

1
29



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO SOBRE LA ELECTRODEPOSITACION
GALVANICA DE BISMUTO



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

T E S I S

Que Para Obtener el Título de:

INGENIERO QUIMICO METALURGICO

P r e s e n t a :

VICTOR MANUEL AGUILAR RUIZ

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



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 está 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.

INDICE

		PAGINA
	RESUMEN	
	INTRODUCCION	
CAP. I	BISMUTO, Propiedades, Usos y Aplicaciones . .	1
CAP. II	ELECTRODEPOSITACION DE BISMUTO	12
	2.1 Electrodeposición	13
	2.2 Deposición de bismuto a partir de ba ños de pirofosfato	15
	2.2.1 Composición del electrolito de pirofosfato con EDTA	17
	2.2.2 Electrolito de pirofosfato con DTPA	17
	2.2.3 Composición del electrolito de pirofosfato con DTPA	18
	2.2.4 Deposición de bismuto a par - tir de un baño de Nitrato.	18
	2.3 Factores que afectan la naturaleza del depósito	19
	2.3.1 Densidad de corriente	21
	2.3.2 Concentración del electrolito	22
	2.3.3 Efecto de la temperatura	22
	2.3.4 Influencia de los agentes adi - cionados	23
	2,3.5 Naturaleza del depósito	24
	2.4 Leyes de Electrólisis de Faraday	24
	2.4.1 Eficiencia de corriente	26
	2.5 Espesor del Depósito	27
CAP. III	DESARROLLO EXPERIMENTAL	28

3,1	Preparación de la superficie de los <u>ca</u> todos	29
3,2	Equipo e instrumentos para la electro deposición	30
3.2.1	La Celda	30
3.2.2	Fuente de Poder	31
3.2.3	Medición del pH.	31
3,3	Procedimiento para elaborar el electroli to con EDTA	32
3.3.1	Procedimiento para elaborar el - electrolito con DTPA,	32
3,4	Procedimiento para elaborar el electroli to de Nitrato	33
3,5	Análisis Cuantitativo del Bismuto	33
3,6	Medición del espesor del electrolito	36
3,7	Pruebas de Adhesión	37
CAP, IV	RESULTADOS	38
CAP, V	EVALUACION DE RESULTADOS	53
	CONCLUSIONES	58
	BIBLIOGRAFIA	59

RESUMEN

Los depósitos galvánicos de bismuto y de las aleaciones de bismuto han tomado en la actualidad una gran importancia como recubrimiento anticorrosivo, ya que este metal, además de ser uno de los menos tóxicos, es resistente al ácido clorhídrico, al ácido sulfúrico, al ácido sulfhídrico y al oxígeno que se disuelve en el agua.

El bismuto tiene la más pequeña conductividad térmica de todos los metales. Después del mercurio, presenta la más pequeña susceptibilidad magnética. Es después del Berilio el metal que tiene la sección transversal más pequeña para neutrones térmicos. De ahí su utilidad en la Industria Nuclear y como semiconductor en la Industria Eléctrica.

Generalmente, la electrodeposición de Bismuto, se hace a partir de electrolitos ácidos, puesto que las sales de Bismuto son muy hidrolizables y la presencia de ácido es necesaria, sin embargo, la deposición de bismuto a partir de electrolito alcalinos ha despertado un gran interés, ya que es posible la deposición directa del bismuto sobre acero.

En el presente trabajo se efectuaron electrodeposiciones de bismuto sobre acero al carbono, a partir de tres diferentes electrolitos alcalinos: A) Pirofosfato con EDTA, B) Pirofosfato con DTPA y C) Nitrato, (el EDTA y DTPA actúan como agentes complejantes). De donde se obtuvieron los mejores resultados, es a partir del baño de Pirofosfato con DTPA, empleando una densidad de corriente menor a $1A/dm^2$, añadiendo sacarina al electrolito para mejorar la adherencia, agitando el baño y a temperatura ambiente.

INTRODUCCION

El Bismuto es un metal raro con una abundancia en la tierra semejante a la de la plata, fué reconocido como un metal a media dos del siglo XVIII, poseé un gran número de propiedades poco comunes que lo hacen muy interesante para su estudio. En adición a sus propiedades físicas, los recubrimientos del Bismuto pueden ser particularmente útiles debido a sus propiedades químicas. Es uno de los metales menos tóxicos que en ésta perspectiva puede sustituir al Cadmio, es resistente a la oxidación a temperatura ambiente, en aire húmedo o seco, insoluble en ácido clorhídrico, no es afectado por el ácido sulfhídrico ni por el ácido sulfúrico frío o diluido. Para obtener alguna ventaja de sus propiedades se han realizado innumerables investigaciones para desarrollar varios procesos de electrodeposición para la refinación y el depósito de recubrimientos de Bismuto puro.

El interés sobre el Bismuto ha hecho que a partir de 1976, exista un Instituto del Bismuto en Bélgica, donde se estudia el desarrollo de un electrolito para que la depositación del Bismuto sea rentable a la industria. Cabe mencionar que Industrial Minera México, S.A. de C.V., es la única empresa mexicana que aporta ayuda económica a este Instituto.

La depositación de Bismuto, como recubrimiento anticorrosivo ha sido tema de grandes estudios ⁽¹⁾ que han conducido a mejorar la calidad de los electrodepósitos sobre cobre y acero.

Los electrolitos empleados en la depositación del Bismuto, se clasifican en dos grupos: Los alcalinos y los ácidos, entre los baños alcalinos existen los de pirofosfato y los de citratos en tanto, que los de los baños ácidos están los de sulfato, cloruros, fluoruros, fluoboratos y fluorosilicatos,

En 1875 Bertrand ⁽²⁾ realizó una investigación de la electrodeposición de Bismuto sobre cobre y bronce a partir de electrolitos ligeramente ácidos que contenían de 25 a 30 g/l de cloruro de Bismuto y cantidades no especificadas de ácido clorhídrico y cloruro de amonio, el depósito consistió de un polvo negro sobre una capa brillante y firmemente adherida de Bismuto. En 1902 Brunk ⁽³⁾ reportó un método para la determinación de Bismuto contenido en un metal, disolviéndolo en ácido nítrico y después electrodepositando al Bismuto sobre cobre, siendo el Bismuto resultante de forma compacta.

Kern y Jones ⁽⁴⁾ en 1930 seleccionaron electrolitos que contenían cloruro de Bismuto, cloruro de sodio y ácido clorhídrico como los más convenientes para depositar Bismuto. Frik y Gray ⁽⁵⁾ en 1932, experimentaron con varios y diferentes electrolitos para depositar aleaciones de Bismuto-Plomo concluyendo que para este propósito el preparado con ácido perclórico era el más prometedor. Sin embargo, Herbaugh y Mathers ⁽⁶⁾ observaron que cantidades apreciables de perclorato están presentes en los depósitos del Bismuto a partir de electrolitos de perclorato. En 1939 Piontelli ⁽⁷⁾ comparó electrolitos de fluorosilicato, fluoroborato, perclorato y cloruro reportando que éste último presenta las mayores ventajas, menores costos, alta conductividad y gran estabilidad a diferentes temperaturas.

Cinco años después, Levin ⁽⁸⁾ publica los resultados obtenidos con su electrolito que contiene Bismutato de Sodio - - $(\text{NaBiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ y ácido clorhídrico, de donde Beach ⁽⁹⁾ tomando en cuenta estos estudios, optimiza un baño para depositar Bismuto sobre superficies de Níquel-aluminio. McCarthy ⁽¹⁰⁾ estableció que los depósitos polvosos sobre la capa de Bismuto son una característica de los baños alcalinos.

Al revisar la literatura disponible sobre la electrodeposi-

tación del Bismuto, W.Dingley, Bednar y Huey (II) en 1976, concluyen que para propósitos prácticos los electrolitos de fluoborato y fluorosilicato son poco usuales por la baja solubilidad del Bismuto y los altos costos de los reactivos químicos. Los baños que contienen ácido nítrico requiere equipo especial para contenerlos, lo que hace que se incremente su costo, los baños de ácido perclórico se eliminan porque se ha reportado la presencia de percloratos en los depósitos y por la naturaleza peligrosa de éste ácido. Los baños alcalinos producen capas de Bismuto cubiertas con un depósito de polvo objetable. Los depósitos menos costosos, menos peligrosos y más usuales, son los proveedores de electrolitos de cloruro.

Si bien, los baños ácidos producen buenos depósitos sobre cobre y sustratos de níquel, no producen depósitos satisfactorios directamente sobre acero por la formación de un depósito polvoso, debido a la reacción del acero en un medio ácido y por consiguiente una mala adhesión en la subsecuente electrodeposición.

En la actualidad el depositar bismuto a partir de baños alcalinos, ha despertado un gran interés, debido a que es posible la depositación directa del bismuto sobre acero, sin tener que preocuparse por la capa polvosa que se forma al entrar en contacto el acero con una solución ácida, ya que al tener un pH básico se evita la disolución del acero. Por lo tanto, la finalidad del presente trabajo, consiste en estudiar e investigar los electrolitos alcalinos con los cuales se pueden obtener electrodeposiciones de bismuto, así como las condiciones óptimas de trabajo para que el recubrimiento presente una buena calidad y adherencia, con el propósito de emplearlo como una capa protectora, anticorrosiva y duradera.

C A P Í T U L O I

BISMUTO

Propiedades, Usos y Aplicaciones

El Bismuto, Bi, es un elemento del Grupo V A de la Tabla Periódica, que fué clasificado como un metal raro por Hampel en 1954⁽¹²⁾. Sus valencias son 3⁺ y 5⁺ y solo tienen un isótopo que es el ²⁰⁹Bi. El Bismuto presenta una fractura frágil y un gran lustre metálico con un matiz rojizo; no es maleable ni dúctil; tiene propiedades parecidas a las del Antimonio y, como éste, puede ser reducido a polvo. La abundancia del Bismuto sobre la corteza terrestre, se estima que puede ser de 0.0043 a lg/ton, aunque el Bismuto aparece en estado metálico, se encuentra generalmente en la naturaleza como Bi₂O₃ (Bismita).

Bi₂S₃(bismutinita) y como (BiO)₂CO₃ · H₂O (Bismutita). La mayor parte del bismuto es obtenido al tratar minerales de plomo y cobre, y su disponibilidad depende de la demanda de éstos metales, pero también, puede estar asociado con minerales de estaño, molibdeno, oro, plata, tungsteno y zinc. El recuperar al bismuto requiere de técnicas especiales; los métodos usados para obtener el bismuto afinado son los procesos Kroll-Betterton y Betts⁽¹³⁻¹⁴⁾. Como se mencionó anteriormente, este metal se obtiene principalmente como subproducto del plomo, por lo que, su producción y precio se encuentra íntimamente ligada a la de este metal. Sólo existe una mina en Bolivia, donde por sus altos contenidos de bismuto es redituable su explotación a nivel comercial.

El bismuto es el más diamagnético de todos los metales, debido a su susceptibilidad magnética junto con el antimonio y el galio, son los únicos metales que incrementan su volumen al solidificar. Después del mercurio el bismuto presenta la más baja conductividad térmica y a su vez presenta una gran resistencia eléctrica, tanto en estado sólido como líquido, su resistividad es mayor en el estado sólido y menor en el estado líquido por lo que se dice que es un pobre conductor eléctrico.

En la Tabla I, se muestran las propiedades físicas del Bismuto.

muto.

Los usos principales de éste metal, incluyen la aplicación en las siguientes industrias : Farmacéutica, cosmética, de plásticos, metalúrgica, electrónica, nuclear, médica, química y dispositivos de seguridad.

Dentro de sus aplicaciones a la industria farmacéutica, se emplea primordialmente en el tratamiento de úlceras gastrointestinales y molestias estomacales. Con éste se elaboran las sales bismutales que se prescriben para los problemas digestivos por sus propiedades antiácidas. Además se emplea en el tratamiento de la colostomía y algunas enfermedades venéreas,

En la industria de los cosméticos, se usa el oxocloruro de bismuto como un componente básico en la manufactura de perlas artificiales. Sus propiedades son ideales para la elaboración de lápiz de labios, sombras de ojos, barniz de uñas y aerosol para el cabello, ya que da brillo y lustre perlino.

Este metal es usado también en la industria de los plásticos como relleno, a los fabricantes les es muy atractivo el empleo de éste metal por sus propiedades como retardante de flama e inhibidor de humo, ya que le dan seguridad a sus productos. Además sirve para fabricar moldes baratos en partidas de producción pequeñas, siendo lo suficientemente fuertes como para soportar corridas de producción de poliuretano,

En la industria metalúrgica, el bismuto se utiliza en componentes que trabajan bajo un gran esfuerzo, tales como cigüeñas, y flechas de motores vehiculares. El bismuto añadido antes del moldeo previene la formación de partículas de grafito. Cuando se alea con el aluminio permite el uso de altas velocidades

des a los instrumentos de corte en trabajos de gran precisión. Este metal también mejora las propiedades de maquinabilidad del acero. Por otro lado, mejora la durabilidad del peltre, mismo que contiene mucho estaño.

El bismuto se adiciona en cantidades de 0.004 - 0.02%, al hierro maleable como un estabilizador de carburos para prevenir manchas durante la solidificación y promover la grafitización uniforme durante el subsecuente tratamiento de recocido. Para asegurar la estabilidad de los carburos de las secciones delgadas del hierro maleable, junto con el Telurio y una pequeña cantidad de Boro. Una pequeña adición de bismuto a las secciones pesadas de la colada de hierro dúctil después del tratamiento con Cerio, ha reportado un incremento en el contenido de grafito nodular. La maquinabilidad del acero de bajo carbono y del acero inoxidable se puede aumentar con la adición de bismuto y plomo. En las aleaciones de aluminio, se adiciona de 0,2 a 0.7% de bismuto y una cantidad equivalente de plomo para incrementar sus propiedades de maquinabilidad.

En el doblado de secciones delgadas de tubos, tubería estructural, molduras que corren el riesgo de agrietarse, fracturarse o romperse. Si el tubo es llenado o recubierto con una aleación con bajo punto de fusión, este problema es aliviado.

En la década de los treintas, el primer material utilizado para la fabricación de acero maquinable, fué el plomo, debido básicamente al hecho de que éste material jugaba el papel como lubricante metálico líquido a altas velocidades, extendiendo así la vida de la herramienta.

Posteriormente en los sesentas, se agregó Telurio a los productos con plomo, anunciándose como acero maquinable supe -

rior.

Para 1978, se creó un programa para la investigación de un nuevo producto. El resultado de éste programa fué una nueva serie de productos que permiten cortes limpios a altas velocidades, a éste producto de acero con contenido de bismuto, se le de nomina INCUT 200.

Se han desarrollado muchos procesos de electrodeposición para la refinación del bismuto y para la depositación de éste metal; el bismuto depositada desde baños de perclorato se ha usado como un material ornamental, y en capas protectoras contra la acción oxidante del medio ambiente. Muchos estudios se han dedicado a obtener depósitos de bismuto de buena calidad sobre germanio y silicio. Depósitos sobre p-germanio y p-silicio dan un contacto ohmico, al mismo tiempo que sobre n-germanio y n-silicio forman contactos rectificadores, éstos recubrimientos son importantes en la manufactura de componentes electrónicos de miniatura y ensambles de circuitos integrados sólidos que se basan en germanio y silicio y contienen numerosos contactos metálicos planos aplicados en la superficie del semiconductor. El Bismuto también se emplea en la fabricación de capacitores cerámicos y hace a los materiales más fuertes, proporcionándoles una mejor capacidad de sinterización. Este metal mejora las propiedades magnéticas y cerámicas de las ferritas. Sirve además, para soldaduras de bajo punto de fusión, en la protección electrostática, y para moldes de encapsulación.

Digna de citarse es la aplicación que últimamente se ha dado al compuesto de Teluro de bismuto radiactivo, ya que provoca una reacción nuclear y mediante ésta se cargan de energía las baterías especiales que se utilizan en los marcapasos cardíacos. Esto se hace para que aquellos pacientes que tienen perspectivas mayores de vida, y que con éste proceso se evita la molestia de

cambiar las baterías de dichos marcapasos, y además, las alternativas de aplicación del bismuto dadas sus propiedades anti corrosivas y de soldadura, encuentran una gran perspectiva.

El bismuto es un importante constituyente de muchas aleaciones recubridoras. El bismuto tiene la propiedad de disminuir notablemente la temperatura de fusión de los demás metales ligados a él. Las aleaciones cuando poseen un contenido de más de 55% de bismuto, generalmente se expanden, y aquellas que tienen un contenido menor al 45% se contraen, siendo la composición intermedia entre estos valores variables, ya que se puede contraer o expandir. Desde hace algún tiempo, se sabe que pequeñas cantidades de bismuto (0.1-0.25%), en la electrodeposición de capas de estaño, puede prevenir el "Tin Pest", a bajas temperaturas, producido por un prolongado almacenaje. "Tin Pest" es el nombre dado al polvo que se forma debido a los cambios - alotrópicos en la capa de estaño a bajas temperaturas y que daña la superficie.

Estas aleaciones también pueden usarse con propósitos decorativos, porque es posible la obtención de capas de varios colores que van desde blanco hasta rojo, lo cual se consigue variando el contenido de bismuto. Una aleación Bi-10% Ni, puede ser empleada como un blanqueador para la producción de polonio por irradiación con neutrones. Una aleación de paladio - 20% Bi, reemplaza al paladio puro como una capa soldable en contactos eléctricos no soldables, porque posee aproximadamente la misma resistencia al desgaste con un menor esfuerzo interno y una mejor soldabilidad.

En la industria nuclear, debido a que tiene una pequeña sección transversal de absorción de neutrones térmicos solo atrás del berilio, el bismuto líquido puede ser usado para el diseño de un reactor de fisión. El bismuto actúa como el con

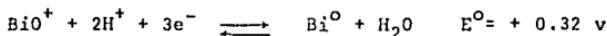
ductor para el combustible (^{235}U ó ^{233}U), e igualmente como refrigerante. El uranio fusionable es disuelto en un 0.15% en el bismuto líquido conteniendo al soluto ^{235}U ó ^{233}U , es bombeado a través de grafito moderador. El calor generado por la reacción de fisión es transmitido por el bismuto líquido, el cual es enviado a través de intercambiadores de calor.

En la industria química, el bismuto es el componente más popular como catalizador en la producción de acrilonitrilo; éste material es muy importante en la manufactura de plásticos, fibras sintéticas y hules. También se utiliza como catalizador en el proceso de vulcanización del hule. Debido a sus propiedades de expansión controlada, estabilidad dimensional y bajo punto de fusión, se emplea en los materiales de ingeniería.

En la medicina, el bismuto se emplea a manera de blindaje de tejidos sanos durante la terapia de la radiación. Estas aleaciones son eficientes absorbedores de la radiación, y se colocan encima de las partes que no necesitan tratamiento o exposición radiactiva. También se usan compuestos de bismuto en la fabricación de catéteres y cuando éstos se internan en el cuerpo del paciente, se hacen visibles cuando se exponen a la iluminación de los rayos x.

Los incendios representan un serio peligro, tanto en lugares habitados, como en fábricas y despachos, para lo cual se utilizan fusibles especiales elaborados con aleaciones de bismuto, los cuales reaccionan a ciertas temperaturas y al fundirse éstos, disparan los dispositivos de seguridad, activando las regaderas automáticas y las puertas de emergencia contra incendios, proporcionando una buena protección. De la misma manera los fusibles se funden para prevenir la sobre carga en un sistema de circuitos eléctricos.

El bismuto es más noble que el Hidrógeno en las soluciones alcalinas y ácidas, es fácilmente depositable, a partir de soluciones ácidas con una eficiencia de corriente de cátodo de 100%. El potencial de electrodo estandar para soluciones ácidas, es :



y para soluciones básicas acuosas, es :



PRODUCCION DE BISMUTO

La producción de México en 1986, aumentó en un 28% con respecto al año de 1985, siendo ligeramente superior al 5% en promedio de los últimos 7 años. Las exportaciones han ido aumentando paulatinamente desde 1984 en aproximadamente 20% anual.

El precio del producto americano en 1985, se mantuvo en 6.50 dólares por libra durante todo el año. En México la producción de bismuto para el año de 1985, fué de un 13.81% mayor a los producidos en 1984.

El principal productor mundial continúa siendo Australia con aproximadamente el 35%, siguiéndole Perú con 12%. Sin embargo, éste país había venido participando en promedio con aproximadamente 16% en los últimos 7 años. Al igual que Perú, México a pesar de que mantuvo su participación en la producción mundial (aprox. 15%), ha sido desplazado por Japón en los últimos tres años, convirtiéndose en el cuarto productor mundial.

No necesariamente los productores de minerales, concentra-

dos o bulli6n, son los mayores productores de metal afinado. Siendo el ejemplo m6s claro, B6lgica, que sin ser un productor de minerales de Bismuto, se ha convertido en el principal proveedor de los Estados Unidos, desplazando con 6sto a M6xico, que tradicionalmente habfa sido la principal fuente de suministro. El caso contrario es Australia, que siendo el principal productor de mineral de bismuto, envfa cantidades significativas para su refinaci6n en pa6ses, como Jap6n.

Por lo que respecta a los precios, el precio productor americano, continfa suspendido desde 1985. El New York Dealer (NYD) y el European Free Market (EFM), continuaron con una tendencia a la baja, llegando a su punto m6s bajo hacia diciembre de 1986.

PRECIOS DE BISMUTO AFINADO
(D6lares/Libra)

COTIZACION	1984	1985	1986
EFM ALTA	4,160	5,040	2,850
EFM BAJA	3,990	4,770	2,633
EFM PROMEDIO	4,075	4,905	2,742
USPP	4,141	6,500	(*)
NYD ALTA	4,180	5,180	3,270
NYD BAJA	4,040	5,000	3,030
NYD PROMEDIO	4,110	5,090	3,150

(*) Suspendido

FUENTE : Metals Week y Metal Bulletin

ESTADISTICAS DE BISMUTO PRIMARIO REFINADO EN MEXICO
(Kilogramos)

AÑO	PRODUCCION	VENTAS NACIONALES	EXPORTACIONES	VENTAS TOTALES
1982	417	32	477	509
1983	546	19	348	367
1984	355	19	307	326
1985	404	36	375	411
1986	518	35	440	475
1987(+)	390	33	399	431

(+)

Los datos de 1987 solo toman en cuenta
los meses de enero a septiembre.

TABLA 1
PROPIEDADES FISICAS DEL BISMUTO

Peso atómico ($^{12}\text{C} = 12.000$)			208.980	
Volumen atómico, $\text{cm}^3/\text{g. atom.}$			21.3	
Punto de fusión, °C			271.4	
Punto de ebullición, °C			1564	
Sistema cristalino			Rombohédrico	
Parámetro de red, nm.			$a = 0.47457$	
			ángulo axial = $57^\circ 14''$	
Calor latente de fusión, J/mol.			11.280	
Calor latente de vaporización, J/mol.			178.632	
Coef. lineal de expansión por °C			13.3	
Sección transversal para neutrones térmicos (2200 m/s), $\text{m}^2/\text{atom.}$			$(3.4 + 0.2) \times 10^{-30}$	
Expansión de volumen al solidificar, %			3.32	
Módulo de elasticidad en tensión, MPa			31.700	
Módulo de corte, MPa			12.400	
Radio de Poisson			0.33	
Dureza, HB			7	
Creep, MPa (temp, °C)	4.1(66)	3.1(121)	2.4(177)	2.1(204)
Densidad, Kg/m^3 (temp. °C)	9808 (25)	9740 (271 sol)	10070 (271 liq)	
	10030 (300)	9910 (400)	9660 (600)	
	9400 (802)	9200 (962)		
Resistencia eléctrica	75.6 (-100)	105 (0)	160.2 (100)	128.9 (300)
$\mu\Omega.\text{cm}$ (temp. °C)	134.2 (400)	145.2 (600)		
Resistencia al impacto, Charpy Kg.m	0.013 (18)	0.020 (65)	0.41 (93)	
Calor específico, J/mol.K Temp. °C	25.5 (25)	30.5 (217.4)	29.4 (327)	
Presión de vapor, Pa. Temp. °C	1.013×10^2 (893)	1.013×10^3 (1053)	1.013×10^4 (1266)	
Tensión superficial, mN/m	376 (300)	370 (400)	363 (500)	

C A P I T U L O I I

ELECTRODEPOSITACION DE BISMUTO

2.1 ELECTRODEPOSITACION

La función de los electrodepósitos es la de cambiar y normalmente mejorar las propiedades superficiales de un sustrato en relación con sus propiedades físicas y con el comportamiento en medios corrosivos.

Los recubrimientos metálicos se obtienen por una variedad de técnicas, muchas de las cuales se aplican también a los no metales, como plásticos y polímeros. Por el tonelaje de productos acabados, la electrodeposición está muy por encima de las demás. Se han implementado técnicas más sofisticadas para finalidades específicas, en donde, el costo ó la calidad tienen más importancia que la cantidad.

Todos los metales se pueden electrodepositar a partir de un electrolito, los cuales se pueden clasificar en varias clases, como se indica a continuación :

- a) Baños ácidos simples, en los cuales el metal está como catión solvatado, pero no en forma de complejo. Estos incluyen algunos baños de fosfatos (p.ej. Cu, Zn, Sn) fluoboratos, sulfamatos, etc.
- b) Baños ácidos complejados, en los cuales el metal está presente como un anión y la deposición catódica tiene lugar por medio de una etapa intermedia ó película catódica.
- c) Baños alcalinos, para metales que forman óxidos anfóteros y de aquí complejos hidróxilos aniónicos en solución.
- d) Baños alcalinos complejados, siendo los más comunes de todos los baños cianurados.

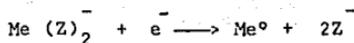
Una comparación entre los varios tipos de baños presenta ventajas e inconvenientes. Los baños de complejos dan depósitos de tamaño de grano más fino y con frecuencia más brillantes, con un lustre mayor.

En ausencia de complejantes, puede tener lugar un desplazamiento químico y el depósito resultante puede no ser adherente. Los complejantes se añaden para modificar el mecanismo de electrodepositación y así mejorar las propiedades del depósito.

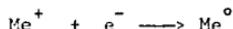
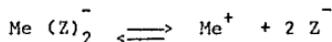
La descarga catódica de un ión metálico para formar parte de la superficie de un depósito que crece, puede examinarse como una serie de pasos en los cuales el ión se mueve hacia la superficie del electrodo y se descarga ;

- a) Migración del ión al cátodo, de donde a través de la doble capa eléctrica van a la superficie, en la cual se pierden las moléculas de hidratación.
 - b) Adsorción del ión sobre la superficie metálica como un "ad-ión"^(*) o incorporación en una capa o película superficial.
 - c) Difusión del "ad-ión", a través de la superficie a un punto de descarga de mínima energía superficial.
 - d) Descarga de los iones implicando transferencia de electrones.
- *) Se llama así a aquellos lugares preferidos sobre la superficie en que se localiza el ión.

Cuando los iones metálicos forman un complejo aniónico existen dos posibles teorías para la descarga. La descarga directa de un ión en un cátodo es difícil de examinar, a no ser que se forme una película superficial neutra intermedia, de donde surgirá la descarga :



Es bastante más satisfactorio mirar al complejo como un almacén de cationes, y entonces la descarga indirecta tiene lugar siguiendo a la disociación del complejo :



Los baños alcalinos para la electrodepositación del bismuto son menos comunes que los electrolitos ácidos. También es posible depositar bismuto a partir de baños de sales fundidas pero son poco comunes. Se han usado más los baños ácidos debido a que las sales de bismuto son fácilmente hidrolizables y a la presencia de un medio ácido es necesario para tener a éstas sales en solución, si bien, con los baños ácidos se producen buenos depósitos sobre cobre y sustratos de níquel, en el acero no se obtienen depósitos satisfactorios directamente sobre el metal, ya que el acero reacciona en un medio ácido.

DEPOSITACION DE BISMUTO A PARTIR DE BAÑOS DE PIROFOSFATO.

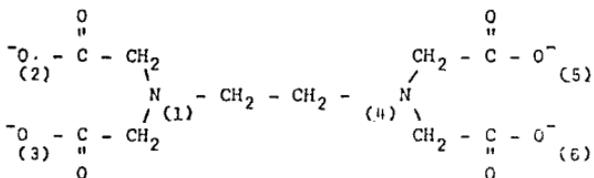
Los esfuerzos de McCarthy⁽¹⁵⁾ por encontrar un baño que produjera resultados satisfactorios lo llevaron a desarrollar, y patentar un electrolito el cuál no produce un depósito polvoso, debido al efecto de la inmersión y la reacción de disolución del metal en un medio ácido, sobre el acero. Eventualmente McCarthy, estableció la composición óptima de un baño al cual fué el resultado de dos baños que él previamente había elaborado.

El electrolito fué capaz de depositar una película de bismuto perfectamente adherida y de buena calidad directamente sobre

el acero. En común con los otros electrolitos de McCarthy, los depósitos llegan a tener una capa polvosa con una variedad en el color que va de gris claro a negro y la calidad depende de la densidad de corriente, temperatura y el pH.

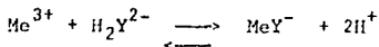
El electrolito obtenido es alcalino conteniendo pirofosfato de potasio, cloruro de bismuto y como agente acomplejante la sal disódica del ácido etilendiamintetraacético (EDTA). El EDTA forma complejos con casi todos los iones, éste ácido tetraprotico es un ligante polidentado que por su estructura puede ligarse al átomo metálico a fin de formar uno o más anillos generalmente de cinco a seis átomos, los cuales se denominan quelatos (de chele = tenazas de crustáceo).

El anión de esta sal, tiene la siguiente estructura :



Un solo anión de EDTA puede unirse a un ión metálico por seis átomos diferentes, numerados de 1 a 6 en la fórmula estructural que antecede, satisfaciendo así sus requisitos de coordinación.

Indicando como H_2Y^{1-} al dihidrogenoanión del EDTA, al equilibrio que presenta con un metal trivalente (p.ej. Bismuto) - sería :



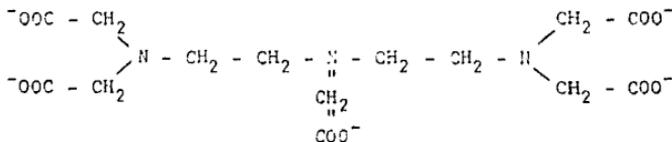
2.2.1 COMPOSICION DEL ELECTROLITO

COMPOSICION DEL ELECTROLITO DE PIROFOSFATO CON EDTA	
PIROFOSFATO DE POTASIO ($K_4P_2O_7$)	200 g/l
EDTA, SAL DISODICA	150 g/l
CLORURO DE BISMUTO ($BiCl_3 \cdot H_2O$)	48 g/l
ALMIDON	10 g/l

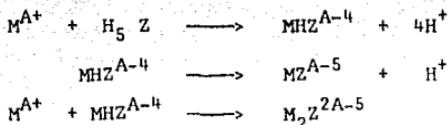
2.2.2 ELECTROLITO DE PIROFOSFATO CON DTPA

Como variante del electrolito de pirofosfato anterior, el agente acomplejante es substituído por otro agente, el cual proporcione una mayor estabilidad al ión en solución, éste agente es el ácido dietilentriaminpentacetato (DTPA), conocido comercialmente como Titreplex V. El DTPA es un complejo octadentado y presenta una constante de estabilidad con el bismuto de 35.6, según Anderegg⁽¹⁶⁾, por lo que juega un papel muy importante en la estabilidad del ión bismuto.

La fórmula condensada del DTPA, es $C_{14}H_{23}N_3O_{10}$, y su anión presenta la siguiente estructura :



El equilibrio con un metal y el agente acomplejante, sería:



Los complejos de DTPA son considerablemente más estables - que los complejos de EDTA, al usar DTPA en una titulación complejométrica, los resultados obtenidos son considerablemente mejores y de mayor precisión.

2.2.3 COMPOSICION DEL ELECTROLITO DE PIROFOSFATO CON DTPA.

ELECTROLITO DE PIROFOSFATO CON DTPA	
PIROFOSFATO DE POTASIO ($K_4P_2O_7$)	200 g/l
DTPA (Titreplex V) ($C_{14}H_{23}N_3O_{10}$)	150 g/l
CLORURO DE BISMUTO ($BiCl_3 \cdot H_2O$)	48 g/l
ALMIDON	10 g/l

2.2.4 DEPOSITACION DE BISMUTO A PARTIR DE UN BAÑO DE NITRATO

Kammerer⁽¹⁷⁾ estableció que es posible depositar bismuto en una forma compacta por electrólisis, a partir de un baño ácido - usando una mezcla de ácido nítrico y ácido sulfúrico.

Usando una densidad de corriente muy baja y cátodos de co

bre obtuvo unos electrodepósitos de excelente calidad y buena adherencia a partir del siguiente baño,

COMPOSICION DEL ELECTROLITO DE NITRATO	
Bismuto Metálico	1 g/l
Ácido Nítrico	9 g/l
Ácido Sulfúrico	24 g/l
Sulfuro de Potasio	7 g/l
Densidad de Corriente	0,02-0,05 A/dm ²
Temperatura	45 - 50°C

Debido a que la cantidad de ácido nítrico es muy poca y no se necesita ningún equipo adicional del que se dispone para los electrodepósitos, se trabajó este electrolito con el propósito de utilizarlo en la depositación sobre acero.

Para éste propósito, se deberá ajustar su composición y - condiciones para obtener buenos resultados y así tratar de crear alguna nueva perspectiva en los recubrimientos de bismuto sobre acero.

2.3 FACTORES QUE AFECTAN LA NATURALEZA DEL DEPOSITO

Hay numerosos casos en conexión con la electrodeposición en las que las condiciones de la superficie del material conllevan a una considerable diferencia en la apariencia física y - otras propiedades, por ejemplo, la dureza del depósito. Esto es, por lo tanto de fundamental importancia para probar y entender cómo la naturaleza del material es afectada por las condiciones de electrólisis. Este problema es muy complejo, pero adoptando ciertas generalidades se podrá tener una solución parcial. Los electrodepósitos metálicos son de naturaleza cristalina y la

forma del depósito depende en gran parte de dos factores: Primero, la porción de formación del núcleo del cristal por la descarga de los iones en el cátodo y segundo, la porción en la que un núcleo crece dentro de largos cristales. Si las condiciones son tales que el núcleo incrementa su tamaño rápidamente, el de pósito consistirá de cristales relativamente largos y tendrán una apariciencia áspera. Algunas veces los electrodepósitos son de consistencia esponjosa o polvosa; los cristales son entonces pequeños, pero la presencia de alguna impureza probablemente evi tará la adherencia para evitar así, formar una capa continua.

Hay muchos factores, no todos comprendidos claramente en - los dos procesos mencionados anteriormente, esto es, la forma - ción del núcleo del cristal y el incremento de su tamaño, pero existen al menos cinco consideraciones que pueden hacerse, éstas son :

1. DENSIDAD DE CORRIENTE
2. CONCENTRACION DEL ELECTROLITO
3. TEMPERATURA
4. PRESENCIA DE AGENTES ADICIONADOS
5. NATURALEZA DEL ELECTROLITO

2.3.1 DENSIDAD DE CORRIENTE

A baja densidad de corriente, la descarga de iones ocurre en una proporción muy lenta; así que el núcleo de cristal cuenta con amplio margen de tiempo para crecer y la formación de un nuevo núcleo es innecesario. Los depósitos obtenidos bajo estas condiciones serán de cristales ásperos. Cuando la densidad de corriente se incrementa, la proporción de descarga de los iones se incrementará y tenderán a formarse nuevos núcleos; la capa consistirá de cristales pequeños. El incremento en la densidad de corriente, dentro de los límites, producirá depósitos de granos finos, esto es, sin embargo un límite definitivo para el mejoramiento porque a muy alta densidad de corriente los cristales tienden a crecer fuera del cátodo hacia regiones donde la solución es más concentrada; por este camino son obtenidos crecimientos dendríticos o arborescentes.

Una vez iniciada, la arborescencia se acelera rápidamente debido a la disminución de la distancia ánodo-cátodo en aquellos puntos de menores caídas de potencial en el electrolito y densidades de corriente locales aún mayores. Adicionalmente una alta densidad de corriente provocará una considerable descarga de iones hidrógeno causando que la solución en la capa del cátodo sea alcalina y que precipita en hidróxidos o sales básicas. La inclusión de cantidades apreciables de estas substancias en el depósito hacen que el último grano sea fino, pero será de un color obscuro y de carácter esponjoso. Además, la evolución de gas hidrógeno es muchas veces acompañado por la formación de manchas y rayas o líneas sobre el material. También se debe considerar que una superficie catódica irregular tendrá diferentes densidades de corriente sobre la superficie, es decir, a una mayor distancia entre ánodo y cátodo se conduce una densidad de corriente más baja.

2.3.2 CONCENTRACION DEL ELECTROLITO

Un incremento de la concentración puede, en gran parte, compensar los malos efectos de la alta densidad de corriente. Se puede incrementar la concentración de la solución por el efecto de la agitación, esto es una buena forma de aminorar los efectos nocivos de la alta corriente, como la formación de dendritas y depósitos quemados o esponjosos. En electrodepósitos comerciales es deseable, por cuestiones económicas, trabajar a altas densidades de corriente y con buena agitación. Bajo estas condiciones, la solución cercana al cátodo no queda empobrecida de los iones que son descargados y hay poca tendencia a formar dendritas y depósitos oscuros. Algunos electroquímicos opinan que es deseable concentrar la solución deseable por que favorece la formación de nuevos núcleos de cristal y así se obtendrán depósitos de grano fino⁽¹⁸⁾. Sin embargo, experimentos realizados indican que la proporción de formación del núcleo del cristal en realidad decrece al incrementar la concentración del baño. La mejoría fundamental en la apariencia del depósito, con frecuencia, se debe a un incremento en la proporción del crecimiento del cristal sobre la superficie del cátodo, mientras que la proporción de crecimiento en ángulos rectos a la superficie decrece.

2.3.3 EFECTO DE LA TEMPERATURA

Al incrementar la temperatura aparecen dos efectos opuestos uno del otro. En primer lugar, la difusión de iones al cátodo es favorecida, pero hay formación de depósitos rugosos debido al empobrecimiento de la solución, la cual es generalmente controlada. En el otro caso, la proporción de crecimiento del núcleo del cristal se incrementa y el depósito tenderá a quedar muy burdo,

Además, incrementando la temperatura decrece el sobrevoltaje de hidrógeno y se facilita la descarga de iones hidrógenos; por

ésta y otras razones, la formación de sales básicas ocurre con mayor facilidad. A temperaturas moderadas (20-30°C), el primer factor de los antes mencionados, predomina y los depósitos son mejores, mientras a altas temperaturas se observa deterioración de la placa.

2.3.4. INFLUENCIA DE LOS AGENTES ADICIONADOS

En muchos casos, el metal normalmente se deposita en forma de cristales medianamente largos, los cuales son inservibles para propósitos de un recubrimiento ordinario. La presencia de cantidades bastantes pequeñas de ciertas substancias orgánicas como: Azúcar, gelatina, alcanfor o algún derivado del petróleo, con frecuencia dan un sorprendente mejoramiento; los depósitos que dan lisos, de grano fino y con microcristales, en lugar de ser rugosos y de cristales largos. Muy pequeñas cantidades del agente agregado son generalmente suficientes para producir las mejoras deseadas. Si se adiciona demasiado agente, el depósito puede quedar mal adherido, polvoso y frágil.

Los agentes adicionados son generalmente substancias que tienen una alta actividad de superficie; es decir, que tienden a ser adsorbidas por la superficie. Si el coloide u otra substancia ataca por sí misma a la superficie del núcleo del cristal, el crecimiento se prevendrá. Los depósitos obtenidos en presencia de agentes adicionados tienden en realidad, a establecer una cierta proporción del cristal. Un exceso del agente adicionado puede causar que el depósito resulte frágil, puesto que los cristales son cubiertos por una capa delgada de la substancia adicionada, el depósito tenderá a romperse apartándose de la superficie y separando así los cristales. Los agentes adicionados al adsorverse en puntos de elevada densidad de corriente, inhiben el crecimiento en puntas y "nivelan" la superficie del depósito.

De modo similar, los agentes adsorbidos en puntos de baja -

densidad de corriente, inhiben el crecimiento lateral, afectando por lo tanto, la estructura del grano.

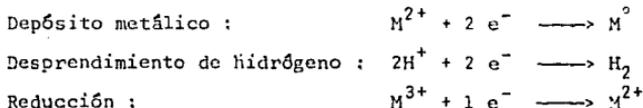
2.3.5 NATURALEZA DEL ELECTROLITO

La naturaleza del electrolito, muchas veces tiene profundos efectos en la apariencia del depósito, al depositar plomo a partir de soluciones de acetato o nitrato, el depósito es rugoso, mientras que desde soluciones de silicofluoruro y borofluoruro, el depósito consiste en la formación de materia coloidal, la cual es adsorbida en la superficie y así interfiere con el crecimiento del núcleo del cristal.

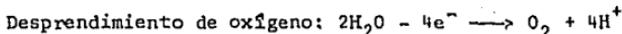
2.4 LEYES DE ELECTROLISIS DE FARADAY

Durante el proceso de electrólisis, todos los iones de una solución transportan corriente, y la contribución de un ión individual depende de su concentración y de su movilidad. En el cátodo se forma un exceso de cationes, y los de potencial de descarga más alto se reducen antes; análogamente, se oxidan en el ánodo aquellos iones cuyo potencial de descarga sea más negativo. En cada electrodo puede ocurrir más de un proceso de descarga, y haber una sola reacción redox. Algunas reacciones de electrodo típicas son :

Cátodo



Anodo.



Una propiedad de importancia en cualquier electrodepositación, es la cantidad de electricidad. La cantidad de electricidad que pasa a través de un conductor dado, se mide por el producto de la corriente en amperes y el tiempo en segundos durante los cuales pasa la corriente. La unidad de cantidad de electricidad es el coulomb absoluto o coulomb internacional. El coulomb (Cb) es la cantidad de electricidad transportada por una corriente de 1 A en 1 seg.

Michel Faraday encontró que la masa de substancia que interviene en la reacción de los electrodos, es directamente proporcional a la cantidad de electricidad que pasa a través de la solución. Este enunciado se conoce como la Primera Ley de la Electrólisis de Faraday. Se ha visto que la ley se cumple con exactitud siempre que el paso de electricidad se efectuó enteramente por conducción electrolítica. Se aplica a electrolitos fundidos y a soluciones de electrolitos, y es independiente de la temperatura, la presión o la naturaleza del disolvente, en tanto éste último puede promover la ionización del soluto.

Entonces a una corriente de I A que fluye por t seg., la cantidad m de peso equivalente que se deposita, será :

$$m = \frac{I \times t \times e}{F} \dots (1)$$

donde la constante de proporcionalidad se representa como 1/F.

A partir de una serie de experimentos Faraday llegó a su segunda Ley de Electrólisis, al observar que las masas de diferentes substancias que se producen durante la electrólisis son directamente proporcionales a sus masas equivalentes. Otra forma de expresar esta ley, es que la misma cantidad de electricidad producirá cantidades químicamente equivalentes de todas las substancias que resultan del proceso. Además, puesto que 96,478 coulombs producirán un equivalente de un metal monovalente, una consecuencia directa de la Segunda Ley de Faraday, es que en la electrólisis 96,478 coulombs de electricidad, producirán una masa equivalente de una substancia determinada. A ésta cantidad de electricidad se ha dado el nombre de Faraday (F). Para cálculos ordinarios, la equivalencia 1 Faraday = 96,500 coulombs es suficientemente exacta.

Si A, es el peso atómico del metal y z es la valencia del ión que se va a depositar sobre el cátodo, entonces el peso equivalente será igual a A/z .

Conociendo el valor de un Faraday y substituyendo el término en la ecuación (1), obtenemos el peso en gramos del metal depositado.

$$m = \frac{I \times t \times A}{z \times 96500} \quad \text{gramos} \quad . . . \quad (2)$$

2.4.1 EFICIENCIA DE CORRIENTE

Es la relación entre la masa efectiva del depósito catódico m' a la masa teórica m :

$$\eta = \frac{m'}{m} \times 100$$

E también se expresa por la relación de la corriente teórica

necesaria para precipitar la masa obtenida (carga eléctrica) - $m^{\wedge}FZ/A$ y la cantidad de la carga eléctrica que realmente fluye a través de la celda.

$$Q = I t \quad (A . \text{seg})$$

entonces :

$$E_I = \frac{m^{\wedge} F Z}{A I t} \times 100$$

Las causas principales de la disminución de E_I , son :

- Redisolución del depósito.
- Pérdidas de corriente provocados por corto circuitos entre electrodos (formación de dendritas),
- Densidad de corriente,
- Superficie del electrodo.
- Temperatura y conductividad del electrolito.

2.5 ESPESOR DEL DEPOSITO

Con la información obtenida y conociendo la densidad del metal depositado, es posible calcular el volumen del metal partiendo de su peso, utilizando la relación :

$$\text{Densidad} = \frac{\text{Peso en g}}{\text{Volumen en cm}^3}$$

6

$$\text{Volumen en cm}^3 = \frac{\text{Peso en g}}{\text{Densidad}}$$

conociendo el área depositada, se puede calcular el espesor con ayuda de la siguiente relación :

$$\text{Espesor} = \frac{\text{Volumen}}{\text{Area}}$$

C A P I T U L O I I I

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Como metal base para las electrodeposiciones de bismuto se emplea acero al carbono en placa con un espesor de 10 mm., de donde se obtendrán las laminillas de 50 x 30 x 10 mm., del acero que serán recubiertas.

3.1 PREPARACION DE LA SUPERFICIE DE LOS CATODOS

Los cátodos de acero al carbono, se someten a una serie de procesos mecánicos y químicos con los cuales se elimina de la superficie metálica defectos, porosidades, contaminantes sólidos, óxidos y grasa con el fin de obtener un recubrimiento metálico de muy buena calidad y mejores propiedades.

Antes de cada depositación, es necesario tratar a la superficie metálica de la siguiente manera :

1. Las placas de acero al carbón, primeramente se desbastan usando lija gruesa para eliminar así, algunas imperfecciones de la superficie.
2. Posteriormente, se efectuó un pulido fino usando lijas 240, 320, 400 y 600 para obtener una superficie libre de defectos, lisa y tersa.
3. Se desengrasa la superficie metálica con acetona a una temperatura de 60°C, para lo cual se usa el aparato de extracción de sólidos llamado soxhlet⁽²⁰⁾, durante 10 minutos.
4. Se lava con agua destilada.
5. Se efectúa un decapado ácido, el cual es necesario para quitar las películas de óxidos superficiales, sulfuros, etc., y asegurar una perfecta adherencia entre el metal

base y el recubrimiento, para lo cual las placas se sumergen por espacio de 1 a 2 minutos, en una solución con la siguiente composición.

- 33% en volumen de HCl concentrado,
- 33% en volumen de ácido acético ($\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$)
- 10 g/l de ácido cítrico.

Esta solución debe estar a 60°C en el momento en que se sumergen las placas.

6. Lavar con agua destilada.
7. Neutralizar la superficie sumergiéndola en una solución de Citrato de Sodio al 10%.
8. Lavar con agua destilada.

3.2. EQUIPO E INSTRUMENTOS PARA LA ELECTRODEPOSITACION

3.2.1 La Celda

La celda empleada es de vidrio de doble fondo con una capacidad de 250 ml., con una entrada en la parte inferior y salida por la parte superior que permite la recirculación de agua proveniente de un almacén, en el cual se mantiene constante la temperatura del baño, éste almacén posee un termómetro selectivo que permite seleccionar y verificar la temperatura deseada. Para agitar el baño se emplea un magneto de cloruro de polivinilo - (PVC), el cual se coloca dentro de la celda y ésta se pone sobre la pantalla luminosa debajo de la cual se encuentra el imán giratorio, el cual, mueve al magneto produciendo así la agitación del baño.

Se emplean dos ánodos de grafito en forma de prismas rectangulares con las siguientes medidas; 50 x 20 x 20 mm., mientras que los cátodos son placas de acero al carbón de 50 x 30 x 10 mm. La placa de acero al carbono se coloca entre los dos ánodos de grafito a distancias iguales. Las terminales de los electrodos son de latón, las cuales van conectadas a la fuente de poder.

3.2.2 Fuente de Poder.

Esta fuente (INDELA 1 amp - 10 volts) de uso sencillo tiene una salida de control de corriente y una salida de control de voltaje, el control de corriente puede hacerse de 0 a 1 amp. con un voltaje máximo de 30 voltios. El ajuste de la corriente - puede hacerse con dos sensibilidades del potencióstato, según la posición del interruptor ubicado entre la salida de corriente y el potencióstato. Si el interruptor está hacia arriba, la escala de control del potencióstato es de 0 a 1 amp. Si el interruptor está hacia abajo, la escala es de 0 a 200 miliamperes.

El voltaje aplicado está medido por un voltímetro de aguja graduada de 0 a 10 volts.

3.2.3 Medición de pH.

Se emplea un potenciómetro de lectura directa, Zeromatic SS-3, con escala indicadora en valores de pH, el cual está calibrado en unidades de voltaje por un electrodo combinado, el cual es una combinación de electrodos de vidrio y de referencia construídos en una sola unidad, el cilindro externo contiene el electrolito para el puente salino del electrodo de referencia y rodea el sistema común del electrodo de vidrio, excepto en el bulbo - sensible al pH.

Para controlar el tiempo de la electrólisis se usa un cronó-

metro regresivo, en el cual se programa el tiempo deseado en minutos y una alarma anuncia el término de la electrólisis.

3.3 PROCEDIMIENTO PARA ELABORAR EL ELECTROLITO CON EDTA

En un vaso de precipitados de 1000 ml se mezclan perfectamente el pirofosfato de potasio y el EDTA disolviéndolos con agua destilada caliente. Posteriormente se agrega el cloruro de bismuto, la solución se calienta a 85°C durante una hora agitando uniformemente con un magneto. Después de haber efectuado lo anterior, el electrolito adquirirá una coloración café parduzca. Finalmente se agrega a la solución el almidón, el cual previamente se ha disuelto en agua hirviendo, se ajusta el pH a 8 con amoníaco o con ácido clorhídrico diluido según sea el caso.

La solución obtenida se filtra en caliente y una vez a temperatura ambiente se afora a 1000 ml, con agua destilada. El electrolito, ahora totalmente incoloro, puede ser directamente utilizado para la electrodeposición de bismuto.

3.3.1 PROCEDIMIENTO PARA ELABORAR EL ELECTROLITO CON DTPA.

Mezclar perfectamente el pirofosfato de potasio y el DTPA, en un vaso de precipitados y disolverlos con agua caliente. Agregar el cloruro de bismuto y calentar a 85°C durante una hora agitando siempre la solución. Se agrega el almidón que previamente se ha disuelto en agua hirviendo. Se ajusta a pH 8 toda la mezcla y se filtra, posteriormente se afora a un litro. El electrolito que se obtiene, es opaco, turbio y de coloración amarillenta y ya listo para ser empleado.

3.4 PROCEDIMIENTO PARA ELABORAR EL ELECTROLITO DE NITRATO

Tomando en cuenta que a partir de un pH = 5 el bismuto libre en el electrolito se empieza a transformar en $\text{Bi}(\text{OH})_3$, el cual es insoluble ($\text{pKs} = 30$), y forma un precipitado de color blanco. La base $\text{Bi}(\text{OH})_3$ es muy débil y por ello las sales de bismuto tratadas con agua se hidrolizan formando sales básicas blancas, poco solubles en las que aparece el catión BiO^+ (Bismutilo); por ejemplo: $\text{BiCl} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{BiOCl} + 2 \text{HCl}$,⁽²¹⁾. Por lo cual, se debe acomplejar el ión de bismuto para evitar la precipitación y lograr una mayor estabilidad.

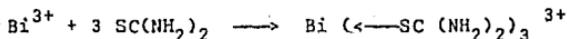
Para éste fin se prepara una solución amoniacal de DTPA, 45 g, de ácido dietilintriaminopentaacetato (DTPA), 10 ml, de amoníaco concentrado y se lleva a un aforo de un litro con agua destilada, la cual funciona como agente acomplejante, ya que da al bismuto una buena estabilidad aún a pH = 10, ésta solución se añade al electrolito de Nitrato, hasta lograr disolver el precipitado blanco formado al variar el pH del electrolito por la adición de una solución al 10% de NaOH, la cual se emplea para ajustar el pH al valor con el cual se va a experimentar.

3.5 ANALISIS CUANTITATIVO DEL BISMUTO

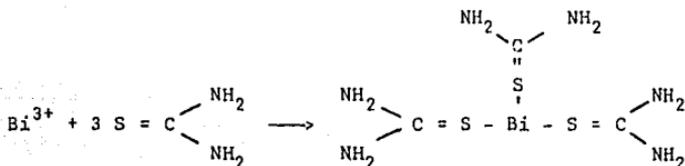
Para la determinación cuantitativa del bismuto existen una gran variedad de métodos, de los que el más aplicable por su facilidad de manejo y rapidez, es el método espectrofotométrico⁽²²⁾

Para determinar concentraciones muy pequeñas de bismuto se emplea éste método colorimétrico. Se utiliza una solución al 10% de tiourea, que al reaccionar con el bismuto produce una coloración amarilla, cuya intensidad depende de la concentración

de bismuto, la reacción que se lleva a cabo es la siguiente :



que en forma molecular sería ⁽²³⁾ ;



Complejo amarillo

Para llevar a cabo la determinación se preparan las siguientes soluciones :

Solución A :

10 g. de tiourea, se disuelven en ácido nítrico diluido y se afora a 100 ml.

Solución B.

Electrolito conteniendo bismuto preparado a diferentes concentraciones (de 100 a 1000 ppm).

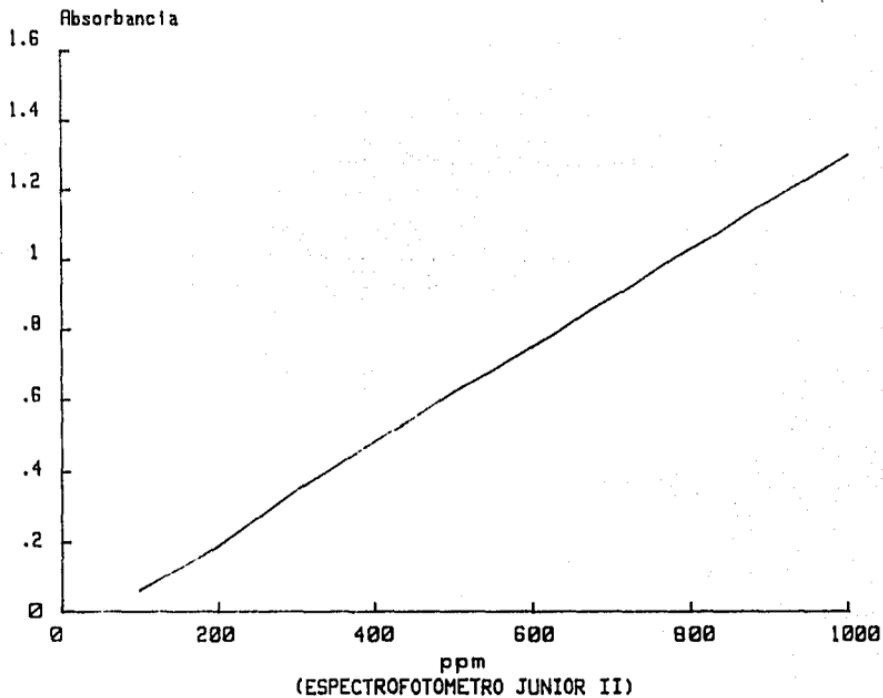
Método

Tomar 20 ml. de electrolito, se agrega 10 ml. de la solución A, y se afora con agua destilada a 50 ml.

Se efectúa la lectura en el espectrofotómetro a 470 mμ y con

CURVA PATRON DE ABSORBANCIA vs. ppm
DE BISMUTO - TIUREA a 470 mu

35



los datos obtenidos se grafica la curva patrón de absorbancia vs. concentración (ppm), con lo cual, se puede conocer la concentración del bismuto dentro de la celda en cualquier momento,

Nota:

Quando el antimonio (Sb) se encuentra como impureza en el electrolito de Bi, reacciona con la tiourea dando una coloración amarillenta muy ligera que puede intervenir en las lecturas. Esto se puede evitar añadiendo un poco de ácido Nítrico.⁽²⁴⁾

3.5 MEDICION DEL ESPESOR DEL ELECTRODEPOSITO

1. Realizar un corte transversal a la placa depositada de aproximadamente 1 cm. con una cortadora de baja velocidad con disco de diamante con la cual se obtendrá un corte muy fino y se evitará el calentamiento de la placa por efecto de la fricción y así no afectar al electrodepósito.
2. Montar la muestra obtenida en el corte en resina líquida, con lo cual se tendrá un mejor manejo de la muestra. La muestra debe colocarse horizontalmente de tal forma que la sección donde se realizó el corte quede hacia arriba.
3. Efectuar una preparación metalográfica hasta obtener un pulido a espejo.
4. Atacar la muestra con agua regia para lograr un buen contraste entre el metal base y el depósito.
5. Para medir el espesor de las capas depositadas se emplea el ocular del Microdurómetro Knoop que proporciona la lectura directa en micras.

3.7 PRUEBAS DE ADHESION

Para verificar la adherencia obtenida en los electrodepósitos realizados, se efectuarán un par de pruebas, buscando con éstas, determinar la buena o mala adhesión del recubrimiento.

A.- Prueba Electrolítica.⁽¹⁹⁾

Se coloca la placa depositada en el interior de la celda que se empleó para la electrodepositación, la cual debe contener una solución décimo normal de hidróxido de sodio. Se hace pasar un voltaje de 10 volts durante 15 minutos a una temperatura de 20°C. Observar la formación de hidrógeno, el depósito debe resistir el ataque y no desprenderse del metal base.

B.- Prueba de Medición de la Adhesión por el Método de la Cinta.

Con una navaja de un solo filo delgada, se trazan, sobre la superficie de la placa depositada, unas líneas paralelas con una separación de 1 cm., entre cada una a lo largo, posteriormente se trazan líneas perpendiculares a las anteriores, hasta formar una cuadrícula. Si el depósito no se ha fracturado o desprendido se pone sobre la superficie de la placa un trozo de cinta adhesiva, la cual debe pegarse muy bien sobre el depósito, posteriormente se retira en un solo movimiento. El recubrimiento no se debe separar del metal base.

CAPITULO IV

RESULTADOS

Los resultados obtenidos se resumen en las siguientes tablas donde se indican las condiciones de la electrodeposición de ca da una de las pruebas de los diferentes electrolitos.

Cabe mencionar que solo se tomaron en cuenta los resultados mas representativos de cada electrolito.

TABLA II
RESULTADOS DE LA ELECTROLISIS DEL BAÑO DE PIROFOSFATO CON EDTA

Prueba	Peso Inicial (g)	Peso Final (g)	Peso del Depósito (g)	Tpo. de la Electrólisis (s)	Densidad de Corriente (A/dm ²)	Surfactante (g/l)	Temp. (°C)	Eficiencia (%)
1	14.4519	14.9266	0.4747	3600	1.90	-	20	60.88
2	13.8586	14.1985	0.3399	3600	2.00	-	20	43.60
3	14.0019	14.4133	0.4114	3600	1.50	-	25	81.18
4	14.1923	14.6158	0.4235	3600	1.50	0.50	25	83.57
5	14.5717	15.1998	0.6281	3600	2.00	0.50	25	80.56
6	14.2135	14.6452	0.4317	3600	1.50	1.00	25	83.89
7	12.1329	12.5103	0.3774	3600	1.50	1.00	30	80.68
8	13.1933	13.5613	0.3680	3600	1.50	1.00	35	78.67
9	14.4911	15.0425	0.5513	3600	1.73	1.00	25	81.59

TABLA III
RESULTADOS DE LA ELECTROLISIS DEL BAÑO DE PIROFOSFATO CON DTPA

Prueba	Peso Inicial (g)	Peso Final (g)	Peso del Depósito (g)	Tpo. de la Electrólisis (s)	Densidad de Corriente (A/dm ²)	Surfactante (g/l)	Temp. (°C)	Eficiencia (%)
1	14.1512	14.4090	0.2578	3600	1.00	0.50	30	66.14
2	14.2547	14.3728	0.1181	3600	0.50	1.00	20	70.27
3	14.3100	14.5144	0.2044	7200	0.43	0.70	25	63.43
4	14.1077	14.3700	0.2623	7200	0.47	1.00	23	84.75
5	31.7665	32.0447	0.2782	7200	0.40	1.00	25	89.21
6	33.6352	34.0766	0.4414	10800	0.50	1.00	25	94.36
7	30.7274	32.1036	1.3762	15840	0.80	1.00	25	96.28
8	30.6886	31.4736	0.7850	9600	0.70	1.00	25	94.40

TABLA IV
RESULTADOS DE LA ELECTROLISIS DEL BAÑO ACIDO DE NITRATO

Prueba	Peso Inicial (g)	Peso Final (g)	Peso del Depósito (g)	Tpo. de la Electrólisis (s)	Densidad de Corriente (Amp/dm ²)	pH	Temp. (°C)	Eficiencia (%)
1	14.0598	14.0720	0.0122	2880	0.06	5.6	40	29.34
2	14.5849	14.5980	0.0131	3600	0.06	7.1	46	25.20
3	12.8900	12.9500	0.0600	3600	0.16	8.0	40	46.18
4	14.0491	14.0591	0.0100	2400	0.03	8.3	50	57.72
5	13.0450	13.1188	0.0738	3600	0.22	8.5	45	40.57
6	13.2215	13.3003	0.0788	3600	0.22	8.8	46	43.32
7	13.5702	13.6513	0.0811	3600	0.22	9.0	45	44.58
8	14.2519	14.4323	0.1804	3600	0.31	9.2	47	69.42
9	13.2600	13.4650	0.2050	3600	0.31	9.0	45	78.89
10	14.2080	14.2615	0.0535	3600	0.25	10	45	25.73
11	14.2840	14.3210	0.0370	3600	0.56	10	45	7.91

CARACTERISTICAS DE LOS ELECTRODEPOSITOS

A.- A Partir del electrolito de Pirofosfato con EDTA.

- Prueba 1.- Recubrimiento de color café metálico, con un gran número de partículas negruzcas en las esquinas, muy mala adherencia.
- Prueba 2.- Recubrimiento muy quebradizo de mala adhesión, de color gris opaco y muy homogéneo.
- Prueba 3.- Recubrimiento de color gris metálico, quebradizo y se desprende con una pequeña presión. Presenta burbujas en las esquinas.
- Prueba 4.- Recubrimiento de color café claro muy brillante, se desprende solo en las esquinas de la placa, buena adherencia en el centro, presenta algunas manchas en la superficie.
- Prueba 5.- Recubrimiento de color café claro, no presenta manchas ni burbujas en su superficie, muy homogéneo aunque la adhesión no es muy buena.
- Prueba 6.- Recubrimiento café claro de un brillo metálico muy intenso, homogéneo, buena adherencia, ya que la capa de bismuto no se fractura ni se bota, la superficie es muy tersa y no presenta manchas.
- Prueba 7.- Recubrimiento de color negro opaco, heterogéneo, adhesión muy débil, el recubrimiento presenta muchas irregularidades y poros en la superficie.
- Prueba 8.- Recubrimiento esponjoso de color negro de muy mala adherencia.

Prueba 9.- Recubrimiento brillante de color café claro, buna adherencia, homogéneo y sin defectos en sus superficies.

B.- A partir del electrolito de Pirofosfato con DTPA,

Prueba 1.- Depósito de color café-dorado con formación de grumos y burbujas en la superficie, no se bota, buena adherencia sobre la superficie, presenta algunas manchas negras en las orillas.

Prueba 2.- Formación de un depósito muy heterogéneo con manchas de color café oscuro y bastantes burbujas, formación de algunas dendritas en las orillas, buena adherencia.

Prueba 3.- Recubrimiento de color café-dorada claro, con burbujas en toda la superficie y mayormente en las orillas, opaca.

Prueba 4.- Depósito con mucha formación de hidrógeno en la superficie, color café oscuro y manchas negras, heterogéneo, opaco y de muy buena adherencia.

Prueba 5.- Depósito homogéneo de color café oscuro y buena adherencia.

Prueba 6.- Depósito de muy buena adhesión, no presenta manchas ni burbujas, muy homogéneo de color café-dorado metálico muy brillante.

Prueba 7.- Buena adhesión, depósito homogéneo muy brillante de superficie lisa y pareja, color café-dorado metálico.

Prueba 8.- Recubrimiento homogéneo, buena adherencia, sin manchas ni burbujas de color dorado claro.

C.- A partir del electrolito de Nitrato.

Prueba 1.- El recubrimiento es muy pobre, hay un gran desprendimiento de hidrógeno.

Prueba 2.- Desprendimiento de hidrógeno, no hay recubrimiento metálico, sólo una pequeña capa de polvo negro.

Prueba 3.- Recubrimiento polvoso y esponjoso de color negro se desprende muy fácilmente.

Prueba 4.- Recubrimiento de color gris, sin brillo y con manchas de color negro.

Prueba 5.- Recubrimiento homogéneo de color gris metálico y con mala adhesión.

Prueba 6.- La capa de Bismuto depositada es de color gris metálico con un brillo intenso al limpiarla con algodón, buena adherencia.

Prueba 7.- Depósito muy brillante de color gris metálico, homogéneo de muy buena adherencia.

Prueba 8.- El depósito presenta una ligera capa de polvo negro el cual se elimina muy fácilmente con algodón dejando ver un depósito de Bismuto gris muy brillante y de buena adherencia.

Prueba 9.- El mejor depósito obtenido hasta el momento es éste, es de color gris metálico muy brillante, no presenta manchas y ninguna capa de polvo, es muy homogéneo y de excelente adherencia, y aunque el recubrimiento es muy delgado, presenta buena ca lidad,

Prueba 10. Depósito polvoso de color negro con pésima adherencia.

Prueba 11, Solo se obtiene una capa de polvo muy fina,

ESPOSOR OBTENIDO EN LAS ELECTRODEPOSICIONES DE Bi
A PARTIR DE LOS DIFERENTES ELECTROLITOS EMPLEADOS.

I.- Baño de pirofosfato con EDTA.

PRUEBA	ESPOSOR TEORICO (μ)	ESPOSOR EXPR. (μ)
1	30,6324	- - - -
2	23,1036	- - - -
3	31,5379	- - - -
4	32,4654	23,2000
5	42,6930	30,5000
6	33,3448	25,3500
7	32,0657	21,1000
8	37,4728	- - - -
9	31,9636	24,6700

II.- Baño de pirofosfato con DTPA.

PRUEBA	ESPOSOR TEORICO (μ)	ESPOSOR EXPR. (μ)
1	17,5231	10.2000
2	9,2625	5.3500
3	14,5735	9,4500
4	20,8933	17.4000
5	18,9097	15.7000
6	28,4836	22.8000
7	90,5252	33.5000
8	50,6561	44.5000

III.- Baño de Nitrato,

PRUEBA	ESPESOR TEORICO (μ)	ESPESOR EXPER. (μ)
1	0,3887	- - -
2	0,4147	- - -
3	0,9117	- - -
4	0,3186	- - -
5	2,3514	- - -
6	2,5107	- - -
7	2,5840	- - -
8	5,7479	2,5000
9	6,5317	3,7000
10	1,7046	- - -
11	1,1789	- - -

NOTA:

Los espesores faltantes no se pudieron medir, debido a su mala adhesión o a lo pequeño del mismo espesor.



FOTO # 1

Recubrimiento de Bi sobre acero a partir
del baño de Pirofosfato con EDTA, Pba. 5

100 X



FOTO # 2

Recubrimiento de Bi sobre acero a partir
del electrolito con EDTA, Prueba No. 6

100 X

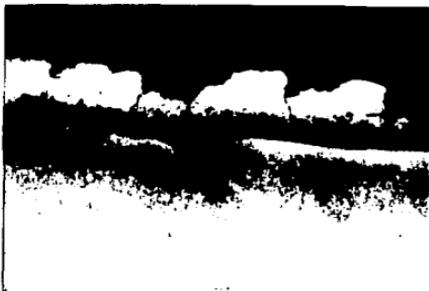


FOTO # 3

Recubrimiento de Bi sobre acero a partir
del electrolito con DTPA, Prueba No. 3.

800 X

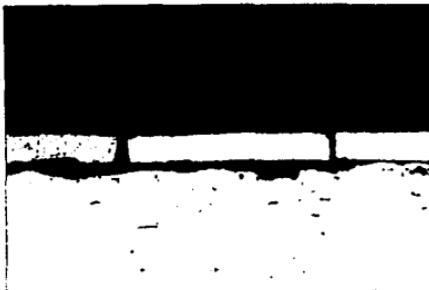


FOTO # 4

Recubrimiento de Bi sobre acero a partir
del Baño con D.T.P.A., Prueba No. 4.

600 X

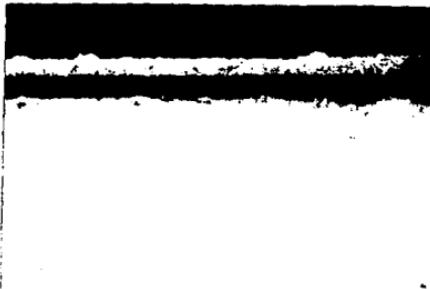


FOTO # 5

Depósito de Bi sobre acero a partir del
Baño de Pirofosfato con DTPA, Prueba # 6.

800 X



FOTO # 6

Depósito de Bi sobre acero a partir del
Baño de Pirofosfato con DTPA. Prueba 7.

800 X



FOTO # 7

Depósito de Bi sobre acero a partir del
Baño de Nitrato, Prueba No. 7,

800 X



FOTO # 8

Depósito de Bi sobre acero a partir del
electrolito de Nitrato, Prueba No. 9

300 X

CAPITULO V

EVALUACION DE RESULTADOS

Durante el desarrollo de presente trabajo, se observó que la preparación de la superficie del cátodo es un parámetro determinante en la calidad y adherencia de los depósitos, ya que la mayoría de los depósitos obtenidos muestran buena adherencia. Se debe evitar el contacto directo de las placas con la piel de los dedos, ya que se puede contaminar la superficie con grasa o polvo, lo que provocaría un depósito defectuoso.

A partir de los electrolitos de pirofosfato, los resultados obtenidos son muy satisfactorios. El electrolito que contiene la sal disódica del EDTA y que funciona como complejante del ión metálico, presentó algunos problemas respecto a los depósitos obtenidos sobre todo en lo que se refiere a la adhesión. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla II, de donde resaltan las pruebas 5 y 6 (Fotografías 1 y 2), por ser homogéneos de color café claro con un brillo metálico intenso y logrando con la adición de sacarina obtener una buena adherencia sobre el acero. Empleando una densidad de corriente de $1,5 \text{ A/dm}^2$, temperatura 25°C , buena agitación y un tiempo de hidrólisis de 3600 seg, se logró una eficiencia de corriente de 83,89%, y un espesor de $25,35 \mu$, teóricamente la eficiencia de corriente para depósitos metálicos es de 100%, pero en la práctica un valor mayor al 90% es satisfactorio⁽²⁸⁾. Si se toma en cuenta que en las depositaciones hubo un desprendimiento considerable de hidrógeno que pudo ser la causa del bajo rendimiento. Desafortunadamente, el espesor y la calidad de los depósitos decrecen debido a la inestabilidad del electrolito^(II)

Buscando mejorar las características de los depósitos con EDTA, se cambia el agente complejante por uno que proporciona una mayor estabilidad al ión en solución, siendo éste el ácido dietilentriaminpentaacetato (DTPA) ó Triteplex V, logrando con la adición de éste complejante los mejores depósitos obtenidos a lo largo de toda la experimentación, incrementando la eficien-

cia hasta un 96,28%, empleando una densidad de corriente entre un intervalo de 0,5-1,0 A/dm², a 25°C, y con la adición de sacarina, se obtuvo el mejor depósito, homogéneo (Foto 6) y de un espesor de 83,5μ, el cual comparado con el obtenido con EDTA de 25,35μ, marca una gran diferencia, además la adherencia es mucho mejor.

Mientras con el electrolito de Nitrato con DTPA se obtuvieron primeramente depósitos que consistían principalmente de un polvo negro y esponjoso, conforme se fué aumentando el pH y la densidad de corriente se logró obtener un recubrimiento muy adherente y homogéneo de color gris metálico y un brillo muy intenso. Aunque de un espesor muy pequeño apenas de 3,7μ (Foto 8). La eficiencia es muy baja, 78,89%, debido tal vez a la formación de polvo negro sobre la superficie, aplicando una densidad de corriente de 0,31 A/dm² a 45°C y a un pH de 9.

En su artículo, G. Wranglen⁽²⁹⁾ enumera algunos factores que provocan la formación de depósitos polvosos y esponjosos sobre el cátodo :

1. Alta densidad de corriente.
2. Empobrecimiento del contenido metálico en el cátodo.
3. Formación de material básico en el cátodo.

En los depósitos obtenidos a partir de los electrolitos de Pirofosfato, se observa que la presencia de un agente adicionado sacarina, en el electrolito favorece ampliamente la adhesión de el bismuto, mejorando e intensificando el brillo del depósito.

En ausencia de sacarina, los primeros depósitos obtenidos a partir del baño de Pirofosfato con EDTA se levantan y agrietan en cuanto se exponen al aire. Los recubrimientos posteriores, mejoran gradualmente ganando brillo y uniformidad (Foto 2), ade-

más se logra elevar un poco la eficiencia (Tabla II),

Como se puede ver en la Foto 3, el depósito ha crecido en cristales largos y desarreglados, provocando una superficie rugosa, aumentando la cantidad de sacarina (Tabla III), se inhibe el crecimiento en puntas y se nivela la superficie del depósito haciéndola lisa y tersa (Foto 4). Es decir, la sacarina se adsorbe preferentemente en las puntas, evitando de esta manera el crecimiento posterior y haciendo que se puedan rellenar los valles creados ⁽²⁶⁾.

La concentración de sacarina se varió gradualmente, observándose los mejores resultados cuando se añade al electrolito, ya sea con EDTA o con DTPA, 1 g/l de sacarina.

Los electrolitos contenidos en la celda se mantienen a temperatura constante con agitación todo el tiempo. Los resultados revelan que las pruebas obtenidas a partir del baño con DTPA, presentan una gran cantidad de burbujas y manchas en la superficie del depósito empleando una densidad de corriente de $0.45A/dm^2$ aumentando la densidad de corriente entre un intervalo de 0.5 a $1.0 A/dm^2$, se logró eliminar los defectos del depósito e incluso aumentar la adherencia y el espesor.

Similarmente los resultados mostrados en la Tabla II, empleando el baño con EDTA, trabajando a una densidad de corriente de $1.5 A/dm^2$ produce un depósito homogéneo y adherente, mientras que al aumentar la densidad éstas propiedades se ven empobrecidas.

Para el baño de nitrato la mejor densidad de corriente que se obtuvo fue de $0.3 A/dm^2$, ya que un incremento en la densidad de corriente disminuye el crecimiento del cristal, sin embargo, cuando la densidad de corriente es muy alta, hay una tendencia a la producción de depósitos rugosos y dendríticos, inclusive depó

sitos esponjosos o quemados, los cuales contienen hidróxidos ó sales básicas ocluidas⁽³⁰⁾.

La eficiencia de corriente en los depósitos a partir de los electrolitos con EDTA y con Nitrato son muy bajos (Tablas II y IV), comparadas con los depósitos de DTPA (Tabla III). Las posibles causas de que no se obtenga el 100% puede ser debido a las reacciones secundarias que se efectúan en el proceso, tales como :

- A) Liberación de Hidrógeno.
- B) Desprendimiento de Oxígeno.
- C) Redisolución del depósito.

Los espesores obtenidos con EDTA promedian 25 μ , con DTPA el mejor depósito tiene un espesor de 83,5 μ mientras que los obtenidos con nitrato promedian 3 μ , el cual es un espesor muy pequeño (Fotos 7 y 8). Los recubrimientos decorativos tienen frecuentemente un espesor entre 1 y 10 μ , ya que las condiciones corrosivas en que se encuentran son suaves, en condiciones más severas y cuando el recubrimiento es protector sacrificialmente el espesor será de 10 a 100 μ ⁽²⁷⁾.

La temperatura empleada en los baños de Pirofosfato fué de 25°C, ya que a mayores temperaturas el depósito se ve afectado por manchas y polvo sobre la superficie, disminuyendo la eficiencia del proceso. Mientras que en el baño de Nitrato la temperatura es de 45°C en la cual se logró obtener un depósito homogéneo, incrementando la temperatura decrece el sobrevoltaje de Hidrógeno y la formación de sales básicas ocurre con mayor facilidad. A temperaturas moderadas (20-30°C), el primer factor predomina y los depósitos son mejores, mientras que a altas temperaturas, hay deterioraciones de la placa⁽¹⁸⁾.

CONCLUSIONES

Para la depositación galvánica de Bismuto sobre Acero, el mejor electrolito empleado fué el de Pirofosfato con DTPA como agente acomplejante. Este electrolito no es corrosivo, no tóxico, a menos que sea ingerido, y las electrodeposiciones obtenidas sobre la superficie de acero al carbono son más homogéneas y de mejor adherencia que las obtenidas con el electrolito de Pirofosfato con EDTA,

En cuanto al espesor y rendimiento de corriente el electrolito de Pirofosfato con DTPA supera ampliamente al electrolito con EDTA y de Nitrato, aunque éste último produce un recubrimiento de espesor muy pequeño, posee una adherencia excelente, lo cual podría dar pauta a un estudio más profundo con el fin de perfeccionar su composición y características, para así tener un electrolito que proporcione mejores propiedades y mayores rendimientos.

Las condiciones más favorables, con las cuales se logra un depósito de bismuto sobre acero al carbono de buena apariencia, con brillo metálico, homogéneo, buen espesor y muy adherente a partir de un electrolito de Pirofosfato con DTPA, son :

Densidad de corriente:	1,8 A/dm ²
pH	: 8.0
Temperatura	: 25°C
Sacarina	: 1 g/l

La sacarina adicionada al electrolito actúa como agente surfactante para mejorar la adhesión.

Además hay que tener en cuenta que una buena agitación y la preparación correcta de la superficie que va a ser electrodepositada son factores determinantes para la calidad del recubrimiento del Bismuto.

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

- 1) R. Walker and S.J. Snook,
Metal Finishing, June, pag. 76-83, (1980)
- 2) A.M. Bertrand,
J. de Pharmacie et de Chime, Paris, 21, 103 (1875)
- 3) O. Brunck,
J. Chem. Soc., 82, 478 (1902),
- 4) E.F. Kern and T.R. Jones,
Trans. Electrochem. Soc., 57, 255 (1930).
- 5) O.G. Fink and O.H. Gray,
Trans. Electrochem. Soc., 62, 123 (1932).
- 6) M. Harbaugh, F.C. Mathers,
Trans. Electrochem. Soc., 64, 293 (1933).
- 7) R. Piontelli, ATTI,
X Cong. Inter. Chim., 3, 609 (1939).
- 8) A.I. Levin,
J. Appl. Chem. (USSR), 17, 613 (1944).
- 9) J.A. McCarthy,
Met. Fin. (5) 61, 58 (1963).
- 10) J.G. Beach,
Plating, 49, 366 (1962).
- 11) W.Dingley, J.S. Bednar and G.R. Hoey,
Plating and Surface Finishing, 63, 26 (1976).
- 12) C.A. Hampel, Editor,
"Rare Metals Handbook"
Reinhold Publishing Corp., New York, pag. II (1954).
- 13) Kirk-Othmer,
Encyclopedia of Chemical Technology, Third Edition,
John, Wiley & Sons, Vol. 3, Pag. 914 (1978).
- 14) G.P. Smith,
Inter. Review of Science, Series Two, Inorganic Chem.
Butterworths, London, Vol. 2, pag. 269-285 (1975).

- 15) J.A. McCarthy,
U.S. Pat. 3, 256, 160 (1966).
- 16) G. Anderegg, P. Nageli, F. Muller and G. Schwarzenbach,
Helv. Chimica Acta, 42, 827 (1959).
- 17) A.L. Kammerer,
J. Amer. Chem. Soc., 25, 83 (1903).
- 18) S. Glasstone,
The Fundamentals of Electrochemistry and Electrodeposition
Publishing Company, INC. New Jersey, pag. 76-80 (1960).
- 19) Alex Truch, Lepzing,
Galvano technisches Fachwissen,
VEB, Dutscher Verlag, pag. 127 (1980).
- 20) Morrison-Henry
Solvent Extraccion in Analytical Chemistry,
John Wiley & Sons Inc. New York, pag. 365 (1966).
- 21) R. Luna Rangel,
Química Analítica Cuantitativa,
McGraw-Hill, México, pag. 204 (1976).
- 22) Hillebrand and Lundell,
Applied Inorganic Analysis,
John, Wiley & Sons, Inc. New York, pag. 469 (1962).
- 23) A. Aranéo,
Química Analítica Cuantitativa,
McGraw- Hill, México, pág. 216, 257 y 471 (1981)
- 24) Willard, Merrit and Dean,
Métodos Instrumentales de Análisis,
Ed. CECSA, México, pág. 501-637 (1982).
- 25) Gabe, R.C.
Fundamentos del tratamiento y protección de superficies
metálicas.
Alambra, Madrid, pág. 57 (1975).
- 26) Paling, G.R.
Electrochemistry Technologist,
Pergamon Press, New York, (1969).

- 17) Denaro, R.A.
Elementary Electrochemistry,
Butterworths, London, (1971).
- 28) Milazzo,
Electrochemistry,
Elsevier, (1974).
- 29) G. Wranglen,
J. Electrochem, Soc. 97, 353 (1950).
- 30) Blum, Williams
Galvanotecnia y Galvanoplastia,
Ed. Continental, México, pág. 305 (1982).