hasta la temperatura ambiente al vacío, antes de ser empleada.

2ª) Procedimiento experimental

Consta de varios pasos:

a) preparación de la solución bencénica de ácido esteárico

Se pesa una cantidad de ácido esteárico que debe representar aproximadamente el doble del ácido que ha de adsorber la muestra de polvo. En general es necesario realizar algunas determinaciones de tanteo, pero en nuestro trabajo se conocían ya los valores aproximados, por las mediciones realizadas en base a adsorción de N_2 . El ácido esteárico pesado se pasa a un Erlenmeyer con tapa esmerilada, agregándose luego 250 ml de benceno purificado. De esta solución, (c_0) se determina el número de gotas que cede la pipeta por cada ml (la inversa de este número da el volumen v en ml de cada gota). Para ello, la pipeta se coloca verticalmente y se repite la operación varias veces.

b) preparación de la mezcla (muestra más solución)

A la muestra de Zinc (m) previamente secada y pesada con exactitud, se agregan 25 ml (V) de la solución bencénica de ácido graso en un tubo con tapa esmerilada. El tubo se agita mecánicamente durante 5 horas (tiempo que asegura una buena adsorción, según se explica más abajo, en el punto 3ª).

c) medida de la concentración de ácido graso por la determinación del área ocupada por la película monomolecular.

Se forma un lazo con el hilo de seda parafinado, de aproximadamente 0,8m de perímetro y se lo coloca sobre la superficie de agua destilada contenida en una bandeja esmaltada, de poco fondo (30 x 35 x 5 cm), asegurando que haya contacto a lo largo de todo el perímetro. La superficie del agua se ha limpiado previamente dos veces espolvoreando polvo de MnO_2 sobre la misma y renovándola, para lo cual se inclina la bandeja y se sopla suavemente para que desborde la capa superior. Se hace gotear luego la solución bencénica de ácido esteárico en la superficie confinada por el lazo. Se determina el número de gotas n_0 necesario para que el hilo adquiriera una forma circular, encerrando un área $A = (\text{perímetro})^2 / 4 \pi$. Se repite la operación, con la misma pipeta y el mismo hilo, empleando la solución ben-

oénica de ácido graso tratada con el polvo de zinc y se determina nuevamente el número de gotas (n). Todas las determinaciones fueron realizadas por duplicado.

3º) Determinación del tiempo mínimo para lograr una adsorción completa.

En la técnica experimental que se acaba de describir, se ha fijado un tiempo de contacto mínimo de 5 horas entre la muestra de zinc y la solución de ácido graso, para asegurar que la adsorción de una capa monomolecular sea completa.

Este tiempo se fijó mediante una serie de experiencias previas, en las cuales se aplicaba el mismo procedimiento, pero con tiempos de contacto variables. Se obtuvieron así los resultados resumidos en la Tabla III y representados en el Gráf.2. En el mismo se han dibujado dos curvas en función del tiempo de contacto: el número de gotas de solución bencénica del ácido graso correspondiente al ácido adsorbido por cada gramo de muestra (diferencia entre el número de gotas determinado directamente con la solución y el número de gotas determinado con igual volumen de solución, después de haber sido extraído con 1 g de polvo de zinc) y la correspondiente superficie cubierta por el ácido graso, por gramo de muestra.

NOTA: La reproductibilidad del método está caracterizado por una desviación standard, σ , de 4,0% (lo cual ^{no} incluye por supuesto los errores sistemáticos que eventualmente posea el método)-

TABLA III

DETERMINACION DEL TIEMPO MINIMO

Muestra 15

V = volumen solución estérilico: 25 ml (Co = 320 mg/e)

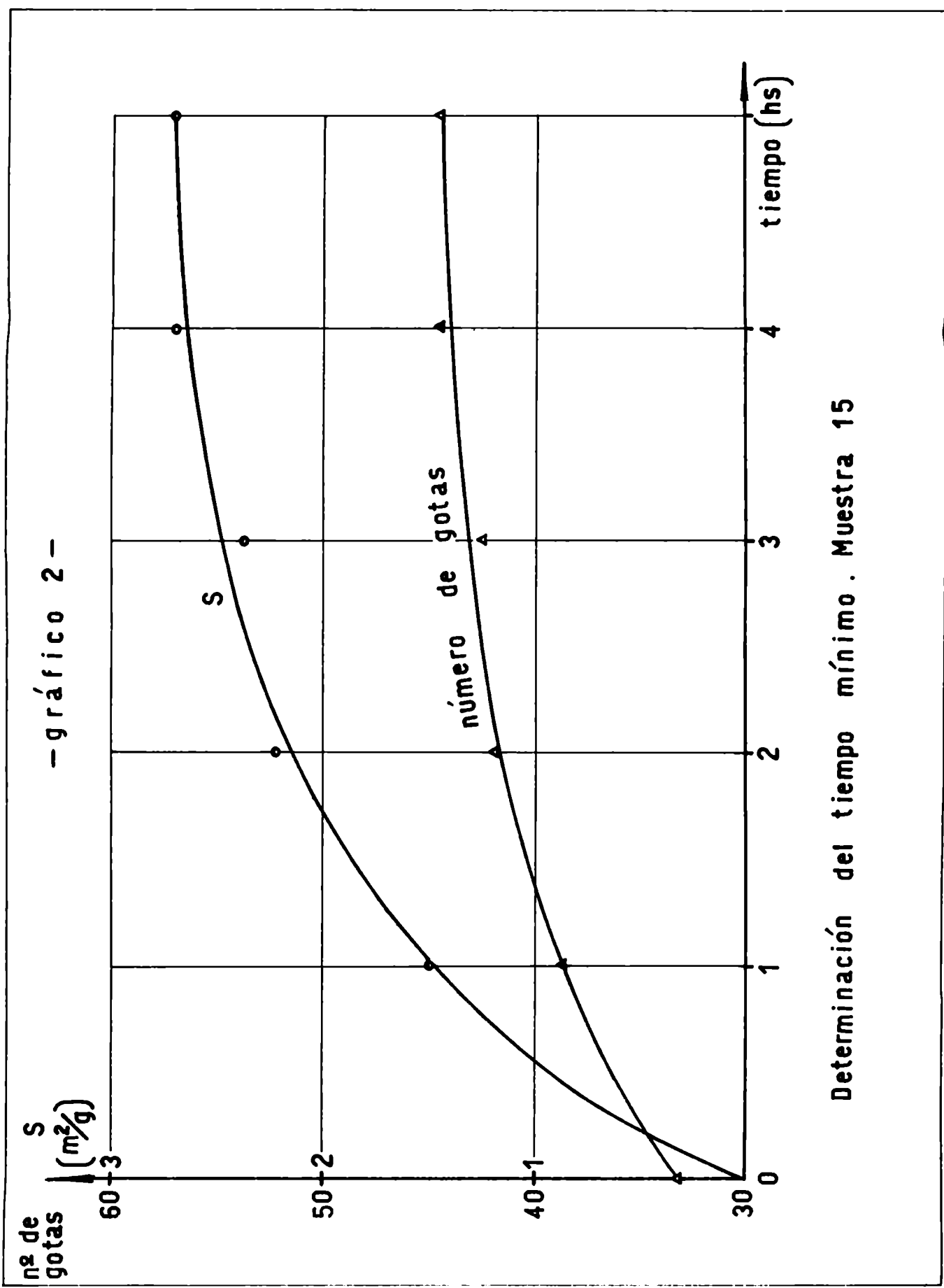
A = área hilo parafinado : 456,70 cm²

v = volumen de una gota de solución de ácido graso: 1/142,7 = 0,007 ml/gota

Temperatura: 18°C

ño = 33,0

Deter- mina- ción	Tiempo de ari- tación (horas)	1a. porción m = 0,4620g				2a. porción m = 0,4700g				S (m ² /g) Valores promedio
		número de gotas n	número de gotas (promē dio) \bar{n}	S m ² /g	número de gotas n	número de gotas (promē dio) \bar{n}	S m ² /g			
I	1	38;38	38,0	1,39	39;39	39,0	1,59	1,49		
II	2	42;42	42,0	2,26	41;42	41,5	2,15	2,21		
III	3	42;41;42	41,7	2,22	43;43	43,0	2,43	2,35		
IV	4	44;44	44,0	2,63	45;44	44,5	2,71	2,67		
V	5	45;44	44,5	2,71	44;44	44,0	2,64	2,70		



Determinación del tiempo mínimo. Muestra 15

2.7 - Determinación del porcentaje de zinc metálico

Se han propuesto varios métodos para determinar el contenido de zinc metálico en el polvo de zinc. Parece haberse llegado a la conclusión a partir de ensayos comparativos bibliográficos, de que la determinación gasométrica del hidrógeno desprendido en la reacción del zinc con ácidos da los resultados más exactos. En el presente trabajo se han empleado dos métodos: A) por volumetría de hidrógeno, y B) por permanganimetría.

A) Volumetría de hidrógeno.

El método está descrito en "Scott's Standard Methods of Chemical Analysis". Se basa en la medición del volumen de hidrógeno que se desprende cuando la muestra de zinc en polvo reacciona con una solución de ácido sulfúrico al 50%.

El tiempo necesario para una determinación es de unas dos horas. La precisión de las medidas del porcentaje de zinc en la muestra es del 1%. La reacción y la medida del volumen de hidrógeno se realizan en un aparato construido a este efecto, cuyo esquema puede verse en la obra citada. Simultáneamente con la lectura volumétrica, se registra la presión ambiente, leída en barómetro de Fortín, y la temperatura del gas. El porcentaje de zinc metálico en la muestra se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\text{Zn \%} = \frac{V (P - p - a) \cdot 0,29196}{(1 + 0,00367 \cdot t) \cdot 760}$$

donde V es el volumen del gas en el tubo de medida, P la presión barométrica, p la tensión del vapor de agua sobre el H₂SO₄ al 10% utilizado, a la temperatura ambiente t, y a es una corrección por temperatura debida a la dilatación del mercurio en el barómetro (aproximadamente igual a 0,13.t).

B) Permanganimetría.

El método (Rosin, 1955) se basa en la oxidación del zinc metálico con una sal férrica (p. ej., FeNH₄(SO₄)₂·12H₂O) agregada en exceso, y la titulación del ion Fe³⁺ obtenido con solución de KMnO₄ 0,1 N en medio ácido.

El porcentaje de ZnO en las muestras se mantenía por debajo del 10%, y en la mayor parte de los casos, por debajo del 5%.

2.8 - Observación microscópica del polvo

El polvo obtenido de cada ensayo fué examinado al microscopio, con un aumento de 100 a 200 diámetros. El examen revelaba la estructura del polvo; ya fuera del tipo de dendritas regulares de mayor o menor finura, o bien dendritas deformadas y porosas.

El aspecto general de cada caso se encuentra descrito en las tablas de resultados.

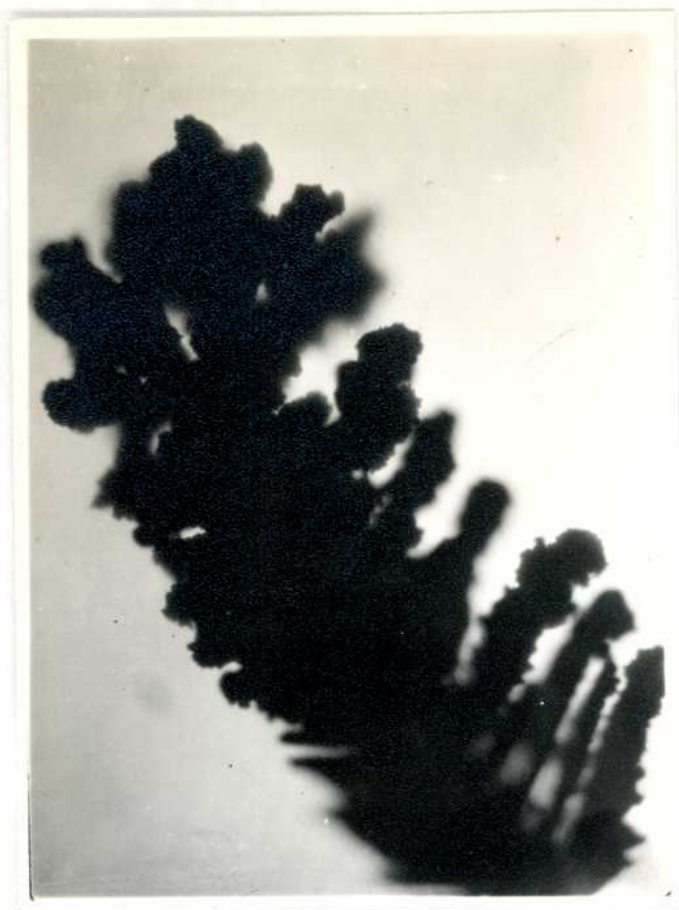
La diferencia entre los distintos tipos de dendritas está ilustrada por las fotomicrografías de las figuras: I, II y III



Dendritas regulares obtenidas por electrólisis de una solución de 45 g/l $ZnSO_4$ + 230 g/l NaOH; a 10 A/dm² y 30°C

Aumento: x 100

FIG. I



Dendrita deformada y porosa, obtenida por electrólisis de una solución de 45 g/l ZnSO_4 + 230 g/l NaOH a 10 A/dm² y 70°C

Aumento x 200

FIG. II



Dendritas regulares obtenidas por electrólisis de una solución de 45 g/l ZnSO_4 + 230 g/l NaOH + 0,5 g CMC; a 10 A/dm² y 30°C.

Aumento x 100

FIG. III



Polvo de zinc obtenido por
vía térmica; superficie es-
pecífica (mét. N_2): $0,4 \text{ m}^2/\text{g}$.

Aumento x 100

FIG. IV

3 - RESULTADOS

En este trabajo se ha estudiado la obtención del polvo de zinc teniendo en cuenta dos aspectos: la variación de la superficie específica del producto, como una propiedad fundamental del mismo en todas sus aplicaciones, y por otra parte el rendimiento catódico. Este último está relacionado con el aspecto económico del problema, pues desde el punto de vista industrial la energía eléctrica consumida por kilogramo de polvo es un factor decisivo.

Para conseguir condiciones óptimas se ha estudiado la influencia de las siguientes variables:

- 1) La naturaleza del metal de los electrodos
- 2) La concentración del hidróxido de sodio (C_{NaOH})
- 3) La concentración del sulfato de zinc (C_{ZnSO_4})
- 4) La densidad de corriente (d)
- 5) La temperatura del baño (T)
- 6) La agitación y la renovación de la superficie del cátodo.
- 7) El agregado de aditivos.

Se han realizado aproximadamente 145 baños electrolíticos para este trabajo, habiéndose repetido muchos de los ensayos. La técnica seguida fue siempre la de estudiar una sola variable por vez, manteniendo constantes las demás.

Se han indicado en cuadros los valores de las medidas correspondientes a cada electrólisis, incluyendo una última columna de observaciones generales, donde se describen algunas características de cada ensayo. Las variables estudiadas en cada caso se han representado luego gráficamente.

De cada grupo o serie de ensayos realizados, se extrajo el valor óptimo de la variable estudiada, tomando en consideración las limitaciones impuestas por un proceso industrial

3.1 - Influencia del metal del electrodo

Está demostrado que la estructura del depósito catódico depende no solamente de la composición del baño electrolítico y de las condiciones de la electrólisis, sino también de la naturaleza y estructura cristalina del sustrato; estas influyen en el crecimiento del metal que se deposita (Finch, Wilman y Yang, 1947) y por lo tanto en su adherencia.

En nuestro trabajo se ensayaron varias aleaciones y metales puros para el cátodo. Se observaron las siguientes características:

a) Forma del depósito

Con ciertos electrodos el depósito se realiza en forma densa y regular; a medida que la electrólisis transcurre, el espesor del depósito crece uniformemente. Ej. el electrodo de Fe (Fig.V). Otros depósitos ocurren, en cambio, en forma irregular. La diferencia entre ambos tipos de depósito puede observarse en la Fig. VI.-

b) Modo de adherirse al electrodo.

Sobre algunos electrodos el depósito esponjoso crece encima de una capa delgada de zinc, previamente formada al comienzo de la electrólisis. En estos casos, resulta difícil en general separar el depósito de la superficie del cátodo, y es necesario recurrir al raspado; la capa inicial de zinc puede también despegarse luego.

En otros electrodos la capa inicial no se forma; en estos casos la esponja puede aparecer más o menos adherida, llegando a desprenderse por simple sacudida y quedando pareciendo brillante la superficie original del cátodo.

Se observa también que algunos electrodos se atacan al interrumpir la corriente, debido a su disolución en el baño alcalino (Ej.: Al, aleación de Be).-

A continuación se da un cuadro con las características de cada electrodo ensayado.

TABLA IV

Influencia del metal del electrodo

Condiciones de trabajo:

Electrólito: 230 g/l NaOH, 45 g/l ZnSO₄

Anodo: acero inoxidable

Superficie de cada electrodo: 9 cm²

Temperatura del baño: 30°C

Densidad de corriente: 10 A/dm²

Ensayos	Metal o aleación del cátodo	Forma del depósito catódico	Modo de adherirse la esponja a la superficie del elect.	Observaciones
1	Fundición	denso, regular	forma capa muy adherida	_____
2	Hierro galvanizado	denso, regular	directo-muy adherido	electrodo atacado
3	Silicio-hierro (90%Si - 10% Fe)	irregular	directo - no adherido	Difícil de trabajar la aleación siendo quebradiza
4	Acero inoxidable 18% Cr; 8% Ni	denso, regular	forma capa	_____
5	Zinc (99,99%)	denso, regular	directo - muy adherido	electrodo atacado
6	Grafito	irregular	Directo, se despega con facilidad	electrodo algo atacado
7	Níquel	irregular	forma capa muy adherida	_____
8	Cobre - Níquel 60%Cu; 10%Ni; Zn, Sb	irregular	forma capa muy adherida	_____
9	Cobre electrolítico (99,99 % Cu)	denso - regular	forma capa muy adherida	_____
10	Cobre - Berilio (2,5 % Be)	denso - regular	forma capa fuertemente adherida	electrodo atacado
11	Aluminio	denso - regular	directo	electrodo atacado
12	Titanio (99,5%Ti; 0,35 Fe)	denso - regular	Directo-se despega fácilmente por simple sacudida	Queda brillante la superficie del electrodo
13	electrón 90,9%Ag; 7,8% Al 1,47%Zn; Cu, Fe, Si	irregular	Directo, se despega fácilmente por simple sacudida	Queda brillante la superficie del electrodo

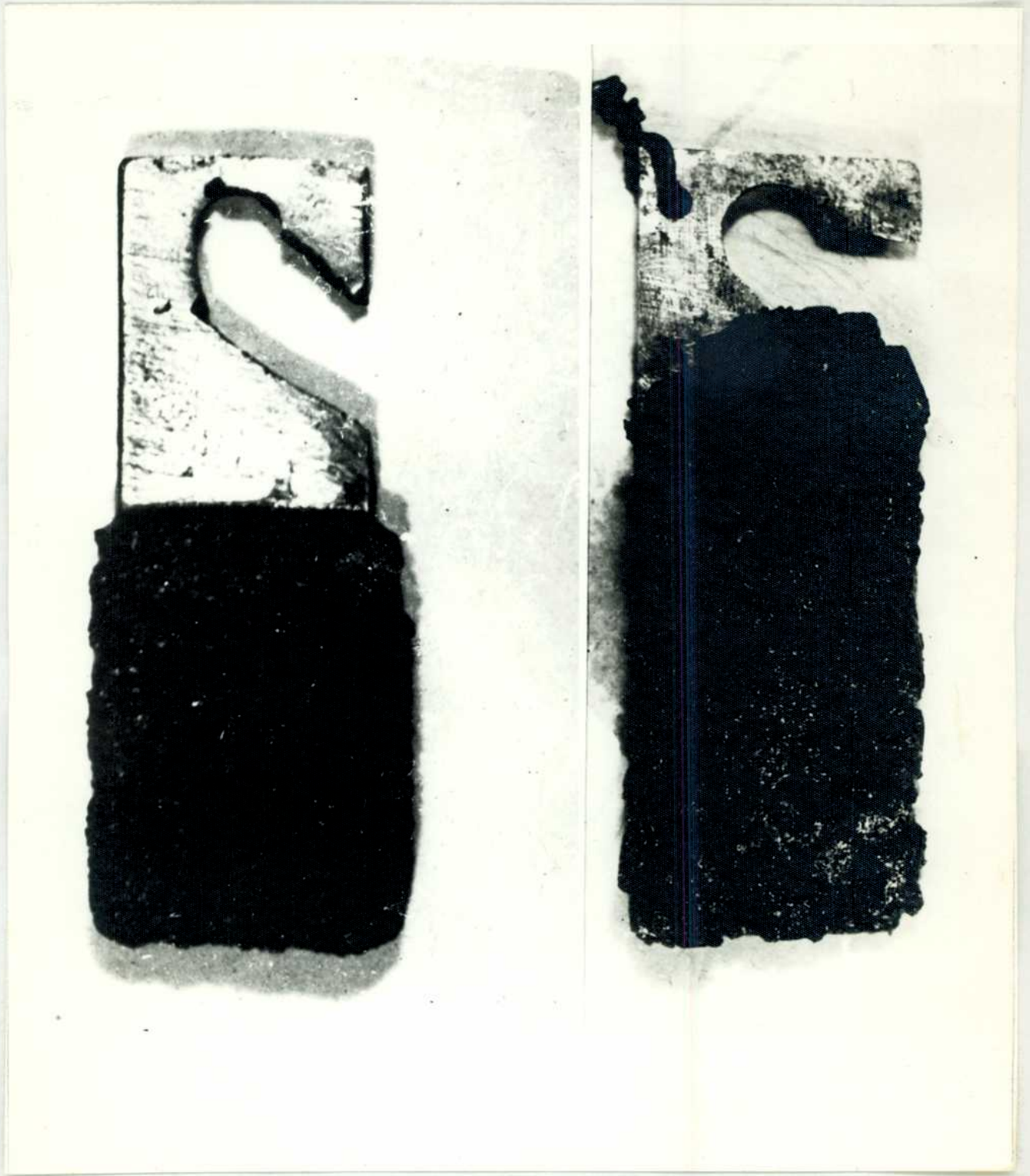


FIG. V

FIG. VI

En los ensayos anteriores se revela como sumamente interesante la aleación electrón (90,9 % Mg; 7 % Al; 1,47 % Zn; Cu, Fe, Si), ya estudiada en trabajos anteriores (G. Hänsel, 1936; M Passer y G. Hänsel, 1942). No hay antecedentes en cambio de las propiedades semejantes del electrodo de titanio.

Todos los ensayos posteriores de este trabajo fueron realizados con cátodo de electrón y ánodo de acero inoxidable (18 % Cr; 8 % Ni).

La distancia entre los electrodos fue siempre de 5 cm, suficiente para evitar que la esponja irregular de zinc pudiese llegar a tocar el ánodo, estableciendo un cortocircuito.-

3.2 - Influencia de la concentración de hidróxido de sodio

Se realizaron ensayos variando la concentración de NaOH para una misma concentración de $ZnSO_4$, igual a 45 g/l.

Se ha estudiado el intervalo de concentraciones comprendido entre 150 y 350 g/l de NaOH, para el cual se obtienen soluciones claras, con el zinc solubilizado en forma de zincato.

El gráfico 3 muestra la variación del rendimiento catódico (R %) y de la superficie específica (S) en función de la concentración de NaOH. Se ve que ambos bajan con el aumento del NaOH.

El rendimiento energético (R_E) en kg de zinc obtenido por kWh, indicado en la tabla 5, disminuye también con el aumento de la concentración de soda.

El examen del polvo al microscopio indicó en estas muestras, dendritas regulares. Con el aumento de la concentración del NaOH se observó un aumento del tamaño de las partículas, de acuerdo con los datos obtenidos para la superficie específica; al mismo tiempo el polvo de zinc adquiere brillo metálico y la esponja se hace más compacta y no resulta desmenuzada, lo cual torna más dificultoso el lavado.

Se eligió como valor óptimo la concentración de 230 g/l de NaOH. Se observa en las dos curvas, que el rendimiento y la superficie específica son aún altos para esta concentración, que por otra parte tiene la ventaja de corresponder al máximo de conductividad electrolítica del baño, disminuyendo así la disipación de la energía en el mismo. (Gráficos 4 y 5).-

T A B L A V

Influencia de la concentración de hidróxido de sodio

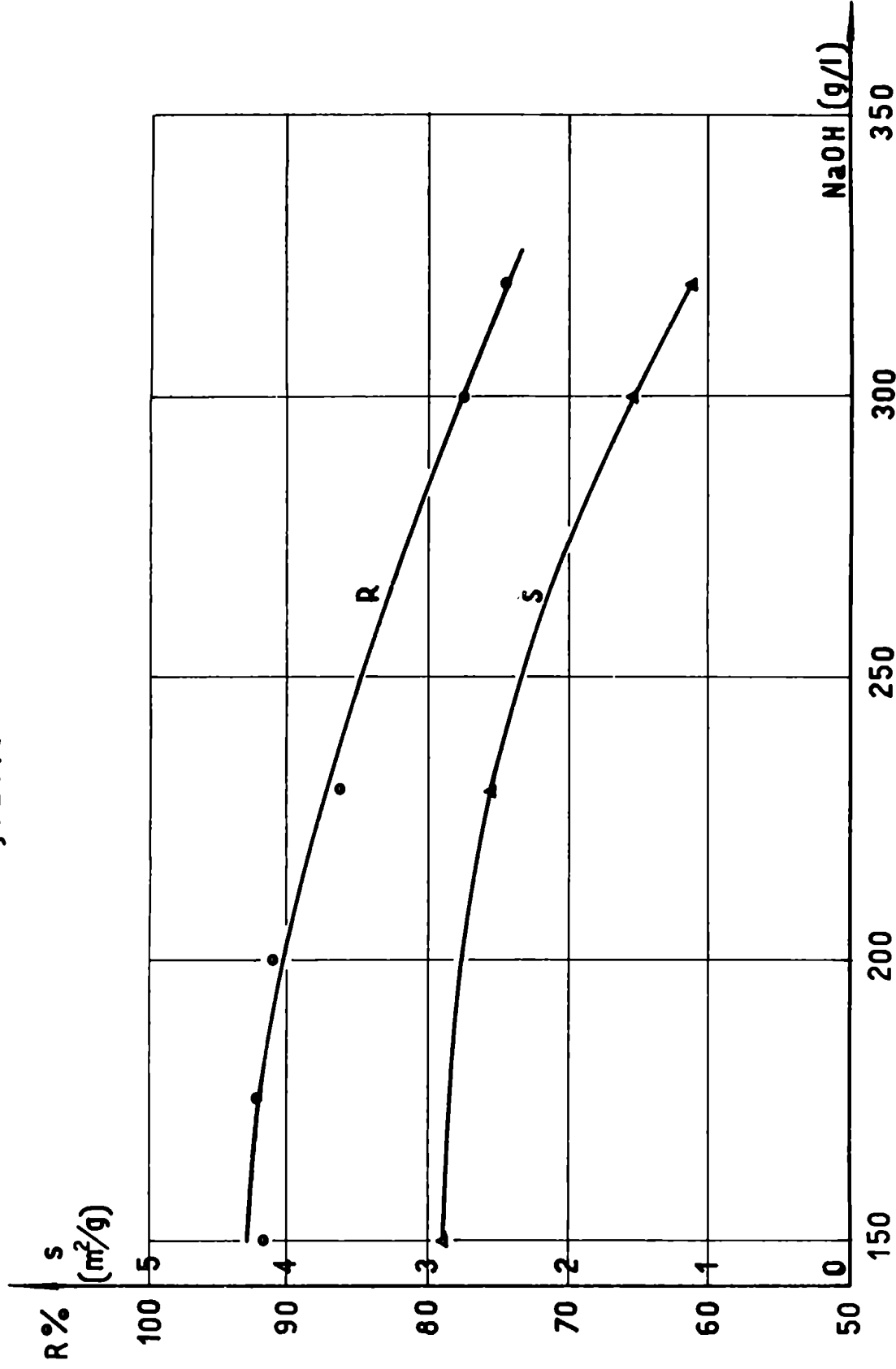
Condiciones de trabajo:

Electrolito: 45 g/l SO₄Zn - cantidad NaOH variable
 Anodo: acero inoxidable; cátodo: electrón
 Superficie de cada electrodo: 50 cm²
 Temperatura del baño: 30,0 ± 0,5°C

Densidad de corriente: 10 A/dm²
 Tiempo de electrólisis: 45 min.

Ensayo Nr	Concentración de NaOH g/l	Depósito de Zn en polvo obtenido (g) Teór. 4,578g	Rend. catódico %	Diferencia de potencial entre electrodo. V	Rendimiento energético Kg Zn/kWh.	Sup. específica met. N ₂ m ² /g	% Zn metálico en la muestra	Aspecto microscópico y observaciones generales
15	150	4,200	91,7	3,70	0,303	2,90	97,3	Dendritas; polvo fino opaco Esponja fácilmente lavable
16	175	4,224	92,2	3,70	0,304	—	—	idem
17	200	4,195	91,3	3,65	0,306	—	—	idem
18	230	3,942	86,1	3,70	0,285	2,54	98,3	Dendritas; polvo menos fino Brillo metálico atenuado Esponja fácilmente lavable
19	300	3,570	77,9	3,98	0,238	1,55	94,6	Dendritas; polvo de partículas mayores; brillo metálico
20	320	3,397	74,2	3,90	0,233	1,11	90,1	Dendritas; polvo de partículas grandes con brillo metálico Esponja dif. de disgrega
21	350	3,000	65,5	4,20	0,191	0,58	—	idem

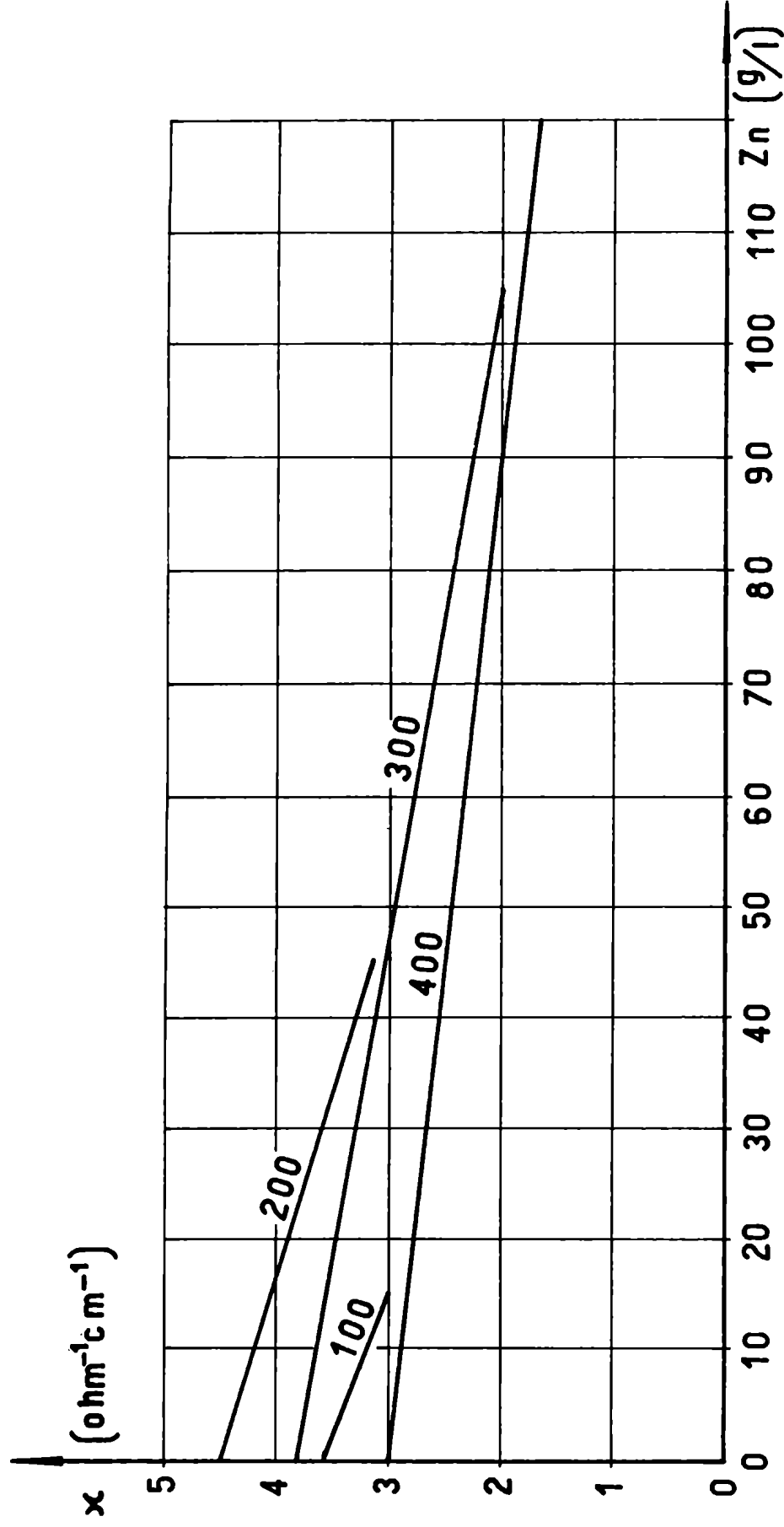
- gráfico 3 -



Rendimiento catódico (R) y superficie específica (s) en función de la concentración de NaOH.

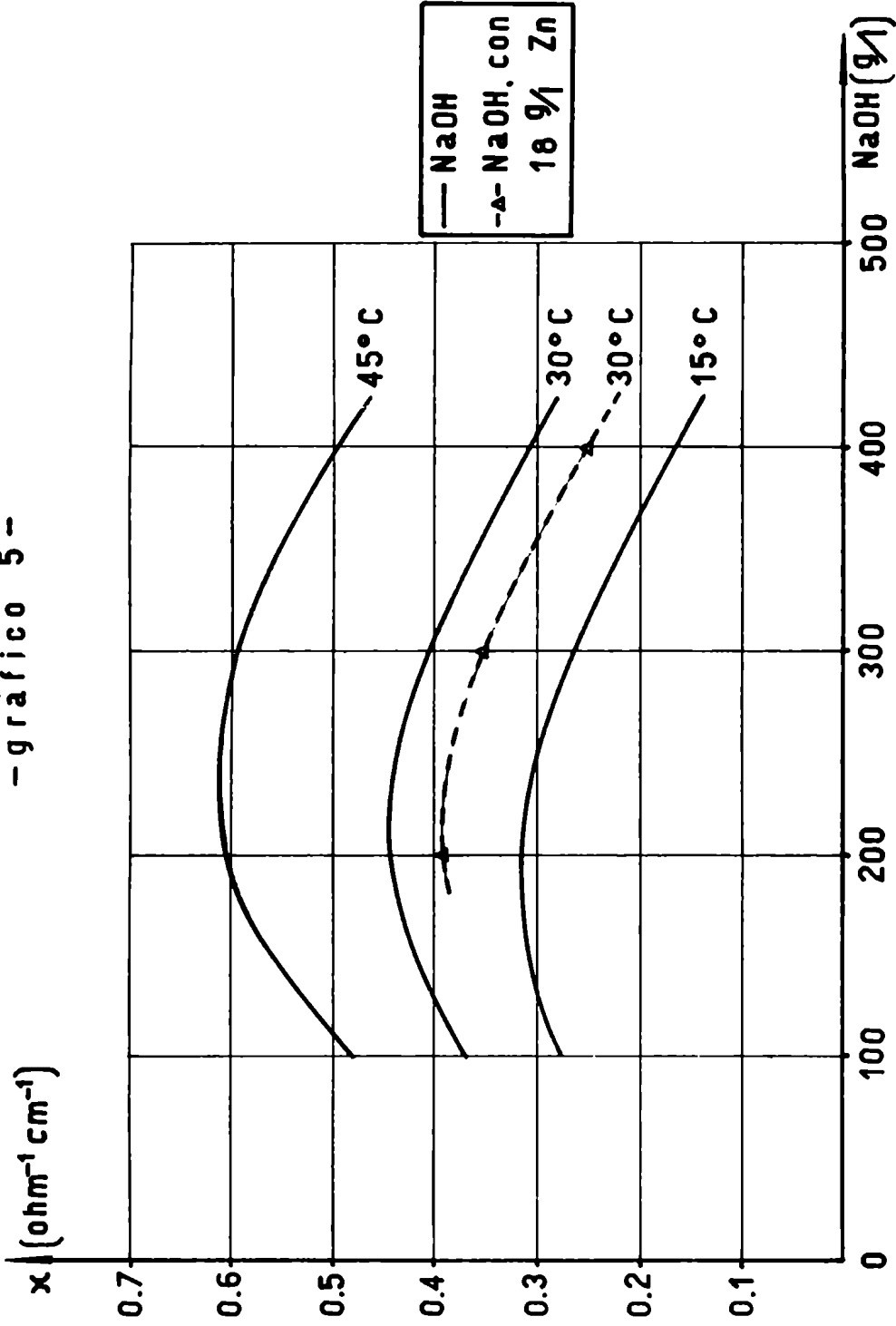
$SO_4Zn = 45 \text{ g/l}$; $d = 10 \text{ A/dm}^2$; $T = 30^\circ\text{C}$

-gráfico 4-



Conductividad eléctrica (x) de soluciones de ZnSO_4 con 100, 200, 300 y 400 g/l de NaOH , a 30°C , en función de la concentración de Zn (M. Passer y G. Hänsel, 1940).

- gráfico 5 -



Conductividad eléctrica (κ) de soluciones de NaOH y de soluciones de NaOH conteniendo 18 g/l de Zn (del gráf. 4) en función de la concentración de NaOH (Landolt y Börnstein 1923).

3.3. - Influencia de la concentración de sulfato de zinc

Se ha modificado la concentración del $ZnSO_4$ desde 20,0 hasta 86,3 g/l, para una concentración constante de NaOH igual a 230 g/l y a diferentes densidades de corriente. Los resultados obtenidos se han representado gráficamente en función de la concentración del zinc variando la densidad de corriente como parámetro (Graf.6). El rendimiento catódico (R) aumenta con la concentración como es de esperar por el aumento de la corriente límite, pero la superficie específica (S) tiende a disminuir. Esta última crece según resulta de las determinaciones, con las bajas concentraciones del zinc en el electrolito y las altas densidades de corriente. Se observa que para 14 A/dm² y 20 g/l de $ZnSO_4$ se alcanza un valor superior a 4 m²/g. La irregularidad de las curvas de superficie específica, alrededor de los 40 g/l de $ZnSO_4$ puede atribuirse a la dispersión de los resultados.

A medida que aumenta la concentración del zinc para una misma densidad de corriente, las partículas del polvo aumentan de tamaño y se acentúa el brillo metálico.

Los resultados de los ensayos se resumen en las tablas VI a IX.-

Para las experiencias subsiguientes, se eligió una concentración de 45 g/l de $ZnSO_4$ (18,1 g/l Zn), después de ponderar las diversas influencias sobre las dos variables consideradas. Esta es la concentración aparentemente más satisfactoria, también desde el punto de vista práctico.-

T A B L A VI

Influencia de la concentración de Sulfato de Zinc

Condiciones de trabajo:

Electrolito: 20 g/l ZnSO₄ + 230 g/l NaOH
 Anodo: acero inoxidable; cátodo: electrón
 Superficie de cada electrodo: 50 cm²
 Temperatura del baño: 30,0 ± 0,5°C
 Densidad de corriente: variable
 Tiempo de electrolisis: 45 min.

Ensayo Nr:	Densidad de corriente $\frac{A}{dm^2}$	Depósito de Zn en polvo (g)		Rend. catódico %	Diferencia de potencia entre electrodos \bar{V}	Rend. energético $\frac{KgZn}{kWh}$	Sup. específica met. $\frac{N_2}{m^2/g}$	% Zn metálico en la muestra	Aspecto microscópico y observaciones generales
		Teórico	Obtenido						
22	3	1,372	1,085	79,0	2,98	0,323	2,10	98,1	Dendritas; partículas grandes Brillo metálico atenuado - Esponja fácilmente lavable.
23	5	2,286	1,600	70,0	3,36	0,266	2,90	---	idem
24	10	4,578	2,976	65,0	3,59	0,221	3,70	97,4	Dendritas; partículas menores opacas. Esponja difícil de pegar por el lavado.
25	14	6,409	3,435	53,5	4,50	0,145	4,20	---	Dendritas; polvo fino opaco; idem para el lavado
26	20	9,156	2,756	30,1	5,21	0,071	---	96,2	Dendritas opacas y partículas muy finas. Lavado muy lento.

T A B L A VII

Influencia de la concentración de sulfato de Zinc.

Condiciones de trabajo:

Electrólito: 37 g/l ZnSO₄ + 230 g/l NaOH

Anodo: acero inoxidable; cátodo: electrón

Superficie de cada electrodo: 50 cm²

Temperatura del baño: 30,0 ± 0,5°C

Densidad de corriente: variable

Tiempo de electrólisis: 45 min

Ensayo Nr:	Densidad de corriente A/dm ²	Depósito en Zn en (g)		Rend. catódico %	Diferencia de potencial entre electrodos V	Rend. energético KgZn/kwh.	Sup. específica met. N ₂ m ² /g	% Zn metálico en la muestra	Aspecto microscópico y observaciones generales.
		Teórico	Obtenido						
27	3	1,372	1,185	86,4	3,23	0,326	1,75	93,7	Dendritas; brillo metálico atenuado: Esponja fácilmente lavable
28	5	2,286	1,900	83,1	3,54	0,286	2,30	---	idem
29	10	4,578	3,525	77,0	3,54	0,266	2,50	96,2	idem
30	14	6,409	4,332	67,5	4,41	0,189	3,00	---	Dendritas; polvo fino opaco
31	20	9,156	4,120	45,0	5,28	0,104	---	---	idem

T A B L A VIII

Influencia de la concentración de sulfato de zinc

Condiciones de trabajo:

Electrolito: 45 g/l ZnSO₄ + 230 g/l NaOH

Anodo: acero inoxidable; Cátodo: electrón

Superficie de cada electrodo: 50 cm²

Temperatura del baño: 30,0 ± 0,5°C

Densidad de corriente: variable

Tiempo de electrólisis: 45 min.

Ensayo Nr:	Densidad de corriente A/dm ²	Depósito de Zn en polvo (g)		Rend. catódico %	Diferencia de potencial entre electrodo V	Rend. energético KgZn/kWh.	Sup. específica met. N2 m ² /g	% Zn metálico en la muestra	Aspecto microscópico y observaciones generales
		Teórico	Obtenido						
32	3	1,372	1,255	91,6	3,43	0,355	1,90	---	Dendritas; polvo brillo metálico.
33	5	2,286	2,035	88,9	3,58	0,303	2,20	97,7	idem
18	10	4,578	3,942	86,1	3,70	0,282	2,54	98,3	Dendritas; polvo menos fino no con brillo metálico a tenuado; esponja fac. lav.
34	14	6,409	4,808	75,0	4,40	0,210	3,60	---	Dendritas; polvo fino opaco; esponja fácilmente lavable
35	20	9,156	4,789	52,3	5,43	0,117	4,71	95,2	idem

T A B L A IX

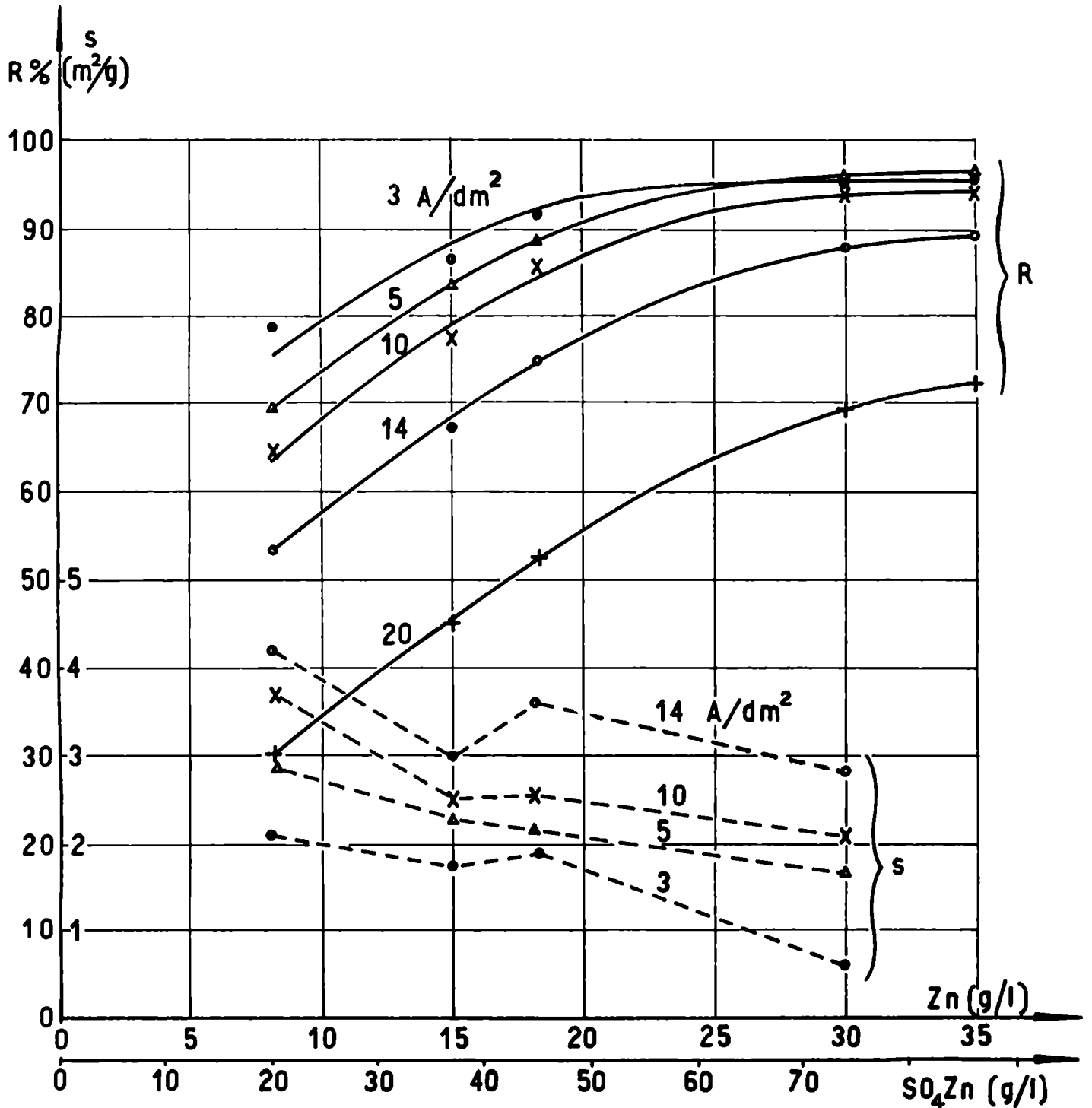
Influencia de la concentración de sulfato de zinc

Condiciones de trabajo:

Electrólito: 74,4 g/l ZnSO₄ + 230 g/l NaOH
 Anodo: acero inoxidable; cátodo: electrón
 Superficie de cada electrodo: 50 cm²
 Temperatura del baño: 30,0 ± 0,5°C
 Densidad de corriente: variable
 Tiempo de electrólisis: 45 min.

Ensayo Nr:	Densidad de corriente A/cm ²	Depósito de Zn en polvo (g)		Rend. catódico %	Diferencia de potencial entre electrodos \bar{V}	Rend. energético KgZn/kWh.	Sup. específica met. m ² /g	% Zn metálico en la muestra	Aspecto microscópico y observaciones generales.
		Teórico	Obtenido						
36	3	1,372	1,276	93,0	3,44	0,329	0,58	94,2	Dendritas; partículas mayores; brillo metálico.
37	5	2,286	2,172	95,0	3,60	0,342	1,73	—	idem
38	10	4,578	4,285	93,6	3,67	0,312	2,10	96,1	Dendritas; partículas con brillo metálico atenuado.
39	14	6,409	5,589	87,2	4,64	0,230	2,80	—	
40	20	9,156	6,327	69,1	5,72	0,151	—	—	

- gráfico 6 -



Rendimiento catódico (R) y superficie específica (s) en función de la concentración de SO_4Zn para densidades de corriente variables.

NaOH = 230 g/l ; T = 30°C

Las medidas de R y s en función de la concentración de zinc se han repetido, para una densidad de corriente de 10 A/dm^2 , a otras dos temperaturas del baño: 20°C y 47°C .

La tabla X y el gráfico 7 resumen los resultados de R y s en función de la concentración del zinc, con la temperatura como parámetro. Puede observarse que las curvas mantienen su forma, pero se desplazan mostrando una influencia favorable de la temperatura con respecto a ambas variables, en el intervalo considerado.

Más adelante se describen experiencias destinadas a estudiar en particular el efecto de la temperatura, en un intervalo más amplio (Capítulo 3.5).-

T A B L A I

Influencia de la concentración de zinc a distintas temperaturas

Condiciones de trabajo:

Electrólito: variable la cantidad de $ZnSO_4$ + 230 g/l NaOH

Anodo: acero inoxidable; cátodo: electrón

Superficie de cada electrodo: 50 cm^2

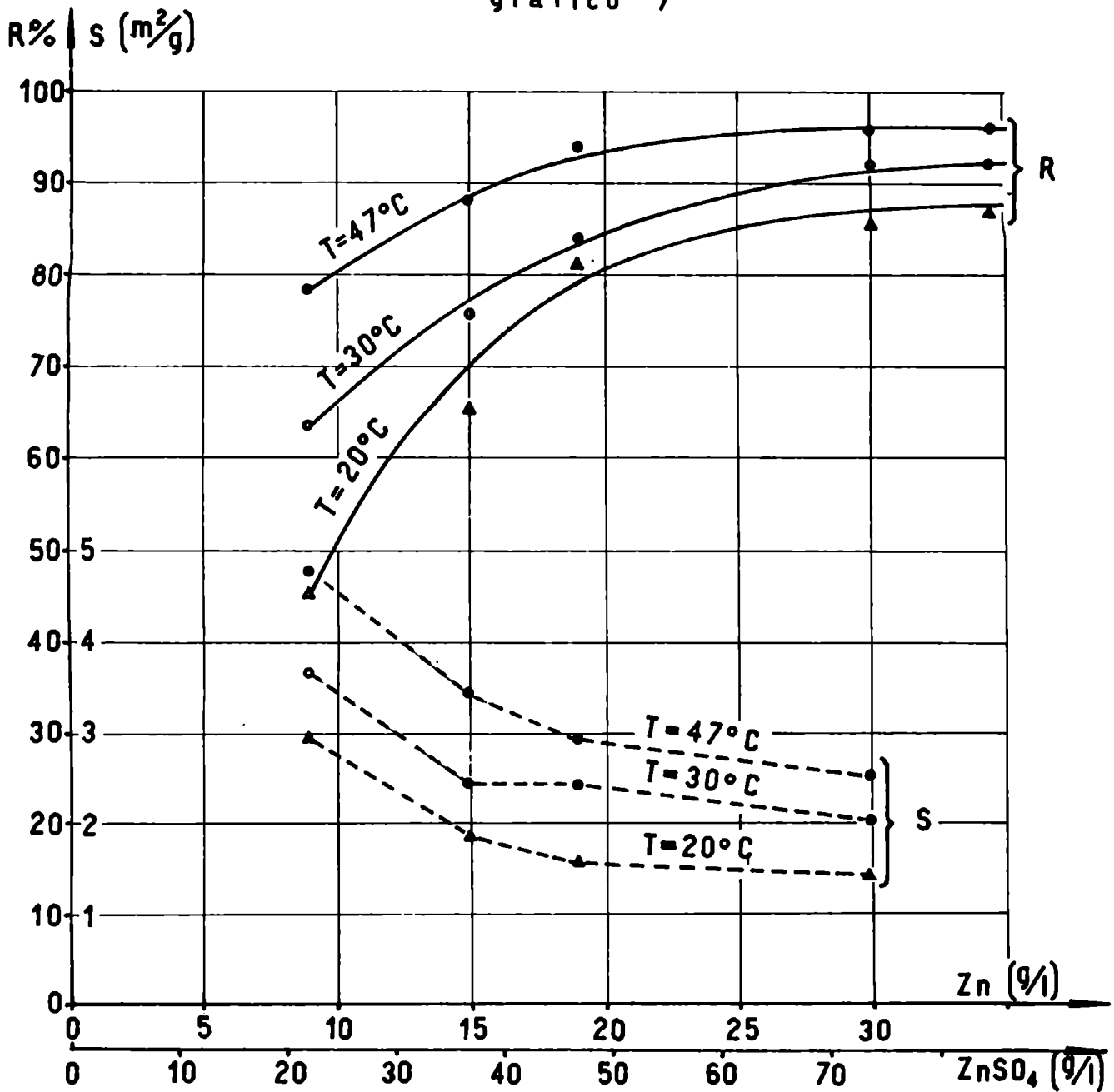
Temperatura del baño: variable

Densidad de corriente: 10 A/ dm^2

Tiempo de electrólisis: 45 min.

Ensayo Nr:	Electrólito	Temp. baño °C	Depósito de Zn en polvo obtenido (g) $T_{e\text{-d}}: 4,578$	Rend. cathódico %	Diferencia de potencial en- tre electro- dos \bar{V}	Rend. energético KgZn/kWh.	Sup. específica m^2/g	% Zn metálico en la muestra	Aspecto microscópico y observaciones generales
41	20g/l $ZnSO_4$ + 230 g/l NaOH	20	2,156	47,1	4,41	0,130	3,00	—	Dendritas: polvo opaco
24	idem	30	2,976	65,0	3,59	0,221	3,70	97,4	Dendritas: polvo opaco Esponja difícil de disgre- gar por el lavado
42	idem	47	3,685	80,5	3,48	0,368	4,61	—	Dendritas deformadas y po- rosas; brillo metálico. Par- tículas mayores que a 20°C
43	37 g/l $ZnSO_4$ + 230 g/l NaOH	20	3,075	67,2	4,33	0,191	1,90	—	Dendritas: polvo opaco
29	idem	30	3,525	77,0	3,54	0,266	2,50	96,2	Dendritas: brillo metálico atenuado
44	idem	47	4,116	89,9	3,30	0,332	3,52	—	Dendritas: deformadas y porosas
45	45 g/l $ZnSO_4$ + 230 g/l NaOH	20	3,809	83,2	4,00	0,254	1,63	—	Dendritas: polvo fino opa- co. Esponja fácilmente la- vable.
18	idem	30	3,942	86,1	3,70	0,282	2,54	98,3	Dendritas: polvo con bri- llo metálico atenuado.
46	idem	47	4,365	95,3	3,25	0,359	3,00	—	Dendritas deformadas; par- tículas mayores con brillo metálico
47	74,4 g/l $ZnSO_4$ + 230 g/l NaOH	20	3,992	87,2	3,85	0,276	1,42	—	Dendritas: partículas gran- des, brillo metálico atenua- do.
38	idem	30	4,285	93,6	3,67	0,312	2,10	96,1	idem
48	idem	47	4,464	97,5	3,21	0,371	2,65	—	Dendritas deformadas brillo metálico.

- gráfico 7 -



Rendimiento catódico (R) y superficie específica (S) en función de la concentración de ZnSO₄ para temperaturas variables. $d=10 \text{ A/dm}^2$; NaOH = 230 g/l

3.4 - Influencia de la densidad de corriente

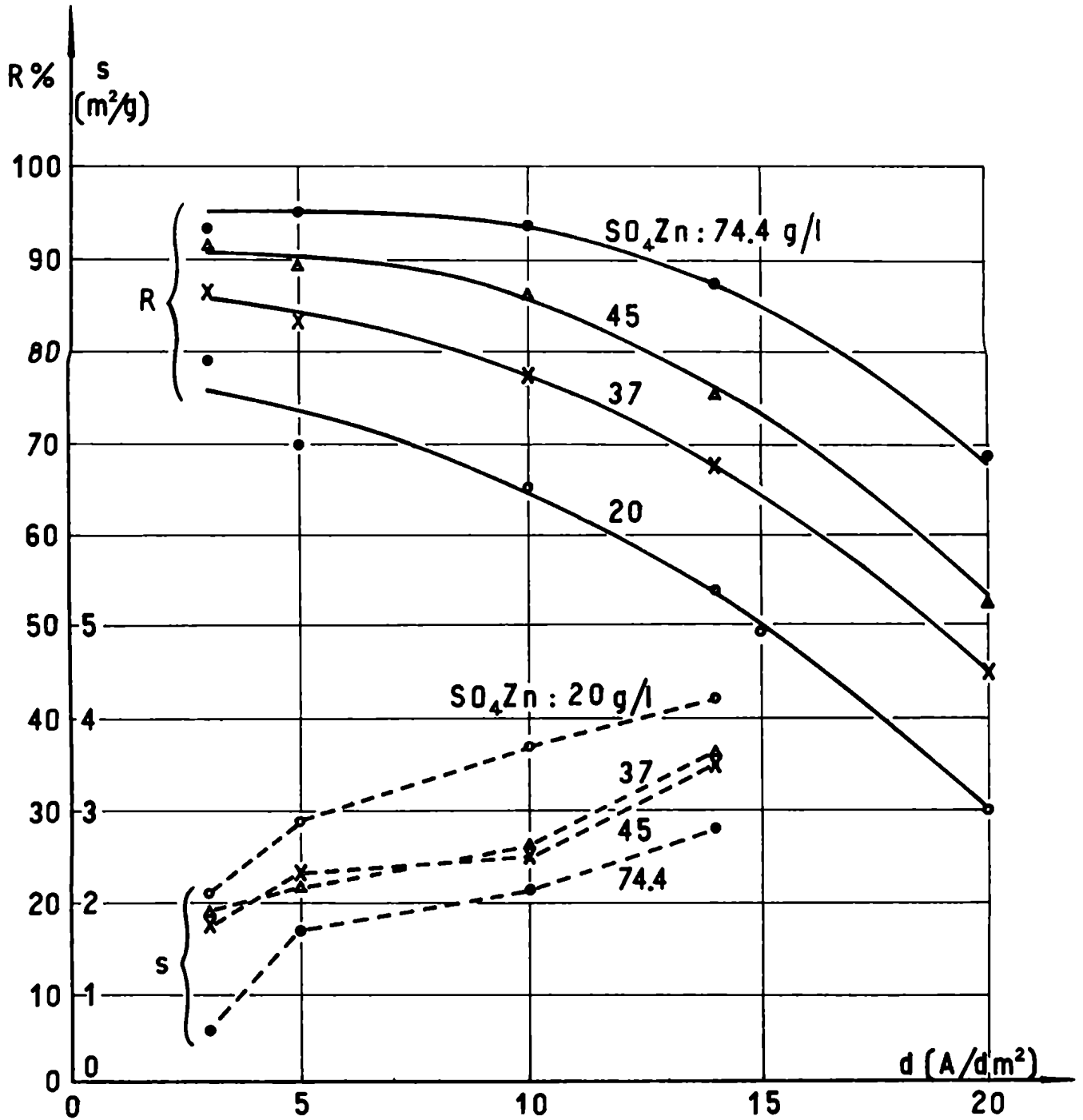
Los mismos datos del Capítulo 3.3 representados en función de la densidad de corriente para diversas concentraciones de zinc como parámetro (Gráf.8), revelan una fuerte disminución en el rendimiento catódico para densidades de corriente crecientes, hecho que se explica por un aumento relativo del desprendimiento de hidrógeno. La superficie específica en cambio, aumenta con la densidad de corriente.

Se han realizado también algunas experiencias a densidades de corriente por debajo (1 A/dm^2) y por encima ($25, 30$ y 35 A/dm^2) del intervalo representado. Estos datos no se han incluido en las tablas y gráficos por los siguientes motivos. En el caso de bajas densidades de corriente, se obtuvieron muy pobres rendimientos, contra lo que podría esperarse de las curvas del Gráf. 8; pero este resultado es atribuible a que la formación inicial de los gérmenes cristalinos sobre el electrodo es muy lento y el intervalo de tiempo utilizado (45 min) es comparable con el lapso necesario para llegar a un régimen estacionario. Para obtener resultados comparables con los anteriores sería necesario realizar experiencias más prolongadas y determinar los resultados una vez que la relación de las velocidades de depósito de H_2 y de Zn se hayan estabilizado. No se insistió sin embargo en repetir ensayos de este tipo, por corresponder a una zona de poco interés para nuestro problema (baja superficie específica)

Tampoco se han considerado los resultados para muy altas densidades de corriente, porque durante la electrólisis el calentamiento del baño y de los electrodos es entonces considerable, así como el desprendimiento tumultoso del hidrógeno, lo cual entrañaría dificultades serias en la aplicación industrial. Por otra parte, el descenso del rendimiento resta interés a la zona.

Para la elección de un valor de trabajo de la densidad de corriente, es necesario, también en este caso, acudir a una solución de compromiso. Teniendo en cuenta las dificultades antes señaladas para las altas densidades de corriente, se considera que 10 A/dm^2 resulta un valor adecuado, perfectamente aplicable desde el punto de vista industrial.-

- gráfico 8 -



Rendimiento catódico (R) y superficie específica (s) en función de la densidad de corriente (d), para concentraciones de SO_4Zn variables.

$\text{NaOH} = 230 \text{ g/l}$; $T = 30^\circ \text{ C}$

3.5 - Influencia de la temperatura

Con los valores elegidos de las variables anteriores ($d = 10 \text{ A/dm}^2$, $C_{\text{ZnSO}_4} = 45 \text{ g/l}$, $C_{\text{NaOH}} = 230 \text{ g/l}$) se estudió la influencia de la temperatura entre 5 y 70°C.

Debe observarse que la caída de potencial entre los dos electrodos variaba en esas condiciones entre 4,76 V a 5°C y 2,80 V a 70°C.

Desde el punto de vista industrial, la operación se hace inconveniente a partir aproximadamente de los 50°C. En efecto, la temperatura acelera la redisolución del zinc en el electrólito, que se hace muy rápida para las altas temperaturas. Resulta necesario retirar el cátodo del baño sin interrumpir la electrólisis, y hacer caer la esponja inmediatamente en agua destilada fría.

En el gráfico 9 se ha representado el rendimiento catódico (R) en función de la temperatura (T). El aumento observado se explica por el aumento del coeficiente de difusión de los iones en la solución, que trae aparejado un aumento de la corriente límite; como se trabaja a densidad de corriente constante, resulta necesario bajar el voltaje aplicado a la cuba, con él disminuye el depósito de H_2 en el cátodo, efecto que se suma al anterior para que la proporción de corriente gastada en el depósito de zinc (rendimiento catódico) aumente de valor. (1)

En el mismo gráfico, se ha representado el rendimiento energético R_E , que también aumenta con la temperatura.

En gráfico aparte (gráfico 10) se ha representado la variación de la superficie específica S con la temperatura. Se notan dos características importantes en esta curva: un aumento paulatino de la superficie específica entre los 20 y los 70°C, y un aumento repentino y a primera vista sorprendentes, al bajar de 20 a 5°C.

Entre los 20 y los 70°C, contra lo que podría esperarse de los datos de superficie específica, se observa un aumento paralelo del tamaño de las partículas depositadas, así como de su brillo metálico.-

(1) La intensidad gastada en depositar zinc, en cambio, no se altera al bajar el potencial del electrodo, mientras se esté en la corriente límite fijada por el proceso de difusión.

La observación microscópica del polvo indica sin embargo que la contextura pasa del tipo de dendritas finas a dendritas más grandes e irregulares o deformadas, pero muy porosas. Las fotografías del Cap. 2.8 muestran dendritas obtenidas a 30 y a 70°C, en las cuales se puede ver esta diferencia.

Por otra parte, el cambio de tendencia de la curva de superficie específica al bajar la temperatura por debajo de 20°C puede explicarse quizás, por la variación de la viscosidad del electrolito, que aumenta en esta zona muy rápidamente. Para ilustrar esta relación, se determinaron las viscosidades del baño en función de la temperatura por medio de un viscosímetro de Ostwald - Frenske (ver Cap. 2.3), y los resultados se representaron en el mismo gráfico 10. Se puede observar que, mientras que la viscosidad aumenta de aproximadamente 1,5 a 5 cp al bajar la temperatura de 70 a 20°C, para 5°C alcanzar el valor relativamente elevado de 8,68 cp.

Las dendritas obtenidas en esta zona son regulares; el polvo es fino y completamente opaco.-

Influencia de la temperaturaCondiciones de trabajo:Electrolito: 45 g/l ZnSO₄ + 230 g/l NaOH

Anodo: acero inoxidable; cátodo: electrón

Superficie de cada electrodo: 50 cm²

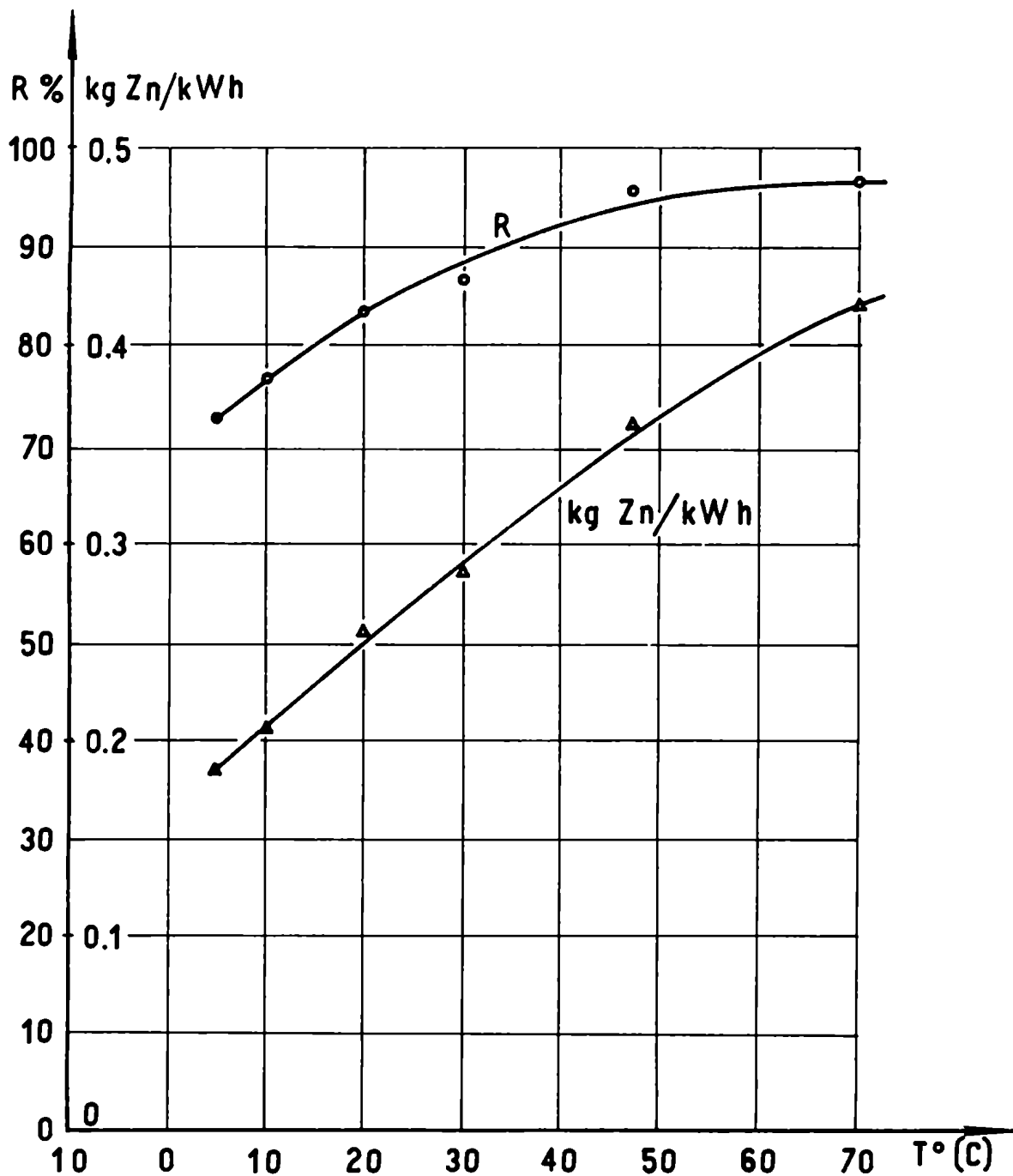
Temperatura del baño: variable

Densidad de la corriente: 10 A/dm²

Tiempo de electrólisis: 45 min.

Ensayo Nr:	Temp. baño °C	Depósito de zinc en polvo obtenido (g) Teórico: 4,578 g.	Rend. catódico %	Diferencia de potencial entre electrodos \bar{V}	Rend. energético Kg. Zn/kWh.	Viscosidad del electrolito cp	Sup. específica met. N2 m ² /g	% Zn metálico en la muestra	Aspecto microscópico y observaciones generales.
49	5	3,325	72,7	4,76	0,186	8,68	3,00	98,8	Dendritas; polvo opaco fino; partículas pequeñas.
45	20	3,809	83,2	4,00	0,254	4,82	1,63	—	Dendritas; polvo opaco
18	30	3,942	86,1	3,70	0,282	3,32	2,54	98,3	Dendritas; polvo con brillo metálico.
46	47	4,365	95,3	3,25	0,359	2,16	3,00	—	Dendritas deformadas y porosas, con brillo metálico.
50	70	4,395	96,0	2,80	0,419	1,40	4,02	93,2	Dendritas deformadas muy porosas; brillo metálico.

- gráfico 9 -



Rendimiento catódico (R) y rendimiento energético
(kg Zn/kWh) en función de la temperatura (T)

$\text{SO}_4\text{Zn} = 45 \text{ g/l}$; $\text{NaOH} = 230 \text{ g/l}$; $d = 10 \text{ A/dm}^2$.

T A B L A X I I

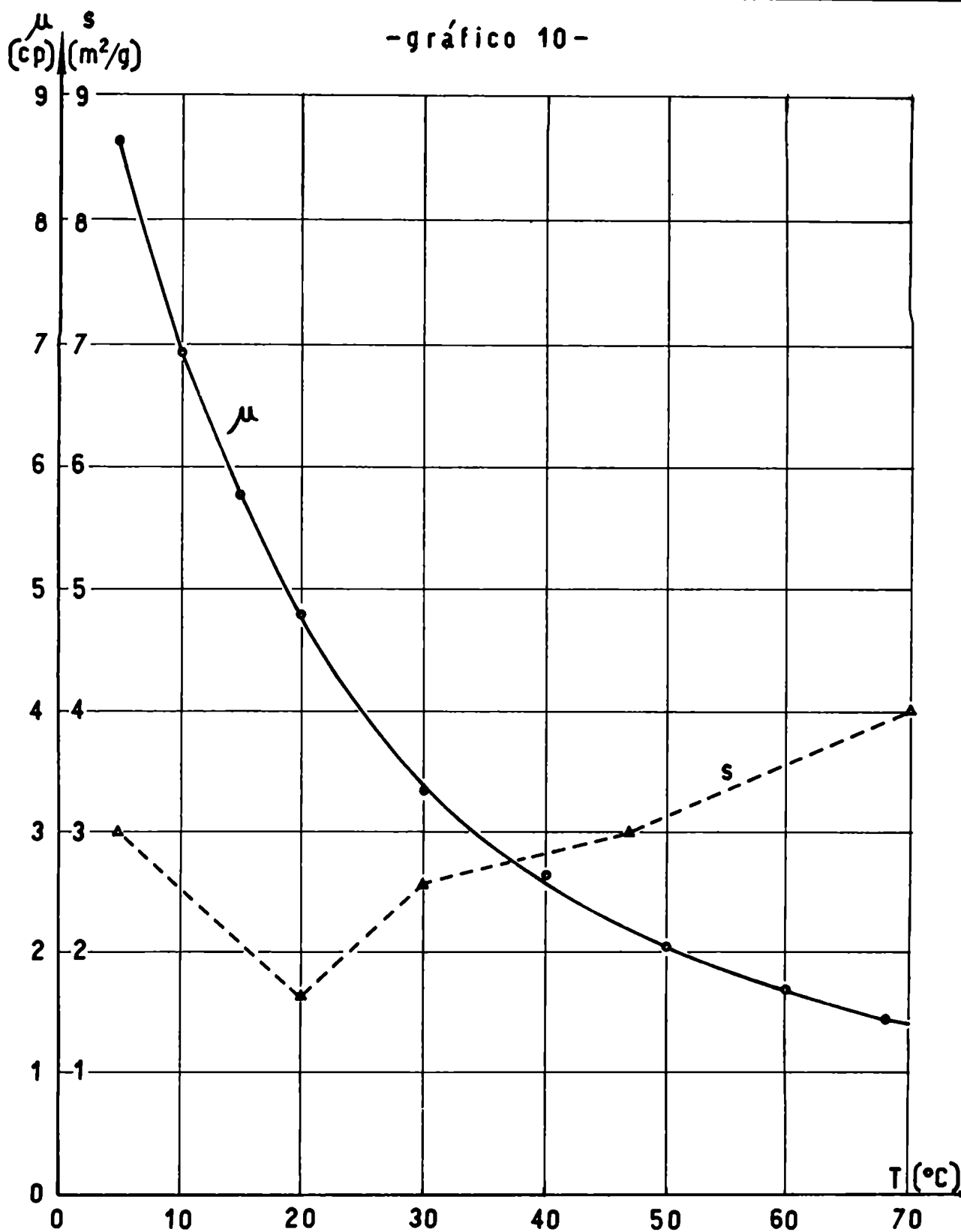
Variación de la viscosidad con la temperatura

Condiciones de trabajo:

Electrólito 45 g/l ZnSO₄ + 230 g/l NaOH

Determinación	Temperatura electrólito T ± 0,01°C	Tiempo de es- currimento seg.	Tiempo de es- currimento (valor prome- dio) seg.	Viscosidad u cp
1	5	634,9 634,8	634,85	8,68
2	10	511,1 511,3	511,20	6,99
3	15	421,1 421,0	421,05	5,76
4	20	351,7 351,8 351,7	351,73	4,82
5	30	247,0 247,0	247,00	3,32
6	40	194,9 194,9 194,8	194,86	2,66
7	50	152,0 152,1 152,2	152,10	2,07
8	60	124,0 124,0	124,00	1,70
9	68	105,9 105,8	105,85	1,45

- gráfico 10 -



Viscosidad (μ) y superficie específica (s) en función de la temperatura (T).

$\text{SO}_4\text{Zn} = 45 \text{ g/l}$; $\text{NaOH} = 230 \text{ g/l}$; $d = 10 \text{ A/dm}^2$

3.6 - Influencia de la agitación y de la renovación intermitente de la superficie del cátodo.

Estos ensayos se han realizado con el baño electrolítico anteriormente elegido (45 g/l de $ZnSO_4$ + 230 g/l de NaOH).

1) Ensayos con agitación del electrólito

La agitación es uno de los factores que actúa en forma opuesta al empobrecimiento del electrólito en la capa adyacente al cátodo, y por lo tanto tiene sobre la corriente límite el mismo efecto que el aumento de la concentración total. (Ver discusión en el Cap. 1.3: "Mecanismo de formación de los polvos metálicos").

Los valores obtenidos y las características de cada ensayo se han señalado en el cuadro que sigue. Del mismo se deduce que el rendimiento catódico aumenta con la agitación, sea suave o intensa; en cambio las partículas del polvo se agrandan, según lo indican los datos de la superficie específica.

2) Ensayos con interrupción de la electrólisis y renovación de la superficie del cátodo.

Se ha realizado la electrólisis interrumpiéndola cada 5 minutos, sacando y limpiando la superficie del cátodo y dejando caer la esponja al fondo de la cuba. El tiempo total empleado para este ensayo fué de 45 minutos. Llama la atención el valor alto de $5,50 \text{ m}^2/\text{g}$ obtenido para la superficie específica, en comparación con el valor obtenido cuando la electrólisis se efectúa en forma continuada.

Este hecho podría explicarse de la siguiente manera. A medida que transcurre la electrólisis, la esponja de zinc que se deposita aumenta considerablemente la superficie real del cátodo, con la consiguiente disminución de la densidad real de la corriente. Los datos obtenidos en una electrólisis continuada corresponden en realidad a un valor medio para todo el intervalo de tiempo que dura la misma. Renovando periódicamente la superficie, el valor medio del área catódica real será menor y el de la densidad de corriente real será mayor. Por lo tanto es de esperar que los resultados se modifiquen en el mismo sentido que cuando se aumenta la densidad de corriente (Ver Cap. 3.4)

Influencia de la agitación y de la renovación intermitente de la superficie del cátodoCondiciones de trabajo:Electrólito: 45 g/l ZnSO₄ + 230 g/l NaOH

Anodo: acero inoxidable; cátodo electrolitico

Superficie de cada electrodo: 50 cm²

Temperatura del baño: 30,0 ± 0,5°C

Densidad de corriente: 10 A/dm²

Tiempo de electrólisis: 45 min.

Ensayo Nr:	Modificaciones en la electrólisis	Depósito de Zinc en pol- vo obtenido (g) Teórico: 4,578 g	Rend. cátodico %	Diferencia de poten- cial entre electrodo \bar{V}	Rend. energético KgZn/kWh	Sup. espe- cífica met. N ₂ m ² /g	Sup. especi- fica met. ácido gra- so m ² /g	Aspecto microscó- pico y observacio- nes generales.
18	Electrólisis simple sin ninguna varia- ción	3,942	86,1	3,70	0,285	2,54	2,00	Dendritas; brillo metálico atenuado
51	Interrumpiendo la e- lectrólisis cada 5 min. y sacando la es- ponja de la superfi- cie del electrodo	3,310	72,3	3,85	0,230	5,50	4,95	Dendritas; polvo muy fino, opaco
52	Con agitación lenta entre los electrodos	4,195	91,3	3,65	0,306	0,64	0,60	Dendritas; brillo me- tálico atenuado. Par- tículas mayores.
53	Con agitación fuer- te del electrolito	4,224	92,2	3,60	0,312	0,55	---	Dendritas regulares mezcladas con den- dritas deformadas, pero no porosas.

3.7 - Influencia de aditivos

Se ensayó además la influencia de aditivos de diverso caracter:

- a) de una Sal de Pb, por cuanto este metal suele constituir una impureza que acompaña comunmente al Zinc en los baños electrolíticos industriales.
- b) de agentes tensoactivos, que al modificar las condiciones de la interfaz electrodo-solución podrían alterar el depósito del Zinc.
- c) de glucosa, compuesto que se suele utilizar como agente bloqueante para evitar el crecimiento cristalino y obtener el metal en polvo (J.F. Kuzmick, 1943)
- d) de carboximetilcelulosa, que aumenta la viscosidad del baño.

Se describen a continuación los resultados obtenidos. Donde no se indica otra cosa, el baño electrolítico y las condiciones de la electrólisis eran los elegidos anteriormente (45 g/l ZnSO₄ + 230 g/l NaOH; T = 30°C; d = 10 A/dm²)

a) Acetato de plomo

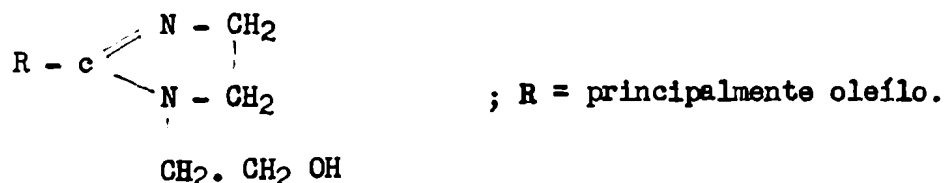
Se efectuaron ensayos agregando plomo en forma de Pb (Cu₃ Co_o)₂, en concentraciones de 0,1 % y 0,01 de Pb. Los valores resultantes de la superficie específica fueron respectivamente 2,50 y 2,64 m²/g.

El agregado no tuvo pues influencia discernible en esta propiedad (Ensayos 54 y 55). Tampoco el rendimiento catódico resultó afectado.

Sin embargo, el polvo de Zinc resultante negro y opaco, y la observación microscópica reveló que no estaba constituido por las dendritas comunes, sino por partículas ramificadas muy finas, irregulares.

b) Agentes tensoactivos (Ensayo 56)

Se ensayó el agregado de un agente emulsionante conocido por el nombre "Amino" de fórmula:



Este compuesto inhibe el ataque de la superficie del cátodo por un mecanismo aún no esclarecido. Es de suponer sin embargo, que se forme una capa monomolecular adsorbida y

ésta podría disminuir la adherencia del depósito del metal, favoreciendo la formación de polvo. Pero en nuestro caso no se obtuvo ningún resultado positivo, y por otra parte durante la electrólisis se formaba en la superficie del electrólito una espuma blanca que puede resultar molesta.

Tampoco se observaron mejoras cuando se usó un desmoldante de silicona : "Releasil fluid". Este compuesto, del cual se agrega una capa a la superficie del cátodo, tiene la propiedad de cambiar la tensión interfacial metal - líquido.

El efecto de la aparición de la espuma en la superficie del baño electrolítico, se observó también, cuando se agregaron algunas gotas de dodecibencenosulfonato de amonio (previa disolución en alcohol etílico), a los 2 l del electrólito con el cual se efectuaba la electrólisis.

Por otro lado este agente tensoactivo tampoco mostró influencia favorable alguna.

c) Glucosa

Se ha usado glucosa (purísima N.S.P.) en diversas cantidades, midiéndose la viscosidad del baño electrolítico. Se ha representado gráficamente el rendimiento catódico y la superficie específica en función de la cantidad de glucosa agregada. (Gráf. 11). El rendimiento baja lentamente a medida que la viscosidad de la solución aumenta; en cambio la superficie específica parece mantenerse aproximadamente constante o por lo menos no muestra una tendencia definida dentro de la dispersión de los datos.

T A B L A XIV

Influencia de aditivos: glucosa

Condiciones de trabajo:

Electrolito: 45 g/l ZnSO₄ + 230 g/l NaOH + glucosa

Anodo: acero inoxidable; cátodo: electrón

Superficie de cada electrodo: 50 cm²

Temperatura del baño: 30,0 ± 0,5°C

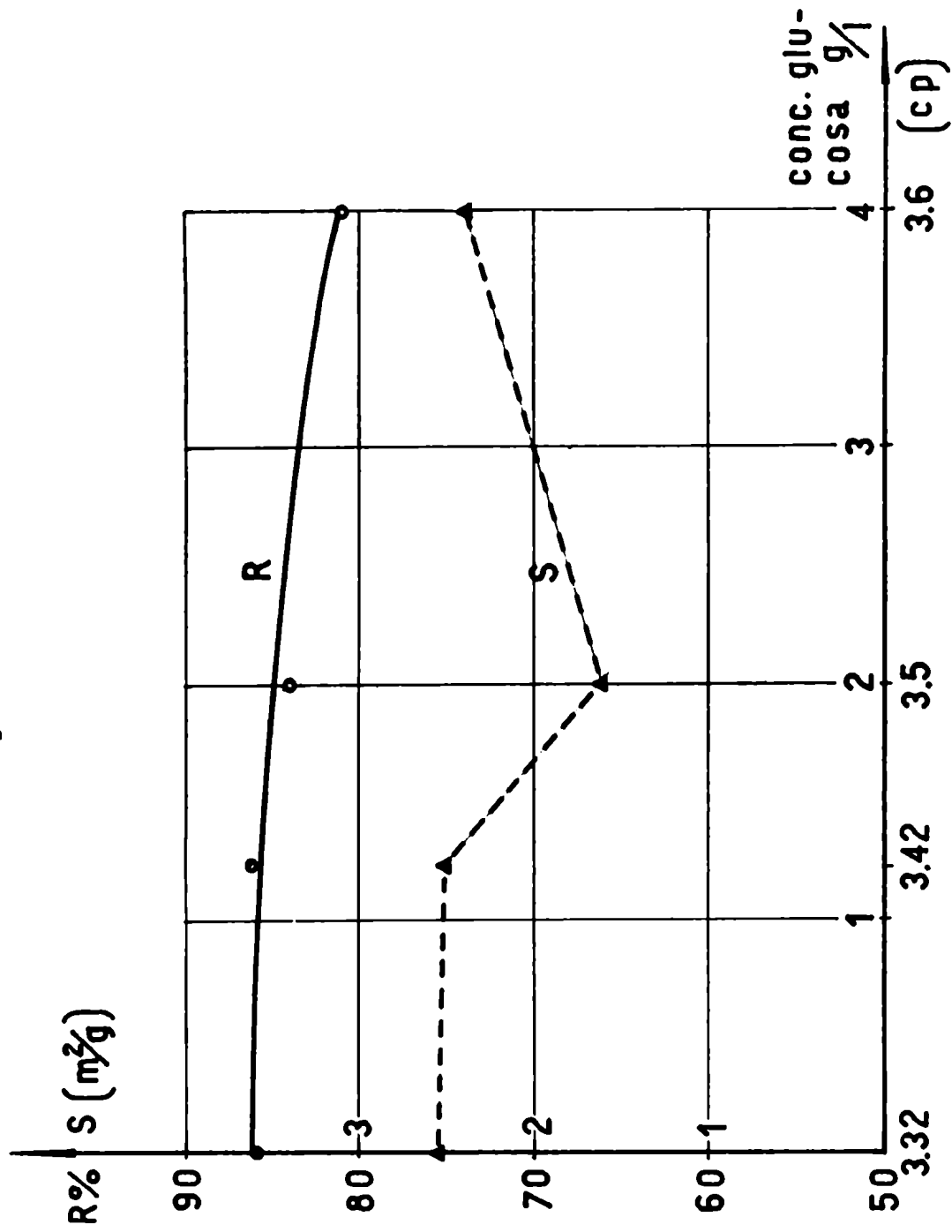
Densidad de la corriente: 10 A/dm²

Tiempo de electrólisis: 45 min.

Masa de zinc teórica: 4,578 g.

Ensayo Nr:	Concentración de glucosa g/l	Depósito de Zn en polvo obtenido (g) Teórico: 4,578 g.	Rend. catódico %	Rend. energético KgZn/kWh.	Viscosidad /l cp	Sup. especí- fica met.N2 m ² /g	Aspecto microscópico y observaciones generales
18	0	3,942	86,1	0,285	3,32	2,54	Dendritas: brillo me- tálico atenuado.
57	1,24	3,951	86,3	0,216	3,42	2,50	idem
58	2	3,846	84,0	0,200	3,50	2,00	Dendritas; partículas grandes con brillo me- tálico.
59	4	3,740	81,7	0,191	3,60	2,40	idem

-gráfico 11-



Rendimiento catódico (R) y superficie específica (S) en función de la concentración de glucosa.

d) Carboximetilcelulosa (C M C)

El empleo de este aditivo resultó de sumo interés, por cuanto permitió obtener un polvo de zinc extremadamente fino, con alta superficie específica.

Se utilizó la sal sódica de carboximetilcelulosa (C M C), de marca "Hércules" tipo 70 - alta viscosidad (40 - 60 cp para 1% y 25°C), de fabricación norteamericana.

Se preparaba una jalea concentrada al 5% de C M C, en todos los casos con varios días de anticipación, para dar tiempo suficiente al proceso de hidratación; resulta entonces un gel completamente transparente. De esta jalea se disolvía la cantidad necesaria en el baño electrolítico para obtener la concentración deseada.

La viscosidad del baño resultante depende de la concentración de C M C utilizada. Se determinó esta relación hasta una concentración de 2,5 g/l, más allá de la cual se forma durante la electrólisis una espuma blanca en la superficie de los electrodos y del electrolito mismo, que entorpece la operación. El gráfico 12, Tabla XV, representa la viscosidad de la solución en función de la concentración de C M C. Los ensayos se llevaron a cabo en las condiciones ya mencionadas con excepción de la concentración de zinc, para lo cual se tomaron dos valores: 20 y 45 g/l de $ZnSO_4$. Los resultados figuran en las tablas: XVI, XVII y en el gráfico 13.

Puede observarse que el rendimiento catódico disminuye, al principio lentamente y luego más rápidamente, con la concentración de C M C, mientras que la superficie específica experimenta un aumento muy marcado para los primeros 1000 mg/l de C M C, y luego continúa aumentando más lentamente. Para el electrolito con 45 g de $ZnSO_4$ se deduce de los resultados que una concentración de 1000 mg/l de C M C, permite aumentar la superficie específica en un 75 % aproximadamente, sin disminuir apreciablemente el rendimiento catódico. El polvo resultante es extremadamente fino, constituido, según lo revela la observación microscópica, por dendritas muy finas que se disgregan fácilmente al tacto, dando un polvo impalpable. La finura de este polvo hace más dificultoso el lavado por decantación.

T A B L A X V

Variación de la viscosidad en función de la concentración de C M C

Condiciones de trabajo:

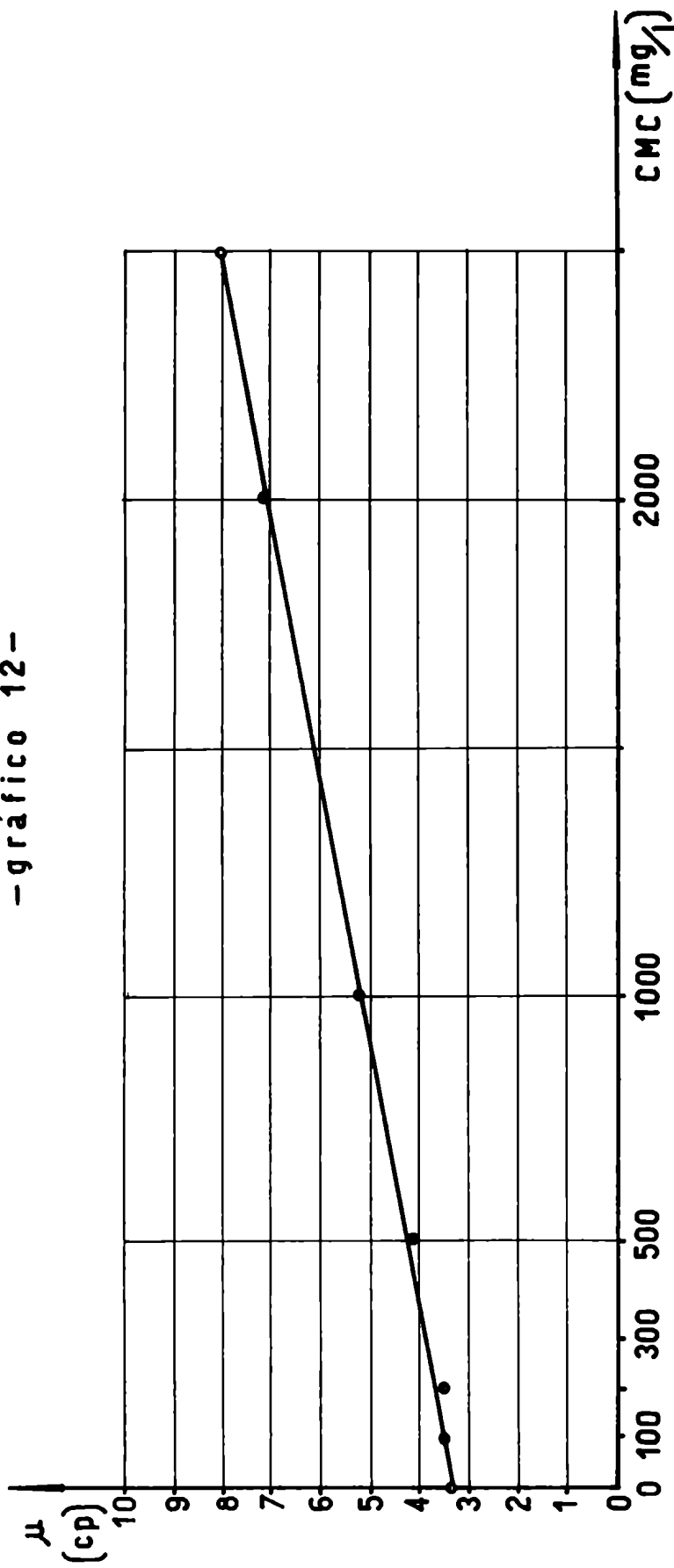
Electrólito: 45 g/l ZnSO₄ + 230 g/l NaOH + C M C variables

Temperatura del baño termostático: 30,0 ± 0,01°C

Densidad del electrolito sin C M C: 1,244 ± 0,001 g/cm³

Determinación	Concentración de C M C mg/l	Tiempo de escurrimiento seg.	Tiempo de escurrimiento (Valor promedio) seg.	Viscosidad μ cp
1	0	247,0 247,0	247,00	3,32
2	100	250,2 250,2	250,20	3,42
3	200	256,1 255,7 255,7	255,83	3,44
4	500	305,6 305,7 305,7	305,66	4,13
5	1000	373,4 373,5	373,45	5,20
6	2000	533,0 532,8 532,8	532,86	7,17
7	2500	593,6 593,4	593,50	8,10

- gráfico 12 -



Viscosidad μ en función de la concentración de carboximetilcelulosa (CMC)

Electrolito : 45 g/l $ZnSO_4$ + 230 g/l NaOH.

T A B L A XVI

Influencia de aditivos : C M C

Condiciones de trabajo:

Electrólito: 45 g/l ZnSO₄ + 230 g/l NaOH + C M C variable

Anodo: acero inoxidable; cátodo: electrón

Superficie de cada electrodo: 50 cm²

Temperatura del baño: 30,0 ± 0,5°C

Intensidad de la corriente: 5,0 ± 0,01 A

Tiempo de electrólisis: 45 min.

Ensayo Nr:	Concentración de C M C mg/l	Viscosidad μ cp	Depósito de zinc en polvo obtenido (g) Teórico 4,578 g	Rend. catódico %	Diferencia de potencial entre electrodos \bar{V}	Rend. energético KgZn/kWh	Sup. específica met N ₂ m ² /g	Sup. específica met ácido graso m ² /g	% Zn metálico en la muestra	Aspecto microscópico y observaciones
18	0	3,32	3,942	86,1	3,70	0,285	2,54	2,00	98,3	Polvo fino; brillo metálico; la esponja fácilmente disgregable al lavado
60	100	3,42	3,937	86,0	3,72	0,282	2,50	---	---	idem
61	200	3,44	3,905	85,3	3,80	0,274	2,71	---	---	Dendritas; polvo fino y opaco. La esponja se disgrega fácilmente al lavado.
62	500	4,13	3,846	84,0	4,03	0,254	3,75	3,67	99,2	Dendritas; polvo fino y opaco. Las partículas se disgregan fácilmente al simple tacto.
63	1000	5,20	3,759	82,1	5,00	0,202	4,40	4,01	98,7	idem
64	2000	7,17	3,342	73,0	5,82	0,153	4,72	4,83	---	idem
65	2500	8,10	2,933	64,5	6,10	0,128	4,64	4,20	97,5	idem

Influencia de aditivos : C M C

Condiciones de trabajo:

Electrolito: 20 g/l ZnSO₄ + 230 g/l NaOH + C M C variable

Anodo: acero inoxidable; cátodo: electrón

Superficie de cada electrodo: 50 cm²

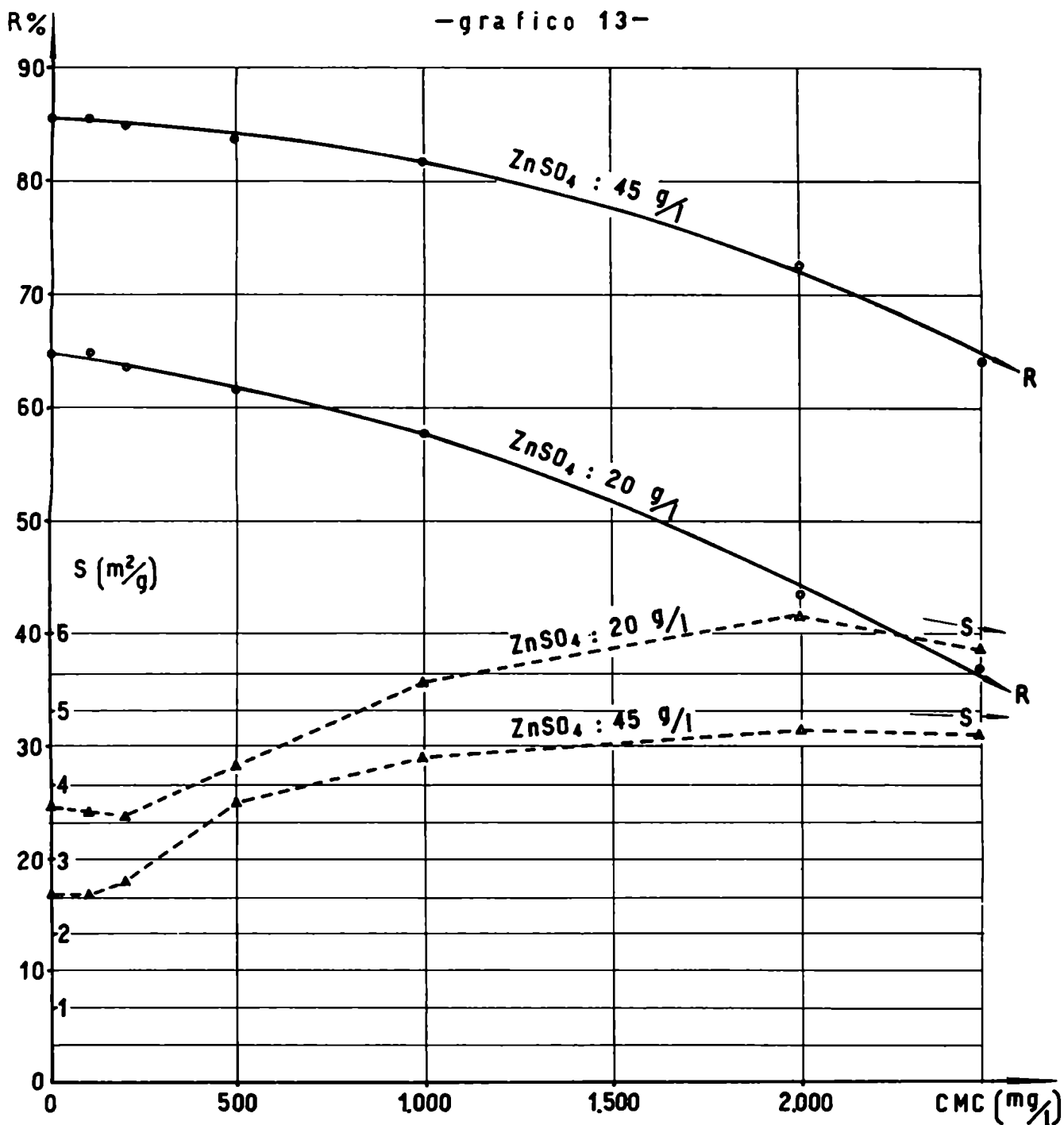
Temperatura del baño: 30,0 ± 0,5°C

Intensidad de la corriente: 50 ± 0,01 A

Tiempo de electrólisis: 45 min.

Ensayo Nr:	Concen- tración C M C mg/l	Depósito de zinc en polvo ob- tenido (g) Teór. 4,578g	Rend. % cátódico	Diferencia de potencial entre elec- trodo \bar{V}	Rend. energético KgZn/kWh.	Sup. espe- cífica met. N ₂ m ² /g	Sup. especifi- ca met. ácido graso m ² /g	% Zn metálico en la muestra	Aspecto microscó- pico y observa- ciones generales
24	0	2,976	65,0	3,59	0,221	3,70	3,22	97,4	Dendritas; polvo opaco
66	100	2,985	65,2	3,52	0,226	---	---	---	idem
67	200	2,930	64,0	3,80	0,203	3,61	3,67	---	idem
68	500	2,843	62,1	4,15	0,186	4,20	---	95,3	Dendritas opacas que fácilmente se disgregan al tacto
69	1000	2,628	57,4	5,20	0,135	5,43	4,77	94,6	Dendritas finas y opacas. Se disgre- gan fácilmente
70	2000	2,014	44,0	5,85	0,092	6,38	5,95	---	Dendritas finas y opacas. Se disgre- gan fácil, al tacto lavado difícil
71	2500	1,753	38,3	6,15	0,076	5,92	5,03	98,2	idem

-grafico 13-



Rendimiento catódico (R) y superficie específica (S) de soluciones con 45 y 20 g/l de ZnSO₄ + 230 g/l de NaOH en función de la concentración de CMC.

4 - CONCLUSIONES

El trabajo sistemático ha permitido deducir en forma clara las mejores condiciones experimentales para la obtención del zinc en polvo, por vía electrolítica, a partir de soluciones alcalinas.

Las condiciones óptimas desde el punto de vista industrial resultaron del compromiso entre diversos factores: la conveniencia de obtener altas superficies específicas, elevados rendimientos catódicos y las posibilidades industriales de utilizar altas densidades de corriente o temperaturas.

Debe sin embargo entenderse que el ajuste definitivo de estas condiciones para la instalación de una planta industrial exigiría naturalmente el ensayo en escala de planta piloto.

El análisis sucesivo de los resultados obtenidos ha permitido elegir las siguientes condiciones óptimas:

Cátodo: electrón o titanio

Electrolito: 45 g/l $ZnSO_4$ + 230 g/l NaOH

Concentración de CMC: 1 g/l

Densidad de corriente: 10 Amp/dm²

Temperatura del baño: 30 °C

obteniéndose un rendimiento catódico R de 82% y una superficie específica S de 4,40 m/g (Ensayo N° 63)

Según el destino del producto - uso como pigmento, como agente activo en la metalurgia extractiva de diversos metales, etc., etc.- se podrán modificar las condiciones de trabajo de modo de alcanzar los fines deseados. Sirve para ello como ejemplo el ensayo N° 70 donde se variaron solamente las concentraciones de $ZnSO_4$ y CMC obteniéndose así un rendimiento catódico muy bajo (44%), pero en cambio una superficie específica alta de 6 m²/g. Por vía térmica sólo se obtienen superficies específicas del orden de 0,4 m²/g (Fig. IV, pág. 30)

La elección del metal del cátodo y el empleo de CMC como aditivo al baño electrolítico son dos factores cuya importancia se ha evidenciado en el curso de este trabajo.

Sobre electrodo de Titanio 99,5% la esponja de zinc no se adhiere y cae por simple sacudida. Este hecho presenta varias ventajas: a) evita la formación de un cortocircuito entre electrodos, por el rápido crecimiento de la esponja sobre la superficie del metal b) ofrece la posibilidad industrial de renovación periódica de la superficie del cátodo manteniendo constante la densidad "real" (ver Cap. 3-6) c) efectuada la electrólisis, la superficie del electrodo permanece inalterable, lo que se traduce en una mayor duración del mismo.

En cuanto a la carboximetilcelulosa usada como aditivo, además de modificar la viscosidad del baño (Gráfico 12) aparentemente comunica al polvo de zinc ciertas propiedades especiales.

Baño electrolítico con:	superficie específica
concentración CMC 2,5 g/l	4,64 m ² /g
viscosidad (μ) 8,10 cp.	
(Ensayo N ^o 65)	

Baño electrolítico con:	superficie específica
viscosidad (μ) 8,68 cp lograda por enfriamiento a 5°C del electrólito, equivalente a la concentración de CMC anterior (Ensayo N ^o 49)	3,00 m ² /g

Estos datos demuestran la influencia del aditivo sobre la superficie específica. Además, el polvo obtenido de baños que contenía CMC era impalpable y las dendritas fácilmente destructibles a simple tacto, a diferencia de aquél conseguido sin el aditivo mencionado (molido en mortero de ágata las partículas guardan su forma)

Es interesante notar que tanto la influencia de la CMC como también el empleo de Titanio 99,5% para el cátodo, no tienen antecedentes bibliográficos en la literatura sobre el tema.

Robert S. Mendenhall *A. Galade Liberman*

BIBLIOGRAFIA

ADAM N.K. (1946)

"The physics and chemistry of surfaces"

Oxford Univ. Press. Cap. II, pg.17-105

AKERLOF G. y KEGELES G. (1940)

J.A.C.S. 62, 620 citada en B.E. Conway

"Electrochemical Data" Elsevier Publishing Comp. 1952 - pág.88

BINAGHI R.A. y BUSCH R. (1946)

Trabajo de tesis

BLUM W. y RECODON H.S. (1923)

Trans. Electrochem. Soc. 44, 397

BOOE J.M. (1952)

J.Electrochem Soc. 99, 197

BRUNAUER S.; EMMETT P.H. y TELLER E (1938)

J.Am. Chem. Soc. 60

BUTTS A. y V de VERA (1941)

Trans. Electrochem. Soc. 79, 163

CALUSARU A. (1957)

Bul. Inst. Politec. Bucuresti, 19, 1-2, 353-60

Chem. Abstr. 53, 4966g (1959)

CALUSARU A y ATANASIU J. (1959)

Studii si cercetari met. 4, 365-376

Chem. Abstr. 54, 10596 (1960)

ECKARDT W. (1948)

U.S.Bur. Mines Inform. Circular N° 7466;

Chem. Abstr. 45, 6089g (1951)

EIDENSOHN S. (1952)

J. ELECTROCHEM. SOC. 99, 252

FOERSTER F. (1922)

"Elektrochemie Wässeriger Lösungen" 3 ed.

FOERSTER F. y SEIDEL O. (1897)

Z.Anorg. Allg. Chem. 14,106

FINCH G.J. WILLMAN H y YANG L. (1961)

Electrode Processes. Discussions of the Faraday Society; N^o 1, pg.144

(Butterworths, London)

FLEROV V.N. (1959)

J. Appl. Chem. 32 (1); 133-138

GALUSHKO V.P. y ZAVGORODNYAYA E.F. (1953)

Ukrain. Khim. Zhur., 11, 2208

Chem. Abstr., 49, 5168d (1955); 12159b (1955)

GLASSTONE S. (1937)

"The Electrochemistry of Solutions" pg. 492

D. Van Nostrand Company New York

GLAZUNOV A. (1933)

Z. Physik. Chem. A 167, 399

Korrosion und Metallschutz 19, 105 (1943)

GMELINS (1956)

"Handbuch d. Anorg. Ch. Syst. 32, Zinkergänzungsband Pg.251

HÄNSEL G. (1936) Pat. alemana N^o 581.013

"KATHODEUMATERIAL zur Erzeugung Leicht ablösbarer Metallniederschläge"

HILL V.T. (1946)

Ind. Eng. Chem. 18, 317-319

HIRST W. y LANCASTER J.K. (1951)

Trans. Faraday Soc. 47, 315-322

IBL N. y TRUMPLER G. (1950) Helv. Chim. Acta 33, 1370

IBL N. (1951) Prom. N^o 1863 E.T.H. Zürich

IBL N. (1952) HELV. Chim. Acta 35, 363

IBL N. y G. TRUMPLER (1953) *Helv. Chim Acta*, 36, 2023

IBL N. (1954a) *Helv. Chim. Acta* 37, 1149

IBL N. (1954b) *Habilitationschrift E.T.H.*

IBL N. (1962) *Applications of Mass Transfer Theory: The Formation of Powdered Metal Deposits*, Ch.W.Tobias (ed), *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Vol 2; Intersc. Publ.

KANECO S. y KAWAMURA K. (1942)

Chem. Abstr. 36, 4031₅

Bl. Electrochem. Lab. 4, 182 (1940)

KORTUM G. (1957)

"*Lehrbuch der Elektrochemie*" 2 ed. Verlag Chemie - G.M.B.H. - Weinheim

KUDRA O.K. (1938) *Chem. Abstr.* 32, 2435g

KUDRA O.R. y KLEIBS O.S. (1942) *Chem. Abstr.* 36, 6417g

KUDRA O.K. y SKOETS E.M. (1947) *J.Appl. Chem.* 20, 1176 -*Chem.Abstr.*43, 2873a (1949)

Recopilación de los trabajos de Kudra O.K. se encuentra en *Helv. Chim. Acta* 36, 2023 (1953).

KUDRYAVTSEV N.T. (1950); *Chem. Abstr.* 44, 7673g

KUDRYAVTSEV N.T. (1953); *Chem. Abstr.* 47, 4765c

KUDRYAVTSEV N.T. (1955); *Chem. Abstr.* 49, 12956i

KUDRYAVTSEV N.T. Bok. R. Yu y KUSHEVICH I.F. (1957)

J.Appl. Chem. N.S.S.R 30, 1164 - *Chem. Abstr.* 51, 16142i (1957)

KUZMICK J.F. (1943) - 31 st *Proc. Amer. Electroplaters Soc.* Pg. 39-44

LANDOLT y BORNSTEIN (1923) - *Physikal. Chem Tabellen* 2, Pg.1077 (5 ed)

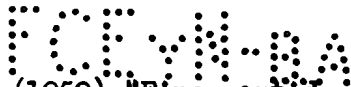
LATIMER W. y HILDEBRAND (1952) "*Reference Book of Inorganic Chemistry*" Pg. 476

LOSHKAREV M.; OZEROV A.M.; KUDRYAVTSEV N.- *J.Appl.Chem.* 22, 294 -*Chem.Abstr.*43,5674g (1949)

MORGAN H.J. y GRAY J.D. (1950)- *Eng. Mining J.*, 151, marzo, 72

MORGAN H.J. (1953) *J. Electrochem. Soc.*, 100, 590

ORR C.; BLOCKER H.G. y SUSAN L. CRAIG (1952) *J. Metals*, 6, 657-60



ORR C. y DALLAVALLE J.M. (1959) "Fine particle measurement: size, surface and pore volume" New York - The Macmillan Comp.

PASSER M. (1941) - KOLLOID-Z 97, 272-280

PASSER M. y HANSEL C. (1940) - Wiss. Veroffentl. Siemens-Werken, 18, 124
(Werkstoff Sonderheft)

ROSIN (1955) - "Reagent Chemicals and Standards" (3 ed. D.Van Nostrand Company Inc.)

ROSSMAN J. (1944) - Trans. Electrochem. Soc. 85, 169

SMITH H.A. y FUZEK J.F. (1946) - J. Amer. Chem. Soc. 68, 229-231

"Scott's Standard Methods of Chemical Analysis" H. Furman (5th. ed., Vol. I, pg. 1069)

SAND H.J.S. (1901) Phil. Mag. (6) 1, 45

SEIDELL A. (1940) "Solubilities of. Inorganic and Metalorganic Compounds" 3 ed. pg. 1327.

SEBBORN W.S. (1933) - Trans. Faraday Soc. 29, 825

STENDER V.V. y ZHOLUDEV M.D. (1959) - J. Appl. Chem. 32, 1296

Chem. Abstr. 53, 18683g (1959)

ULLMANN C. (1897) - Z. Elektrochem. 3, 516 - Chemiker. Z., 20, 808 (1896)

WRANGLER G. (1950) - J. Electrochem. Soc. 97, 353

Otros trabajos y patentes se citan en el capítulo "Antecedentes Bibliográficos"