



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

TRABAJO MONOGRAFICO DE ACTUALIZACIÓN

**“PARÁMETROS DE CONTROL EN UN PROCESO DE
ELECTRODEPOSICIÓN Y AGUNOS DE LOS DEPÓSITOS COMUNES”**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUIMICO**

PRESENTA

GEARDO AHMED CRUZ MORENO



MÉXICO, D.F.

AÑO 2012



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: LUCIO ANTONIO REYES CHUMACERO

VOCAL: Profesor: ANA ISABEL CARRANCO PEREZ

SECRETARIO: Profesor: IMELDA VELÁZQUEZ MONTES

1er. SUPLENTE: Profesor: MARIA DE LOURDES CHAVEZ GARCIA

2° SUPLENTE: Profesor: MIGUEL ANGEL VARGAS HERNANDEZ

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: EDIFICIO B, FACULTAD DE QUÍMICA. HEMEROTECA

ASESOR DEL TEMA: M. EN C. IMELDA VELÁZQUEZ MONTES

SUSTENTANTE: GERARDO AHMED CRUZ MORENO

Esta tesis la dedico a mis Padres
German Gerardo Cruz SanJuan y María Teresa Moreno Zinzun
Por ser mi más grande apoyo a lo largo de toda mi vida

Agradecimientos.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por la oportunidad que me ha brindado durante tantos años de crecer como estudiante y como ser humano y por la mejor experiencia que me ha brindado en todos los sentidos.

Al M. en C. por su apoyo y confianza en la realización de mi tesis, y por sus grandes enseñanzas a lo largo de toda la elaboración de este trabajo.

Un afectuoso agradecimiento al jurado por su gran paciencia y sus observaciones de mejora hacia mi trabajo y por su gran paciencia y dedicaci

A mis mejores amigos de la Facultad de de Química Selene, Víctor, Toño y por todo su apoyo a lo largo de mi carrera profesional.

A todos mis grandes compañeros de la facultad por compartir su tiempo y todas las experiencias tanto buenas y malas a lo largo de toda la carrera.

A German Gerardo Cruz San Juan mi padre y mi guía a lo largo de toda mi vida, te agradezco todas las enseñanzas que me has brindado y el ejemplo de se humano que me has otorgado, tu cariño y toda tu comprensión, gracias a usted soy la persona que soy y la persona que seré por toda mi vida. Te agradezco el cariño y la comprensión

A María Teresa Moreno Zinzun por su gran cariño de madre, su protección, por la sabiduría que me ha otorgado, por toda la gran comprensión y confianza que ha puesto en mí. Por ser mi madre y la mejor mujer de este mundo,

A Armendina Cruz Moreno y a Adrian Cruz Moreno por ser mis más grandes compañeros a lo largo de todo este duro camino recorrido, por se los mejores hermanos del mundo y por su incondicional apoyo y sus eternas enseñanzas y consejos de gran sabiduría.

A Mayra Leon Santiago mi novia, amiga y la mujer que amo por sus grandes enseñanzas y por hacerme ver a el mundo con otros ojos. Te amo mucho bonita.

Resumen	1
1. Introducción	2
2. Objetivo	3
Contenido de la tesis	
3. Antecedentes	4
3.1 Galvanoplastia	4
3.2 Estructura de los depositos	6
3.3 Efecto de las condiciones de operación en la estructura de los depositos	8
3.4 Efecto de la composición del baño y de sus propiedades	10
3.5 Factores a controlar en un proceso de electrodeposición	13
3.6 Tratamiento de superficies	15
4. Electrodeposición para los procesos finales más comunes	17
4.1 Elección de un metal protector	18
4.2 Depositos de Níquel	19
4.2.1 Densidad de corriente y espesor del depósito	21
4.2.2 Ánodos	23
4.2.3 Soluciones para niquelado	24
4.2.4 Níquel brillante	25
4.2.5 Níquel mate	30
4.3 Depositos de Zinc	30
4.3.1 Baños ácidos de Zinc	33
4.3.2 Baños alcalinos de Zinc. Baños al cianuro	36
4.3.3 Baños de Zinc libres de cianuro	38
4.3.4 Ánodos de Zinc	41
4.4 Depositos de cobre	42
4.4.1 Deposición de cobre	46
4.4.2 Baños ácidos de Cobre	47
4.4.3 Ánodos	48
4.4.4 Baños alcalinos de Cobre cianurados	49
4.5 Depositos de Cromo	50
4.5.1 Composición del baño	51
4.5.2 Proceso de deposición electrolítica	52
4.5.3 Propiedades del baño	52
4.6 Baños electrolíticos menos comunes	54
4.6.1 Baños de Hierro	54
4.6.2 Baños de Paladio	56
4.6.3 Baños de Platino	59
5. Tratamiento de residuos para procesos de electrodeposición	60
5.1 Tecnologías convencionales	60
5.2 Tecnologías emergentes	61
5.3 Control de efluentes	66
5.4 Control de contaminación atmosférica	67
5.5 Control de residuos industriales sólidos	67
6. Caso práctico. Zincado en piezas para filtros automotrices	68

6.1 Preparación de la superficie	69
6.1.1 Desengrasante	69
6.1.2 Decapado	71
6.2 Depositación de Zinc alcalino libre de cianuros	73
6.3 Cromado y secado de las piezas	78
7. Tratamiento de residuos	80
7.1 Tratamiento de residuos básicos	80
7.2 Tratamiento de residuos ácidos	82
8. Conclusiones	83
9. Bibliografía	85
Anexo 1 Glosario de términos especiales	
Anexo 2 Norma Oficial Mexicana. NOM-002-SEMARNAT-1996	

Resumen

La técnica de galvanizado, también conocida como electroplateado o electrodeposición, es un método para el tratamiento de superficies. Esta técnica consiste en el traslado de iones metálicos desde un ánodo hasta un cátodo, en un medio acuoso al aplicar una corriente eléctrica en un dispositivo o reactor que constituye un circuito eléctrico, este medio está compuesto en su mayoría por sales metálicas, también puede contener aditivos orgánicos o inorgánicos, que van a ayudar a que la distribución del recubrimiento metálico tenga buena homogeneidad y presente una apariencia adecuada con las características de calidad del producto, el baño puede estar tanto en un medio ácido como en un medio básico.

Algunos de los procesos más utilizados para la electrodeposición de metales son: Zincado, niquelado, cromado y cobrizado. Los principales parámetros que deben controlarse para que el depósito presente las características de dureza, conductividad eléctrica y espesor son: Las concentraciones de las sustancias de adición, como lo son los aditivos y los iones que van a actuar en el depósito, la densidad de corriente aplicada a la solución, y el tiempo de depósito.

El tratamiento de los residuos líquidos que se generan en este tipo de técnicas son tratadas por medio de varias técnicas químicas las que se dividen en: Tecnologías convencionales o tecnologías emergentes.

En las tecnologías convencionales se encuentran los procedimientos químicos que promuevan neutralización, precipitación, sedimentación y filtración. El residuo líquido tratado corresponde a un residuo no tóxico pero que contiene sales neutras. Estos tratamientos tienen asociada la generación de sólidos, lo que contienen en gran parte, cal y óxidos de metales insolubles.

Las tecnologías emergentes que pueden ser empleadas son: Evaporación, intercambio iónico, osmosis inversa, ultrafiltración entre otras.

En la industria este tipo de procesos son muy utilizados, en el trabajo se describe el proceso que es llevado a cabo para la electrodeposición de Zinc sobre acero al carbón. El depósito se realiza sobre piezas que serán filtros de gasolina para automóviles, en donde los parámetros de control están en función del espesor, brillo y apariencia de la capa de Zinc depositada, variando estos según lo requiera el proceso.

[1]

1. Introducción

La electrodeposición es un proceso que es utilizado para el recubrimiento de un metal con otro metal. Este recubrimiento debe presentar ciertas características de acuerdo a la necesidad del producto a electrodepositar, como lo es una alta ductibilidad, resistencia a la corrosión, resistencia a la tensión mecánica o simplemente como suplemento decorativo. Con el fin de cumplir con esos requerimientos se han propuesto varias técnicas de electrodeposición.

Este trabajo presenta los métodos más comunes de electrodeposición que son utilizados para estos fines. Se tratarán cuatro procesos de electrodeposición: Niquelado, zincado, cobreado y cromado, se verán cuáles son los factores que se deben controlar para poder obtener productos con cierto tipo de características y como son afectadas si estas son modificadas. Posteriormente se tratarán algunos procesos que son menos comunes pero que se han estado utilizando por ciertas características benéficas, que presentan bajo determinadas condiciones.

Se abordará un tema que es de suma importancia para este tipo de procesos, como es el tratamiento de los residuos generados, debido a que en la electrodeposición se generan residuos muy tóxicos tanto para el medio ambiente como para el ser humano. Se verán algunos procesos de tratamientos industriales que son usualmente utilizados y algunas de sus ventajas y desventajas.

Por último se estudiará un caso práctico realizado en una industria que elabora filtros para el sector automotriz, que ayudará a complementar los conceptos analizados, en donde se abordará los controles utilizados para el proceso de electrodeposición, por medio del zincado básico libre de cianuros, se analizarán las diversas sustancias utilizadas en el proceso y se dará una breve explicación del funcionamiento de estas. Se abordará el tema del tratamiento de los residuos generados en el proceso, así como cuáles son los controles a los que se apegan para cumplir con las exigencias normativas de la descarga de los residuos al drenaje público.

2.0 Objetivos

Objetivo general

- Con este trabajo se conocerán los parámetros que se deben controlar en el proceso de electrodeposición de metales que se usan en la industria de la galvanoplastia.

Objetivos particulares

- Revisar los métodos más comunes del proceso de electrodeposición dentro de la industria de galvanoplastia.
- Conocer los parámetros de control en los métodos de electrodeposición.
- Determinar cual es la influencia de cada uno de los parámetros en los procesos de electrodeposición y como se ven afectadas las piezas que se están galvanizando si uno de estos parámetros es modificado.
- Revisar el tratamiento que se realiza a los productos de desecho y la forma en que estos pueden ser eliminados.
- Estudiar un caso práctico en donde se demostrará la influencia que se ejerce sobre el electrodepósito, si los parámetros se modifican.

CONTENIDO DE LA TESIS

3.0 Antecedentes

3.1 Galvanoplastia

La corrosión de los metales es el origen de las fallas en estructuras metálicas y aunque no es tan espectacular o catastrófica como algunos tipos de ruptura, es tal vez más peligrosa debido a su posible persistencia en cualquier zona del material, sin que pueda ser apreciable a simple vista¹.

La corrosión puede considerarse como una reacción entre el metal y su medio ambiente, conocido como intemperismo, cuyo resultado es la pérdida de metal, tanto al medio como en forma de compuestos oxidados. La pérdida de la resistencia mecánica o ductibilidad para el componente es el cambio más importante en sus propiedades².

Existen métodos específicos de tratamiento de superficies que mejoran la resistencia a la corrosión, que en general no afecta al conjunto de las propiedades mecánicas, eliminando simplemente aquellas propiedades perjudiciales, tales como la oxidación.

La técnica de galvanizado, también conocida como electroplateado o electrodeposición, es un método para el tratamiento de superficies¹. Esta técnica consiste en el transporte de iones metálicos desde un ánodo hasta un cátodo en un medio tanto acuoso, como mixto, al aplicar una corriente eléctrica. Este medio está compuesto en gran parte por sales metálicas, también puede contener aditivos orgánicos o inorgánicos, que van a propiciar que la distribución del recubrimiento metálico presente homogeneidad y apariencia adecuada y que cumpla con las características de calidad requeridas del producto. El baño puede estar tanto en un medio ácido, como en un medio básico³. Este proceso se puede resumir como el transporte en forma de iones metálicos, desde un ánodo (carga positiva) a un cátodo (carga negativa), en un medio líquido conductor (electrolito), al aplicar una fuerza electromotriz entre los electrodos de la celda electroquímica, que constituye el circuito eléctrico¹.

En términos generales la electrodeposición de un metal sobre otra superficie metálica se realiza para mejorar sus características, con lo que se logra una mayor dureza del metal, durabilidad y control de la oxidación, para la purificación de metales (como en la refinación electrolítica del cobre), para la separación de metales en el análisis cuantitativo o como es el

caso de la electrotipia, para reproducir un molde² y eventualmente incrementar las características decorativas.

Normalmente los metales que son utilizados para cumplir las funciones anteriores son: Cadmio, Cobre, Oro, Níquel, Plata, Estaño y Zinc. Los recubrimientos dorados y plateados, los accesorios cromados de automóviles y los recipientes de comida estañados son productos típicos de esta técnica.

El método de galvanizado más frecuente es el proceso por inmersión y por este procedimiento se pueden depositar un sin fin de metales; un ejemplo muy conocido es la electrodeposición de Oro o Plata sobre metales más baratos, aquí el ánodo puede ser una barra de plata, el cátodo una cuchara por platear y el baño puede ser un baño con una solución de cianuros de Potasio y Plata. Al paso de la corriente eléctrica la plata del ánodo se disuelve y se forman iones Plata sobre la cuchara que actúa como cátodo, se reducen los iones formándose una capa de Plata metálica⁵.

La elección del material de recubrimiento depende del aspecto o de la facilidad de su aplicación, así como también de la manera de comportarse en servicio. Si el propósito de la protección es suprimir la formación de un producto de corrosión indeseable, no siendo necesario un acabado metálico, entonces pueden ser adecuados los recubrimientos no metálicos. La pintura es un recubrimiento de acabado relativamente económico y tiene la ventaja de que puede cambiarse con facilidad, pero si fuese necesario que la duración de la pieza estuviera por encima de los veinte años, entonces es aconsejable una protección inicial con otro material que lo haga más permanente. Los plásticos y las lacas manifiestan pérdida de adhesión y porosidad; sin embargo el revestimiento con plástico es un método excelente y puede homologar superficies estéticamente agradables, aunque resulta caro. En todos estos casos, el recubrimiento es esencialmente inerte⁴.

El método de protección de un sustrato metálico por medio de un recubrimiento metálico depende de la naturaleza del par galvánico entre ellas, es decir, si el recubrimiento es electropositivo o electronegativo (catódico o anódico) con respecto al metal base. El acero puede protegerse satisfactoriamente con níquel y zinc, a pesar de que el níquel es catódico con respecto al hierro, en contraste con el comportamiento anódico del Zinc¹.

Los metales negativos o activos se recubren con metales más positivos, con el fin de darles un mayor grado de permanencia frente a los agentes corrosivos. En la pagina 17 se analizará este fenómeno electroquímico.

3.2 Estructura de los depósitos

Los metales depositados electroquímicamente están formados por cristales, integrados por celdas unitarias. Las propiedades de los depósitos metálicos están determinadas por el tamaño y arreglo de los cristales individuales y en algunos casos por arreglos cristalinos mayores que conforman los depósitos, a este conjunto de arreglos (o al crecimiento cristalino) cristalinos se les conoce como grano o tamaño de grano. El tipo de estructura cristalina producida depende de los procesos siguientes:

- 1) Formación de núcleos, a partir de los cuales se forman nuevos cristales.
- 2) Crecimiento de los cristales existentes. En general las condiciones que los favorecen.
- 3) La proporción de depósitos de grano más fino que contendrán cristales más pequeños.

Se ha encontrado que cualquier factor que aumenta la polarización catódica tenderá a disminuir el tamaño de los cristales cambiando el arreglo cristalino, lo que generará problemas con la calidad del producto⁵. En general, los recubrimientos de grano fino son más lisos, más brillantes, más duros, más fuertes y más dúctiles que los recubrimientos metálicos de grano grueso.

Cuando estén presentes condiciones que favorezcan la formación de nuevos núcleos se obtendrán recubrimientos (electrodepósitos) de grano fino, que contendrán un gran número de cristales pequeños.

Cuando existan condiciones que favorezcan el crecimiento de los cristales inicialmente formados, se obtendrán cristales grandes, aunque en menor número.

De acuerdo con la teoría de electrocristalización, la rapidez de formación de nuevos núcleos sobre la superficie del cátodo, aumenta exponencialmente a medida que la polarización catódica se hace mayor, si todas las demás condiciones permanecen constantes, el aumento de la polarización catódica se traducirá en un mayor número de núcleos, que inicialmente se forman y en electrodepósitos con una estructura de grano más fino. Y lo contrario ocurrirá, si

la polarización catódica disminuye. Los tipos de crecimiento cristalino que se pueden presentar en un depósito, se encuentran ilustrados en la Figura 1.

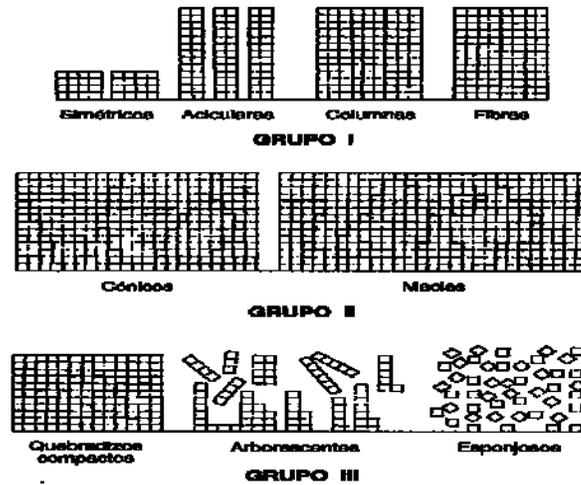


Fig. 1 Formas de crecimientos cristalinos para la electrodeposición

En el primer grupo están comprendidos los recubrimientos metálicos caracterizados por el crecimiento continuo de todos los núcleos cristalinos originalmente formados, sin que aparezcan nuevos cristales. En este primer grupo se pueden diferenciar dos tipos de depósitos cristalinos, los constituidos por cristales contiguos, que comprenden dos clases: los simétricos y aciculares, y los constituidos por cristales aislados, que se pueden distribuir, a su vez, en columnas o en fibras⁴.

En los recubrimientos comprendidos en el segundo grupo solamente una parte de los núcleos cristalinos primitivamente formados continuaron el crecimiento, sin formarse nuevos cristales. Los depósitos cristalinos incluidos en este grupo pueden adoptar estructura cónica normal o bien agruparse en maclas.

Los recubrimientos del tercer grupo, los grupos cristalinos formados al principio apenas se desarrollan, formándose continuamente nuevos cristales. Estos depósitos cristalinos se pueden dividir en tres tipos: Aquellos cuyos cristales poseen una estructura quebradiza compacta, los que poseen una estructura arborescente y los que adoptan estructura esponjosa⁴.

En general, se puede mencionar que cualquier causa que aumente la polarización catódica tenderá a disminuir el tamaño de los cristales, como ya se ha mencionado con anterioridad,

pasándolos desde los tipos correspondientes al grupo I hasta los tipos correspondientes al grupo II y III.

Para los recubrimientos metálicos más comunes, las estructuras que se pueden encontrar son las cuatro siguientes: 1) columnar, 2) fibrosa, 3) de grano fino y 4) laminar⁴.

Efectos específicos en los recubrimientos, como el brillo, se pueden obtener por formación de bandas sucesivas, en las cuales el grano es extraordinariamente pequeño. Cabe mencionar que en general, una estructura de grano fino en el recubrimiento metálico se formará más fácilmente, cuanto más pulida y brillante sea la superficie del cátodo (metal-base), sobre la que se realiza la electrodeposición de ese recubrimiento.

3.3 Efecto de las condiciones de operación sobre la estructura de los depósitos

Los dos métodos más comunes por los cuales se pueden cambiar la estructura de los depósitos son: 1) Cambiando la composición del baño, y 2) Cambiando las condiciones de operación de la depositación⁶.

Las variables que intervienen en las condiciones del depósito son: 1) La densidad de corriente, es decir, en la tasa de depósito; 2) La agitación; y 3) La temperatura.

Naturaleza y estado superficial del cátodo (metal-base)

La naturaleza (metal-base) es de gran importancia, pues no todos los recubrimientos metálicos se pueden depositar sobre cualquier metal-base. Si este no es el idóneo, el electrodepósito se depositará de manera imperfecta o bien se desprenderá posteriormente al menor golpe o tensión.

El estado de la superficie del metal-base también es muy importante, porque la estructura que posea influirá decisivamente en la electrocristalización.

Junto al estado superficial inherente, es importante el estado de limpieza de ese cátodo, o dicho de otro modo, es esencial el estado activo en que se encuentre, pues de él dependerá el correcto anclaje del electrodepósito y en parte, también la correcta construcción del arreglo cristalino⁴.

Densidad de corriente.

La densidad de corriente es decisiva en la electrodeposición metálica, en la práctica, constituye un parámetro muy utilizado para modificar de manera rápida, la estructura del electrodepósito en formación. Densidades de corriente bajas ocasionan una electrodeposición lenta, presentándose dislocación helicoidal o en espiral. Un aumento de la densidad de corriente, produce un incremento en la rapidez de electrodeposición, favoreciendo la polarización y obteniendo recubrimientos de grano fino.

Como se mencionó, un incremento en la densidad de corriente disminuye el tamaño del cristal. Sin embargo, cuando la densidad de corriente excede de un valor límite para un baño dado (excede el sobrepotencial), a una temperatura dada hay una tendencia a la producción de depósitos rugosos y arborescentes. Un incremento posterior en la densidad de corriente proporcionaría depósitos esponjosos o quemados, los cuales contienen hidróxidos o sales básicas ocluidas (cuando se incrementa la densidad de corriente, la concentración disminuye, en tanto que la polarización aumenta). La densidad de corriente límite en una solución dada se ha empleado para calcular la composición y el espesor de la película catódica y viceversa⁶.

Agitación

Ésta produce un suministro fresco de sales o de iones metálicos al cátodo, reduciendo el espesor de la película catódica y facilitando el abastecimiento de iones metálicos o de compuestos a la superficie catódica. También produce una mayor homogeneidad a la solución. El resultado de la agitación es el de permitir una densidad de corriente más alta con el propósito de producir un depósito con una estructura dada⁶.

Temperatura.

Un aumento de la temperatura ocasiona un aumento en el tamaño de los cristales, y esto puede afectar la protección, disminuyendo la resistencia a la tensión mecánica, haciendo mucho más blando al material y ofreciendo menos resistencia a la abrasión. La densidad de corriente elevada contrarresta el efecto de la temperatura alta. La temperatura influye de manera directa sobre la solubilidad de la sal metálica, lo que a su vez proporciona una conductividad más alta de la solución. Altas temperaturas incrementan la movilidad de los iones metálicos y disminuyen la viscosidad de la solución, así que el espesor de la película catódica se incrementa rápidamente, lo cual reduce la tendencia a la formación de

estructuras arborescentes. Otra ventaja de las temperaturas elevadas es que se generan menor adsorción de Hidrógeno por los depósitos y menos tensión y tendencia a producir fisuras, cosa especialmente importante en el Hierro, Níquel y Cobalto⁹.

Concentración de los iones metálicos

En general, la composición más conveniente del electrolito será aquella que tenga pocos iones metálicos a depositar y muchas moléculas no disociadas dispuestas a disociarse rápidamente, liberando los iones metálicos que sustituirán a los que desaparezcan de la película líquida catódica, durante la deposición.

3.4 Efectos de la composición del baño y de sus propiedades

La mayor parte de los metales, que se usan en procesos galvánicos pueden depositarse a partir de varios tipos de baños, cada uno de los cuales es particularmente adecuado para ciertas aplicaciones. En cada tipo de baño hay una gama bastante amplia de composiciones y de concentraciones. La primer tarea es seleccionar el tipo de baño y la segunda, la composición más adecuada para el objetivo que se pretende. Después será necesario decidir qué adiciones o cambios deben hacerse para modificar el carácter de los depósitos o para corregir algún defecto⁶.

Composición del baño

Es aconsejable tener concentraciones altas de los metales que se desea electrodepositar, es decir, trabajar con soluciones saturadas. La ventaja que se tienen al trabajar con soluciones concentradas es que así se tiene una conductividad mayor, así como una mayor densidad de corriente (permitida) y tener una eficiencia catódica más elevada. Pero también se presentan algunas desventajas como el tener un mayor costo inicial para la preparación de los baños y para el retirado de las piezas, debido a que se tienen soluciones más voluminosas, más corrosivas y más viscosas, también se tiene una tendencia hacia la cristalización, sobre las paredes del tanque y de los electrodos debido a la evaporación o descenso de la temperatura y por último también en la solución se podría tener un probable descenso en la eficiencia anódica. En varios procesos se utilizan soluciones intermedias. Un incremento en la concentración del metal, disminuye la polarización catódica por lo que se incrementa el tamaño de los cristales⁶. La polarización es un fenómeno que se refiere a la tendencia de los productos de electrolisis a retroceder a su condición original. Un ejemplo es la electrolisis del

agua, en donde se libera Hidrógeno y Oxígeno sobre dos electrodos, estos gases quedan en cierta medida retenidos en el cátodo generando burbujas, con lo que disminuye la eficiencia catódica⁹. El incremento de la temperatura o el empleo de una densidad de corriente elevada, puede utilizarse para concentraciones elevadas y esto podría contrarrestar este efecto. Lo importante de todo esto es que, al determinarse las condiciones de operación, estas deben mantenerse lo más constante siempre⁶.

Concentración del ion metálico

Con un descenso en la concentración de los iones metálicos, el suministro de metal al cátodo se agotará rápidamente y la densidad límite de corriente será tan baja que el depósito de éste no será eficiente.

Naturaleza de los aniones y cationes

En la mayor parte de las soluciones galvánicas, el metal se introduce como una sal. En pocas ocasiones se tienen óxidos o ácidos como en el caso del CrO_3 o H_2CrO_4 , que constituyen la fuente del metal en cromado. Los cationes de otros metales, además de la naturaleza del depósito, son con frecuencia introducidos¹. Estas sales metálicas son adicionadas con el fin de aumentar la conductividad de la solución. Las adiciones más frecuentes son bajo la forma de fluoruros y de sulfatos de sodio, potasio, amonio y magnesio. En tanto que se encuentran frecuentemente ventajas específicas para un catión particular, como las sales de amonio en el niquelado o el cianuro de potasio en vez del cianuro de sodio. Este tipo de sales tienen la función de emigrar hacia la película catódica en grados diferentes e influyen en el comportamiento coloidal de cualquier material ahí presente. Las sales solubles de los ácidos fuertes como el sulfúrico, el clorhídrico y el nítrico, tienen comportamientos muy semejantes. Los nitratos se usan en menor grado debido a que el ion NO_3^- puede reducirse en el cátodo formando amoníaco y cambiando así el pH del baño⁹.

Concentración del ion Hidrógeno o pH

Puesto que los iones Hidrógeno están cargados positivamente, en la electrolisis emigrarán hacia el cátodo en donde se descargarán formando gas Hidrógeno (la eficiencia catódica depende principalmente de las proporciones de corriente que se utilicen en el depósito del metal e Hidrógeno). Una eficiencia catódica del 100%, para depósitos metálicos, significa que no se descarga Hidrogeno, en tanto que una eficiencia cero querrá decir que solamente se

descargará Hidrógeno. Debido a que esta eficiencia en parte está determinada por la concentración de iones Hidrógeno, es importante conocer y controlar estas concentraciones, especialmente en los baños casi neutros. En general, este parámetro es muy importante cuando el metal a depositar es negativo, pues entonces el electrolito debe contener suficientes iones H^+ , para evitar la formación de hidratos y sales básicas poco solubles y al mismo tiempo, no debe contener tantos iones H^+ que hagan posible su descarga en el cátodo. Para regular el contenido en iones H^+ se acostumbra emplear sustancias que actúan como buffers².

Aditivos

Los aditivos son compuestos que pueden modificar la textura de la estructura cristalina del electrodepósito, en cualquiera de las etapas del proceso. Estos compuestos pueden ser de naturaleza tanto orgánica como inorgánica y son adicionados al electrolito en cantidades generalmente muy pequeñas.

Estos factores de adición pueden cumplir misiones diferentes, influyendo sobre las variables del proceso.

Un ejemplo de este tipo de sustancias denominadas aditivos son los abrillantadores, que influyen en el depósito al ser absorbidos irreversiblemente en puntos de baja sobretensión, en el crecimiento cristalino, modificando el tamaño de grano o bien orientando las caras cristalinas en una determinada dirección.

Otro tipo de sustancias son los llamados niveladores, los cuales actúan cuando son absorbidos reversiblemente para una densidad de corriente elevada, inhibiendo el crecimiento en los extremos, dando una mayor rapidez de crecimiento en los valles del cristal.

Hay sustancias que son llamadas agentes humectantes y el funcionamiento de estos consiste en mejorar la superficie catódica, reduciendo la tensión superficial en las burbujas de Hidrógeno y facilitando el desprendimiento de estas de la superficie catódica.

Por último existen agentes que reducen las tensiones internas o agentes ductibilizantes. Estos compuestos se ocluyen o adsorben selectivamente en el electrodepósito y disminuyen o suprimen las tensiones internas asociadas a ciertos tipos de crecimiento cristalino⁶⁹.

Pasividad anódica

En el ánodo también puede producirse polarización por la formación de películas poco conductoras originadas por reacción química. Cuando el ánodo deja de disolverse, como consecuencia de una de estas reacciones, se dice que se ha pasivado⁴.

Se han establecido numerosas teorías para explicar este fenómeno, entre las cuales se encuentran la teoría oxídica y la oxigénica. La primera dice que el metal se recubre de una capa de óxido protector. Y la segunda pretende que el revestimiento es de oxígeno, el cual es retenido por la superficie, pero sin llegar a formar óxido. Sean cualquiera de las teorías que intentan explicar el fenómeno de la pasividad, el hecho es que existe un gran desprendimiento de oxígeno en el ánodo y por consiguiente una gran densidad de corriente anódica, esta es una de las causas más frecuentes de la pasividad de este y de que los metales puros sean los que más tendencia tienen a la pasividad, al permitir la continuidad de la capa protectora⁹.

Uno de los factores que dificulta la pasividad y que vuelven al ánodo activo, es decir, facilitan su disolución, es la existencia en el baño de aniones de escaso volumen atómico, que al facilitar su difusión a través de los escasos poros de la superficie protectora puedan efectuar un trabajo de zapa y disolución del metal, siempre que las sales formadas sean solubles en la condición del baño.

Propiedades físicas del baño

Existen algunas propiedades físicas que van relacionadas con el comportamiento del depósito, entre ellas están:

Resistividad eléctrica: Es evidente que para que un metal se pueda depositar de una solución mediante el paso de corriente eléctrica, es necesario que la solución conduzca la electricidad. Aumentando la concentración en la adición de sales conductoras, como las de metales pesados, cloruros, que puede proporcionar una mejor conducción eléctrica en la solución.

3.5 Factores a controlar en un proceso de electrodeposición

El control del proceso está dirigido principalmente al control de los baños electrolíticos. El análisis químico del baño se limita principalmente a los principales constituyentes, y la frecuencia de los análisis debe relacionarse con la corriente total consumida.

La mayor parte de la galvanostegia se realiza ya sea suspendiendo las piezas que se van a electrodepositar de la barra distribuidora de corriente, o colocando las piezas en tambores giratorios hechos de diversos materiales. En el caso de los tambores, el mismo tambor puede ser el cátodo o tiene una sonda que vuelve a las mismas piezas cátodos, estos tambores giran sobre un eje horizontal de 5-20rpm y por medio de un movimiento continuo, los objetos se recubren de una manera uniforme y son continuamente bruñidos⁶.

La potencia eléctrica es suministrada por rectificadores conectados a una red trifásica de corriente alterna, y dando hasta 10000 A de corriente continua a 100 V. La instrumentación debe incluir voltímetros y amperímetros.

La acidez o basicidad total del baño puede medirse en términos del pH, para lo cual se pueden utilizar instrumentos de medición tales como potenciómetros o tiras reactivas que funcionen a un intervalo adecuado de pH. El control de las pérdidas debe realizarse en conexión con las aguas residuales, concentraciones en el tanque de lavado, lodos e impurezas filtradas⁶.

El margen de electrodeposición indica la posible flexibilidad en las variables que actúan, como la temperatura y la densidad de corriente. No es fácil variar rápidamente la temperatura por lo que está se mantendrá constante, dando un margen de densidad de corriente en el cual existen unas condiciones óptimas de depósito. Por la naturaleza del electrolito, una superficie catódica tendrá diferentes densidades de corriente sobre la superficie (una mayor distancia entre ánodo-cátodo conduce a una densidad de corriente más baja). Esto puede superarse en parte por disposiciones geométricas en la cuba realizadas con ánodos auxiliares².

La celda Hull proporciona el medio para calcular el margen de electrodeposición en el cual se produce un depósito aceptable⁵. La Figura 2 muestra que la distancia entre ánodo-cátodo varía entre 4.76 cm y 12.7 cm, así que para una corriente aplicada de 2 A, la densidad de corriente es de 2.59 mA/cm² a 90 mA/cm².

En una distancia L a lo largo de la placa catódica, la densidad de corriente d.c. viene dada por:

$$d.c. (L) = i_{\text{appl.}}(a - b \log L).$$

El ánodo y el cátodo son intercambiables, y las dimensiones son tales que la celda contiene 267 ml.

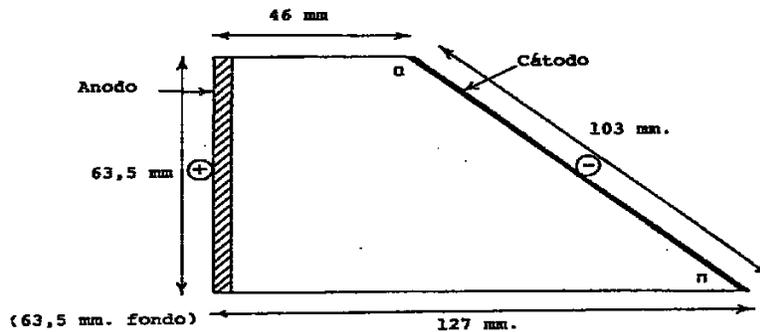


Fig. 2 Celda Hull

3.6 Tratamiento de superficies

Las superficies metálicas pueden clasificarse en tres categorías:

- 1) Superficies puras, producidas en vacío por descohesión cristalina o evaporación, sobre las cuales no hay trazas de impurezas.
- 2) Superficies limpias, en las cuales se ha quitado la grasa, humedad, etc., pero pueden quedar películas de óxidos.
- 3) Superficies técnicas, las cuales no están preparadas bajo ningún aspecto.

Las superficies devastadas son con frecuencia más activas que las superficies preparadas por electro pulido o recocido y tienen un elemento de la superficie pura, sin embargo pueden tener un número mayor de puntos activos debido a la deformación inherente en el devaste. Las superficies pueden ser ásperas, tanto a escala microscópica como macroscópica, y la aspereza macroscópica frecuentemente no se considera cuando se mide el área de una superficie proyectada⁴. A escala microscópica, la aspereza de la superficie puede ser debida a inhomogeneidades, defecto de la red, efectos de límite de grano, etc.⁴

Las superficies no representan al material en su totalidad, ya que tienen una energía libre superficial asociada, a causa de los enlaces libres o de coordinación. Una manifestación física de la energía superficial es la tensión superficial y la tendencia a la adsorción es una indicación química de la energía libre.

Cuando una superficie está creciendo continuamente y como consecuencia se esta renovando, la energía libre en un momento determinado puede anularse por un crecimiento perfectamente orientado de la nueva capa, resultando un mono cristal⁹. A este crecimiento orientado y encajado en una capa anterior se le conoce con el nombre de epitaxia, y puede aplicarse a un metal sobre metal, óxido, sulfuro etc., si las dos fases sólidas no encajan cristalográficamente, puede haber un desajuste que depende de la energía libre interfacial creada y la energía que se necesita para que se desarrolle una interfase desencajada. Por tanto, el crecimiento epitaxial disminuye la energía libre superficial hasta que el desacoplamiento sea tal, que resulte más favorable nuclear una nueva orientación.

Cuando una superficie se sumerge o se forma en el seno de un fluido, en principio hay suficiente energía para que la entalpía de adsorción se iguale a la energía libre superficial⁴. Hay que distinguir dos clases de adsorción: Las de Van der Waals o físicas, donde el equilibrio puede ser reversible, y la quimisorción, en donde puede haber enlace químico y la reacción puede no ser reversible. Adsorbentes físicos o agentes activos superficialmente, pueden tener enorme influencia, modificando las reacciones superficiales sin que ellos mismos reaccionen de manera permanente y la adsorción de iones Hidrógeno descargados pueden ser el paso que controle la rapidez, si se impide la formación de burbujas. Los agentes activos superficialmente pueden estabilizarse en una interfase entre dos medios. Los agentes humectantes o jabones reducen la energía libre en las interfases agua/aire o agua/líquidos. Los agentes de adición que se utilizan en la electrodeposición pueden servir para este fin⁶.

Preparación de la superficie

Por lo general cuando una pieza va a ser galvanizada, ésta se encuentra recubierta por grasa, impurezas extrañas, como lo son el polvo y las partículas de metal y por óxidos metálicos. Previamente a todo tratamiento electroquímico es necesario realizar una preparación de la superficie, que eliminará toda presencia física o química sobre esta⁶⁹.

Para este fin se utilizan sustancias desengrasantes, que en general son jabones industriales básicos, que son utilizados para eliminar grasas y otras partículas extrañas y ácidos que se utilizan para eliminar óxidos metálicos de la superficie.

Mecanismos de desengrasado

Los métodos de desengrase que son empleados con el fin de limpiar la superficie de contaminación son de 2 tipos:

- Desengrasado químico: Este utiliza una solución química para el desengrasado, la cual reacciona con las impurezas que pueda contener la pieza. Este tipo de desengrase se utiliza por lo general con soluciones calientes y por inmersión de las piezas.
- Desengrasado electroquímico o electrolítico: Estos además de la solución química, utilizan también la corriente eléctrica para aumentar la profundidad del desengrase

Decapado al ácido

El decapado o desoxidado, remueve por acción química o electroquímica los restos de óxido o escoria superficial sobre las piezas. La mayoría de las soluciones de decapado son ácidas, aunque las hay también alcalinas. El decapado es un excelente método, para evitar el desprendimiento del recubrimiento depositado.

Antes de este procedimiento las piezas deben de ser desengrasadas, para pasar posteriormente a un enjuague, para que éstas no arrastren soluciones alcalinas al decapado y posteriormente se sumerjan en la solución ácida, que comúnmente está compuesta por ácido sulfúrico o clorhídrico.

4.0 Electrodeposición para los procesos finales más comunes

El acabado de los metales es el nombre por el que se conoce a una serie de procesos que se realizan para modificar las propiedades superficiales de un metal mediante la aplicación de una o varias capas de otros metales o aleaciones de metales o bien por la formación de una película de óxido.

En sus orígenes esta técnica estaba basada únicamente en el deseo de aumentar el valor de un artículo metálico mediante la mejora de su apariencia, sin embargo en la actualidad la importancia de la galvanotecnia en su vertiente puramente decorativa ha decrecido.

Si se tiene en cuenta, que aproximadamente un 40% de la producción mundial de acero se emplea en reponer el destruido por la corrosión, se entiende fácilmente el hecho de que la tendencia actual en los tratamientos superficiales se encamina hacia aquellos sistemas que

aporten una buena resistencia a la corrosión o la adquisición de propiedades mecánicas o físicas particulares⁹.

De una forma general se pueden clasificar los diversos sistemas de tratamiento de las superficies en dos grandes grupos o familias.

- 1) Procesos de deposición: La pieza se recubre con una o varias capas de recubrimientos.
- 2) Procesos de conversión: Se efectúa una conversión de la superficie de la pieza sin el aporte de otro metal.

A su vez las dos clasificaciones mencionadas en el párrafo anterior, se pueden dividir en procesos químicos o procesos electrolíticos.

Los principales metales en la deposición química son: Níquel, Cobre, Oro, Plata, Estaño. Mientras que en los procesos de deposición electrolítica se cuenta con una gran variedad de metales que pueden ser usados para este fin, sin embargo los más utilizados en la industria de la galvanotecnia son: El Cobre, el Níquel, el Cromo y el Zinc⁹.

Algunos de los usos más comunes para estos electrodepósitos se enumeran a continuación:

- **Cobreado:** Capa base para el cromado o la vulcanización en acero de derivados del caucho. Recubrimiento decorativo de piezas de materiales no metálicos. Generación de las venas conductoras de circuitos impresos.
- **Cromado:** Recubrimiento anticorrosivo y decorativo. Recubrimiento resistente a la fricción en materiales ferrosos. Material para el relleno de zonas desgastadas en piezas de fricción. Superficie muy dura en ciertas aplicaciones.
- **Niquelado:** Recubrimiento anticorrosivo y decorativo. Capa base para el cromado. Recubrimiento de contactos eléctricos en conectores comunes.
- **Zincado:** Recubrimiento anticorrosivo del acero. Para pizas como tornillos, filtros automotrices (como es el caso que se mostrara en el ultimo capitulo de este trabajo).

4.1 Elección de un metal protector

Como ya se ha mencionado, la protección se puede definir como la protección de las superficies por medio de un revestimiento metálico con la condición necesaria y suficiente

para que un metal protegido por otro metal forme un par en el que el ánodo sea el metal protector y el cátodo el metal a proteger, de forma que la diferencia de potencial entre los dos valores sea lo más débil posible.

El metal protector deberá estar siempre por encima del metal protegido, siendo éste el más noble y por tanto el menos soluble. Por ejemplo el Hierro (trivalente) es protegido por el Níquel, el Cadmio, el Zinc⁹. En la siguiente Tabla se muestran valores de potencial para diversos metales para poder tener una visión general de esto.

<i>Electrodeposito</i>	<i>Símbolo</i>	<i>Valencia</i>	<i>Tensión (25°C) voltios</i>
Magnesio	Mg	2	-2.38
Aluminio	Al	3	-1.66
Zinc	Zn	2	-.076
Cromo	Cr	3	-0.71
Hierro divalente	Fe	2	-0.44
Cadmio	Cd	2	-0.40
Cobalto	Co	2	-0.27
Níquel	Ni	2	-0.23
Estaño divalente	Sn	2	-0.14
Plomo	Pb	2	-0.13
Hierro trivalente	Fe	3	-0.04
Hidrógeno	H	1	0.00
Estaño tetravalente	Sn	4	0.05
Cobre divalente	Cu	2	0.34
Cobre monovalente	Cu	1	0.52
Plata	Ag	1	0.80
Mercurio	Hg	2	0.85
Platino	Pt	2	1.20
Oro trivalente	Au	3	1.70

Tabla 1. Potenciales estándar de diversos metales.

4.2 Depósitos de Níquel

El proceso de niquelado electrolítico trabaja convirtiendo el níquel metálico del ánodo en iones níquel que pasan a la solución, y descargando estos iones en el cátodo (la pieza a niquelar) convirtiéndolos en níquel metálico sobre la superficie del cátodo. La Figura 3 muestra las etapas que se siguen en este tipo de depósitos.

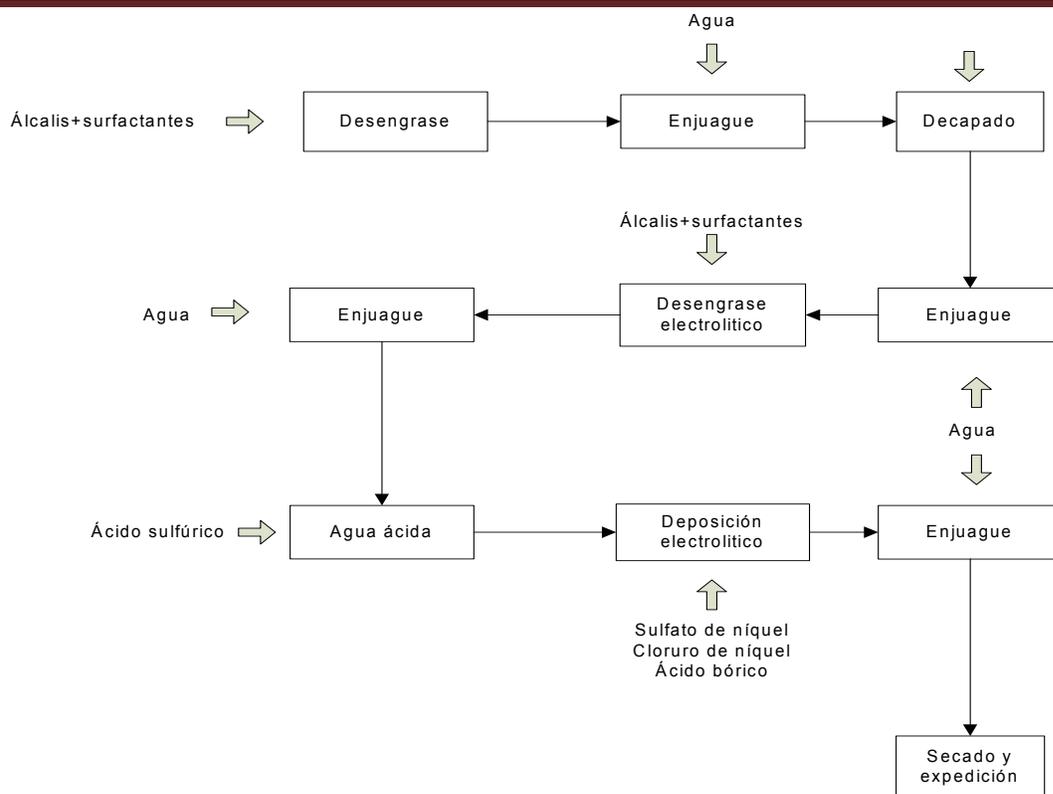


Fig. 3 Diagrama de un proceso común de niquelado

La descarga de los iones de níquel no es la única reacción posible y en la práctica un pequeño porcentaje de la corriente se consume en la descarga de iones hidrógeno. Este hecho aminora el rendimiento de la deposición de níquel en aproximadamente 3-7% (del 100% que se lograría si toda la corriente suministrada se emplease en la descarga de átomos de níquel). Si la concentración de iones hidrógeno se eleva demasiado, es decir, si el pH es demasiado bajo, se desprenderá más hidrógeno y disminuirá la cantidad de níquel depositado por unidad de tiempo¹⁰.

En condiciones normales, el rendimiento de disolución del níquel en el ánodo es del 100% y no se descargan en él iones hidroxilo. Si embargo, si el pH es demasiado elevado, los iones hidroxilo pueden descargarse preferentemente con respecto a la disolución de níquel y se desprenderá oxígeno. Esto pasará al ánodo y variará la distribución de corriente entre el ánodo y cátodo. Como este hecho afecta a la calidad del depósito de níquel, es importante emplear un material como el níquel "S" o ánodos que resistan el efecto inicial de pasivación y

realimenten la solución con iones de níquel en un amplio margen de condiciones de niquelado.

La cantidad de níquel que puede depositarse sobre el cátodo en un tiempo determinado y con una corriente determinada está limitada por leyes naturales que controlan la rapidez de reacción en los electrodos. En números redondos y en condiciones ideales, esto significa que una intensidad de 25 A fluyendo durante una hora depositara 29g de níquel. Como parte de la corriente se utiliza en reacciones secundarias, tales como el desprendimiento de hidrógeno, la cantidad de níquel depositado en la práctica es de unos 28 gramos. Si la rapidez de deposición se expresa refiriéndola al espesor del depósito producido en un tiempo determinado, el paso de 1 A fluyendo durante 1 hora sobre 1 dm² deposita 12 micras de Níquel.

4.2.1 Densidad de corriente y espesor del depósito

Los baños de níquel en la actualidad, pueden contener de 100 a 300g/l de sal simple de níquel. Con 100 a 150 g/l el baño trabaja frecuentemente en frío, empleándose densidades de corriente del orden de 0.6 A/dm². Cuando los baños son más concentrados y se usan en caliente, se puede aumentar la densidad de corriente hasta 6 y aún hasta 8 A/dm², lo que significa una reducción considerable de tiempo para obtener espesores satisfactorios y un aumento en el número de cargas diaria³. La rapidez de deposición más común es de 5 A/dm².

Se han realizado estudios que muestran que al aumentar la densidad de corriente en un baño de níquel libre de aditivos, el tamaño de grano aumenta, dando por consiguiente apariencias rugosas y de bajo brillo, los resultados analizados por medio de espectroscopia electrónica, son mostrados en las Figura 3, donde la densidad de corriente fue variada a 1, 5, 10 y 50 mA/cm². Estos estudios se realizaron en una solución (V=400ml), libre de aditivos, compuesta de la siguiente manera: 300 g/l de Ni(NH₂SO₃)₂.4H₂O, 15g/l NiCl₂.6H₂O y 30 g/l H₃BO₃. El pH de esta solución fue regulado por adiciones de carbonato de níquel para mantenerlo a un pH de 4.2, y a una temperatura de 50 °C¹².

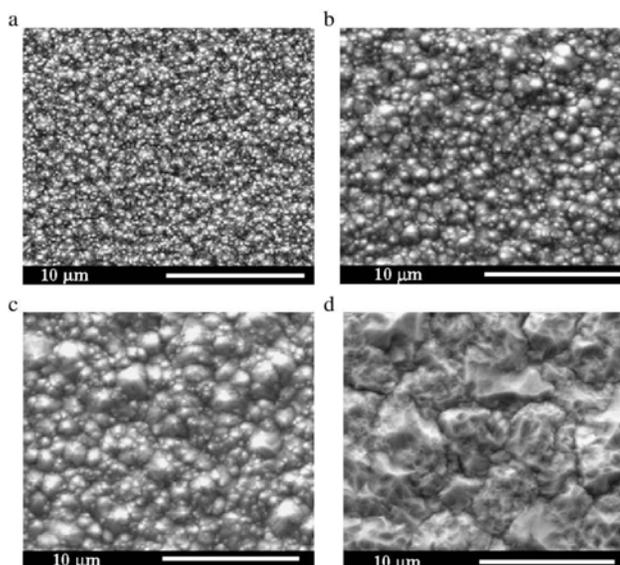


Fig. 4 Depósitos de Níquel sin aditivos vistos por microscopía electrónica. (a: 1mA/cm², b: 5 mA/cm², c:10 mA/cm² y d: 50 mA/cm²)

Como se puede observar en la Figura 4, al aumentar la densidad de corriente, el tamaño de grano también aumenta, provocando que la apariencia del depósito dé menos brillo al aumentar la densidad de corriente del depósito. Como ya se ha mencionado antes, éste es un factor que debe controlar en el depósito de un metal, ya que si la densidad de corriente límite es excedida el material puede llegar a presentar características no deseables, como son el bajo brillo o la resistencia mecánica del material. Esta desventaja puede ser eliminada si la concentración del Níquel se aumenta, así a densidades de corriente altas se obtendría un depósito de mejor apariencia (dependiendo el depósito que se quiera obtener) y con una mayor rapidez.

Las impurezas también juegan un importante papel en la deposición del metal, ya que cuando hay un mayor número de impurezas, como los son el O₂, H₂ (que se pueden presentar en la electrolisis del agua) y compuestos metálicos, estas serán adheridas a la superficie del cátodo, provocando que se incrusten dentro del arreglo cristalino. Para evitar esta desventaja, la densidad de corriente puede ser aumentada¹² o en su defecto será necesaria la adición de agentes orgánicos, como niveladores o abrillantadores.

Un ejemplo del rol que juegan las impurezas en el depósito de Níquel y en general de cualquier tipo de depósito, es la presencia de Cd en la solución. La presencia del ion Cd²⁺ inhibe la electrodeposición del Níquel teniendo la función de polarizar al cátodo. Este diseño experimental fue realizado en cuatro tipos de baños diferentes. También se prueba que la

presencia de ácido bórico tiende a influir en la polarización catódica, teniendo una influencia negativa en la calidad del depósito, impidiendo que el Níquel se adhiriera en la superficie del sustrato, presentando inclusiones de ambos compuestos (Cadmio y Níquel) en la superficie electroplateada. La adición de determinadas sustancias permite disminuir el efecto de polarización que presenta estas sustancias dañinas para el electrodeposito, tales como el sulfato de sodio en presencia de ambas sustancias¹³. El dodecil sulfato de sodio es otro compuesto que inhibe la polarización catódica, permitiendo que la disociación del Níquel tenga una mayor eficacia¹⁴.

4.2.2 Ánodos

Un ánodo soluble en una solución de niquelado proporciona un mejor contacto eléctrico con la solución y puede sustituir los iones níquel que se descargan en el cátodo¹⁶.

Un ánodo idealmente no debe contener impurezas y debe disolverse completamente sin dejar residuos. Este también debe trabajar de una forma óptima en un intervalo amplio de pH, así como de densidades de corriente, lo que quiere decir, que debe poseer gran actividad y estar despasivado o despolarizado. En soluciones tipo Watts, en presencia de cloruro y con pH y densidades de corriente normales, todas las formas de níquel se disuelven con rendimientos del 100%. Excepto en casos de pasivación, no existen reacciones secundarias, en la solución se reponen continuamente los iones Níquel a una rapidez constante, que solo depende de la intensidad de corriente¹⁹.

Diversos hechos experimentales demuestran que el níquel de refinería presenta pérdidas de metal aceptables y experimentos recientes demuestran que el níquel refinado electrolíticamente es un buen remplazo del anterior. En la práctica, siempre se producen algunos residuos por lo que es esencial el empleo de bolsas para ánodos. Es importante sacar los ánodos lentamente de la soluciones, cuando deban ser retirados, a fin de evitar la remoción de los residuos y no dejarlos apoyados sobre el suelo, sino colgados en su ganchos. Una gran cantidad de residuo representa naturalmente una pérdida, en especial si contiene níquel metálico desprendido durante la dilución del ánodo¹⁶.

Níquel electrolítico

Se utiliza principalmente colocando cuadrados de níquel, cortados de cátodos de refineras, en cestas de mayas de titanio, la sexta se suspenden de la barra del ánodo y pasa la corriente al níquel y de aquí a la solución. Sobre el titanio metálico se forma una película de óxido protectora y no puede conducir la corriente eléctrica directamente hasta la solución, pero, cuando están colocados en las cestas, los trozos de níquel se ponen en contacto eléctrico con el titanio a través de la película de óxido.

Níquel "S"

Es Níquel refinado electroquímicamente cuya composición está controlada para conseguir un alto grado de actividad electroquímica; se presenta en una sola forma, piezas redondas lisas en forma de botón, fáciles de verter para llenar o rellenar las cestas de Titanio. El tamaño de estas piezas es de aproximadamente 25mm de diámetro y 6mm de espesor¹¹.

4.2.3 Soluciones para niquelado

Solución de Watts

Esta solución es la más sencilla y en algunos aspectos la mejor para el niquelado en tambor. Permite obtener depósitos de buena coloración y brillo, pero la densidad de corriente aparente debe ser baja, porque el brillo depende de que los sucesivos y pequeños incrementos del depósito sean concienzudamente pulidos por las otras piezas contenidas en el tambor. Las densidades de corriente elevadas producen el característico depósito mate de la solución de watts²⁰.

La solución contiene sulfato de níquel y la cantidad suficiente de cloruro de níquel, para conservar los ánodos en disolución y trabajar con un pH de 5.6-5.8. El ácido bórico se añade para estabilizar el pH de la solución y la densidad de corriente aparente queda limitada a 0.1-1.0 A/dm².

Esta solución, base de la mayoría de las soluciones orgánicas para niquelado brillante, es barata y sencilla. Es fácil de controlar y de conservar su pureza. El sulfato de níquel es la fuente principal de iones Níquel, pero se puede lograr mayor rapidez de deposición aumentando la concentración del cloruro de níquel. La composición y condiciones de trabajo de este tipo de soluciones se encuentran ilustradas en la Tabla 2.

<i>Sustancia</i>	<i>Intervalo de concentración</i>	<i>Condiciones de trabajo</i>	
<i>Sulfato de níquel</i>	<i>240-300 g/l</i>	<i>Temperatura</i>	<i>25-50 °C</i>
<i>Cloruro de Níquel</i>	<i>40-60 g/l</i>	<i>Agitación</i>	<i>Por aire</i>
<i>Ácido Bórico</i>	<i>25-40 g/l</i>	<i>D. Corriente</i>	<i>3-7 A/dm²</i>
		<i>pH</i>	<i>4.0-5.0</i>

Tabla 2 Condiciones de trabajo y composiciones típicas de sustancias para las soluciones de Watts

Con este tipo de soluciones se obtienen por lo general depósitos de apariencia mate, con microdureza de 130-200HV.

4.2.4 Níquel brillante

Estas soluciones contienen agentes de adición que modifican el crecimiento del depósito de níquel para producir superficies completamente brillantes que puedan recibir depósito de cromo sin necesidad de pulido intermedio. Anteriormente esto se conseguía adicionando sales de cobalto, formiatos y formaldehído, pero hoy en día, en las soluciones patentadas se utiliza una mezcla de agentes orgánicos, para obtener depósitos más brillantes, con un intervalo amplio de densidad de corriente²².

La composición típica de los baños de níquel brillante se muestra en la Tabla 3.

<i>Sustancia</i>	<i>Intervalo de concentración</i>	<i>Condiciones de trabajo</i>	
<i>Sulfato de níquel</i>	<i>240-300 g/l</i>	<i>Temperatura</i>	<i>25-50 °C</i>
<i>Cloruro de Níquel</i>	<i>40-60 g/l</i>	<i>Agitación</i>	<i>Por aire</i>
<i>Ácido Bórico</i>	<i>25-40 g/l</i>	<i>D. Corriente</i>	<i>3-7 A/dm²</i>
		<i>pH</i>	<i>4.0-5.0</i>

Tabla 3 Composición típica para un baño de Níquel brillante.

Soluciones orgánicas para niquelado brillante.

Al depositarse el Níquel brillante se co-depositan ciertas partes constituyentes de las moléculas del agente de adición y origina una estructura dura de grano fino. Usualmente, el depósito contiene azufre lo que reduce su resistencia a la corrosión en comparación con los depósitos de Níquel semibrillante o mate exentos de azufre. Los productos de descomposición procedentes de los agentes de adición que permanecen en la solución se eliminan por purificación continua con carbón activado. Los suministradores de productos

para galvanotecnia, mediante una cuidadosa elección del agente de adición, han producido soluciones comerciales patentadas de las que este tratamiento elimina selectivamente las impurezas²³.

Abrillantadores

Una buena solución para niquelado brillante debe producir depósitos brillantes en un amplio intervalo de densidad de corriente, es decir, tanto en zonas alejadas, hundidas de baja densidad de corriente de una pieza, como en las zonas salientes de densidad de corriente elevada. Las soluciones que se utilizan hoy en día contienen varios aditivos formando lo que se llama “sistemas abrillantadores” cuyos componentes pueden describirse como sigue:

Abrillantadores primarios: Estos ejercen un enérgico efecto sobre el brillo, dureza y tensiones internas del depósito y normalmente se utilizan en concentraciones bajas.

Abrillantadores secundarios: estos presentan un efecto abrillantador más ligero sobre el depósito cuando se utilizan solos y se emplean para reducir las elevadas tensiones internas producidas por los abrillantadores primarios.

Mediante la combinación adecuada de ambos abrillantadores es posible obtener depósitos brillantes y dúctiles, con tensiones bajas. Usualmente los dos abrillantadores se complementan entre si para producir una superficie más brillante de lo que podría esperarse de los efectos individuales²⁴.

La mayoría de los depósitos tienen tensiones internas apreciables. Esto significa que una lámina delgada perfectamente plana, después de ser recubierta, se hace ligeramente cóncava si las tensiones del depósito son de tracción, o ligeramente convexas si las tensiones del depósito son de compresión.

Usualmente, las tensiones se miden observando la flexión producida recubriendo una sola de las caras de una tira de metal. Los abrillantadores primarios tienden a producir tensiones de tracción elevadas y muchos abrillantadores secundarios producen tensiones de tracción bajas e incluso tensiones de compresión¹⁵.

Las soluciones modernas de níquel brillante producen depósitos de ductilidad adecuada, a menos que estén contaminados, en cuyo caso, pueden producirse grietas.

Se han realizado estudios con dióxido de carbono supercrítico, en donde el brillo de la pieza electrodepositada presenta características mejores a las obtenidas con los abrillantadores convencionales. Esta técnica es libre de aditivos, debido a que el dióxido de carbono supercrítico tiene la finalidad de funcionar como aditivo. Esta técnica presenta depósito de mejores características que las técnicas convencionales, ya que presenta una menor rugosidad y mayor brillo, presenta una menor tensión superficial, propiedades de transporte ajustables y lo más importante una alta solubilidad del hidrógeno en el Sc-CO₂, sin embargo una limitante de este método es la baja solubilidad de las sales metálica en el Sc-CO₂ y la baja conductividad eléctrica que presenta este, además la instrumentación para llevar a cabo este método es complicada y de difícil instalación, ya que se requieren de presiones elevadas¹¹. Un ejemplo del equipo necesario para efectuar un depósito metálico con esta técnica se muestra en la Figura 5.

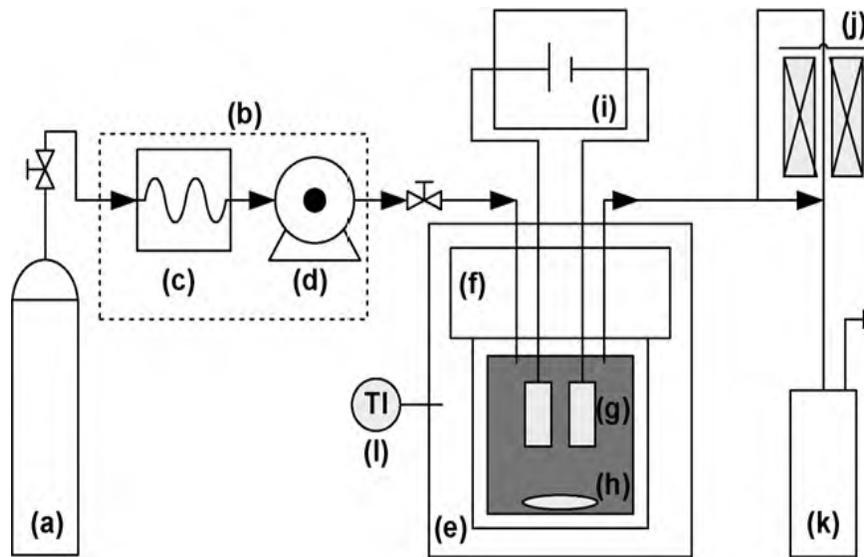


Fig. 5 Aparato de alta presión: a) Tanque de CO₂, b) tanque de licuación para el CO₂, c) bomba de licuación, d) bomba de altapresión, e) baño térmico, f) celda de reacción, g) sustrato, h) agitación, i) fuente de alimentación programable, j) regulador de presión, k) trampa y l) termómetro.

El diseño de este baño fue hecho con dióxido de carbono con un grado de pureza del 99.9%, y el baño estaba compuesto por, NiSO₄.6H₂O (300 g/l), NiCl₂*6H₂O (50 g/l) y H₃BO₃ (50g/l) y se probaron 3 densidades de corriente: 0.010 A/cm² a los 0.150 A/cm². Se muestra que el tamaño de grano, utilizando dióxido de carbón supercrítico es de menor tamaño que en las técnicas convencionales. Este comportamiento se ve ilustrado en las figuras siguientes.

La Figura 6 muestra por medio de la espectroscopia atómica, los resultados obtenidos por medio del método de electroplateado convencional, lado derecho y por medio del uso de dióxido de carbono supercrítico, utilizando tres diferentes densidades de corriente. Por medio de esta figura se puede observar que el método de electroplateado convencional, presenta estructuras de grano menos fino, por lo que presenta superficies con un mayor grado de rugosidad, lo que lleva a tener tamaño de granos más grandes, lo que dará una apariencia opaca a la superficie niquelada. Por otro lado, se puede observar que la técnica con dióxido de carbón supercrítico, presenta superficies más lisas, lo que significará tener tamaños de granos más finos¹¹.

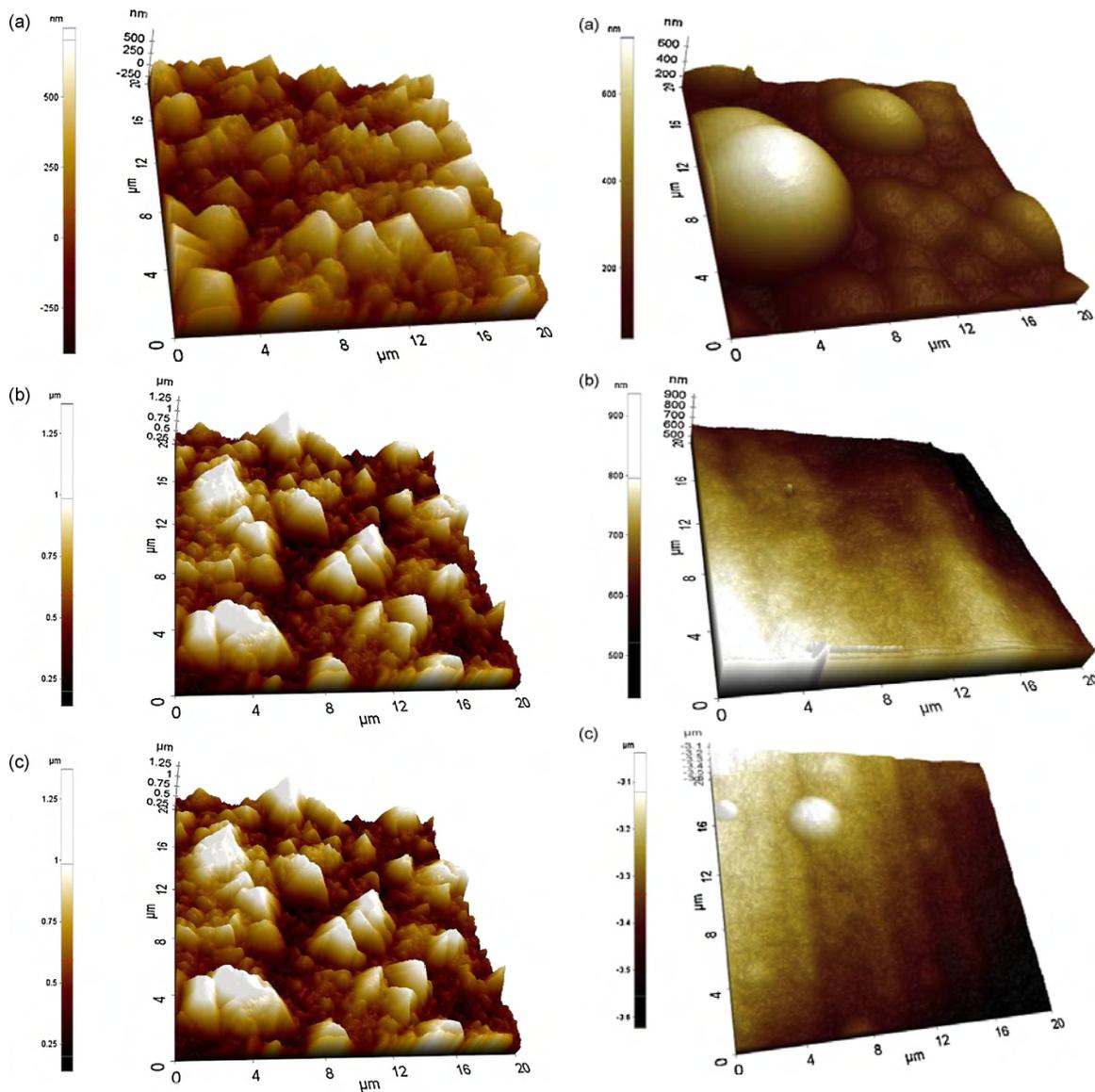


Fig. 6 Superficie electroplateada por medio del método tradicional lado derecho y utilizando dióxido de carbón supercrítico lado izquierdo. A) 0.015 A/cm², b) 0.030 A/cm² y c) 0.075 A/cm²

Las cubas para estos baños pueden ser de cloruro de polivinilo, propileno o ebonita, los calentadores de titanio o cuarzo y al agitación catódica es entre 0.5-5 m/minuto.

Los tipos de ánodos que se utilizan para este tipo de técnicas son de Níquel electrolítico, al Carbón o Níquel tipo "S". Las bolsas anódicas, son de polipropileno y es recomendable que la solución presente una filtración continua con carbón activado, para la eliminación de impurezas, en proporción de 0.1 g/l de baño por cada 40 horas de trabajo, este valor puede variar, según el número de piezas que se trabajen en el proceso¹⁶.

Este proceso da depósitos de excelente brillo y nivelación manteniendo un gran poder de penetración y una fácil cromabilidad. El depósito obtenido también presenta excelente ductilidad, obteniéndose un acabado de alta calidad con agitación mecánica¹⁰.

Agentes niveladores

Los agentes niveladores proporcionan depósitos cuyas superficies finales son más lisas que la superficie original. Son valiosos para reducir los costos de pulido⁶⁸.

Con frecuencia, el máximo efecto nivelador tiene lugar en soluciones que producen depósitos semibrillantes. El depósito se pule fácilmente hasta alcanzar un acabado brillante. Muchas soluciones niveladoras no contienen azufre, por ello los depósitos son más resistentes a la corrosión que los depósitos totalmente brillantes que contienen azufre.

Agentes humectantes

Estos actúan aminorando la tensión superficial, evitando de este modo que las burbujas de hidrógeno se adhieran a la superficie del cátodo y dificulten localmente la deposición. Algunos agentes humectantes producen una cantidad de espuma inaceptable, cuando la solución es agitada por aire, en dichos casos es necesaria la agitación mecánica, empleando un agitador o por el movimiento del cátodo⁶⁸.

Agentes reguladores de pH

El ácido bórico se disocia débilmente, por lo que no se considera como un agente que contribuye a la conductividad de la solución. Sin embargo y en virtud de su débil disociación, funciona como agente amortiguador del pH de la solución. En presencia de ácido bórico la adición de álcali al baño de niquelar se efectúa con un aumento del pH, mucho menor que

con su ausencia. Si hubiese irregularidades en el rendimiento de corriente del cátodo, puede originarse álcali, este se disociará con la consiguiente reducción de acidez. El ácido bórico absorbe el álcali y mantiene así un pH más uniforme⁶⁸.

4.2.5 Níquel mate

Conocido también como níquel satinado. Este proceso produce una película uniformemente mate sobre los metales base como el acero, cobre y latón. La superficie es de un tono mate metálico muy atractivo que ofrece excelente resistencia a las manchas dactilares y a los roces, pudiendo acabar en Cromo, Oro o Plata y barnizado sin ningún tipo de problemas³.

Con este proceso se obtiene una estructura del depósito de grano fino y uniforme en todas las áreas. El efecto satinado se produce con la formación de la emulsión en el electrolito que a su vez forma partículas pequeñas uniformemente dispersas que producen el depósito satinado en las piezas. La composición típica de estos baños se muestra en la Tabla 4.

<i>Sustancia</i>	<i>Intervalo de concentración</i>	<i>Condiciones de trabajo</i>	
<i>Sulfato de Níquel</i>	<i>450 g/l</i>	<i>pH</i>	<i>4.0-4.5</i>
<i>Cloruro de Níquel</i>	<i>30 g/l</i>	<i>T</i>	<i>52-55 °C</i>
<i>Ácido bórico</i>	<i>40 g/l</i>	<i>D.C.C</i>	<i>4 A/dm²</i>
<i>Abrillantador primario</i>	<i>20 ml/l</i>	<i>D.C.A</i>	<i>1-3 A/dm²</i>
<i>Abrillantador secundario</i>	<i>6 ml/l</i>		

Tabla 4. Composición típica para baños de Níquel tipo mate

Las tinajas de este tipo de baños pueden estar diseñadas a base de polipropileno o cloruro de polivinilo, provista de rebosadero en todo un lateral de la misma. Los calentadores pueden ser de titanio o cuarzo³.

Los ánodos deben de ser de níquel electrolítico y las bolsas anódicas serán de polipropileno siendo innecesaria una doble bolsa³.

La agitación debe ser mecánica de 2 a 6 r/minuto y en sentido longitudinal. La filtración debe ser continua³.

4.3 Depósitos de Zinc

Este tipo de baños son los más usados industrialmente en depósitos sobre acero, ya que permiten un eficiente depósito sobre este a bajos costos. La principal virtud de este tipo de

baños, es la de proporcionar depósitos de gran compactación, que lleven a depósitos de una mayor resistencia a la tensión mecánica, lisos y brillantes, bajo un amplio intervalo de densidades de corriente⁴², de 1-100 A/cm². Este tipo de procesos se ve ilustrado en el siguiente diagrama²⁵.

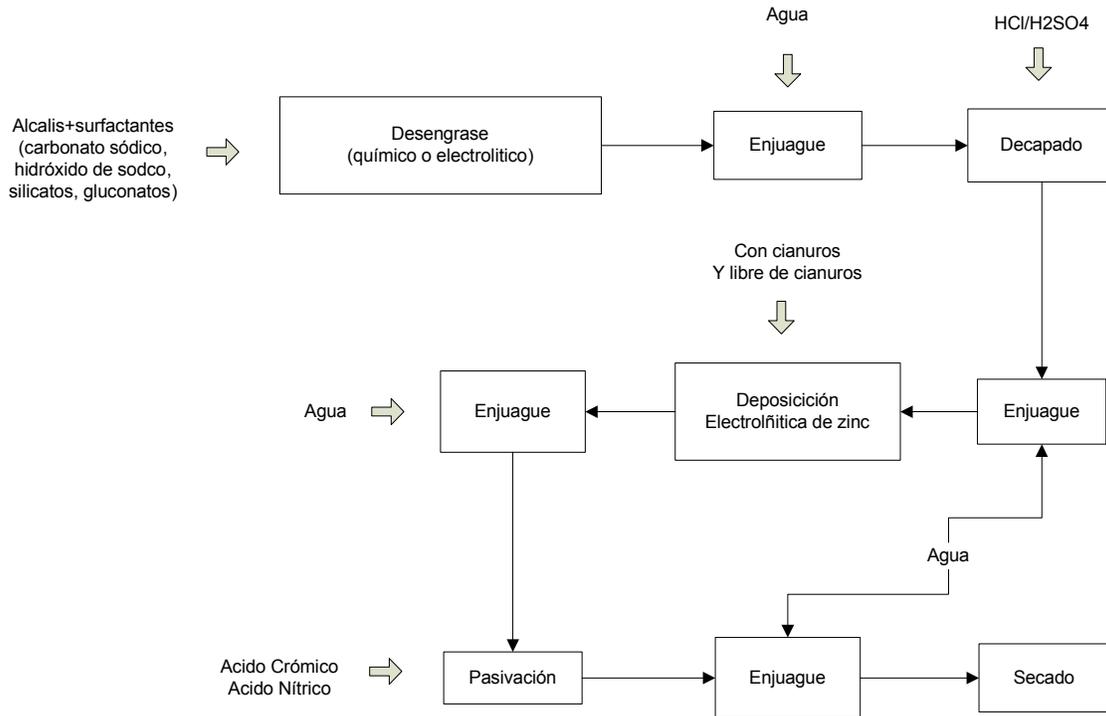


Fig. 7 Proceso típico para electrodeposición de Zinc

Se puede depositar Zinc, tanto de soluciones ácidas como alcalinas. Las soluciones ácidas por lo regular contienen sulfato, cloruro y fluoroborato, mientras que las soluciones alcalinas están compuestas en su mayoría por cianuros, cianatos y en la actualidad se usan soluciones libres de cianuro que están conformadas por ánodos de Zinc metálico disuelto en una solución de hidróxido de potasio o hidróxido de sodio. Las soluciones alcalinas tienen un mejor poder de depósito, por lo que se usan con mayor frecuencia para el recubrimiento de artículos de formas irregulares. Las soluciones ácidas son empleadas generalmente para el recubrimiento de alambre y metales laminados donde no se requiere un buen poder de depósito¹⁰. No se pueden utilizar soluciones con cianuro para depositar directamente con zinc sobre hierro maleable o hierro fundido a menos que se consideren algunos pasos especiales para la preparación de los metales base²⁶.

Los principales constituyentes del baño son los iones metálicos, sales conductoras, amortiguadoras y agentes de adición, como abrillantadores y niveladoras. Entre estos los que juegan el rol más importante son los agentes de adición. Los abrillantadores proporcionan al depósito el brillo requerido para proporcionar la calidad específica. Los depósitos obtenidos en presencia de estos exhiben propiedades específicas tales como superficies reflejantes y resistencia a la corrosión. Los abrillantadores más usados en la industria son: O-Clorobencilaldeído, bencílcetona, Vainilla y glicina. Los agentes niveladores tienen la función de suavizar la superficie del depósito, proporcionando un depósito homogéneo a lo largo de toda la superficie y los más usados son: bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), dodecilsulfato de sodio (SDS), polietilenglicol (PEG) y Triton X-100⁴².

Se han realizado estudios con bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), salicilaldeído (SAL) y ácido acético (AA), que tienen un efecto en la morfología de la superficie, textura y tamaño de grano en los electrodepositos. Los estudios muestran que la co-existencia de estos tres aditivos en el baño generan una capa uniforme y suave en la superficie, así también presentan un depósito brillante, lo que lleva a una superficie más lisa, permitiendo un mayor refinamiento del tamaño de grano⁴².

Estos estudios fueron diseñados en un baño que contenía $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, Na_2SO_4 como sal conductora y aditivos en diferentes proporciones. Los resultados obtenidos son mostrados en la Figura 8.

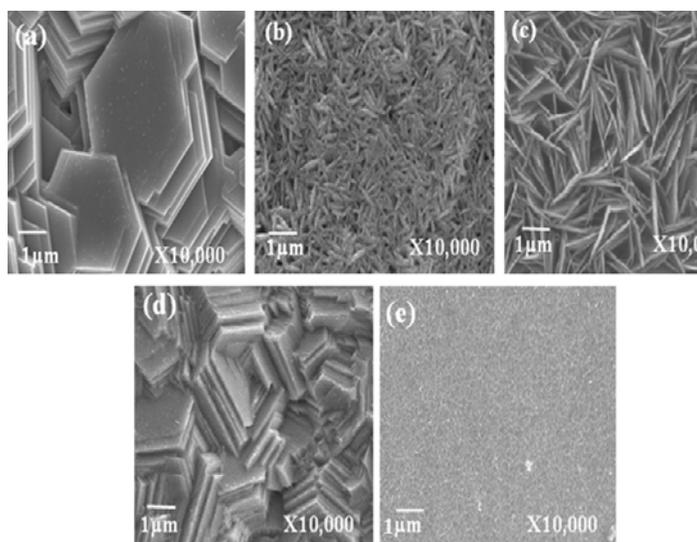


Fig. 8 Imágenes por SEM de los depósitos obtenidos

En la Figura 8a se muestra el depósito sin el uso de ningún tipo de aditivo, y se puede apreciar que la superficie del depósito presenta una alta rugosidad con un espesor menor a $0.1\mu\text{m}$, el depósito presenta una apariencia mate, es decir, poco brillo. En la Figura b) el depósito se realiza en presencia de una solución 0.008M de CTAB, el tamaño del grano del depósito es reducido y la forma cristalina presenta una mayor regularidad, da una característica semibrillante y la superficie rugosa es reducida y este no presenta la superficie quemada, como pasa en la Figura c) en donde se realiza la adición de SAL a la muestra. La Figura d) en presencia de SAL + AA presenta una mayor rugosidad que los depósitos anteriores así también presenta una apariencia de mayor opacidad y la pieza parece presentar partes quemadas, que puede ser por oclusión de materiales extraños en la estructura cristalina. La apariencia de mayor brillo y de menor rugosidad se presenta con la combinación de CTAB, SAL y AA, que es debido a la disminución del tamaño de grano como lo podemos ver en la Figura e), este depósito tampoco presenta zonas quemadas en el depósito así también, presenta una superficie de mayor suavidad y compacta⁴².

4.3.1 Baños ácidos de Zinc

El potencial normal del zinc es más de 0.7 volts más negativo que el hidrógeno, es decir, que el hidrógeno se descarga con mayor facilidad que el zinc, por lo que se puede deducir que sería imposible depositar zinc, por lo menos con una buena eficiencia catódica, a partir de las soluciones ácidas. Se puede depositar el Zinc con grandes eficiencias catódicas, a partir de soluciones ácidas fuertes siempre y cuando estas sean puras¹¹. La presencia de cantidades muy pequeñas de determinados metales tales como el cobalto y el níquel disminuye el sobrevoltaje del hidrógeno con respecto al zinc, disminuyendo la eficiencia catódica²⁷.

Se ha visto que en los procesos de electrodeposición de Zinc, específicamente en las soluciones de sulfato ácido, la presencia de impurezas tales como Cu, Ni, Sb, Ge y Co es muy decisiva, ya que estas impurezas tienen el efecto de hacer que haya un decremento en la eficiencia de la corriente, así también como en la disminución de la pureza de los depósitos de Zinc. De acuerdo a la práctica industrial el efecto de las impurezas, es más evidente con el incremento de la densidad de corriente y la acidez del electrolito, lo que hace que las condiciones de trabajo sean estrictamente dependientes de la pureza del electrolito⁴³.

Estos factores adversos pueden ser neutralizados, por la presencia de surfactantes adecuados. Trabajos recientes han encontrado que el uso de surfactantes o mezcla de ellos tales como el nanoilfenol polietilen glicol, dinaftilmetano y polietilen glicol (D1, D2 y D3 respectivamente), tienen el efecto de aumentar la eficiencia de la corriente y mejora la calidad del depósito de Zinc. El efecto positivo de estos tres surfactantes parece tener una mejor contribución al ser combinados y este efecto positivo parece estar relacionado en la formación de una capa adsorbente, la cual incrementa la polarización catódica, proporcionando un depósito de grano fino. Sin embargo, el aditivo D1 incrementa la polarización anódica del Zinc, limitando así el efecto negativo de las impurezas metálicas sobre la eficiencia de las impurezas metálicas en la eficiencia de la densidad de corriente⁴³. La combinación de los aditivos D1 y D3 incrementan la polarización catódica del Níquel, lo que limita la co-deposición con el Zinc⁴³.

El estudio de este efecto negativo de estos metales se realizó principalmente por difracción de rayos-X, y este efecto se ve ilustrado en la Figura 9.

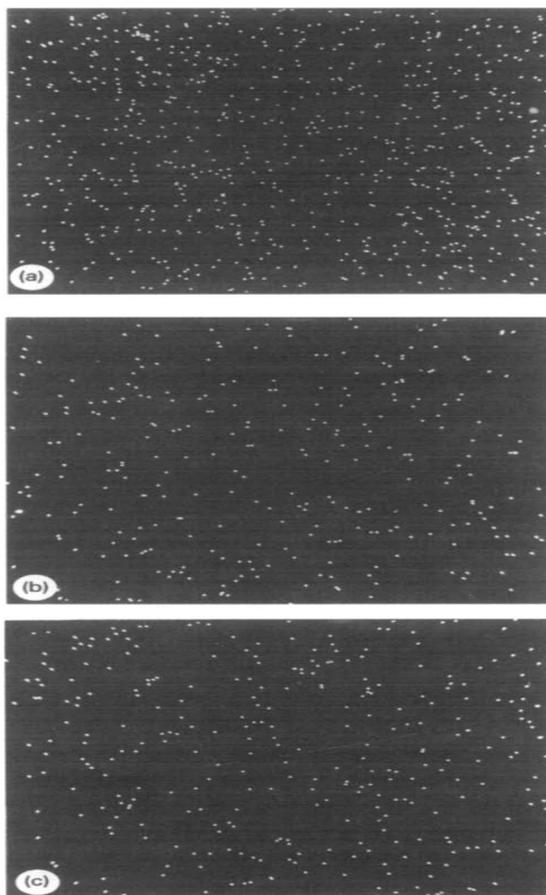


Fig. 9 Factores que intervienen negativamente en el electrodeposito. a) Cu, c) Sb y b) Ni

En la Figura 9 se puede observar, como el depósito presenta impurezas. Como ya se ha mencionado, pueden verse reflejadas en las propiedades físicas del depósito⁴³. Cuanto mayor son las impurezas en electrodeposito, el brillo de este disminuirá, así como su resistencia mecánica, el uso de los tres aditivos en combinación, eliminan todos estos efectos negativos obteniendo un depósito de grano más fino, lo que se reflejara en su mayor brillo y un depósito con mayor resistencia a la tensión mecánica.

Otro aditivo que se ha estudiado en este tipo de baños, es la Cumarina. Como se puede ver en la Figura 10 el depósito realizado con cumarina presenta un tamaño de grano más fino, así como una estructura más compacta y continua (lado derecho). También con la presencia de cumarina aumenta la eficiencia de corriente, aunque no significativamente, de un 92% a 97%. También la resistencia a la corrosión es mejorada en presencia de cumarina^{45, 50}.

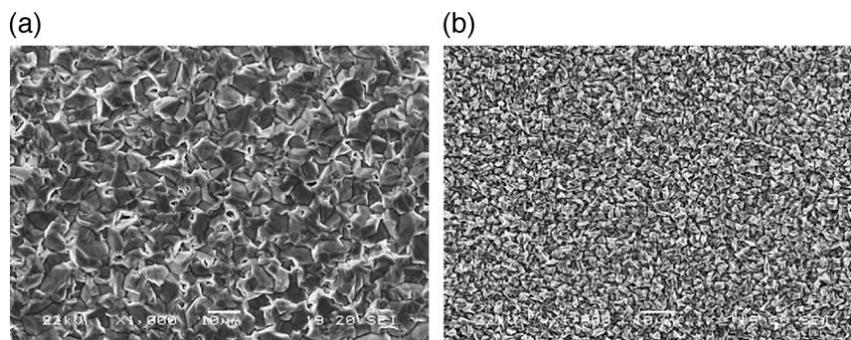


Fig. 10 SEM del electrodeposito de Zinc. A) Sin cumarina, b) Con cumarina

La principal sal empleada en las soluciones de ácidos de zinc es el sulfato ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$). Se acostumbra emplear altas concentraciones de sulfato de zinc, hasta 400 g/L. Esta concentración alta facilita el depósito al incrementar la concentración de zinc. El otro constituyente esencial es el ácido sulfúrico. Su concentración puede ser pequeña siempre y cuando sea suficiente para conservar un pH de entre 3 y 4; pero en algunos métodos el contenido de ácido puede ser muy alto²⁸.

Experimentos han mostrado que diferentes tipos de aditivos orgánicos, en este tipo de baños, dan propiedades útiles a los baños. Por ejemplo, el uso de FrTSCN (forfuraldehidotiosemicarbazona) proporciona un brillo espejo (alto brillo). También se ha mostrado que los compuestos carbonílicos como lo son las tiosemicarbazidas y sus derivados, ofrecen un depósito lustroso y muy buena resistencia a la corrosión de los depósitos³⁹.

Una aplicación especial del recubrimiento ácido es el proceso Tainton, en el cual se emplean ánodos insolubles de plomo y plata, principalmente para revestir alambre de acero. Se prepara la solución de sulfato de zinc disolviendo mineral de Zinc o Zinc impuro en ácido sulfúrico y luego se hace una purificación de la solución resultante²⁹.

En las soluciones ácidas de Zinc es deseable conservar un pH entre 3 y 4. La eficacia anódica y la solución de los ánodos de Zinc, cuando no están en uso, tienden a conservar o sobrepasar ligeramente el pH deseado, por lo que es necesario añadir pequeñas cantidades de ácido sulfúrico diariamente o con mayor frecuencia²⁰. El empleo de soluciones amortiguadoras, como el acetato de sodio, pueden estabilizar el pH. Una adición de cloruro de aluminio proporciona también una característica buffer, debido a que el hidróxido de aluminio tiende a precipitarse a un pH cercano a 4³⁰.

Especialmente en las soluciones ácidas de Zinc las densidades bajas de corriente tienden a producir depósitos de granulación gruesa, que incluso pueden consistir en cristales aislados¹¹. Los aditivos orgánicos, producen depósitos de granos más finos y mejoran ligeramente el poder de depósito. No se emplean abrillantadores debido a que los depósitos ácidos de zinc son generalmente más blancos y brillantes que los depósitos de cianuro producidos sin agentes adicionales³².

Al igual que en los depósitos de Níquel, en este tipo de depósitos se adicionan aditivos que ayudaran a que el depósito de Zinc presente características que se deseen alcanzar³⁵.

Ejemplo de un aditivo para este baño es el sulfato de aluminio $Al_2(SO_4)_3$, que influye en la reducción de los iones de Zinc. Esto incrementa la polarización catódica y promueve el recubrimiento homogéneo a lo largo de toda la superficie del depósito. Además el uso de esta sal, en conjunto con productos orgánicos animales como es el extracto de nueces tiene como resultado una mayor suavidad y un mayor brillo en los depósitos³¹.

4.3.2 Baños alcalinos de Zinc. Baños al cianuro.

El principal constituyente de las soluciones alcalinas de Zinc es el cianuro doble $Na_2Zn(CN)_4$. Las soluciones siempre contienen zincato de sodio Na_2ZnO_2 y cianuro de sodio libre o bien hidróxido de sodio.

Se emplean 3 tipos de soluciones de cianuro de Zinc: 1) baños simples para depósitos opacos; 2) baños que contienen pequeñas cantidades de mercurio o de otros metales, como Cobalto, Níquel, Molibdeno y que producen depósitos relativamente blancos; 3) baños con aditivos orgánicos que producen depósitos brillantes. Numerosas pruebas han demostrado que un espesor de Zinc producido por cualquiera de estos procesos, proporciona aproximadamente el mismo valor protector frente a la atmósfera³⁰. Por tanto, cuando lo único que interesa es proteger al acero contra la corrosión no hay ventaja alguna en emplear depósitos brillantes, esto podría ser objetable en los suministros militares en los que es totalmente inconveniente la reflexión de la luz. Los depósitos de zinc procedentes de distintos baños pueden diferir en dureza, ductilidad y comportamiento en las subsecuentes operaciones de fabricación³³.

Frecuentemente se abrillantan los depósitos de zinc obtenidos en baños simples de cianuro, sumergiéndolos en soluciones de ácido nítrico o crómico.

Para obtener un galvanizado brillante en baños de Zinc, el factor más importante es la eliminación de impurezas metálicas, como las de Cobre y Plomo, por lo que se acostumbra purificar tales baños a intervalos periódicos de tiempo, este puede llevarse a cabo agregando cantidades adecuadas de sulfuro de sodio, el cual precipita al plomo., pero no al polvo de Cobre o Zinc, siendo el Plomo el que precipita a estas dos impurezas. La solución también puede ser purificada mediante purificadores orgánicos hechos a base de nitrógenos y azufre que precipitan contaminantes metálicos por medio del efecto de quelación³⁴.

Un gran número de abrillantadores se han propuesto para este tipo de baños, todos ellos están compuestos en base a compuestos orgánicos complejos, cuyas funciones exactas no están definidas. Algunos de ellos sirven para contrarrestar los efectos de pequeñas cantidades de impurezas metálicas dañinas, formándose complejos con esas impurezas. El molibdeno, también usado para dar brillantez, se cree que actúa de esta forma.

Debido al alto contenido ordinario de hidróxidos de sodio, el pH de todos los cianuros de zinc es relativamente alto, pero esto no es crítico, ya que se ha demostrado que un pH cerca de 13 a 13.5 produce los mejores depósitos obtenidos en baños ordinarios y brillantes³⁴.

4.3.3 Baños de Zinc libres de cianuros

Este tipo de baños comercialmente se dividen en dos grupos: NZC (depósitos sin cianuro) y LCZ (depósitos bajos en cianuro, entre 5-15 g/l). Comercialmente, ambos baños (NCZ y LCZ) operan a temperatura y densidades de corriente similares a las empleadas en los baños al cianuro. Se ha mostrado que temperaturas arriba de los 35 °C tienden a reducir el brillo, la densidad de corriente y el tiempo de vida del depósito cuando se emplean abrillantadores orgánicos. Ambos tipos de soluciones están caracterizadas por tener un alto poder de penetración (alto poder de depósito), con respecto a los a baños convencionales de cianuro, debido a su alta eficiencia catódica a bajas densidades de corriente. Las densidades de corriente que comúnmente se emplean en este tipo de baños son del orden de 0.1-1.0 A/dm² para barriles y 2 a 4 A/dm² para racks. Altas densidades de corriente es probable que conduzcan a depósitos quemados a diferencia de los baños de cianuro.

En general, los baños de Zinc que contienen cianuros como electrolito tienden a dar buenos depósitos, pero ya no son aplicables debido a su alta toxicidad. La eficiencia de corriente de los depósitos de Zinc ácidos, es generalmente alta, pero su poder de deposición es relativamente pobre. En contraste con esto, los depósitos libres de cianuro alcalinos son muy uniformes pero con una baja eficiencia de corriente. Los depósitos de Zinc libre de cianuros pueden ser potencialmente eficientes si se elimina este inconveniente. Las soluciones alcalinas de Zinc usualmente están diseñadas a base de iones Zinc, un exceso de base y agua. Generalmente en este tipo de baños, si están libres de aditivos se obtienen depósitos rugosos y esponjosos, por lo que es común encontrar una amplia variedad de aditivos para este tipo de baños. Algunos de los aditivos usados en estos baños para obtener depósitos suaves y brillosos son compuestos aminados.

En ausencia de aditivos en un baño de este tipo, la forma del depósito que se obtiene se muestra en la siguiente figura:

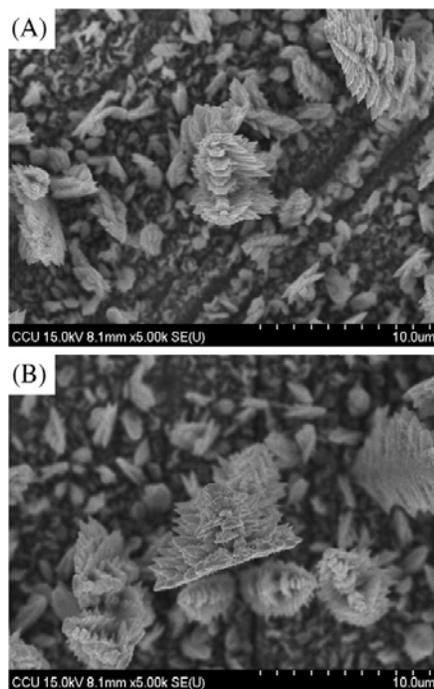


Fig. 11 SEM a) Solución sin aditivos, conteniendo NaOH y ZnO, b) Polietilen amina.

La microscopia electrónica mostrada en la figura anterior muestra una superficie claramente rugosa y con terminaciones en forma de dendritas, de hecho, es imposible producir depósitos comercialmente aceptables de una solución sin aditivos. Cuando se adiciona una amina (polietilenamina) la superficie no presenta cambio aparente como se muestra en la Figura 11 b. Ambos depósitos presentan poco brillo. Esto indica que esta amina tiene poco efecto (casi nulo) sobre la superficie depositada, lo que indica que este aditivo no es lo suficientemente adecuado para este depósito. Este tipo de depósitos son propensos a presentar superficies quemadas, debido a que es muy fácil que iones como el OH^- se incrusten en las dendritas formadas.

Se han utilizado otro tipo de aditivos para mejorar las características adversas antes mencionadas, uno de ellos es la mezcla de imidazol e hipilohidrina. Como se muestra en la Figura 12a, las dendritas desaparecen del deposito confiriéndole a este ser un deposito no esponjoso. Inclusive este tipo de aditivos son utilizados en la industria para quitar este efecto de este tipo de depósitos. El inconveniente del uso de este aditivo es que el depósito presenta una aglomeración del grano presentando por consiguiente un grano de mayor tamaño y la superficie depositada presentara poco brillo. Un aditivo que fue usado para el refinamiento del grano fue una sal de amina policuaternaria, como se muestra en la Figura

12b, el tamaño de grano es drásticamente reducido, proporcionando un refinación de grano que le confiere al depósito un mayor brillo, suavidad y menor rugosidad.

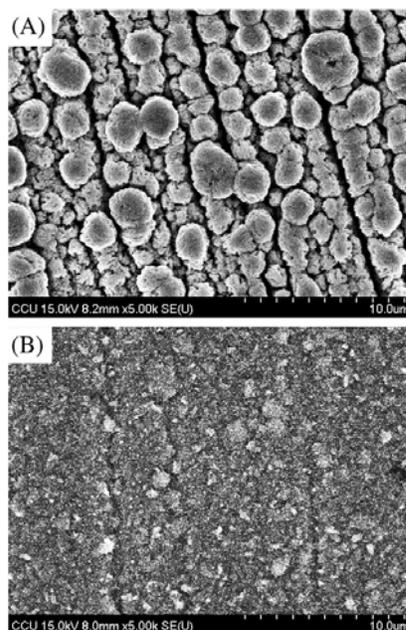


Fig. 12

Como muestra la Figura 13D este efecto es potenciado al realizar la adición a la amina cuaternaria de una piridina de ácido carboxílico cuaternario. Como se muestra en la figura, el depósito presentará un mejor tamaño de grano (este presenta un grano más refinado que en la Figura 13D y un mejor compactamiento del depósito, proporcionando un mayor brillo y menor rugosidad en la superficie.

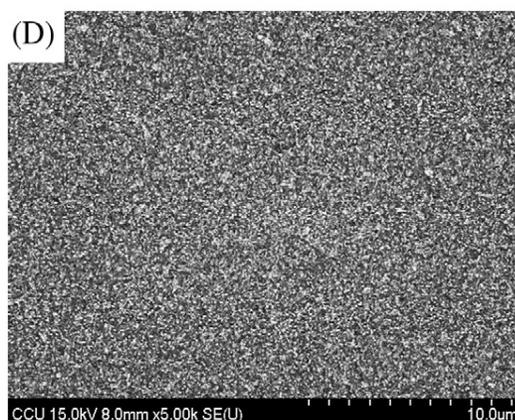


Fig. 13

4.3.4 Ánodos de Zinc

Hay tres grados principales de zinc que pueden ser utilizados como ánodos: 1) Spelter zinc comercial, con más de 98.5% de zinc; 2) grado intermedio de 99.5 a 99.8% de zinc y 3) alta pureza con 99.95% a 99.99% de zinc. Es claro que los precios aumentarían con el grado de pureza. Sería lo más práctico producir depósitos de zinc casi puro, debido a que la presencia de cantidades muy pequeñas de impurezas como cobre y plomo en los depósitos, puede acelerar la corrosión del zinc disminuyendo así la vida de los recubrimientos. La alta pureza de zinc en las capas electrodepositadas es la causa de que, si se expone a condiciones suaves de temperatura, duren más que las capas del mismo espesor logradas por medio de inmersiones en caliente⁷.

En general sería de mayor conveniencia utilizar ánodos de zinc de alta pureza en baños de cianuro que en baños ácidos. En los baños ácidos la mayoría de las impurezas en los ánodos son insolubles y permanecen en el sedimento del ánodo, de donde pueden desprenderse y causar depósitos de zinc ásperos o pueden acelerar la corrosión secundaria del zinc cuando no pasa corriente, pero no es factible que sean depositados con el zinc. En los baños de cianuro estas impurezas pueden disolverse y ser depositadas con el zinc causando depósitos oscuros que no pueden ser brillantados por inmersión, teniendo menos resistencia protectora. Por esta razón es preferible usar ánodos de zinc de la más alta pureza en baños de cianuro⁷.

Para eliminar estas pequeñas cantidades de impurezas en los baños de cianuro, también se puede agregar una pequeña cantidad de aluminio para promover la corrosión uniforme y reducir el ataque químico cuando no estén en uso. También es recomendable añadir pequeñas cantidades de magnesio o calcio para reducir la eficiencia del cátodo, por ejemplo en un 90%.

Cuando no se hace ninguna adición, los ánodos de Zinc tienden siempre a disolverse, ya sea química o electroquímicamente aumentando el contenido de Zinc en el baño. La introducción de ánodos de acero en los baños alcalinos o de plomo en los baños ácidos, contrarresta la eficiencia demasiado alta del ánodo, pero pueden acelerar la corrosión del zinc cuando el ánodo no está en uso⁸.

4.4 Depósitos de Cobre

El Cobre es relativamente noble, es decir, su potencial normal es positivo con respecto a un electrodo de Hidrógeno. Es fácilmente depositado a partir de soluciones de sus sales simples, como sulfatos o cloruros, las soluciones más comúnmente usadas son las soluciones al cianuro. El siguiente diagrama muestra un proceso de cobrizado⁹.

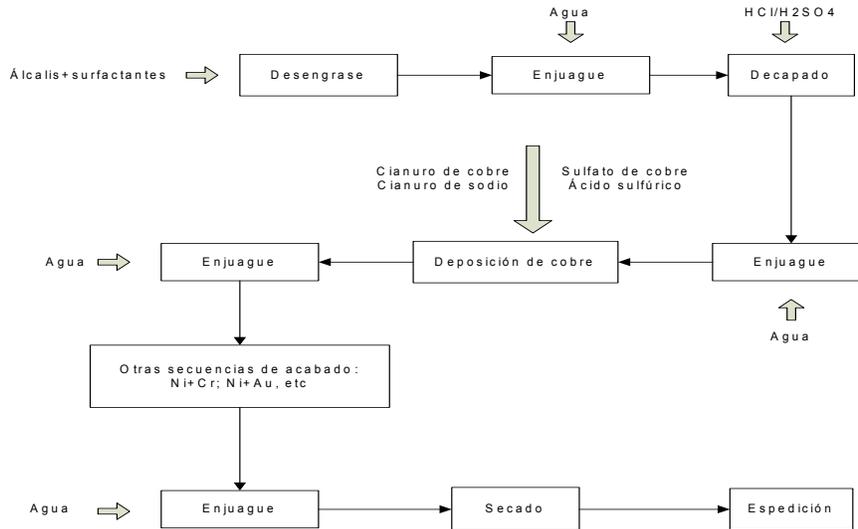


Fig. 14 Proceso típico para electrodeposición de Cobre.

La electrodeposición de Cobre es ampliamente utilizado en la industria para obtener tanto materiales funcionales como decorativos. En épocas recientes esta técnica ha sido empleada en electrónica. Es una técnica efectiva y barata en comparación con otras. Los electrolitos más comunes para este tipo de depósitos, son los que están hechos a base de sulfato, pirofosfato y cianuro y los más comunes son los que están diseñados a base sulfatos ácidos, que también son llamados baños convencionales, sin embargo estos están diseñados para trabajar solamente a densidades de corriente menores a los 5 A/dm^2 , lo que corresponde a $65 \mu\text{m/h}$, y también sufren de un estrés intrínseco⁵⁹.

El Cobre tiene una valencia de II en compuestos cúpricos. Las soluciones complejas de cianuro de cobre tienen al metal con valencia I. Los compuestos de cobre $\text{K}_2\text{Cu}(\text{CN})_3$ y $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CN})_3$, son los más estables pero también existen bajo algunas condiciones otros compuestos de cobre combinados con mayor o menor cantidad de cianuro⁵².

El Cobre se deposita fácilmente de soluciones de sulfato cúprico, CuSO_4 : fluoroborato cúprico, $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$; pirofosfato cúprico, $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$, y sulfonato alcano cúprico, por ejemplo, $\text{Cu}(\text{SO}_3\text{R})_2$, en todos los cuales la valencia del Cobre es II⁵³.

Se ha mostrado en trabajos que los baños basados en hexafluorsilicatos, pueden ser de una gran eficiencia en procesos de electrodeposición de Cobre usando altas densidades de corriente, cercanas a los 15 A/dm^2 . Se ha mostrado que estos baños presentan baja resistividad eléctrica, bajo estrés y presentan un tamaño de grano relativamente grande⁵⁹.

Un experimento con este tipo de baño, usando tiourea como aditivo, muestra que este puede trabajar a condiciones óptimas utilizando hasta 30 A/dm^2 , dando un depósito de $400 \mu\text{m/h}$ y mostrando una eficiencia catódica del 99.8%. Pero se debe tener cuidado si las piezas que se quieren depositar con cobre se utilizaran para dispositivos electrónico, ya que se ha mostrado que si se trabaja con concentraciones altas de tiourea, la conductividad del cobre decrece drásticamente.

Un inconveniente que presenta este tipo de baños, es que, presenta un tamaño de grano mayor que el de las técnicas convencionales, problema que se resuelve con la adición de la tiourea, ya que se ha visto que con pequeñas adiciones de tiourea y iones Cl^- , el refinamiento del grano es visible, dando una apariencia muy brillante y una menor tensión del depósito. Esto hecho se ve ilustrado en las dos figuras que a continuación se muestran⁵⁹.

Como podemos observar en estas dos figuras, el tamaño de grano se ve reducido considerablemente cuando el baño trabaja con el aditivo. Esto se ve reflejado en una superficie más lisa, lo que quiere decir que el tamaño de grano es refinado a causa del uso de la tiourea y el ion Cl^- . También se puede apreciar que, en general, cuanto mayor densidad de corriente es aplicada al baño el tamaño de grano en el depósito también se ve reducido, en excepción del último caso en ambas figuras, ya que presenta una superficie con una textura mas rugosa, lo que conlleva a depósitos de menor brillo y con una resistencia a la tensión mecánica menor, esto puede deberse a que ya existe un sobrepotencial en el sistema y el efecto de la polarización del cátodo empieza a ser más notorio, sin necesidad de que este sea un depósito de malas características⁵⁹.

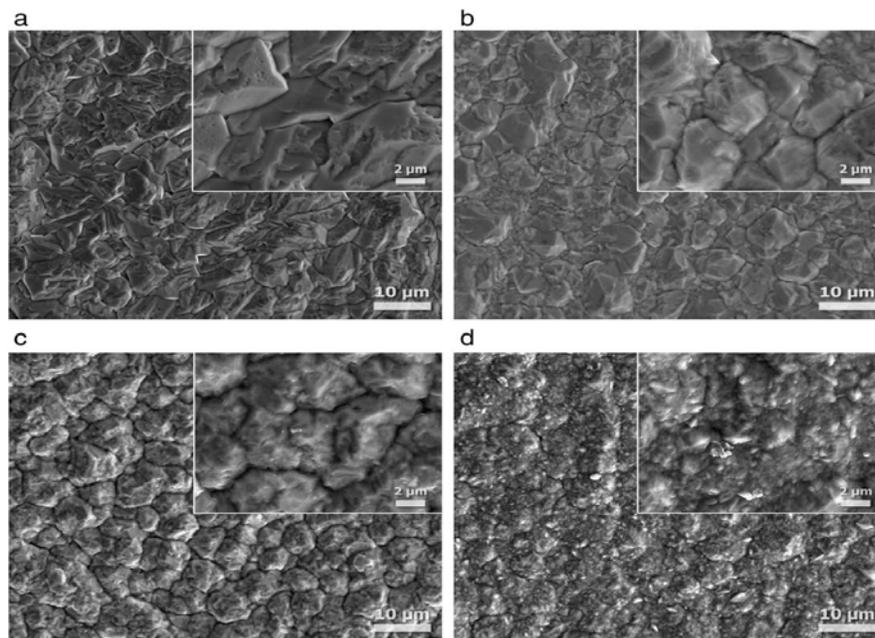


Fig. 15 Microscopía electronica del deposito de cobre sin aditivos a diferentes densidades de corriente. a) 1 A/dm², b) 6 A/dm², c) 15 A/dm² d) 30 A/dm²

En depósitos de Cobre tradicionales se ha encontrado que, este tipo de aditivos presentan un efecto muy marcado en la refinación del grano. Estos mismos estudios demuestran que la adición de estos componentes por separado no presenta la misma acción que combinados. En el caso de la adición solamente de iones Cl^- , Figura 16c, la superficie depositada presenta una apariencia muy similar a la superficie donde no se han agregado ningún aditivo, Figura 16b. Cuando se adiciona solamente tiourea Figura 16d, la superficie depositada presenta mucho menor rugosidad que en el depósito que se realiza en ausencia de aditivos, sin embargo, este depósito presenta nódulos a lo largo de la superficie lo que le confiere menor brillo a la pieza presentando a lo largo de la superficie pequeñas zonas de opacidad (sin que la pieza deje de ser brillante)⁶². Se ha establecido que la tiourea se liga al átomo de cobre por medio del átomo de Azufre, lo que origina una adsorción química, comprobándose aquí el fenómeno de adsorción⁶¹. La combinación de ambos aditivos Figura 16e, presenta un mayor tamaño de grano y por lo tanto una mayor rugosidad, sin embargo esta superficie no es discontinua como en el caso del depósito donde solo se utiliza tiourea, lo que conlleva a que presente una superficie de mayor brillo⁶².

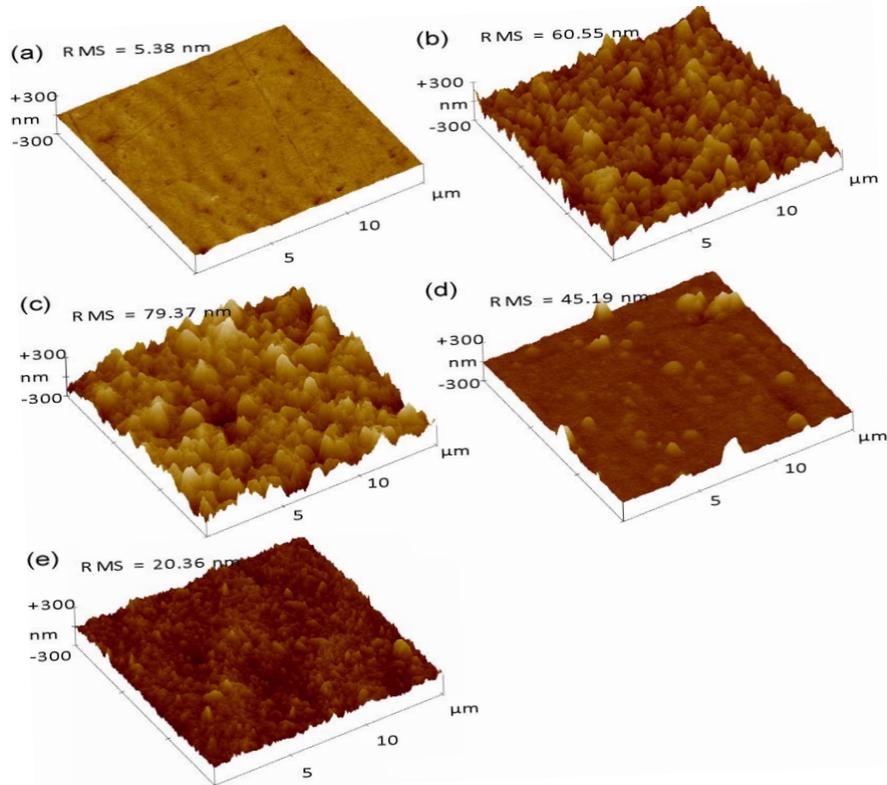


Fig. 16 Depósitos de cobre con diferentes aditivos. a) Superficie que se va a recubrir. b) Deposito sin aditivos. C) Deposito con adición de HCl. D) Depósito con tiourea. E) Depósito utilizando tiourea y HCl.

Existe un componente en las soluciones de sulfato ácido de Cobre, que tiene la función de reducir el tamaño de grano y presenta una superficie más uniforme, este compuesto que recientemente se ha estudiado es el de 1-Butil-3-metilimidazona (BMIM) HSO₄, que es un sólido iónico, no cambia la estructura cristalina del depósito pero afecta fuertemente la orientación de los planos del cristal⁵⁸. Un estudio comparativo entre los efectos de la tiourea a dos concentraciones diferentes y con el compuesto iónico a dos concentraciones diferentes también, se ve ilustrado en la Figura 17, que fue realizada mediante Spectroscopy Emission Method (SEM)⁵⁸.

Como se aprecia en la Figura 17, se presentan dos depósitos con dos concentraciones diferentes del compuesto iónico y dos concentraciones diferentes con tiourea, como se ha visto con anterioridad, la tiourea tiene la propiedad de refinar el tamaño de grano, pero hay presente brillo relativamente bajo y con áreas en forma de cúmulos. Podemos ver que ambos aditivos tienen el mismo comportamiento, cuanto mayor es la concentración del aditivo este tendrá el efecto en ambos casos, de refinar el tamaño de grano, proporcionando un mayor brillo y una mayor compactación en la estructura cristalina. Se ve por lo tanto que el tamaño

de grano con el compuesto iónico es relativamente chico y este decrecerá conforme sea aumentada la concentración de este. Este hecho sugiere que al interferir con la electrocristalización, estos dos compuestos son promotores de la nucleación⁵⁸. Estos dos aditivos también son promotores de la polarización catódica⁵⁴.

Aparte de las características del compuesto iónico antes mencionado, este muestra propiedades de un agente nivelador, produciendo una eficaz distribución de la capa de depósito⁵⁸.

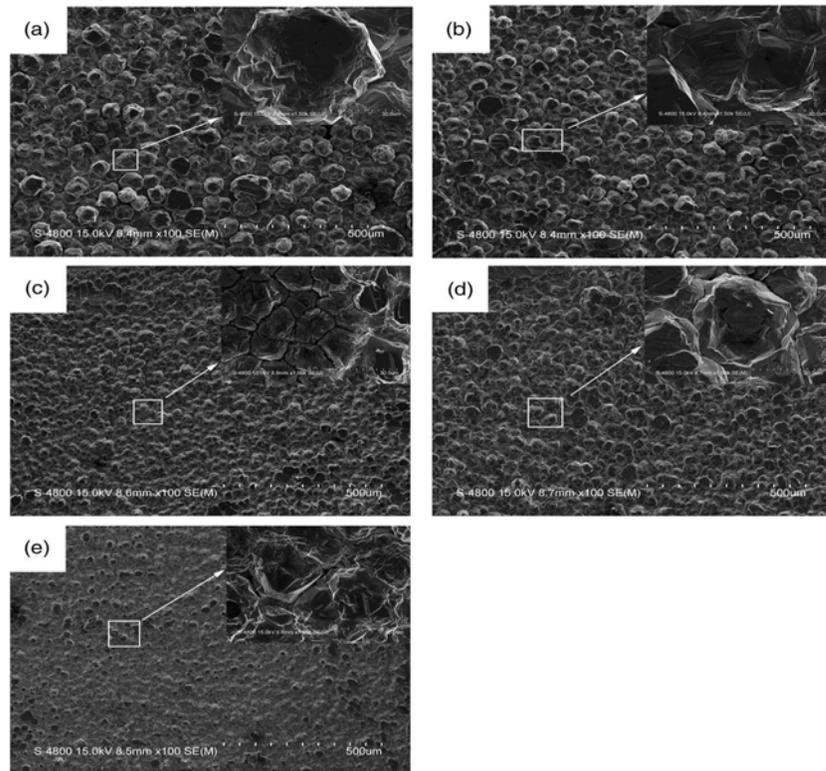


Fig. 17 Microscopia SEM de depósito de cobre en presencia de diferentes aditivos: a) Blanco, b) (BMIM)HSO₄-10 mg/dm³, c) (BMIM)HSO₄-50 mg/dm³, d) Tiourea 10 mg/dm³ y e) Tiourea 50 mg/dm³

4.4.1 Deposición de Cobre

La deposición de cobre se realiza desde los primeros días de la electrolisis comercial, era un procedimiento sencillo en el que se utilizaba el sulfato de cobre. Durante mucho tiempo se encontraron dificultades en el cobreado del hierro, cuestión que no pudo resolverse satisfactoriamente hasta la utilización de los baños cianurados⁵⁵.

El cobreado se emplea como recubrimiento final y también como etapa intermedia del niquelado, cromado dorado, plateado, bronceado y latonado. Este proceso lleva asociado una serie de operaciones comunes a los procesos de recubrimientos electrolíticos⁵⁷.

En todos los baños de sales cúpricas, particularmente el baño de sulfato de cobre, la eficiencia del cátodo es prácticamente del 100%, mientras que en muchos baños de cianuro de cobre la eficiencia no pasa del 70% y puede disminuir hasta el 50%. Usando baños de cianuro más concentrados, preparados con sales de potasio, con menos cianuro libre y una alta alcalinidad, se pueden obtener eficiencias de cerca del 100%⁶⁴.

Los baños cúpricos, especialmente de sulfato de cobre son más baratos que los baños de cianuro. Los baños de sulfato son más estables que los baños de cianuro; de aquí que se requiere menos tiempo y atención para controlarlos. Los baños de cianuro pueden conservarse en tanques de acero ordinario, pero los baños ácidos requieren tanque forrados de PVC o de poliéster fibra de vidrio de alta resistencia química PRFV/ARQ⁶⁰.

La mayoría de los baños cúpricos no pueden ser usados para galvanizar directamente sobre acero o cinc, porque tienden a depositar cobre por inmersión, de ordinario de una forma no adherente. De aquí que los baños de cianuro sean más empleados generalmente para depositar al menos una capa inicial de cobre que los baños al sulfato⁶⁰.

4.4.2 Baños ácidos de Cobre

Los baños ácidos de cobre se usan principalmente en electrotipia y otras aplicaciones de electroformación, por ejemplo, de matrices fonográficas y para depósitos de cobre relativamente gruesos, en muchos casos sobre una capa inicial de zinc sobre acero⁶¹.

Los dos componentes esenciales de un baño ácido son sulfato de cobre y ácido sulfúrico. La sal proporciona los iones de metal, y el ácido sirve para reducir la resistividad, disminuir la concentración del ión metálico, aumentar la corrosión del ánodo y evitar la precipitación de sales básicas cuprosas o cúpricas. Las concentraciones permisibles y las proporciones del sulfato de cobre y del ácido están limitadas por el hecho de que el aumento de ácido sulfúrico disminuye la solubilidad del sulfato de cobre. Las concentraciones comúnmente utilizadas para este tipo de baños se da en la Tabla 5.

<i>Sustancia</i>	<i>Rango de concentración</i>	<i>Condiciones de trabajo</i>	
<i>Sulfato de Cobre</i>	<i>150-200 g/l</i>	<i>pH</i>	<i>1-2</i>
<i>Ácido sulfúrico</i>	<i>25-37 g/l</i>	<i>T</i>	<i>20-50 °C</i>
		<i>D.C.</i>	<i>2-10 A/dm²</i>

Tabla 5 Composiciones típicas para un baño de cobre ácido

Este tipo de baños requiere la adición de sustancias, tales como agentes tensoactivos. Los tensoactivos evitan la formación de picados en la superficie metálica, son productos orgánicos que mejoran las características de brillo y nivelación superficial⁶¹.

4.4.3 Ánodos

En este baño, los ánodos no presentan dificultades, pues el rendimiento de trabajo es casi el teórico. Este tipo de soluciones pueden ser usadas sin agitación y puede emplearse una densidad de corriente de 2.5 A/dm². Cuando se pide una rapidez de deposición más rápida, y sin importar la tersura en el depósito, puede aumentarse considerablemente la densidad de corriente. Los valores de densidad de corriente pueden elevarse hasta 30 A/dm², pero estas cifras son excepcionales. Con bajas concentraciones de ácido (por ejemplo, menores de 25 gramos por litro), el cobre depositado es blando y fácil de pulir mecánicamente, cosa que se requiere del cobre que ha de construir la base de un niquelado. Mayores contenidos de ácido producen depósitos más duros, lo que también acontece con las altas densidades de corriente posibles mediante la agitación⁴.

El cobre suele depositarse en espesores considerablemente altos en este tipo de baños, algunos ejemplos de depósitos se encuentran contenidos en la Tabla 6.

<i>D.C. A/dm²</i>	<i>15 min</i>	<i>30 min</i>	<i>60 min</i>	<i>120 min</i>
<i>1</i>	<i>0.35</i>	<i>0.70</i>	<i>1.41</i>	<i>2.82</i>
<i>2</i>	<i>0.70</i>	<i>1.40</i>	<i>2.82</i>	<i>5.64</i>
<i>3</i>	<i>1.05</i>	<i>2.12</i>	<i>4.24</i>	<i>8.48</i>
<i>4</i>	<i>1.40</i>	<i>2.82</i>	<i>5.64</i>	<i>11.2</i>
<i>5</i>	<i>1.75</i>	<i>3.52</i>	<i>7.04</i>	<i>14.1</i>
<i>6</i>	<i>2.12</i>	<i>4.24</i>	<i>8.48</i>	<i>16.9</i>
<i>7</i>	<i>2.47</i>	<i>4.92</i>	<i>9.87</i>	<i>19.7</i>
<i>8</i>	<i>2.82</i>	<i>5.64</i>	<i>11.28</i>	<i>22.5</i>
<i>9</i>	<i>3.17</i>	<i>6.34</i>	<i>12.68</i>	<i>25.2</i>
<i>10</i>	<i>3.52</i>	<i>7.04</i>	<i>14.12</i>	<i>28.2</i>

Tabla 6 Diversos depósitos de Cu variando el tiempo de depósito y la densidad de corriente.

Este tipo de baños ofrece una amplia posibilidad en la elección de materiales para tinas. En general, se emplean tinas de acero recubiertas de policloruro de vinilo (PVC) o de poliéster fibra de vidrio de alta resistencia química (PRFV/ARQ)¹.

En este tipo de baños al igual que todos los baños electrolíticos puede tener defectos a causa de la variación o descontrol de las condiciones de operación.

4.4.4 Baños de cobre alcalino cianurados

En este tipo de soluciones, el compuesto de cobre es más estable que el del sulfato. Tal propiedad se demuestra por simple inmersión del hierro en el baño cianurado, pues aquí no aparece el típico recubrimiento de cobre. El compuesto esencial del baño cianurado es el cianuro de potasio y de cobre ($\text{CuCN} \cdot 2\text{KCN}$), o bien el cianuro de sodio y cobre ($\text{CuCN} \cdot 2\text{NaCN}$). Otro constituyente del baño es un cianuro alcalino libre o en forma no combinada. Su función es mantener los ánodos libres de cianuro de cobre, el cual se forma anódicamente y queda adherido a la superficie del electrodo. A veces se añaden también sales conductoras⁹.

Las concentraciones de estos baños varían entre los 15 y 30 g/l, siendo la concentración óptima de 25 g/l. Los dos baños más usados son mostrados en la Tabla 7.

<i>Baño tipo 1</i>		<i>Baño tipo 2</i>	
<i>Sustancia</i>	<i>Concentración</i>	<i>Sustancia</i>	<i>Concentración</i>
<i>Cianuro sódico</i>	<i>28 g/l</i>	<i>Cianuro Sódico</i>	<i>60 g/l</i>
<i>Cianuro de Cobre</i>	<i>25 g/l</i>	<i>Carbonato de Cobre</i>	<i>42 g/l</i>
<i>Bisulfato sódico</i>	<i>3 g/l</i>	<i>Bisulfato sódico</i>	<i>19 g/l</i>
<i>Carbonato sódico</i>	<i>6/gl</i>		

Tabla 7 Baños comunes para depósitos de Cu cianurados

Este tipo de baños trabajan por lo general a temperaturas que varían entre los 50 y 90°C, si bien cuanto más alta sea la temperatura, más rápidamente descompondrá los cianuros, con acumulación de carbonatos. Las densidades de corriente permisibles en estos casos son de hasta 9 A/dm², siendo las usuales de 4A/dm².

El rendimiento de corriente varía con la densidad de corriente. Con 2 A/dm² y 55°C, es de 60%; con esta misma densidad de corriente y 70°C, es de 73%. Para corrientes mayores, tales como de 6 A/dm², el rendimiento es de 30% a 55°C, y 43% a 70°C⁹.

La superficie anódica debe ser dos veces la del cátodo, sirviéndose de una pequeña porción de ánodo en la forma insoluble, por ejemplo, utilizando hierro. En general, los depósitos son más brillantes que los del baño ácido. En este tipo de baños el cobre estará en forma cuprosa, y un rendimiento de corriente del 50% suministrará un depósito igual al del baño

ácido. Por lo tanto, con una densidad de corriente de 4 a/dm^2 , se obtendrá, en 8 minutos, un espesor de 0.007 mm^9 .

De todos los constituyentes del baño, el que debe ser controlado y por lo tanto, mantenido dentro de los límites de operación, es el de cianuro libre. La sal de Rochelle, a la larga, experimenta una pérdida considerable (extracción de piezas). Pero mediante análisis químico de la solución se puede reponer periódicamente¹.

Con la finalidad de mejorar la calidad del depósito, se añaden abrillantadores al baño y suelen ser, entre otros, pequeñas cantidades de arsénico (introducido en forma de ácido arsenioso As_2O_3 disuelto en cianuro sódico o potásico). Otro es el tiosulfato ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) o hiposulfito como se denomina comercialmente⁹.

Este tipo de baños solamente requieren un potencial de 2 a 3 voltios cuando el baño trabaja en caliente, potencial que se eleva algo cuando la solución está fría.

La densidad de corriente no es de gran importancia, y la calidad del depósito se aprecia por su apariencia.

El objeto habitual de este baño es producir un depósito de cobre perfecto, aunque muy delgado, sobre metales como el hierro y el acero, zinc, etc., pasando seguidamente la pieza a un baño de cobre ácido si se quiere un depósito de mayor espesor. A veces se aplica con el baño alcalino un depósito de cobre, fino y brillante, sobre artículos de latón, acabado delicado que el baño ácido no puede suministrar⁹.

4.5 Depósitos de Cromo

Ningún recubrimiento electrolítico desarrolla un interés tan grande, ni encuentra una aplicación tan amplia e inmediata como el recubrimiento con Cromo. Un proceso típico de cromado se ilustra en la Figura 18⁸.

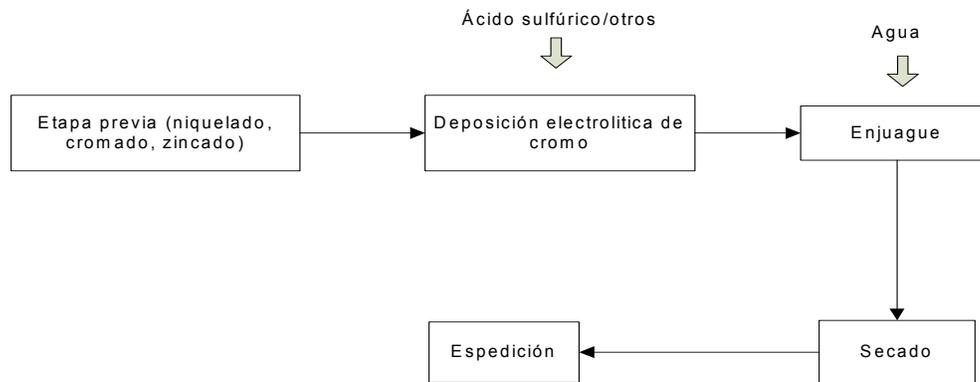


Fig. 18 Proceso tipo para electrodeposición de Cromo

El Cromo es un metal de dureza elevada que puede variar entre 750 y 1050 HV aplicado electrolíticamente. El Cromo crea una capa pasiva en la superficie que se parece a los metales nobles en una activación químico-corrosiva. Es repelente al agua y a los aceites. La energía reflectante de sus capas es de un 65%, superior a la del níquel brillante que es de un 55%.

El Cromo como sea utilizado conserva su aspecto superficial, protegiendo del desgaste mecánico y conservando su estética decorativa y brillante³.

El brillo del depósito de cromo depende del substrato en el que se deposite por cuya razón se aplica con un espesor máximo de 0.8 micras en acabados decorativos y funcionales. Cuando se aplica sobre acero u otros metales en grandes espesores se denomina cromo duro¹.

Prácticamente todos los metales pueden ser recubiertos con Cromo así como los plásticos de uso común. El Zinc y sus aleaciones, el Aluminio y las suyas y otros metales sensibles a la acidez de los electrolitos de Níquel requerirán de una capa de cobre previa. También los plásticos requerirán un proceso químico previo, para conseguir una capa conductora que permita la aplicación de Níquel-Cromo final³.

4.5.1 Composición del baño

Los baños para cromar, aun conteniendo la mínima variedad de constituyentes, se presentan en diferentes tipos de composición y concentración. Una composición ampliamente usada se muestra en la Tabla 8⁶.

<i>Baño tipo 1</i>		<i>Baño tipo 2</i>	
<i>Sustancia</i>	<i>Concentración</i>	<i>Sustancia</i>	<i>Concentración</i>
<i>Ácido crómico</i>	<i>250 g/l</i>	<i>Ácido crómico</i>	<i>250 g/l</i>
<i>Sulfato crómico</i>	<i>3 g/l</i>	<i>Ácido sulfúrico</i>	<i>2.5 g/l</i>

Tabla 8 Composición de los dos baños más usados para cromar

La proporción ácido crómico-ácido sulfúrico es de gran importancia. Cuando la relación comienza a variar, la amplitud de condiciones para cromar satisfactoriamente disminuye. La proporción entre estos dos constituyentes es de suma importancia en la especificación del baño⁶.

Aunque estos baños se recomiendan como un buen punto de partida, se puede decir que la mayor parte de la galvanoplastia prefieren una solución más concentrada, aumentando el contenido de ácido crómico a 280 y aun a 375 g/l, y, proporcionalmente el ácido sulfúrico.

4.5.2 Proceso de deposición electrolítica

Inicialmente, el cromo se encuentra en el ácido crómico como cromo VI, parte de él se reduce en el cátodo a Cr (III), ya sea como sulfato de cromo o como dicromato de cromo $\text{Cr}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3$. Cualquiera de estos dos compuestos es necesario en pequeñas cantidades en la solución³.

La solución adquiere fierro de diferentes procedencias. Este existe en forma de dicromato férrico $\text{Fe}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3$. En peñas cantidades no es perjudicial³.

4.5.3 Propiedades del baño

En una solución de ácido crómico puro, se observa que no rinde metal al cátodo y si lo hace, es en cantidades muy pequeñas, aun a densidades de corriente de 15 A/dm^2 . La adición de ácido sulfúrico, en la proporción sugerida rectifica al momento este defecto. Una adición posterior de otra pequeña cantidad de ácido provoca, al instante, una marcada reducción en el poder de penetración³.

La relación ácido crómico-ácido sulfúrico es de vital importancia como ya se ha mencionado.

El óxido crómico (CrO_3) y el ácido sulfúrico (H_2SO_4) se comparan de este modo: el peso molecular (molar) del ácido crómico es 100.5 mientras que el del SO_4 es 96 y su peso equivalente 48. La comparación usual es:

$$\frac{\text{CrO}_3}{\text{SO}_4} = \frac{250/100,5}{2,5/48} = 50/1, \text{ aproximadamente}$$

Esta proporción se llama relación de sulfato.

Esta relación de sulfato es importante. Con frecuencia se da el caso de que llega a hacerse demasiado baja, lo que es debido, a la baja pureza del ácido crómico utilizado. El aumento en sulfatos se debe también al enjuague imperfecto de las piezas que salen del baño anterior. Así pues es absolutamente necesario que los artículos, después de haberse recubierto en el paso anterior, se enjuaguen lo mejor posible³.

La alteración del contenido en ácido sulfúrico, produciendo una variación en cualquiera de las dos relaciones, modifica profundamente el comportamiento del baño, pues a esta relación solo le está permitido variar entre estrechos límites. Cuanto más amplia sea esta zona crítica más seguro será el funcionamiento, pues permitirá una mayor variación en la composición del baño sin afectar seriamente a la calidad de cromado. El poder de penetración de una solución más concentrada se ve disminuido al compararse con una más diluida y, puesto que esta propiedad tiene un gran valor para el galvanizado, la solución que contiene 250 g/l tendrá más aplicación³.

Los compuestos de Cromo y de Hierro trivalente influyen, también, en la cantidad de cromo depositado. Se deben conocer sus concentraciones aproximadas en la solución. El Cromo (III) se encuentra generalmente en forma de dicromato de Cromo. Su presencia en cualquier proporción se manifiesta por el tono castaño de la solución. Un excelente color rojo indica su total ausencia. Esta sustancia se disocia débilmente formando iones de cromo (III), los cuales, aunque esenciales no se requieren en gran cantidad⁹.

El Hierro es un componente habitual del baño. Hasta cierta concentración su presencia no es perjudicial. De hecho, aun en elevadas concentraciones de 6 g/l, se dice que amplía considerablemente la zona tolerable de la relación de sulfato, y esto, de por sí, debe de considerarse como una ventaja. Sin embargo a concentraciones mayores en esta zona puede verse reducida hasta el punto de hacer más crítico los valores de la relación. Tales posibilidades parecen aumentar también con la presencia del Cr (III) si bien no los suficiente para desear una gran concentración de este en la solución⁹.

Se presentan en diferentes tipos de composición y concentración. El baño de Cromo, es uno de los baños más simples, pues solo contiene dos constituyentes, el ácido crómico y el ácido sulfúrico. Este baño ilustra bien el principio general de la electrodeposición de Cromo³.

4.6 Baños electrolíticos menos comunes.

4.6.1 Baños de Hierro

Los baños de hierro son lo que mas raramente se utilizan ya que los depósitos tienen propiedades metalográficas muy pobres frente a otros metales. Los mejores depósitos se obtienen de los baños a base de cloruro, y pueden formar una película continua si luego el depósito es tratado con una temperatura superior a los 250 °C. Todas las demás soluciones forman depósitos demasiado delgados y quebradizos. Los baños de cloruro son difíciles de operar y son altamente tóxicos a las temperaturas de trabajo. Las películas formadas, como también el material de base, incorporan gran cantidad de hidrógeno.

Si se requiere un depósito con características magnéticas (esta es la única característica destacable), se debe tener en cuenta este tipo de baño, sino, existen muchas alternativas de elección muy superiores¹.

El último desarrollo industrial de estos electrolitos fue para la metalización de camisas de cilindros sobre bloques de aluminio de motores a explosión. Además se utiliza a menudo para el proceso de fabricación de matrices por vía electrolítica (electroformado o electroforming), como películas de relleno⁴.

Otro uso de mediana a gran escala, es el proceso de fabricación de puntas para soldadores eléctricos comúnmente denominadas cerámicas. Estas se logran depositando una película de hierro sobre las puntas de cobre, y luego aplicándoles una fina película de plata.

Los baños de hierro pueden ser de cloruro, fluoroborato, sulfamato y sulfato, algunas de sus características principales son enunciadas a continuación.

Baños de Hierro base cloruros

Son los más usados y dentro de este tipo los que más se utilizan son los de cloruro férrico/cloruro de calcio. Algunas de las ventajas que presenta este baño son: Alta conectividad, alta densidad de corriente con la que se puede operar y la gran rapidez de depósito. Los ánodos son de Hierro, y debe tratarse de que posean la menor cantidad de

impurezas. En este tipo de baños el pH es controlado generalmente agregando cantidades adecuadas de ácido clorhídrico. Este tipo de soluciones son comúnmente tratadas con carbón activado, para eliminar todas las posibles impurezas orgánicas y el carbón proveniente de los ánodos. La ductilidad máxima se obtiene a altas temperaturas, bajo pH y elevadas densidades de corriente. Una composición típica de este tipo de baños se muestra en la siguiente tabla¹:

Baño de hierro al cloruro	
Componentes y condiciones	Cantidades y datos
<i>Cloruro ferroso</i>	<i>125 a 155 g/l</i>
<i>Cloruro de Calcio</i>	<i>125 a 155 g/l</i>
<i>Intervalo de temperatura</i>	<i>Desde 65 hasta 100 °C</i>
<i>pH (valores límites)</i>	<i>Entre 0.2 y 1.8</i>
<i>Densidades de corriente sin agitaci</i>	<i>2 a 8 Amp/dm²</i>
<i>Densidades de corriente con agitación</i>	<i>2 a 20 Amp/dm²</i>
<i>Agitación</i>	<i>Aconsejable, del electrolito</i>

Tabla 9 Composición más usual para los baños de hierro al cloruro

Baños de Hierro al sulfato-cloruro

Se utilizan cuando se desea trabajar con temperaturas no muy elevadas y el régimen de depósito o la rapidez de formación de la película no es importante. Un baño típico de la formulación de este tipo de baños se encuentra ilustrado en la siguiente tabla⁵.

Baño de Hierro al sulfato-cloruro	
Componentes y condiciones	Cantidades y datos
<i>Sulfato ferroso</i>	<i>206 g/l</i>
<i>Cloruro Ferroso</i>	<i>30 g/l</i>
<i>Cloruro de Amonio</i>	<i>17 g/l</i>
<i>pH (valores límites)</i>	<i>Entre 3.5 a 5.5</i>
<i>Temperatura</i>	<i>Desde 27 hasta 70 °C</i>
<i>D.C. Catodica</i>	<i>De 2 a 11 Amp/dm²</i>
<i>Agitación</i>	<i>Moderada, catódica mecanica</i>

Tabla 10 Composición más usual para los baños de hierro al sulfato-cloruro

Una dificultad que presentan estos baños es que el sulfato ferroso no resulta tan soluble como el cloruro. Por otra parte, la temperatura de trabajo se ve notablemente reducida.

Baños de Hierro al Sulfamato

Son similares a los de sulfato, pero estos permiten una mayor densidad de corriente catódica. Esto es reflejado en el incremento de la formación del depósito. Las características del depósito son las mismas que para los baños de Cloruro y Sulfato.

Los ánodos son de hierro de la mayor pureza posible. Es recomendado filtrar periódicamente con carbón activado para eliminar residuos por descomposición de sales y por la incorporación de carbón por disolución de los ánodos. Una composición típica de estos baños se describe a continuación⁵.

Baño de Hierro al Sulfamato		
Datos y Condiciones	Rango	Optimo
Hierro (como sales ferrosas)	56-94 g/l	63 g/l
Sulfamato de Amonio	19-38 g/l	25 g/l
Cloruro de Sodio	19-50 g/l	34 g/l
pH	2.5-3.3	2.7-3.0
T de trabajo	38-65 °C	45-60 °C
D. C.	1-10 A/dm ²	5 A/dm ²
Filtrado	Continuo, con carbón activado	

Tabla 11 Composición más usual para los baños de hierro al sulfamato

4.6.2 Baños de Paladio

La utilización primaria del Paladio fue la de funcionar como baño previo al de Rodio de Plata o metal plateado, para minimizar la cantidad de Rodio necesaria para dicho recubrimiento. La coloración de este metal es algo oscura y posee una apariencia velada, salvo que sea pulido mecánicamente. Resulta un metal noble inatacable por los ácidos, salvo por el agua regia. El Paladio ha sido electrodepositado de muy diferentes maneras, de las cuales se pueden mencionar tres grandes categorías: Soluciones amoniacaes, quelatadas y ácidas¹.

Algunas formulaciones para dichos baños se encuentran mencionadas en la siguiente tabla:

Baño de Paladio al sulfamato (diamino-dinitrito paladioso)			
Componentes y condiciones	Cantidades y datos	Componentes y condiciones	Cantidades y datos
<i>Pd, Como diamino-dinitrito</i>	<i>10-15 g/l</i>	<i>Pd, como Pd(NH₃)₂Cl₃</i>	<i>10-15 g/l</i>
<i>Sulfamato de Amonio</i>	<i>100 g/l</i>	<i>Cloruro de Amonio</i>	<i>60-90 g/l</i>
<i>Hidróxido de Amonio</i>	<i>7.5-8.5</i>	<i>Hidróxido de Amonio</i>	<i>8.0-9.5</i>
<i>T</i>	<i>25-35 °C</i>	<i>T</i>	<i>25-50 °C</i>
<i>D.C. Catódica</i>	<i>0.1-2.0 A/dm²</i>	<i>D.C. catódica</i>	<i>0.1-2.5 A/dm²</i>
<i>Anodos</i>	<i>Titanio platinado</i>	<i>Anodos</i>	<i>Titanio platinado</i>
<i>Agitación catódica</i>	<i>Necesaria moderada</i>	<i>Agitación</i>	<i>Mecanica, catódica</i>

Tabla 12 Dos composiciones típicas para los baños de Paladio al sulfamato

Estos tipos de depósitos son aconsejables que sean aplicados sobre metal base de oro o de plata o bien con un baño electrolítico de los mismos, ya que sobre base de níquel produce una película oscura y poco adherente.⁴

Baños de Paladio con solución quelatada

Estas soluciones están basadas en complejos mixtos orgánicos y metálicos de Paladio, y suelen usarse en soluciones compuestas por fosfatos o citratos.

Este tipo de electrolitos admite depósitos directos sobre Níquel, Cobre y sus aleaciones, sin necesidad de baños previos¹.

Baño de Paladio al sulfamato (diamino-dinitrito paladioso)			
Componentes y condiciones	Cantidades y datos	Componentes y condiciones	Cantidades y datos
<i>Pd, Como diamino-dinitrito</i>	<i>10-15 g/l</i>	<i>Pd, como Pd(NH₃)₂Cl₃, EDTA como agente quelante</i>	<i>10-15 g/l</i>
<i>T</i>	<i>25-35 °C</i>	<i>T</i>	<i>25-50 °C</i>
<i>D.C. Catódica</i>	<i>0.1-2.0 A/dm²</i>	<i>D.C. catódica</i>	<i>0.1-2.5 A/dm²</i>
<i>Anodos</i>	<i>Titanio platinado</i>	<i>Anodos</i>	<i>Titanio platinado</i>
<i>Agitación catódica</i>	<i>Necesaria moderada</i>	<i>Agitación</i>	<i>Mecanica, catódica</i>

Tabla 13 Dos composiciones típicas para los baños de Paladio al sulfamato

Baños de Paladio al cloruro

Los baños ácidos de Paladio se han utilizado para la obtención de depósitos de muy bajo “estrés” y de alto espesor. Estas formulaciones, están basadas por lo general en el Cloruro de Paladio. Se han desarrollado electrolitos utilizando el Sulfato de Paladio en solución, con un complejo a base de sulfito. Una formulación representativa de este tipo de baños se detalla a continuación¹.

Baño de Paladio al sulfamato (diamino-dinitrito paladioso)	
Componentes y condiciones	Cantidades y datos
<i>Pd, como cloruro</i>	<i>50 g/l</i>
<i>Cloruro de Amonio</i>	<i>30 g/l</i>
<i>Acido Clorhidrico</i>	<i>0.5-0.5</i>
<i>T</i>	<i>40-50 °C</i>
<i>D.C. catódica</i>	<i>0.1-1.0 A/dm²</i>
<i>Anodos</i>	<i>Metalicos de Paladio puro</i>
<i>Agitación</i>	<i>Catódica vigorosa y de la sol.</i>

Tabla 14 Composiciones típica para los baños de Paladio al sulfamato

Esta formulación incorpora a sus depósitos un porcentaje de hidrógeno <3%. La eficiencia de corriente esta entre el 97 y el 100%. El electrolito es muy sensible a la contaminación con Cu, el cual desplaza al paladio metálico de la solución.

El material a tratarse por medio de este depósito debe ser bañado previamente preferentemente con un flash de oro¹.

Depósitos de Paladio para circuitos impresos

Cuando los circuitos de resistencia eléctrica requeridos en un circuito impreso deben ser bajos y estables, las superficies de contacto son localmente electrodepositadas con un metal noble. Las propiedades físicas del paladio, combinado con su costo relativamente bajo, lo hace un metal ideal para este propósito².

El Cu no es un metal ideal para los contactos, ya que el óxido que este forma en su superficie puede dar lugar a resistencias altas e inestables.

El Paladio se está difundiendo cada vez para el uso en electrónica, para recubrimiento de circuitos impresos. El paladio electrodepositado, tiene una dureza del orden de 300 a 400 V.P.N, y es relativamente libre de tensión interior, está casi libre de porosidad y un depósito de sólo 0.0013 µm, es suficiente espesor para evitar la corrosión y la degradación de los contactos eléctricos².

En general, su bajo peso específico y su costo intrínseco relativamente bajo, lo califica de gran interés económico e importancia en este campo de aplicación. En la siguiente tabla se detallan algunas de las propiedades más importantes del Paladio para este fin².

Propiedades del Paladio electrodepositado	
<i>Gravedad específica</i>	11.9
<i>Resistividad a 0 °C</i>	10.7 $\mu\Omega/cm$
<i>Densidad (peso específico)</i>	Cercano a 12.0
<i>Conductividad térmica</i>	0.17
<i>Dureza</i>	300-400 Vickers
<i>F.e.m. térmica (contra platino)</i>	0.57mV a 100 °C

Tabla 15 Propiedades de la superficies electrodepositadas con Pd

El mejor baño para utilizar en circuitos impresos es el basado en el nitrato tetraamino paladioso. El baño resulta simple y estable en uso, dando depósitos satisfactorios en aplicaciones normales, pero es especialmente útil con circuitos impresos porque es prácticamente neutro, permitiendo depositar directamente sobre la mayoría de los materiales de base, sin afectarlos.

4.6.3 Baños de Platino

El Platino es un metal de coloración blanquecina, con un tinte ligeramente acerado. Puede ser abrigantado consiguiendo un alto lustre. No le afecta la exposición a la atmosfera, ni tampoco la mayoría de los álcalis o ácidos convencionales. Es sin embargo lentamente disuelto en agua regia en caliente, formando tetracloruro de platino⁴.

Las soluciones empleadas para electrodepositar platino son casi similares a las de Paladio.

Mientras que los iones de Paladio en solución son mayoritariamente divalentes, los de Platino se encuentran con valencias de 2+ o 4+. Los iones de Platino divalentes son oxidados a coadivalentes en el ánodo, particularmente en las soluciones alcalinas. Dicha oxidación al volverse progresiva con el uso del baño, puede ocasionar perdidas de eficiencia de corriente, tanto catódica como anódica. Por esta razón en los baños alcalinos se separa el ánodo en un compartimiento, mediante el uso de una membrana porosa. Para el platinado directo del titanio, se utiliza una formulación a base de Sulfato dinitroplatínico⁶⁹.

Baño ácido al Sulfato dinitroplatínico

Estos son una alternativa muy utilizada en el platinado del titanio en forma directa. Se debe de tener mucho cuidado con el procesamiento previo del titanio, ya que puede llegar a

oxidarse con procesos anódicos, formando películas de colores sobre las que no se producen depósitos adherentes.

Por lo general, el proceso previo del Titanio se realiza mediante decapados o activadores ácidos, sin la utilización de corriente eléctrica².

5. Tratamiento de residuos para procesos de electrodeposición.

El proceso de electrodeposición produce un problema fuerte en el medioambiente, principalmente produce efluentes líquidos de dos tipos. Por un lado aparecen altas cargas contaminantes, en volúmenes relativamente pequeños (efluentes generados en los baños de proceso) y por otro, efluentes con cargas contaminantes diluidas en grandes volúmenes de agua (efluentes procedentes de los enjuagues o lavados).

La generación de desechos sólidos o semisólidos es el siguiente problema en importancia después de los líquidos vertidos. Los principales residuos resultantes de la actividad son: Soluciones efluentes, lodos con contenido en metales pesados procedentes del tratamiento de las aguas residuales, metales base, desechos de reactivos empleados en las distintas operaciones, aceites y grasas procedentes de la separación de aceites de los baños de desengrase, filtros y cartuchos impregnados por electrolito, envases y embalajes usado⁶.

Los residuos líquidos pueden ser tratados utilizando tecnologías convencionales o tecnologías emergentes. En las tecnologías convencionales se encuentran los procedimientos químicos que promuevan neutralización, precipitación, sedimentación y filtración. El residuo líquido tratado corresponde a un residuo no tóxico pero que contiene sales neutras. Estos tratamientos tienen asociado la generación de sólidos, lo que contienen en gran parte son cal y óxidos de metales insolubles.

Las tecnologías emergentes que pueden ser empleadas están: evaporación, intercambio iónico, osmosis inversa, ultrafiltración entre otras⁸.

5.1 Tecnologías convencionales

La aplicación de tecnologías que minimicen los tóxicos generados en los procesos galvanoplásticos deben estar orientados al comportamiento de los componentes químicos

obtenidos como residuos líquidos. En este sentido es posible dividir las aguas residuales producidas en tres grandes grupos⁶⁵:

- Residuos líquidos que contienen cianuros simples o bien complejos cianurados, los que pueden ser tratados por medio de la adición de sulfato de hierro o mediante la utilización de la descomposición del ion cianurado oxidado con cloro.
- Residuos líquidos que contienen ácido crómico, el cual puede ser tratado con anhídrido sulfuroso y bisulfito de sodio.
- Residuos líquidos que contienen metales en solución ácida, cuya eliminación se puede efectuar por simple precipitación con la formación de los hidróxidos metálicos.

Los lodos producidos en estos tratamientos se componen principalmente de sales básicas o hidróxidos metálicos.

Para este tipo de tratamiento, el equipamiento consiste principalmente en estanques de reacción, sistemas de bombeo, equipos de sedimentación, equipos de clarificación y filtros prensa⁶⁵.

5.2 Tecnologías emergentes

Se basan en procesos de separación y requieren la separación previa de efluentes o aguas residuales o bien modificaciones de planta.

Evaporación

En esta técnica, el residuo líquido es sometido a ebullición hasta su concentración, de modo que el vapor obtenido es condensado y puede ser reutilizado para procesos de lavado o enjuague.

Una aplicación para este tipo de técnica esta ejemplificada en la recuperación de baños de cromo caliente, baños de níquel a temperatura ambiente, baños de cianuro. Se usa también para reducir el volumen de una fuente de residuos para luego tratarlo o para concentrar suficientemente un contaminante para usarlo como materia de trabajo⁶⁶.

Las concentraciones de impurezas pueden ser reducidas por la instalación de una columna de intercambio iónico o filtro de carbón activado.

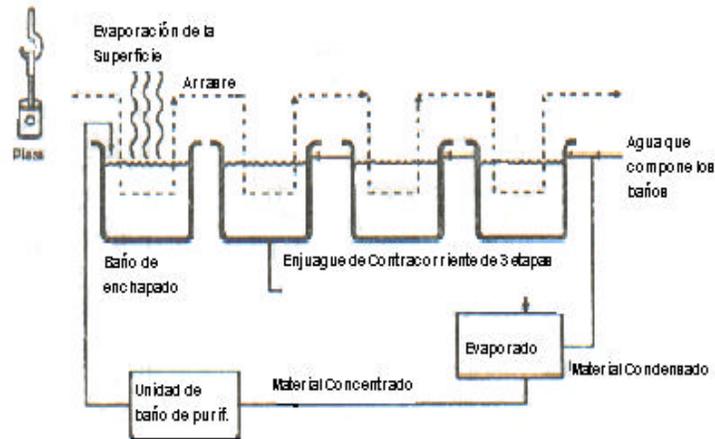


Fig. 20 Tinas para el proceso de tratamiento por evaporación

La evaporación es una técnica riesgosa y al ser aplicada como tratamiento, permite obtener agua de alta calidad. Además desde el punto de vista de equipos, los evaporadores se encuentran comercialmente disponible para casi todos los tipos de procesos involucrados en la galvanoplastia, sin embargo los evaporadores empleados deben ser construidos de materiales especiales con el fin de evitar los efectos corrosivos naturales del tipo de compuestos asociados a los procesos del sector, además estos requieren de un alto consumo energético para efectuar la evaporación y concentración de las impurezas contenidas en los flujos líquidos contaminados⁶⁶.

Intercambio iónico

Existen dos tipos de intercambiadores: catiónicos y aniónicos. La unidad catiónica contiene un tipo específico de resina para remover los iones cargados desde la solución. Los cationes son remplazados por iones hidrógeno que son desplazados desde la resina. Luego de un tiempo, la capacidad de la resina decrece, debiendo ser regenerada, por ejemplo con ácido sulfúrico⁶⁵.

La unidad de intercambio aniónico contiene una resina que remueve los iones cargados negativamente, tales como cromatos y cianuro. Estos son remplazados con iones hidroxilo que se desplazan desde la resina, debiendo ser regenerada con una base fuerte como el hidróxido de sodio.

Esta técnica es adecuada para el tratamiento o recuperación de materiales a partir de soluciones muy diluidas. También se utiliza para purificar las aguas drenadas de los procesos de lavado, pudiendo posteriormente, reciclarse las aguas purificadas⁶⁵.

Este tipo de sistemas es adecuado para los enjuagues de ácidos de cromo y se usa para recuperar varios metales: Ni, Cu, Ag en forma de soluciones concentradas para devolverlas al proceso.

Otras aplicaciones de esta técnica es la concentración de efluentes previo al tratamiento convencional o bien para remover contaminantes a nivel de trazas después de este tipo de tratamiento, eliminar o recuperar el aluminio el Arsénico, el Cadmio, el Cobre y Cianuro.

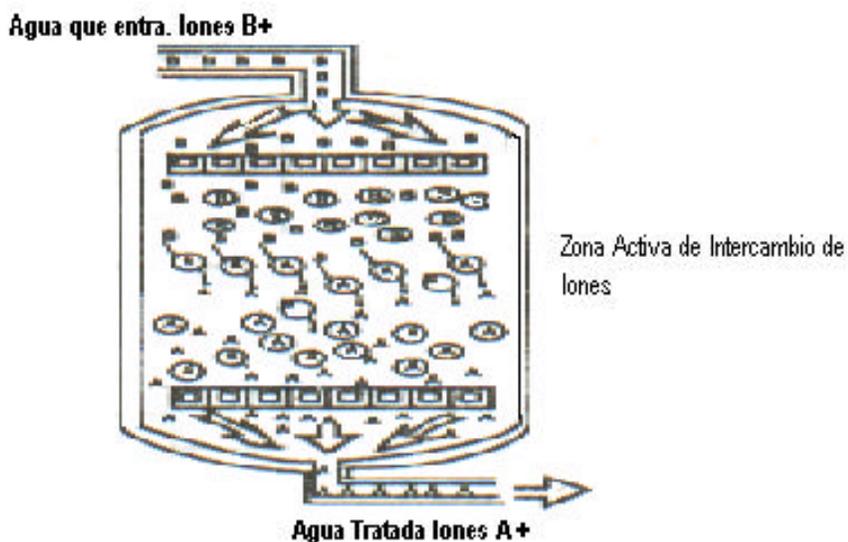


Fig. 21 Tanque para tratamiento por intercambio iónico

Una ventaja de esta técnica radica en que la recuperación de materiales y agua conducen a la obtención de agua de alta pureza, siempre que se trate de soluciones diluidas. Desde el punto de vista instrumental, se trata de un equipo compacto y automatizado. El uso de un sistema de intercambio continuo se justifica para grandes volúmenes a tratar⁸.

Las desventaja que presenta este tipo de técnica es que tiene un alto costo asociado a las resinas de intercambio iónico y al costo de los equipos utilizados para la regeneración de las resinas. Se suma además los costos de deposición final del efluente obtenido⁸.

Esta técnica es atractiva debido a que la disponibilidad en el mercado internacional y para la aplicación en este sector. Este tipo de técnica no remueve aditivos orgánicos y el efluente a tratar debe ser filtrado para remover partículas y aceites que puedan dañar la resina.

Recuperación electrolítica

Esta técnica captura el metal en una solución, enchapándola sobre una fina hoja nueva hecha del metal que se recupera, o sobre una hoja de acero inoxidable que sirve así de cátodo en el tanque. El producto de este proceso es una plancha de metal sólida que se puede reciclar o usar como un ánodo en un tanque de electro-enchapado. Esta tecnología se aplica al agua de enjuague y a los baños de proceso gastados. Esta técnica requiere la segregación del agua de enjuague para evitar que se contamine el ánodo con los metales mezclados⁶⁷.

Técnicas de membrana

Son ampliamente usadas en el tratamiento/recuperación de metales en sistemas de ciclo cerrado, provenientes de los residuos líquidos de las aguas de lavado.

Todas las técnicas de membrana tienen en general las mismas ventajas:

- Bajo costo de capital dada la característica modular de las unidades, hacen de ella una alternativa favorable en instalaciones de pequeña escala.
- Bajo requerimiento de espacio ya que el equipo es compacto y opera continuamente requiriendo un mínimo de estanques.
- Bajo costo de operación, debido a que el proceso es simple de operar y es totalmente automatizado, lo que hace innecesario, la plena atención del operador.
- Bajo uso de energía ya que los residuos no están sometidos a requerimientos de cambios de fase en el proceso.
- No hay una generación de lodos. Una cantidad casi nula de productos químicos son usados por lo que no resultan lodos del tratamiento bajo esta técnica.

Las técnicas de membrana se utilizan usualmente, para concentrar los efluentes totales de una planta, con el fin de facilitar un posterior tratamiento químico⁶⁷.

Ósmosis inversa

Proceso de separación a presión a través de una membrana, en la cual el flujo de residuo líquido alimentado a presión es separado en un agua reconocida como producto, denominada permeado o permeato el cual contiene muy pocas sales y un concentrado o rechazo rico en sales. Esta separación se debe a una permeación selectiva del agua a través de una membrana semipermeable. Esta técnica es ampliamente utilizada para la recuperación de aguas de lavado, en donde la concentración de iones es mucho menor a la concentración de iones que en las aguas de proceso⁶⁷.

Esta técnica presenta la ventaja de tener un bajo costo de energía. Las limitaciones de esta técnica están especificadas a continuación.

- Sólo se logra a altas concentraciones cuando la presión utilizada supere a la presión osmótica de la solución. De esta manera el grado de concentración logrado dependerá de la máxima presión de operación. En el caso de baños a temperatura ambiente, se requiere un pequeño evaporador de ciclo cerrado.
- La capacidad de separación de la membrana se degrada con el tiempo, por lo que debe ser remplazada en forma periódica.
- Existe un intervalo de pH (entre 2.5 y 11) para una buena operación y duración de las membranas⁸.

Ultra filtración

En esta técnica la solución a tratar es filtrada a través de un filtro muy fino con el propósito de remover sólidos, emulsiones y compuestos orgánicos de alto peso molecular.

Esta técnica es utilizada en la generación de limpiadores alcalinos, refrigerantes de baños que requieren la remoción de partículas y aceites emulsificados. Además se usa en tratamiento de reducción de volúmenes de refrigerantes agotados, limpiadores y aguas de lavado⁶⁶.

La ventaja que presenta esta técnica es la remoción eficiente de aceites emulsificados y otros compuestos orgánicos de alto peso molecular⁸.

La desventaja es la aplicación limitada para recuperación de metales disueltos en aguas residuales de lavado, y requiere una periódica eliminación de sólidos capturados en el proceso⁸.

Electrodialisis

Emplea membranas seleccionadoras para separar los aniones y los cationes de las aguas de enjuague. Cada componente se puede devolver luego al tanque apropiado.

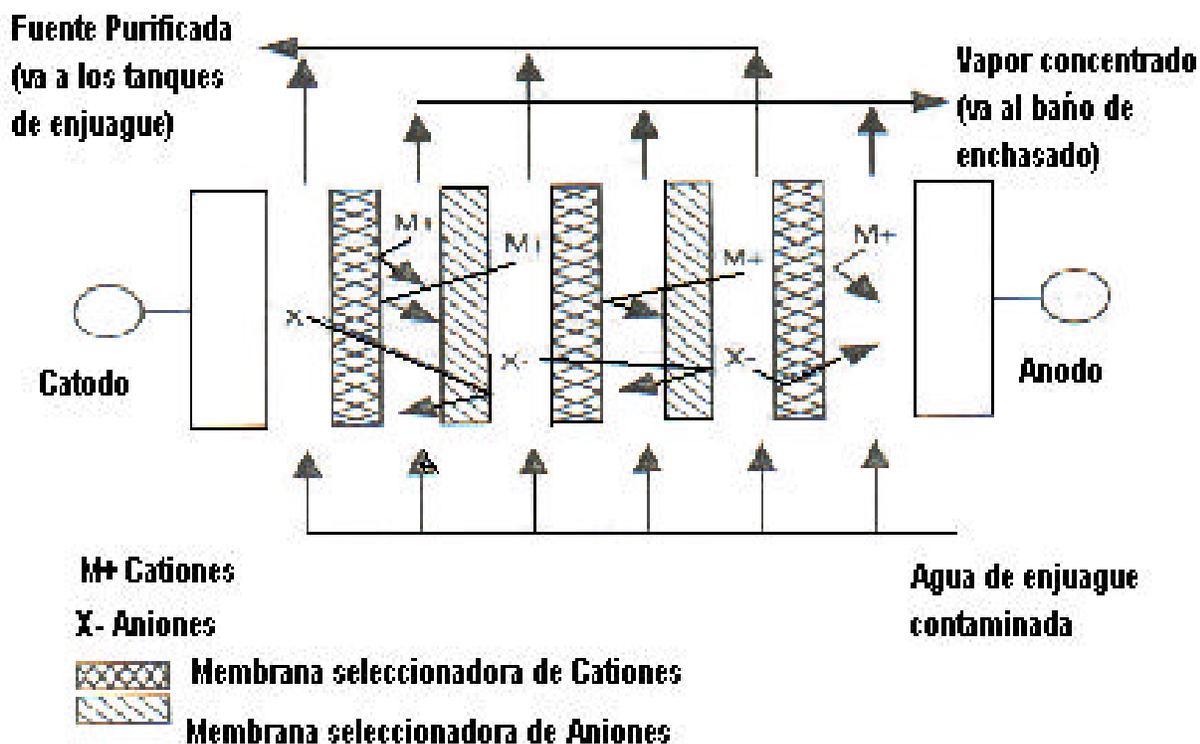


Fig. 22 Tanque para tratamiento por electrodiálisis

5.3 Control de efluentes

Un sistema preliminar del proceso ayuda a establecer el manejo que debe darse al efluente. Esta caracterización exige conocer de cada etapa los siguientes aspectos:

- Su función, el volumen que trabaja, el área superficial y su ubicación en la planta, la temperatura de operación, la composición química del baño y la relación del número de vertederos o desagües existentes; la presencia de gases producto de las reacciones electroquímicas; la formación de lodos u otros residuos sólidos.

- La cantidad de enjuagues de cada etapa, el volumen de agua gastado en cada enjuague, la velocidad de enjuague o tiempo de residencia (si se hace por inmersión), si hay o no medidores de flujo, si se agita con aire o mecánicamente, la superficie de atomización y la calidad de agua de enjuague.
- Calcular la producción en términos de la cantidad (m^3) de agua gastada por unidad de área trabajada, si es posible medirla. De lo contrario, calcular o estimar el arrastre de las soluciones de cada tanque por unidad de superficie y de tiempo ($m^2/hora$).
- Medir la efectividad de cada etapa del enjuague, considerando la concentración de los componentes de baño inmediato anterior en las aguas de enjuague.

Con los datos anteriores es más fácil hacer una evaluación crítica de cómo se manejan los recursos en el proceso y puede decidirse sobre alternativas como la eliminación de etapas, la reducción del consumo de agua, recuperación total o manejo eficiente del agua, entre otras⁸.

5.4 Control de la contaminación atmosférica

Las emisiones atmosféricas pueden ser controladas utilizando equipo relacionado a lavadores de niebla, torres lavadoras empacadas o con atrapa nieblas tipo laminas; filtros colectores de polvo y en ocasiones pulverizadores de agua. Los procesos de tratamiento están relacionados a ventilación de estanques de proceso, extracción de gases y recirculación de agua de los sistemas lavadores. El equipamiento puede consistir de campanas de captación de vapores de gases, ventiladores para extracción, lavadores de gases y chimeneas⁸.

5.5 Control de residuos industriales sólidos

Los residuos sólidos generados en este tipo de procesos, están asociados a los lodos y estos pueden ser dextoxificados, neutralizados, precipitados, sedimentados y filtrados. El residuo tratado corresponde a un residuo no toxico, porque contiene sales neutras, por ejemplo hidróxidos. En el caso de cromo, la especie trivalente no es toxica por lo que se puede disponer en los vertederos regulares. Sin embargo un problema puede ser la movilidad de metales pesados en los lodos, no depositados en forma controlada, los cuales emigrarían a las aguas subterráneas⁸.

6.0 Caso práctico. Zincado en piezas para filtros automotrices

El proceso que se sigue en la fabricación de un filtro automotriz se ve ilustrado en la Figura 23.

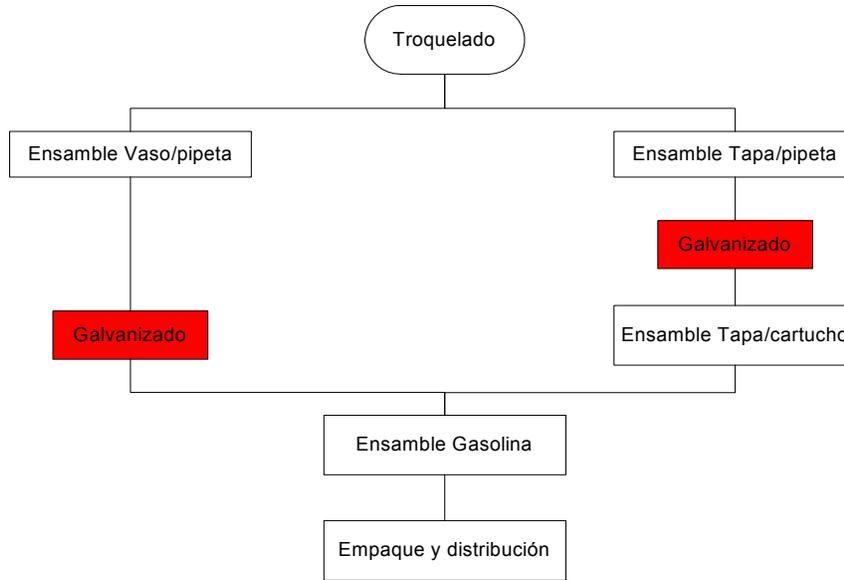


Fig. 23 Proceso de fabricación para un filtro automotriz. Interfil

El diagrama tiene una ramificación debido a que en la fabricación de un filtro de gasolina, se requiere la elaboración por separado de los componentes del filtro. Por un lado se elabora lo que será el cuerpo del filtro, que dentro de esta industria se conoce como vaso, y por otro lado está la elaboración de lo que será su base o tapa del filtro. Ambos componentes del filtro pasaran al área de galvanizado para deposición de Zinc. Ambas piezas se galvanizan por separado, el vaso se galvanizará por el método de colgado, mientras que la tapa se galvanizara en barriles debido a que son piezas pequeñas y se galvanizan a granel, pero para fines prácticos se describirá solamente el proceso que se sigue para colgado, ya que para ambos (barriles y colgado) las condiciones de proceso no tienen una diferencia notable en sus condiciones de operación haciendo referencia solo cuando estas sean diferentes y dando una explicación del por qué. El procedimiento para realizar este proceso se describe en las Figuras 24.

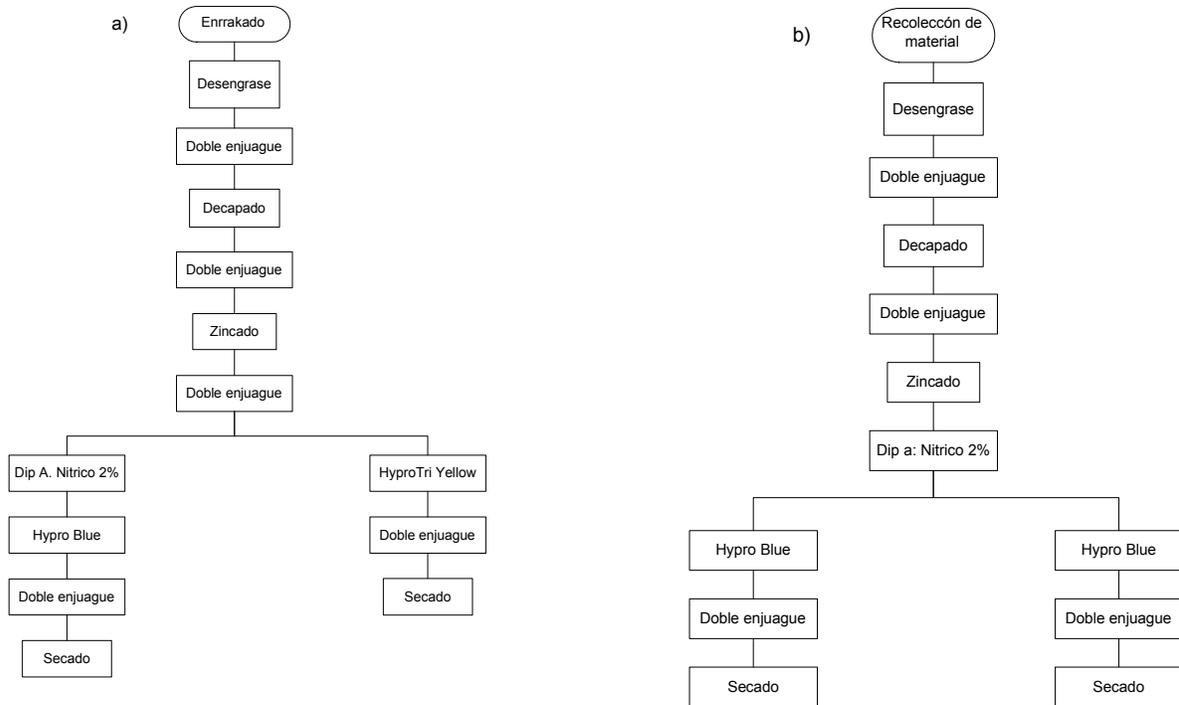


Fig. 24 Proceso de galvanizado. a) Proceso de barriles y b) proceso de colgado

6.1 Preparación de la superficie

6.1.1 Desengrase

En este paso se utiliza un desengrasante industrial electrolítico, el cual está elaborado a base de metasilicatos, hidróxido de sodio y surfactantes. Aquí las piezas son limpiadas de la grasa, ya que debido que en el paso anterior del proceso (troquelado), la lámina para ser embutida se le coloca grasa, para disminuir la fricción que hay entre el troquel y la lámina. Con esto se evita una ruptura tanto de la lámina como del troquel.

Este pasó consta de sumergir las piezas metálicas por un periodo aproximado de 10 minutos en el baño del desengrasante electrolítico a una corriente de 10 volts. La tina tiene una capacidad de 3,000 litros. Transcurrido este tiempo las piezas son pasadas a un proceso de doble enjuague para posteriormente pasar al proceso de decapado.

Preparación de la solución desengrasante

La preparación de esta solución se ve ilustrada en la Figura 25.

Se debe tener cuidado en la adición, ya que si el desengrasante es adicionado de manera muy rápida, la reacción de solvatación que hay entre el agua y el producto es muy violenta, pudiendo ocasionar salpicaduras que pueden provocar quemaduras graves.

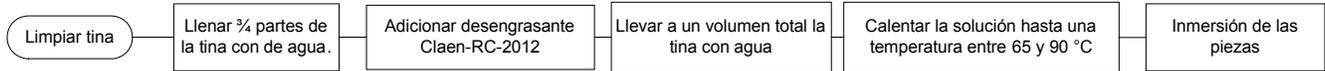


Fig. 25 Diagrama para la preparación de la solución desengrasante

Control de la solución

El control de la solución es llevado por medio de titulaciones y estas son realizadas cotidianamente, este baño debe estar en el intervalo de concentración de 60-100g/l. El baño es acondicionado de acuerdo a los resultados del análisis, adicionando cantidades adecuadas de desengrasante para mantener la concentración en el intervalo de valores óptimos, las adiciones de desengrasante son realizadas disolviendo cantidades pequeñas de este en cubetas y adicionándolos a la tina de trabajo. Algunos de estos resultados son mostrados en la Tabla 14. Cabe mencionar que las adiciones de desengrasante para este proceso se realizan una vez por semana aproximadamente para mantener el intervalo de concentración a un nivel óptimo.

El proceso para llevar a cabo estas titulaciones para determinar la concentración del baño se encuentra ilustrada en la Figura 26.

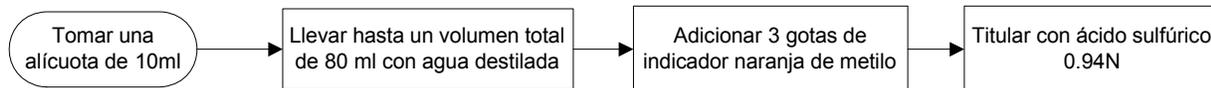


Fig. 26 Control de la solución desengrasante

Como se muestra en la Tabla 16 y podemos observar en la Figura 27 los resultados no presentan alguna tendencia en específico, la tendencia en general presenta un incremento más o menos constante, cuando repentinamente la tendencia decae. Esto es debido a que esta solución es calentada a una temperatura por encima de los 70 grados, provocando que haya una evaporación del agua y por lo tanto una concentración de la solución día con día, debido a la evaporación de esta.

Una vez que las piezas han sido desengrasadas, estas pasan a una estación de doble enjuague, para retirar cualquier residuo alcalino sobre las piezas, para posteriormente pasar al proceso de decapado.

Día	[des] g/l L1	[des] g/l L2	Día	[des] g/l L1	[des] g/l L2
1	88.50	98.50	16	90.50	93.60
2	89.55	99.55	18	91.50	94.65
4	90.50	100.50	19	92.65	95.50
5	91.50	92.50	20	94.75	96.95
6	92.00	92.55	21	89.65	97.60
7	93.50	92.65	22	92.50	90.15
8	95.60	94.50	23	92.50	90.95
9	87.50	95.65	25	93.55	90.55
11	91.50	96.25	26	94.55	91.65
12	92.50	97.15	27	95.50	92.70
13	91.50	98.15	28	94.50	93.35
14	90.50	98.95	29	95.65	94.65
15	92.00	88.65	30	95.50	92.70

Tabla 16 Concentraciones obtenidas en el mes de Octubre para la solución desengrasante

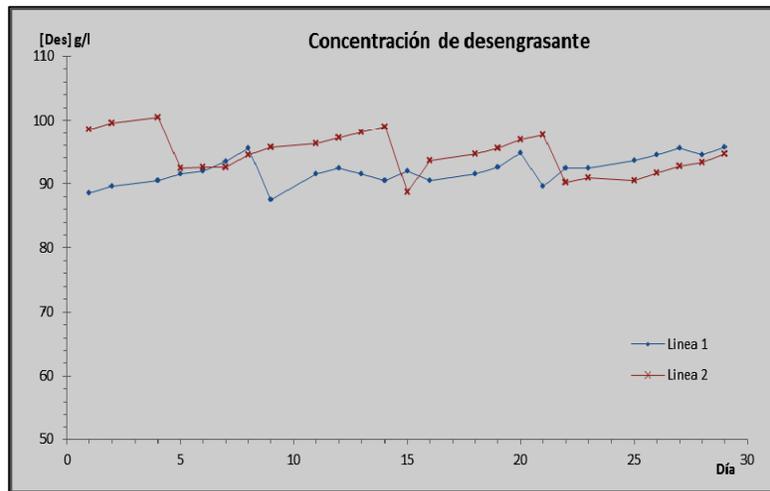


Fig. 27 Control de la solución desengrasante

En este caso en ambos procesos (tanto barriles como colgado) el desengrase se prepara y se analiza de la misma manera, solamente cambia un poco en las condiciones de operación, ya que en el proceso de colgado la concentración se mantiene en un intervalo de 95 g/L y a una temperatura de 60-80°C mientras que la concentración en barriles es en promedio de 100g/L y un intervalo de temperaturas que va de 80-95°C.

6.1.2 Decapado

Esta estación sirve para limpiar la superficie de todos los óxidos que se impregnan en la superficie de la pieza, si la pieza no es limpiada de todas las impurezas, el anclaje del

depósito será malo y este se desprenderá de la superficie en un corto periodo de tiempo. La siguiente figura muestra la preparación de la solución de decapado.

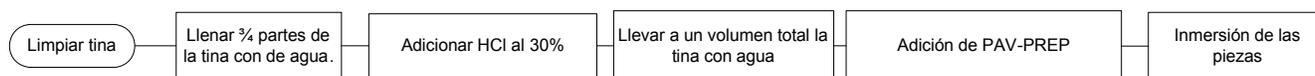


Fig. 28 Preparación de la solución de decapado

La adición de HCl debe de ser hasta alcanzar una concentración del 10-15 % V/V. La solución conocida como PAV-PREP es adicionada para evitar la corrosión de las piezas a causa de la acción del HCl.

El control de esta solución se lleva acabo a cabo por medio de titulaciones volumétricas, en el diagrama de flujo siguiente se muestra el procedimiento para realizar esta titulación.

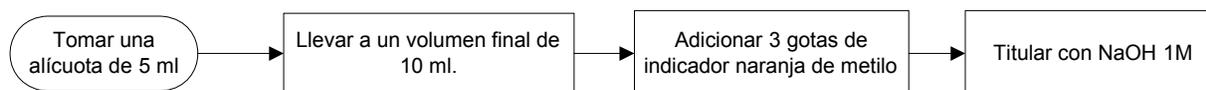


Fig. 29 Control de la solución de decapado.

Los resultados obtenidos en un mes de trabajo para esta solución son descritos a continuación, en la Tabla 17 y en la Figura 30:

Día	[HCl] %V/V L1	[HCl] %V/V L2	Día	[HCl] %V/V L1	[HCl] %V/V L2
1	15.65	11.36	16	11.32	12.32
2	15.38	10.72	18	11.08	12.09
4	15.05	10.35	19	10.88	11.79
5	14.78	9.05	20	10.35	11.53
6	14.51	8.59	21	10.05	11.12
7	14.02	14.65	22	9.76	10.91
8	13.59	14.46	23	9.48	10.73
9	13.28	14.01	25	9.06	10.43
11	13.05	13.62	26	13.56	10.16
12	12.62	13.41	27	13.03	9.98
13	12.35	13.16	28	12.65	9.46
14	11.98	12.86	29	12.31	9.17
15	11.56	12.58	30	11.93	13.57

Tabla 17 Resultados del control de decapado para el mes de Octubre 2010

La Figura 30 muestra, como era de esperar una tendencia de la concentración a disminuir, sin embargo está perdida de la concentración es muy pequeña, esto es debido a que las piezas que en este caso son limpiadas de oxido, no presentan mucho en su superficie por lo

que la pérdida del ácido HCl será mínima. Cabe mencionar que las piezas son rápidamente procesadas posteriormente a su troquelado, por lo que estas no están expuestas mucho tiempo a la intemperie, lo que permite tener la pieza mas o menos libre de óxidos.

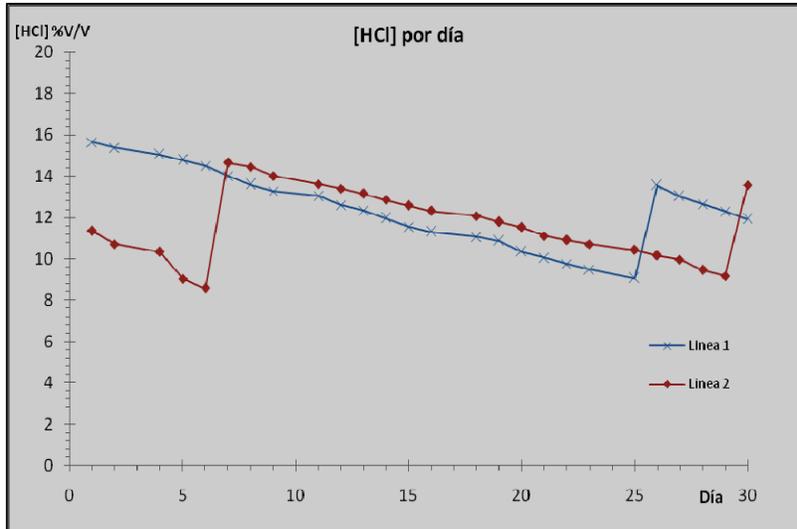


Fig. 30 Control de decaído

Las adiciones de ácido clorhídrico son realizadas aproximadamente de 1 a 2 veces por mes mediante garrafones de 50 litros a la tina, de una manera lenta y cuidadosa, poniendo especial atención a los vapores que son liberados de esta actividad, debido a que son tóxicos.

Terminada esta operación las piezas son pasadas a una estación de doble enjuague para evitar contaminación de sustancias acidas para el siguiente proceso.

6.2 Deposición de Zinc alcalino libre de cianuros

El electrodeposito utilizado en este proceso está diseñado a base de Zinc alcalino libre de cianuro. Este tipo depósitos presenta apariencia opaca y depósitos relativamente altos (entre 12-30 micras de espesor). A las piezas se les da apariencia brillante sumergiéndoles en un dip de HNO₃.

Para este baño se utilizan tres tipos de aditivos orgánicos. Purificado (Ultrapure), que es el encargado de precipitar contaminantes de iones metálico, agente nivelador conocido como Starter que proporciona un depósito homogéneo a lo largo de la superficie y por último el agente abrillantador llamado Brighthener, que conferirá la depósito una estructura de grano fino haciendo que este posea un mayor brillo.

Los tres aditivos son controlados mediante una celda Hull de una capacidad de 265ml, el cátodo utilizado es una placa de fierro de 10X7 cm donde se depositara el Zinc y la densidad de corriente de trabajo será de 2 A/dm^2 por un tiempo de 5 minutos. Las adiciones de aditivos son realizadas en cantidades de 0.2 ml viendo el comportamiento del depósito. Las adiciones realizadas son extrapoladas a las tinas de trabajo, realizando una regla de tres para saber las cantidades de aditivo que se deben realizar a la tina de trabajo, por ejemplo, si es adicionado un total de 0.6 ml de cierto aditivo a la celda, la cantidad que debe de ser adicionada al baño deberá de ser de 6.8 ml.

Purificador

Debido a que al adicionar esta solución se producirán precipitados es necesario que el baño se mantenga en contante agitación después de haberlo adicionado.

La adición de este aditivo es necesaria cuando el cátodo de la celda Hull presenta manchas blanquizas a lo largo de su superficie. Las adiciones son realizadas hasta que estas manchas desaparezcan. Si las manchas blanquizas permanecen, después de la adición de 1.5 ml se puede realizar la adición de sal de rochell, que tiene el mismo efecto del purificador, al contener moléculas orgánicas quelantes en su estructura.

Brigthener

La manera de notar si hay necesidad de adicionar o no abrillantador a la tina de depósito, es por la apariencia opaca de la placa realizada en la celda Hull.

Nivelador

La idea de adicionar este aditivo es tener una relación lo más próxima a 1, entre la zona de baja densidad de corriente (LC) con respecto a la zona de alta densidad de corriente (HD).

Para llevar a cabo este fin, la celda es referenciada a un valor de coordenadas dentro de la placa, y la medición se hará a distancias que siempre serán las mismas. Resultados obtenidos para este fin se muestran en la Tabla 18. Las mediciones son realizadas con un equipo Kokur para obtener el espesor de depósito.

Los resultados mostrados en la Tabla 18 son los obtenidos en un día de trabajo, este control se debe mantener a lo largo de todos los días de trabajo, sin permitir que el valor de la

relación HD/LD tomen valores mayores a 1.5, ya que si esto sucede el deposito comenzará a presentar deficiencias en el espesor, que por lo regular será en las zonas de baja densidad de corriente, lo que puede provocar que la pieza presente una oxidación más rápido de lo que es requerido en esa zona. Los resultados de un mes de trabajo se encuentran en la Tabla 19 y en la Figura 31.

<i>Tina</i>	<i>T (min)</i>	<i>V</i>	<i>A</i>	<i>Med.</i>	<i>Esp. HDC (μm)</i>	<i>Med.</i>	<i>Esp LDC (μm)</i>	<i>Prom. HDC</i>	<i>Prom. LDC</i>	<i>Relación HDC/LDC</i>
1	5	5.0	2.0	1	11.8	1	9.7	11.63	9.70	1.20
				2	11.6	2	9.6			
				3	11.5	3	9.8			
2	5	5.0	2.0	1	10.7	1	8.3	10.80	8.53	1.27
				2	10.9	2	8.9			
				3	10.8	3	8.4			

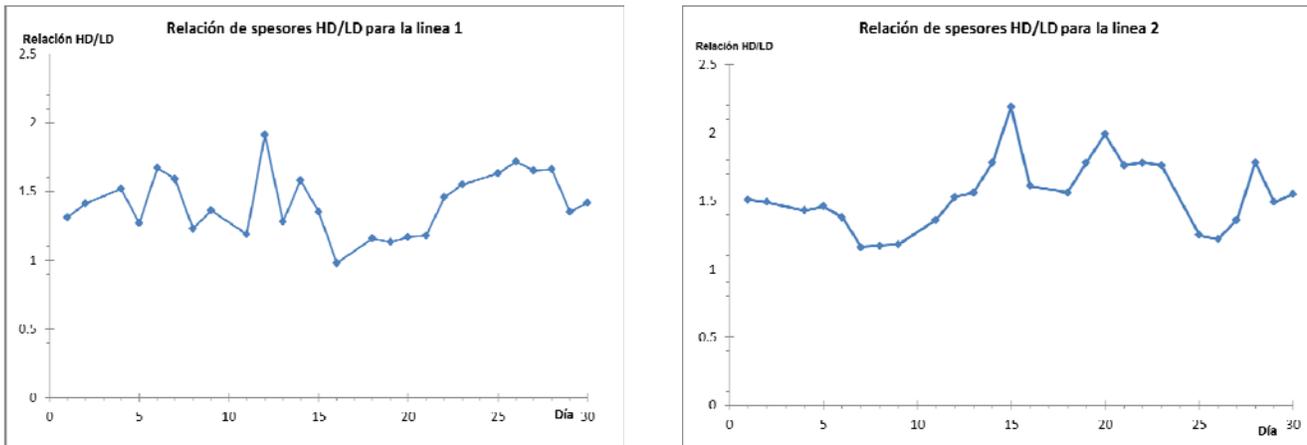
Tabla 18 Espesores obtenidos en un día de trabajo

<i>Día</i>	<i>HD/LD T1</i>	<i>HD/LD T2</i>	<i>Día</i>	<i>HD/LD T1</i>	<i>HD/LD T2</i>
1	1.31	1.51	16	0.98	1.61
2	1.41	1.49	18	1.16	1.56
4	1.52	1.43	19	1.13	1.78
5	1.27	1.46	20	1.17	1.99
6	1.67	1.38	21	1.18	1.76
7	1.59	1.16	22	1.46	1.78
8	1.23	1.17	23	1.55	1.76
9	1.36	1.18	25	1.63	1.25
11	1.19	1.36	26	1.72	1.22
12	1.91	1.53	27	1.65	1.36
13	1.28	1.56	28	1.66	1.78
14	1.58	1.78	29	1.35	1.49
15	1.35	2.19	30	1.42	1.55

Tabla 19 Relación de espesores (HD/LD) obtenidos para el mes de Octubre del 2010

a)

b)



El voltaje que se maneja en una tina, para aproximadamente un promedio de 250 piezas, se encuentra en el intervalo de 4.5-9.0 volts y el tiempo de depósito es de 10-20 minutos para colgado, mientras que para barriles se maneja un voltaje de 8.0-11.5 volts y un periodo de depósito de 35-50 minutos, esto es debido a que en este proceso hay un mayor número de piezas a zincar (aproximadamente 1000 por tina), por lo que requerirá un mayor voltaje y un mayor tiempo de depósito que en la línea de colgado.

Las concentraciones de Zinc en las tinas se mantiene en un intervalo de 9-17 g/l para colgado, trabajando de una manera óptima en este rango de concentraciones, mientras que para barriles se mantendrá en un intervalo de 17-30 g/l. Estas concentraciones son mantenidas por medio de esferas de Zinc, que son disueltas en un generador por medio de una solución de NaOH concentrada (180-220 g/l). El electrolito en el baño (NaOH) se mantiene en un intervalo de concentración entre 145-190 g/l.

Las soluciones son controladas y monitoreadas por medio de titulaciones cotidianas, abriendo los generadores cuando las soluciones estén por alcanzar su concentración crítica. El procedimiento para realizar cada titulación, tanto del NaOH como del Zinc se encuentran ilustradas en la Figura 32 y 33.

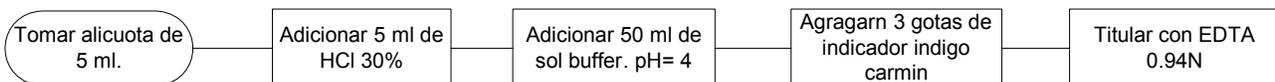


Fig. 32 Control del Zinc por medio de titulación.

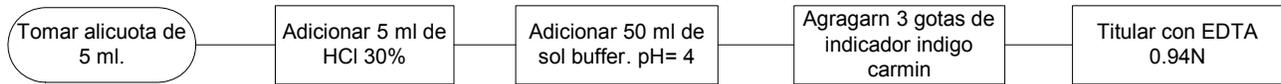


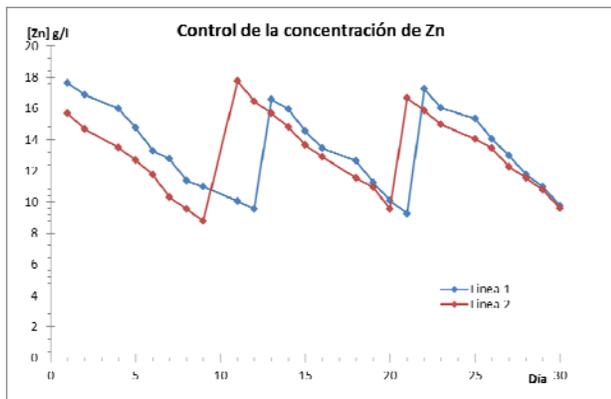
Fig. 33 Control de NaOH por medio de titulación.

Los resultados para un mes de trabajo de las concentraciones de las tinas se ven ilustradas en la Tabla 20 y Figura 34.

Día	Zn g/l T1	Zn g/l T2	NaOH g/l T1	NaOH g/l T2	Día	Zn g/l T1	Zn g/l T2	NaOH g/l T1	NaOH g/l T2
1	17.65	15.68	148.65	161.36	16	13.46	12.88	154.77	167.03
2	16.88	14.67	148.98	162.55	18	12.66	11.56	153.98	167.85
4	15.98	13.49	148.75	160.66	19	11.26	10.93	155.78	167.06
5	14.76	12.67	147.66	161.38	20	10.11	9.55	154.98	159.83
6	13.28	11.75	147.89	160.79	21	9.26	16.66	154.88	158.14
7	12.76	10.31	146.38	161.23	22	17.28	15.87	168.26	158.98
8	11.35	9.55	149.56	160.88	23	16.05	14.98	168.05	159.05
9	10.97	8.78	146.79	159.76	25	15.35	14.05	168.79	158.76
11	10.05	17.79	148.77	165.66	26	14.05	13.46	168.05	158.13
12	9.56	16.44	154.76	165.77	27	12.98	12.28	167.98	158.69
13	16.58	15.69	153.78	164.89	28	11.76	11.56	168.38	159.06
14	15.93	14.79	154.89	167.03	29	10.98	10.76	168.29	158.47
15	14.57	13.66	154.66	166.71	30	9.77	9.57	168.16	158.83

Tabla 20 Control de Zinc y de NaOH durante el mes de octubre del 2010

a)



b)

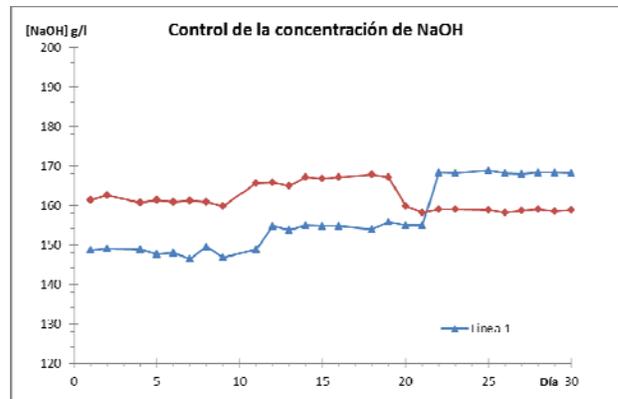


Fig. 34 Control de concentraciones en el baño de depósito. a) Control de Zn y b) control de NaOH

Como se puede observar en la Figura 34a, la concentración del Zinc decrece aproximadamente en 1 g/l por día. Este valor no es un valor que tenga que ser por regla, ya que en ocasiones se tendrá que el volumen de la carga de trabajo es mayor, es decir, el

número de piezas electrodepositadas por día aumenta, por lo que se reflejará en un consumo mayor de zinc.

En la Figura 34b podemos ver el consumo de NaOH realizado durante todo el mes, presenta una variación mínima, esto es debido a que este reactivo no se consume en la reacción de electrodeposición por lo que no habrá variaciones significativas en su concentración.

6.3 Cromado y secado de las piezas

El procedimiento para el tratamiento final de las piezas se ve ilustrado en la Figura 35.

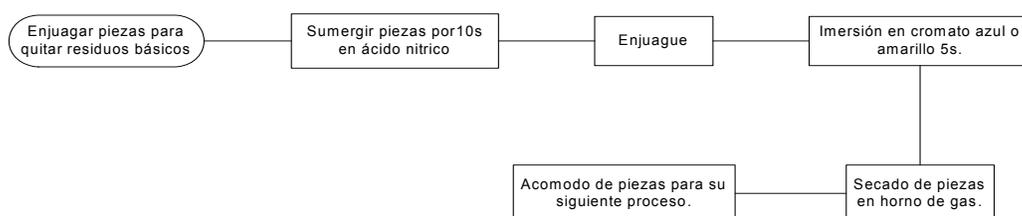


Fig. 35 Proceso final para piezas galvanizadas

La solución de ácido nítrico es para proporcionar a las piezas un mayor brillo.

El recubrimiento con cromo trivalente puede ser de color amarillo (Hypro Yellow+HyproTri), el cromato HyproYellow es una anilina que se adherirá al cromo trivalente (HyproTri) o azul (HyproBlue). Este recubrimiento es realizado para dar una protección extra a la pieza. El control de estas soluciones se basa en mantener un intervalo de pH para el caso de Hyproblue entre 1.00-1.50 y en el caso del Hypro Yellow se mantendrá en un intervalo de 1.75-2.20. La preparación de estas dos soluciones es ilustrada en las Figuras 35 y 36.

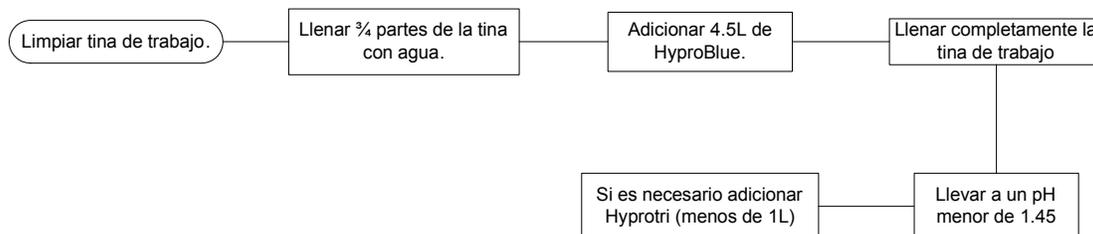


Fig. 35 Procedimiento para la preparación de HyproBlue

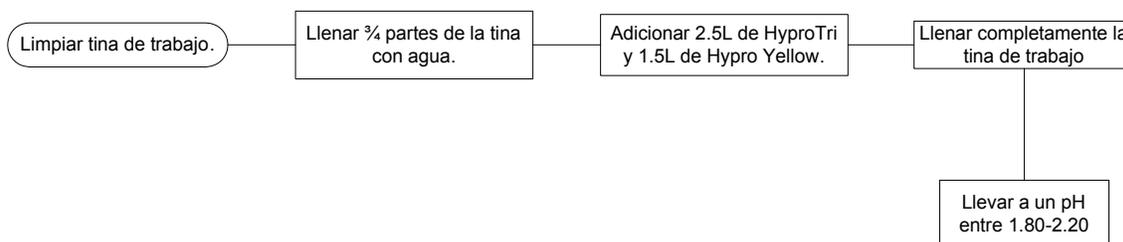


Fig. 36 procedimiento para la preparación de HyproYellow

Día	pH HB L1	pH HY L1	pH HB L2	pH HY L2	Día	pH HB L1	pH HY L1	pH HB L2	pH HY L2
1	1.16	2.02	1.19	2.21	16	1.18	1.86	1.16	1.98
2	1.16	2.03	1.40	2.16	18	1.25	1.87	1.17	1.97
4	1.17	2.02	1.42	2.18	19	1.16	1.92	1.19	1.86
5	1.25	2.15	1.45	2.16	20	1.28	1.93	1.16	1.85
6	1.26	2.16	1.16	2.15	21	1.45	2.22	1.26	1.76
7	1.28	2.17	1.25	2.06	22	1.56	2.16	1.28	2.22
8	1.44	2.17	1.26	2.05	23	1.35	2.17	1.35	2.15
9	1.16	2.15	1.56	1.98	25	1.28	2.18	1.37	2.18
11	1.28	2.06	1.36	1.97	26	1.28	2.19	1.34	2.06
12	1.35	2.03	1.38	1.98	27	1.56	1.97	1.42	1.98
13	1.18	1.97	1.22	2.02	28	1.35	1.96	1.45	1.96
14	1.23	1.98	1.42	1.97	29	1.76	1.97	1.44	1.97
15	1.17	1.78	1.50	1.96	30	1.16	2.01	1.56	1.98

Tabla 21 Control de pH para HyproBlue y HyproYellow.

El pH es regulado mediante adiciones de HNO₃ al 30% hasta alcanzar el pH deseado. Si el pH es demasiado bajo se realizaran adiciones mínimas de NaOH. El control de estas sustancias se ve ilustrado en la Tabla 21 y la Figura 37.

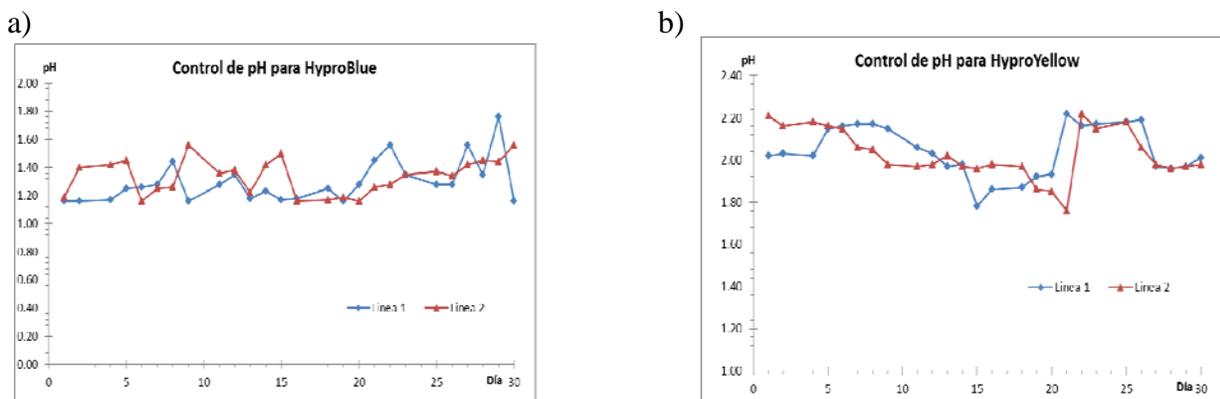


Fig. 37 Control del baño de cromatos. a) Control de HyproBlue, b) Control de HyproYellow

Como se puede observar el pH de estas soluciones no muestra una variación considerable, esto es debido a que la solución de ácido nítrico tiene la función de eliminar trazas de impurezas básicas, lo que deja con un pH bajo a las piezas por lo que el pH de los cromatos no se verá afectado. Cuando hay un aumento considerable en el pH es señal de que el HNO_3 ya debe de cambiarse, debido a que ya no cumple la función de eliminar impurezas básicas.

Estos cromatos son reforzados dependiendo de su uso y por lo general se realiza la preparación de una nueva solución 1 vez por mes. Las adiciones son controladas según la apariencia de las piezas, y por lo regular se hacen adiciones de 1 a 2 litros por día de HyproBlue, 1L de HyproTri y 0.50L de Hypro Yellow, dependiendo de la carga de trabajo. Dependiendo al funcionamiento del HyproBlue se verá si será necesario reforzarlo con HyproTri.

7.0 Tratamiento de residuos

Los residuos son colectados en dos cisternas de acuerdo a la naturaleza básica o ácida de la solución. En general todos los residuos que provienen de la parte de preparación de la superficie y la parte de zincado serán sustancias básicas, exceptuando la parte de decapado, estos de igual manera serán colectados junto con los residuos básicos debido a que ayudaran a neutralizarlos.

7.1 Tratamiento de residuos básicos

El procedimiento seguido para el tratamiento de los residuos básicos se ilustra en la Figura 38.

El control de estos residuos es realizado mediante espectroscopia de UV-Visible, respetando los límites establecidos en la NOM-002-SEMARNAT-1996 (un extracto de esta norma se encuentra contenida en el anexo 2 al final de este trabajo). Los residuos sólidos son secados mediante un filtro prensa y mandados a confinamientos. Estos residuos se mandan posteriormente a una empresa de tratamientos de residuos industriales.

El contenido de metales pesados de estos lodos es realizado por una empresa que se contrata de manera externa, esta entrega resultados mensualmente, que sirven a la empresa para tomar decisiones de control, y si es necesario cambiar, los que ya se tienen establecidos, por medio de la colaboración de un equipo interdisciplinario, entre los que se

encuentran el departamento de ingeniería, el departamento de producción, el departamento de compras y en colaboración también con los proveedores de los productos que se utilizan para galvanizado.

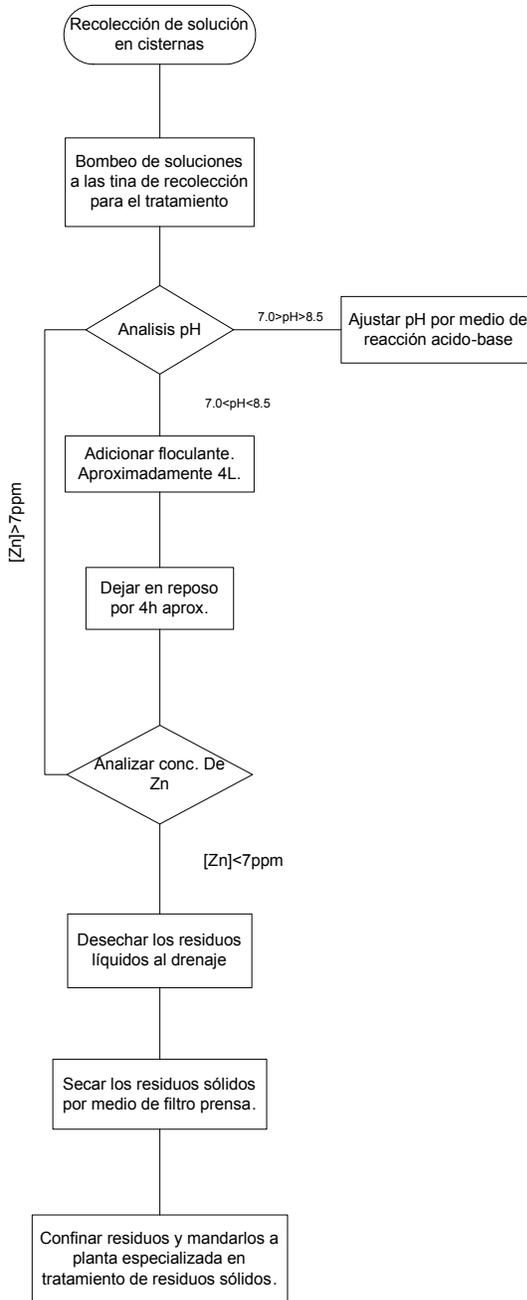


Fig. 38 Tratamiento de residuos básicos

7.2 Tratamiento de residuos ácidos

El procedimiento para el tratamiento de los residuos ácidos se ilustra en la Figura 39.

El paso crítico de este tratamiento es el control del Cr^{6+} , debido que este es controlado estrictamente por las leyes ambientales mexicanas debido a su alta toxicidad. Para este fin es adicionado el Metabisulfito de sodio (bisulfito de sodio) que es un agente reductor que pasa la forma de Cr^{6+} a Cr^{3+} , que es de menor toxicidad.

El control está realizado por espectroscopia de UV-Visible, y se realiza de manera cotidiana. Los residuos sólidos reciben el mismo tratamiento de los residuos básicos.

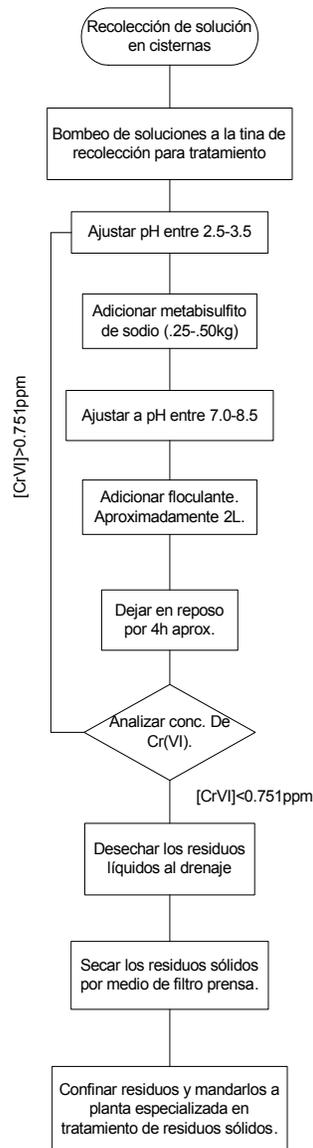


Fig. 39 Tratamiento de residuos ácidos

7.0 Conclusiones

Como se pudo observar a lo largo del desarrollo de este trabajo los principales parámetros que deben de ser controlados en un proceso de electrodeposición son:

La densidad de corriente que es aplicada en la solución electrolítica y el tiempo que esta es aplicada, ya que esta tiene un papel de suma importancia en el crecimiento cristalino del depósito, si la densidad de corriente no es la adecuada, es muy probable que la polarización anódica empiece a afectar sobre el depósito, presentando superficies de características rugosas, provocando que la apariencia de la superficie sea opaca, si esta densidad es sobrepasada hasta un valor muy elevado, las superficies depositadas pueden presentar apariencia quemada debido a la oclusión de partículas no deseadas, como lo pueden ser en el caso de los baños básicos iones OH^- , o en el caso de baños ácidos de metales como son metales como: Cadmio, Mercurio, Cobre Niquel, etc. También si la densidad de corriente es muy baja o el tiempo no es el adecuado, la superficie del depósito puede no alcanzar los valores de espesor requerido provocando que la protección contra la corrosión no sea la adecuada.

Se muestra que la temperatura es importante en el proceso de electrodeposición, pero esta no juega un rol tan importante debido a que la temperatura en los depósitos puede alcanzar hasta los $70\text{ }^\circ\text{C}$ sin que la superficie presente defectos significativos, esta temperatura por lo regular casi nunca es alcanzada en los baños electrolíticos, debido a que estos se manejan a temperatura ambiente, siendo difícil llegar a alcanzar esta temperatura.

Un factor de suma importancia en el control de los procesos de electrodeposición, es la adición de sustancias orgánicas a estos, tales como lo son los agentes niveladores, que son los encargados de proporcionar un depósito homogéneo, los abrillantadores, como su nombre lo indica son los encargados de dar el brillo requerido al depósito y los agentes purificadores, que en su mayoría están encargados de la eliminación de metales e impurezas metálicas en los baños. Si la adición de estos agentes no es la adecuada la apariencia del depósito podría no presentar las características requeridas y en algunas ocasiones, como lo es en el caso del exceso de brillo la superficie podría presentar un exceso de tensión y ser muy susceptible a la tensión mecánica, produciendo fracturas en el depósito y una posterior oxidación en un tiempo más corto.

Otro factor de suma importancia, es la filtración de los baños, debido a que la formación de productos de precipitación, cuando se es adicionado por ejemplo purificador se forma contaminación en la tina pudiendo así interactuar estos productos con la reacción electroquímica.

Las principales técnicas de galvanoplastia y más utilizadas son: Zincado, cobrizado, niquelado y cromado. En estas técnicas los parámetros a controlar son en esencia los mismos, simplemente de acuerdo a la técnica se deben establecer las densidades de corriente y los agentes orgánicos adecuados.

Como podemos ver con este trabajo, los residuos generados por la electrodeposición son de alta toxicidad, debido a que en estos van incluidos metales de alta toxicidad, como lo son metales pesados y soluciones tanto alcalinas como ácidas, por lo que es importante seleccionar una adecuada técnica de tratamiento para cada proceso. Lo que por lo regular están basadas en la purificación de la solución separando por medios físicos los metales y por medio de reacciones ácido base para la neutralización de la solución para su posterior desecho al drenaje.

En el caso práctico podemos observar como todos estos parámetros son controlados por medio de análisis químicos cotidianos y a la adición de estos por medio del control en menor escala con ayuda de lo que es la celda Hull. Podemos ver que los residuos son tratados por medio de la división de las soluciones ácidas de las alcalinas, separando los metales pesados por medio de la precipitación y su posterior filtración por medio de un filtro prensa. Para su posterior descarga al drenaje de las soluciones ya tratadas.

9. Bibliografía

1. William Blum, Georg B. Hogaboom. *Principles of electroplating and electroforming*. McGraw-Hill Company. Inc, 3a ed 1964, New York.
2. Frederick A. Lowenherm. *Modern electroplating*. Electrochemical society, inc. 3rd ed, New York, 1974.
3. J.K. Dennis, T.E. Such. *Nickel and chromium plating*. Butterworths, 2a ed. 1986
4. D.R. Gabe. *Fundamentos de tratamientos y protección de superficies metálicas*. Alambra, España, 1974.
5. Maruin Rubinstein. *Electrochemical metallizing. Principles and practices*. Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1986.
6. J.I. Duffy. *Electrodeposition processes, equipment and compositions*. Noyes Data Corporation. Park Ridg, new Jersey U.S.A., 1982.
7. N.A.G. Ahmed. *Ion plating technology. Development and application*. IonCoat Consultancy, Manchester, UK, 1987.
8. Ruben Dario Salazar. *Guía de buenas practicas para el sector galvanotecnia*. FUNDES, red de soluciones empresariales, Colombia, 2007.
9. Ministerio de industria y energías. *Guías tecnológicas. Tratamiento electrolítico o químico de superficies (general)*. Fundación entorno. Empresa medioambiente, Mexico, 2009.
10. Chi-Chang Hu. *Composition control of tin-zinc deposits using experimental strategies*. Electrochimica Acta, (2006) 3692-3698.
11. Tso-Fu Mark Chang, Masato Sone. *Brigth nickel film deposited by supercritical carbon dioxide using additive-free Watts bath*. Electrochimical Acta, 55 (2010) 6469-6475.
12. A. Godon, J. Creus. *Characterization of electrodeposited nickel coating from sulphamate electrolyte witout additive*. Materials Characterization, 62 (2011) 164-173.
13. U.S. Mohanty, B.C. Triaty. *Effects of Cd²⁺ on the electrodeposition from sulphate system. Polaritation behavior*. Journal of Electroanalytical Chemistry. 566 (2004) 47-52.
14. LU Jing, Yang Qi-hua. *Offects of additives on nickel electrowinning from sulphate system*. Transactions of nonferrous metals society of China, 20 (2010) 97-101.
15. S.S. ABD El Rehim, E.E. Fouad. *Electroplating of zinc-nickel binary alloys from acetate baths*. Electrochimical Acta, 41 (1996) 1413-1418.
16. Z. Abdel-Hamid. *Improving the throwing power of nickel electroplating baths*. Material Chemistry and Physics, 53 (1998) 235-238.
17. TAN Cheng-Yu, LIU Yu. *Nickel co-deposition with SiC particles at initial stage*. Transactions of nonferrous metals society of China, 18 (2008) 1128-1133.
18. LI Chao-qun, LI Xin-hai. *Nickel of electrodeposition for novel citrate baths*. Transactions of nonferrous metals society of China, 17 (2007) 1300-1306.
19. M. Hayati, A.M. Rashidi. *Prediction on grain size of nanocrystalline nickel coating using adaptive neuro-fuzzy inference system*. Elsevier Solid Stage Science, 13 (2011) 163-187.
20. Jose Edson da Silva, Maria Fernanda Pimentel. *Simultaneous determination of pH, chloride and nickel in electroplating baths using sequential injection analysis*. Analytical Chimica Acta, 506 (2004) 197-202.

21. Ziping Zhang, Ganh Yu. Studies on influence of zinc immersion and fluoride on nickel electroplating on magnesium alloys AZ91D. Elsevier Applied Surface Science, 255 (2009) 7773-7779.
22. Moon-Sun Kim, Jae-Youn Kim. Study on the effect of temperature and pressure on nickel-electroplating characteristics in supercritical CO₂. Elsevier Chemosphere, 58 (2005) 459-465.
23. Lei Lui, Xiaoming Ma. Tecnology-based industrial environmental management; a case study of electroplating in Shenzhen, China. Elsevier Journal of Cleaner Production, 18 (2010) 1731-1739.
24. A.M. Rashidi, A. Amadeh. The effect of current density on the grain size of electrodeposited nanocrystalline nickel coating. Elsevier Surface and Coating Technology, 202 (2008) 3772-3776.
25. Qi Bo Zhang, Yixin Hua. Effect of Mn⁺ ions on the electrodeposition of zinc from acid sulphate solution. Hydrometallurgy, 99 (2009) 249-254.
26. Chi-Chang Hu. Composition control of tin-zinc deposits using experimental strategies. Electrochimical Acta, (2006) 3692-3698.
27. A.E. Saba. Continuous electrowinning of zinc. Elsevier Hidrometallurgy, 54 (2009) 91-106.
28. M. Lebrine, G. Fontaine, L. Gengembre. Corrosion behaviour of galvanized steel and electroplating steel in aqueous solution: AC impedance study and XPS. Elsevier Applied Surface Science, 254 (2008) 6943-6947.
29. G. Barcelo, M. Sarret. Corrosion resistance and mechanical properties of zinc electrocoatings. Electrochimica Acta, 43 (1998) 13-20.
30. N. Parkansky, R.L. Boxman, S. Goldsmith. Corrosion resistance of Zn coating produced by air. Elsevier Surface and Coating Technology. 76-77 (2008) 352-357.
31. Liana Muresan, G. Maurin. Effect of additives on zinc electrowinning from industrial waste products. Elsevier Hydrometallurgy, 40 (2008) 335-342.
32. H.B. Muralidhara, Y. Arthoba Naik. Electrochemical deposition of nanocrystalline zinc on steel substrate from acid zincate bath. Elsevier Surface and Coating Technology, 202 (2008) 3403-3412.
33. N.R. Short, S. Zhou. Electrochemical studies on the corrosion of a range of zinc alloy coated steel in alkaline solution. Elsevier Surface and Coating Technology, 79 (1996) 218-224.
34. Z.N. Yang, A. Zhang. Electrodeposition of decorative and protective Zn-Fe coating onto low-carbon steel substrate. Elsevier Surface and Coating Technology, 200 (2006) 4810-4815.
35. Xuli Xia, Igor Zhitomirsky. Electrodeposition of zinc and composite zinc-yttria stabilized zirconia coating. Elsevier Journal of Materials Processing Technology, 209 (2009) 2632-2640.
36. Philippe Mandin, J.M. Cense. Electrodeposition process modeling using continuous and discrete scales. Elsevier Computers and Chemical Engineering, 31 (2007) 980-992.
37. E.O. Edney. Field study investigations of the impact of shape, size and orientation on dry deposition induced corrosion of galvanized steel. Atmospheric Environment, 13 (2005) 2353-2363.
38. Kong Gang LU Jintang. Post treatment of silane and cerium salt as chromate replacers on galvanized steel. Elsevier Rare Earths, 27 (2009) 164-168.
39. B. Kavitha, P. Santhosh. Role of organic additives on zinc plating. Elsevier Surface and Coating Technology, 201 (2006) 3438-3442.

40. Z. Zhang, W.H. Leng. *Study of the zinc electroplating process using electrochemical noise technique*. Elsevier Journal of Electroanalytical Chemistry, 578(2005) 357-367.
41. HOU Ying-ke, YU Zhong-qi. *Surface topography evolvement of galvanized steel in sheet metal forming*. Elsevier Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 19 (2009) 305-310.
42. K.O. Nayana, T.V. Venkatesha. *Synergistic effects of additives on morphology, texture and discharge mechanism of zinc during electrodeposition*. Elsevier Journal of Electroanalytical Chemistry, 663 (2011) 98-107.
43. M. Karavasteva. *The electrodeposition of metal impurities during the zinc electrowinning at high current density in the presence of some surfactants*. Elsevier Hydrometallurgy, 35 (1994) 391-396.
44. J.A. González-Domínguez. *A review of lead and zinc electrodeposition control by polarization techniques*. Mineral Engineering, 7 (1994) 87-97.
45. M. Mouanga, L. Ricq. *Corrosion behavior of zinc deposits obtained under pulse current electrodeposition: Effects of cumarin as additive*. Elsevier Corrosion Science, 51 (2009) 690-698.
46. M.R.H. de Almeida, E.P. Barbano. *Electrodeposition of copper-Zinc from an alkaline bath based on EDTA*. Elsevier Surface and Coating Technology, 206 (2011) 95-102.
47. Michael Neumann-Spallart, Christia Königstein. *Electrodeposition of zinc telluride*. Elsevier Thin Solid Films, 265 (1995) 33-39.
48. E. Gómez, X. Alcobe. *Electrodeposition of zinc + iron alloys . Relation between the stripping result and ex-situ characterization*. Elsevier Electroanalytical Chemistry, 475 (1999) 66-72.
49. S. Dubent, M.L.A.D. Mertens. *Electrodeposition, characterization and corrosion behavior of tin-20 wt.% zinc coating electroplated from a non-cyanide alkaline bath*. Elsevier Materials Chemistry and Physics, 120 (2010) 371-380.
50. M. Mouanga, L. Ricq. *Influence of cumarin on zinc electrodeposition*. Elsevier Surface and Coating Technology, 201 (2006) 762-767.
51. A.E. Alvarez, D.R. Salinas. *Nucleation and growth of Zn on HOPG in the presence of gelatin as additive*. Elsevier Electroanalytical Chemistry, 566 (2004) 393-400.
52. H.M.A. Soliman. *Formalin solution and acetone as organics additives in electrodeposition on copper*. Elsevier Applied Surface Science, 195 (2002) 155-165.
53. Kanasawa-Ku, Yokohama-Shi. *Advanced copper electroplating for application on electronics*. Elsevier Surface and Coating Technology, 169-170 (2003) 91-95.
54. K. Kondo, N. Yamakawa. *Copper damascenes electrodeposition and additives*. Elsevier Journal of Electroanalytical Chemistry, 559 (2003) 137-142.
55. M.A. Pasquale, L.M. Gassa. *Copper of electrodeposition iron and acid plating bath containing accelerating and inhibiting organic additives*. Elsevier Electrochimica Acta, 53 (2008) 5891-5904.
56. Ma. Bernarda Quiroga Argañaraz, Cecilia I. Vázquez. *Copper electrodeposition onto hydrogenated Si (1 1 1) surfaces: influence of Thiourea*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 639 (2010) 95-101.
57. Jinwei Tang, Kazuhisa Azumi. *Effect of copper pretreatment on the zincate process and subsequent electroplating of a proactive copper/nickel deposit on the AZ91D magnesium alloys*. Electrochimica Acta, 56 (2011) 8776-8782.
58. Q.B. Zhang, Y.X. Hua. *Effects of ionic liquid additives [BMIM]HSO₄ of copper electrodeposition from acid sulphate electrolyte*. Elsevier Hydrometallurgy, 98 (2009) 291-297.

59. Petr V. Duding, Olga V. Reva. *High rate of copper electrodeposition from the hexafluorosilicate bath*. Elsevier Surface and Coating Technology, 204 (2010) 3141-3146.
60. Hidemitsu Aoki, Makoto Hara. *Influence of Cu electroplating solutions on boron carbon nitride (BCN) fil*. Elsevier Applied Surface Science, 255 (2009) 3719-3722.
61. M. Quinet, F. Lallemand. *Influence of organic additives on the initial stage of copper electrodeposition on polycrystalline platinum*. Electrochimica Acta, 54 (2009) 240-249.
62. Nisit Tantavichet, Somsak Damronglerd. *Influence of the interaction between chloride and thiurea on copper electrodeposition*. Elsevier Electrochimica Acta, 55 (2009) 317-328.
63. Hyun K. Chang, Byung-Hak Choe. *Influence of titanium oxide films on copper nucleation during electrodeposition*. Elsevier Materials Science and Engineering, 409 (2005) 317-328.
64. Cristiane Vargas Pecequilio, Zehbour Panossian. *Study of copper electrodeposition mechanism from a strike bath prepared with 1-hydroxiethen-1,1-diphosphonic acyd cyclic voltamperometry technique*. Elsevier Electrochimica Acta, 55 (2010) 3870-3875.
65. Francisco W. Sousa, Marcelo James Sousa. *Evaluation alloys-cost adsorbent for removal of toxic metal ions from wasterwter of an electroplating Factory*. Elsevier Journal of Enviromental Mangament, 90 (2009) 3340-3344.
66. Alka G. Boricha, Z.V.P Murthy. *Preparation, characterization and performance on nanofiltration membranes for the treatment of electroplating industry effluent*. Elsevier Separation and Purification Technology, 65 (2009) 282-289.
67. Jackson K. Kiptoo, J. Catherine Nglla. *Spacation studies of nickel and chromium in wasterwater for a electroplating plant*. Elsevier Talanta, 64 (2004) 54-59.

ANEXO 1 GLOSARIO DE TÉRMINOS ESPECIALES

- **Bruñidos:** Pizas metálicas que son pulidas para que el acabado depositado presente un mayor brillo.
- **Celda Hull:** Recipiente en forma de trapecoide con una capacidad de 267 ml, que sirve para la cuantificación en escala inferior a los parámetros reales de los agentes de adición.
- **Co-depositación:** Material que es depositado junto con el metal a depositar, que puede presentar efectos benéficos (nivelación del material depositado, brillo en la superficie, etc.) o efectos dañinos como es el caso de las impurezas de co-depositación.
- **Devaste:** Destruir totalmente un territorio o lo que hay en él.
- **Electrocristalización:** Crecimiento cristalino por medio de la aplicación de una corriente eléctrica a una solución electrolítica.
- **Electrodepósito:** Metal depositado sobre una superficie metálica por medio de electrocristalización.
- **Electrotipia:** Arte de hacer, por procedimientos electroquímicos, planchas para imprimir.
- **Epitaxial.** Tipo de crecimiento cristalino.
- **Líquido supercrítico:** Es un fluido que se encuentra en condiciones de presión y temperatura superiores a su punto crítico.
- **Maclas:** Agrupamiento en poblaciones.
- **Oxidica:** Teoría que intenta explicar la pasividad de un metal por medio de una capa de oxido protectora.
- **Oxigenica:** Teoría que intenta explicar el fenómeno de la pasividad por medio del revestimiento de oxígeno.
- **Pasivación:** Formación de una película relativamente inerte, sobre la superficie de un material, frecuentemente un metal, que lo enmascara en contra de la acción de agentes externo.
- **Rack:** Dispositivo en forma de gancho, hecho a base de cobre y un recubrimiento aislante, donde se colgará el material para ser galvanizado
- **Oxidica:** Teoría que intenta explicar el recubrimiento
- **Zapa:** Pala que contiene un corte acerado, que se utiliza para realizar excavaciones. Tiene la función de una pala.

ANEXO 2

Norma Oficial Mexicana. NOM-002-SEMARNAT-1996

Establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano y municipal.

Los límites máximos permisibles para contaminantes de las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal, no deben ser superiores a los indicados en la tabla 1. Para las grasas y aceites es el promedio ponderado en función del caudal, resultante de los análisis practicados a cada una de las muestras simples

LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES			
<i>PARAMETROS (mg/l, excepto cuando se especifique otra cosa)</i>	<i>Promedio Mensual</i>	<i>Promedio Diario</i>	<i>Instantáneo</i>
<i>Grasas y aceites</i>	50	75	100
<i>Sólidos sedimentables (ml/l)</i>	5	7.5	10
<i>Arsénico total</i>	0.5	0.75	1
<i>Cadmio total</i>	0.5	0.75	1
<i>Cianuro total</i>	1	1.5	2
<i>Cobre total</i>	10	15	20
<i>Cromo hexavalente</i>	0.5	0.75	1
<i>Mercurio total</i>	0.01	0.015	0.02
<i>Níquel total</i>	4	6	8
<i>Plomo total</i>	1	1.5	2
<i>Zinc total</i>	6	9	12

Tabla 1

Los límites máximos permisibles establecidos en la columna instantáneo, son únicamente valores de referencia, en el caso de que el valor de cualquier análisis exceda el instantáneo, el responsable de la descarga queda obligado a presentar a la autoridad competente en tiempo y forma que establezcan los ordenamientos legales locales, los promedios diarios y mensuales, así como los resultados de laboratorio de los análisis que los respaldan.

El rango permisible de pH (potencial de hidrógeno) en las descargas de aguas residuales es de 10 (diez) y 5.5 (cinco punto cinco) unidades, determinado para cada una de las muestras simples. Las unidades de pH no deberán estar fuera del intervalo permisible, en ninguna de las muestras simples.

La materia flotante debe estar ausente en las descargas de aguas residuales.