

300618
13



UNIVERSIDAD LA SALLE

ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS

INCORPORADA A LA U. N. A. M.

**" GALVANOPLASTIA DE METALES PESADOS,
CONTAMINACION Y TOXICOLOGIA ."**

**TESIS PROFESIONAL
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
DAGOBERTO MARIN MARIN**

ASESOR DE TESIS:

MES. ADOLFO OBYA VALDIVIA

MEXICO, D. F.

1995



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 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.



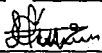
SOLICITUD DE AUTORIZACION
PARA LA APROBACION E IMPRESION DE TESIS
(INDIVIDUAL)


C. DIRECTOR DE INCORPORACION
Y REVALIDACION DE ESTUDIOS DE LA U.N.A.M.
P R E S E N T E

Marin Marin Dagoberto
APELLIDO PATERNO APELLIDO MATERNO NOMBRE (S)
Número de Cuenta: 8370731490 Alumno de la carrera de : Ingeniero Químico
del AREA: _____
Solicita la autorización de impresión de la Tesis titulada: 'GALVANOPLASTIA DE METALES
PESADOS, CONTAMINACION Y TOXICOLOGIA'.

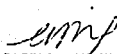
México, D.F., 17 de MAYO de 1995


OTORGO EL VOTO APROBATORIO Y
CONFORMIDAD PARA ASISTIR COMO
SINDICAL AL EXAMEN PROFESIONAL


FIRMA DEL SOLICITANTE


M.F.S. ADOLFO OBAYA VALDIVIA
ASESOR DE TESIS
(NOMBRE Y FIRMA)


Vo.Bo.


DRA. ARACELI SANCHEZ GONZALEZ
REVISOR DE TESIS
(NOMBRE Y FIRMA)


O. MA. TERESA ESTRADA ALVARADO
DIRECTOR DE LA ESCUELA
(NOMBRE Y FIRMA)

Vo.Bo.

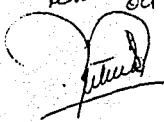
SRA. HORTENSIA NEGRETTI RODRIGUEZ
DIRECTORA DE SERVICIOS ESCOLARES
PROFESIONALES.

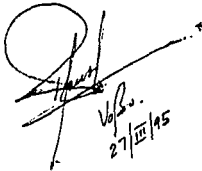
Vo. Bo.



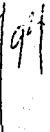
25-09-95

UNIVERSIDAD LA SALLE

"GALVANOPLASTIA DE METALES PESADOS. CONTAMINACION Y TOXICOLOGIA"

recibido
Oct 3/94



V.B.S.
27/10/95

1/08/90

19/VIII/94

13-2-94

Dagoberto Marin Marin
Ingeniería Química
(1986 - 1990)

AGRADECIMIENTOS

A MIS PADRES

Porque gracias a su esfuerzo y dedicación es que he logrado llegar hasta este punto en el cual se ven culminados todos los esfuerzos realizados durante mi vida estudiantil, a ellos les debo mi vida y lo que soy. A mi madre agradezco los cuidados que tuvo para conmigo, su manera de enseñarme a ver la vida, las noches sin dormir preocupándose por mi educación y bienestar. A mi padre agradezco el esfuerzo tan grande que hizo por darme la mejor educación. Padres (Dagoberto Marín Santana y Odelisa Marín Yrra) quiero agradecer su comprensión y la confianza que siempre han tenido en mí. Los quiero mucho.

A MI ESPOSA

Porque fue ella la que me motivo a concluir lo que algún día empecé y me ayudó a darme cuenta de que el tiempo pasa y ya no regresa. Gracias por estar siempre a mi lado impulsándome a superarme cada día más, por ayudarme a hacer realidad lo que al principio fue solo un sueño y que sin ti no hubiera podido ser realidad. Graciela Murillo Rodríguez, gracias por ser mi esposa. Te amo.

A MIS HERMANOS

Porque siempre me han respetado y porque quiero que sepan que todo lo que hago lo hago por ustedes. Odelisa Marín Marín; Te doy las gracias porque con tu inocencia y coraje me has enseñado que siempre hay que luchar contra las adversidades que se presentan en la vida. Leondegario Marín Marín; Creo que sobran las palabras para decirte que te doy las gracias porque tu me has enseñado que cuando se tiene fuerza de voluntad te puedes levantar porque nunca se está completamente acabado. Gracias por ser parte de mi familia los quiero y admiro mucho.

A MIS AMIGOS

A ustedes les doy las gracias por ser simplemente amigos, porque siempre hemos estado juntos en las buenas y en las malas, porque a ustedes los puedo contar con los dedos de las manos. Gracias por su apoyo Fernando, Enrique, Leopoldo y Leticia entre otros.

INDICE

INTRODUCCION	1
CAP. 1 "PRINCIPIOS BASICOS DE GALVANOPLASTIA"	3
1.1 CONDICIONES DE OPERACION	4
Composición de las Soluciones, Temperatura, Densidad de las Soluciones.	
1.2 CONCEPTOS BASICOS DE QUIMICA	5
Materia, Sustancia, Mezclas, Atomo, Electrón y Protón, Isótopo, Molécula, Peso Atómico, Compuestos Químicos, Oxidación y Reducción.	
1.3 DISOCIACION ELECTROLITICA	8
1.4 ACIDOS, BASES Y SOLIDOS	11
Acidos, Anhídridos, Bases, Sales, Sales Acidas, Sales Básicas.	
1.5 ELECTROQUIMICA	15
Coulomb, Corriente Alterna, Ley de Faraday.	
1.6 EFICIENCIA DE CORRIENTE	18
1.7 POTENCIAL	19
Polarización, Sobrevoltaje.	
1.8 RESISTENCIA DE LAS SOLUCIONES	21
1.9 CALOR POR ELECTROLISIS	22
CAP. 2 "METODOS DE CONTROL Y PROPIEDADES DEL DEPOSITO"	23
2.1 DEPOSITOS POR CORRIENTE ELECTRICA	23
2.2 MEDIDA DEL pH	30
Ajuste del pH	
2.3 EFECTOS DEL pH	32
2.4 PROPIEDADES FISICAS DEL BAÑO	33
Resistividad Eléctrica, Viscosidad de la Solución, Tensión Superficial.	

2.5 METAL SOBRE EL CUAL SE APLICA EL DEPOSITO	36
2.6 POTENCIA	36
2.7 PROPIEDADES	38
Espesor, Espesor Promedio, Agotamiento, Espesor Local, Adhesión, Opacado y Corrosión, Desgaste, Dureza, Brillo, Tensión, Especificaciones sobre el Proceso y los Productos.	
CAP. 3 "PREPARACION PARA LA GALVANOPLASTIA, EQUIPO EMPLEADO"	48
3.1 LIMPIEZA	48
Salmueras para Acero, Cinc y Plomo.	
3.2 EQUIPO EMPLEADO	54
3.2.A Equipo Eléctrico	54
Corriente, Medición de Corriente.	
3.2.B Tanques	64
3.3 UBICACION DE LOS TANQUES	67
CAP. 4 "COBRE"	68
4.1 SELECCION DE BAÑOS	70
Cianuro de Cobre, Hidróxido de Sodio o Potasio, Carbonato, Tartratos, Baños Strike y Rochelle, Baños al Cianuro de Cobre de Alta Eficiencia.	
4.2 ANODOS	78
4.3 USOS Y PRODUCCION DEL METAL	79
Ocurrencia, Producción, Usos.	
4.4 NIVELES AMBIENTALES Y EXPOSICION	80
Comida e Ingestión Diaria, Agua, Suelo y Aire.	
4.5 EFECTO SOBRE ANIMALES Y PLANTAS	81
4.6 TOXICOLOGIA EN HUMANOS	82
Niveles en Tejidos y Fluidos Biológicos, Exposición y Límites de Exposición, Metabolismo. Efectos.	
4.7 MEDIDAS DE SEGURIDAD Y SALUD	86
Examinación Médica.	

CAP. 5 "CINC Y CADMIO"	88
CINC	89
5.1 SELECCION DE BAÑOS	89
5.1.A Baños Acidos	89
Baños Acidos de Cinc, Condiciones de Operación, Baño Acido de Cloruro de Cinc, Baños Acidos de Sulfato, Condiciones de Operación, Baño de Fluoborato de Cinc, Condiciones de Operación.	
5.1.B. BAÑOS ALCALINOS DE CINC	94
Baños al Cianuro de Cinc, Función de los Componentes, Condiciones de Operación.	
5.1.C. BAÑOS DE PIROFOSFATO	101
Baños de Pirofosfato de Cinc, Condiciones de Operación.	
5.2 ANODOS	102
5.3 USOS Y PRODUCCION DEL METAL	102
Ocurrencia, Producción, Usos.	
5.4 NIVELES AMBIENTALES Y EXPOSICION	104
Comida e Ingestión Diaria, Agua, Suelo y Aire, Plantas.	
5.5 EFECTO SOBRE ANIMALES Y PLANTAS	105
5.6 TOXICOLOGIA EN HUMANOS	106
Niveles en Tejidos y Fluidos Biológicos, Exposición y Límites de Exposición, Metabolismo, Efectos.	
5.7 MEDIDAS DE SEGURIDAD Y SALUD	111
CADMIO	111
5.8 SELECCION DE BAÑOS	112
Condiciones de Operación	
5.9 ANODOS	114
5.10 USOS Y PRODUCCION DEL METAL	114
Ocurrencia, Producción, Usos.	
5.11 NIVELES AMBIENTALES Y EXPOSICION	116
Comida e Ingestión Diaria, Agua, Suelo y Aire, Tabaco.	

5.12 TOXICOLOGIA EN HUMANOS	118
Niveles en Tejidos y Fluidos Biológicos, Exposición y Límites de Exposición, Metabolismo, Efectos.	
5.13 MEDIDAS DE SEGURIDAD Y SALUD	122
CAP. 6 "ESTAÑO Y PLOMO"	124
ESTAÑO	125
6.1 SELECCION DE BAÑOS	126
Baños Ácidos de Estaño, Baños Alcalinos de Estaño, Proceso de Contacto e Inmersión para Estaño.	
6.2 ANODOS	129
6.3 USOS Y PRODUCCION DEL METAL	130
Ocurrencia, Producción, Usos.	
6.4 NIVELES AMBIENTALES Y EXPOSICION	131
Comida e Ingestión Diaria, Agua, Suelo y Aire.	
6.5 EFECTO SOBRE ANIMALES Y PLANTAS	132
6.6 TOXICOLOGIA EN HUMANOS	132
Niveles en Tejidos y Fluidos Biológicos, Exposición y Límites de Exposición, Metabolismo, Efectos.	
6.7 MEDIDAS DE SEGURIDAD Y SALUD	134
PLOMO	135
6.8 SELECCION DE BAÑOS	135
Baño al Fluoborato, Baño al Sulfonato.	
6.9 ANODOS	137
6.10 USOS Y PRODUCCION DEL METAL	138
Ocurrencia, Producción, Usos.	
6.11 NIVELES AMBIENTALES Y EXPOSICION	139
Comida e Ingestión Diaria, Agua, Suelo y Aire.	
6.12 TOXICOLOGIA EN HUMANOS	139
Niveles en Tejidos y Fluidos Biológicos, Exposición y Límites de Exposición, Metabolismo, Efectos.	
6.13 MEDIDAS DE SEGURIDAD Y SALUD	142

CAP. 7 "CROMO"	143
7.1 SELECCION DE BAÑOS	144
Baños de Sales de Cromo, Baños de Acido Crómico.	
7.2 ANODOS	146
7.3 USOS Y PRODUCCION DEL METAL	147
Ocurrencia, Producción, Usos.	
7.4 NIVELES AMBIENTALES Y EXPOSICION	148
Comida e Ingestión Diaria, Agua, Suelo y Aire.	
7.5 EFECTO SOBRE ANIMALES Y PLANTAS	149
7.6 TOXICOLOGIA EN HUMANOS	149
Niveles en Tejidos y Fluidos Biológicos, Exposición y Límites de Exposición, Metabolismo, Efectos.	
7.7 MEDIDAS DE SEGURIDAD Y SALUD	152
CAP. 8 "NIQUEL"	153
8.1 SELECCION DE BAÑOS	154
Abrillantadores, Porosidad, Impurezas, Condiciones de Operación.	
8.2 ANODOS	158
8.3 USOS Y PRODUCCION DEL METAL	158
Ocurrencia, Producción, Usos.	
8.4 NIVELES AMBIENTALES Y EXPOSICION	159
Comida e Ingestión Diaria, Agua, Suelo y Aire.	
8.5 EFECTO SOBRE ANIMALES Y PLANTAS	160
8.6 TOXICOLOGIA EN HUMANOS	160
Niveles en Tejidos y Fluidos Biológicos, Exposición y Límites de Exposición, Metabolismo, Efectos.	
8.7 MEDIDAS DE SEGURIDAD Y SALUD	163
CAP. 9 "PLATINO"	164
9.1 SELECCION DE BAÑOS	164
9.2 ANODOS	166
9.3 USOS Y PRODUCCION DEL METAL	166
Ocurrencia, Producción, Usos.	

9.4 NIVELES AMBIENTALES Y EXPOSICION	167
9.5 EFECTO SOBRE ANIMALES Y PLANTAS	167
9.6 TOXICOLOGIA EN HUMANOS	168
Niveles en Tejidos y Fluidos Biológicos, Exposición y Límites de Exposición, Metabolismo, Efectos.	
9.7 MEDIDAS DE SEGURIDAD Y SALUD	169
CONCLUSIONES	170
BIBLIOGRAFIA	172
INDICE DE TABLAS	
Tabla. 4.1. Formulaciones del Baño de Cianuro de Cobre.	74
Tabla. 4.2. Condiciones de Operación de los Baños Típicos.	75
Tabla. 5.1. Compuestos Típicos de Cinc y Cadmio.	88
Tabla. 5.2. Diferentes Tipos de Baños de Cinc, sus Concen- traciones y Condiciones de Operación.	90
Tabla. 5.3. Baños al Cloruro.	92
Tabla. 5.4. Baños Acidos de Sulfato.	93
Tabla. 5.5. Baño de Fluoborato de Cinc.	93
Tabla. 5.6. Ecuaciones Relacionadas a los Componentes del Baño de Cinc.	94
Tabla. 5.7. Concentración del Baño al Cianuro de Cinc.	95
Tabla. 5.8. Especificaciones para Anodos de Cinc.	102
Tabla. 5.9. Concentración de Cadmio en Algunos Alimentos.	116
Tabla. 6.1. Compuestos de Estaño y Plomo.	124

TABLA 1. Conversiones de grados BAUME (°Bé) a Peso Específico (P. Esp.) y Viceversa.	174
TABLA 2. Constantes de Ionización de Acidos monopróticos, Acidos polipróticos y bases a 25°C.	175
TABLA 3. Constante de Ionización de Algunos Acidos y Bases Débiles.	176
TABLA 4. Resistividades de Soluciones a 25°C (77°F) Expresadas en OHM-CM.	177
TABLA 5. Actividades y pH de ácidos y bases típicos.	178
TABLA 6. Factor F para el Calculo de Valores Promedio de Espesores.	179
TABLA 7. Métodos para Desguarnecer Recubrimientos Eléctricos.	180
TABLA 8. Especificaciones para Recubrimientos Electrolíticos (Espesores).	181
TABLA 9. Equivalentes Electroquímicos.	182
TABLA 10. Solubilidades del Sulfato de Cobre en Presencia de Acido Sulfúrico a 25°C.	183
TABLA 11. Resistividades de las Soluciones de Sulfato de Cobre-Acido sulfúrico a 25°C en OHMS-CM.	183

INDICE DE FIGURAS

Fig. 1.1. Arreglo de tanques y Fuentes Eléctricas.	17
Fig. 2.1. Estructura Aislada.	25
Fig. 2.2. Estructura Contigua.	26

Fig. 2.3. Estructura Cónica y Gemelar.	26
Fig. 2.4. Estructura Rota, Arborescente y En Polvo.	27
Fig. 2.5. Conductores Lineales.	36
Fig. 2.6. Conductores Cilíndricos.	37
Fig. 2.7. Conductores Esféricos.	37
Fig. 3.1. Reostato con Carretes de Resistencia en Serie.	61
Fig. 3.2. Reostato con Carretes de Resistencia en Paralelo.	62
Fig. 3.3. Posición del Amperímetro y Voltímetro.	64
Fig. 5.1. Variación Contenido de Hidróxido.	97
Fig. 5.2. Variación Contenido de Cinc.	97
Fig. 5.1. Variación Contenido de Hidróxido.	97
Fig. 5.3. Efecto de la Relación Cianuro a Cinc sobre la Eficiencia del Cátodo.	100
Fig. 5.4. Efecto de la Temperatura sobre la Eficiencia del Cátodo.	100

INTRODUCCION

El proyecto se enfocará principalmente en el desarrollo y aplicación de métodos existentes que se emplean para el recubrimiento comercial, tratando de hacer conciencia de que al utilizar metales tóxicos se provoca una contaminación de agua y medio ambiente, lo cual repercute en animales, plantas y el hombre, poniendo en peligro la vida del mismo.

Durante épocas pasadas ha existido, virtualmente, una gran revolución en la industria de la galvanoplastia. El rápido incremento en la aplicación a gran escala del recubrimiento, principalmente en la industria automotriz, ha conducido a la necesidad de una comprensión más exacta de los principios de la galvanoplastia y de sus consecuencias sobre cualquier forma de vida.

Los elementos metálicos pesados contenidos en minerales son extraídos principalmente de rocas y sólidos. El plomo, cobre y cinc son metales pesados que han sido extensivamente minados por el hombre, viéndose disminuidos los niveles en el ambiente. Trazas de estos elementos en el suelo son esenciales para el crecimiento normal de una planta. El insecticida de plomo y los fungicidas de cobre provocan una gran contaminación. La mayor cantidad de plomo presente en el aire, proviene de los automóviles y este es el causante de la contaminación local. El peligro real de esto puede ser ilustrado por un caso de plomo contenido en niños que habían ingerido el plomo por el consumo de lechuga.

Se tiene información de la toxicología de unos 80 elementos metálicos y sus compuestos que van desde simples sales iónicas hasta estructuras tan complicadas como complejos consistiendo de un átomo de metal y ligandos, considerándose también los compuestos organometálicos.

La contaminación del ambiente y la exposición del hombre a elementos metálicos ocurre naturalmente al realizar estas actividades como son: Minería, Fundición, Combustión de Gasolina, Aplicación Industrial de Metales.

La industria y el uso comercial de metales se han visto incrementadas de igual forma. Nuevas aplicaciones han sido desarrolladas para elementos metálicos que no son muy familiares, particularmente los metales de transición.

Los metales son transportados por ruta acuática y terrestre, y a menudo por la cadena alimenticia. Los elementos metálicos son encontrados en todos los organismos vivos, ellos pueden ser elementos estructurales, estabilizadores de estructuras biológicas, componentes de mecanismos de control (en nervios y músculos), y encima de todo, activadores de enzimas o componentes de sistemas redox.

Cuando se presentan en exceso metales esenciales pueden llegar a ser tóxicos y tener efectos sobre la salud del hombre, causando también deterioros en otras especies animales y plantas. Por la acción del metal se puede modificar el ecosistema.

Tales efectos de los metales pueden ser de gran significado para la vida humana, y deberán ser considerados en la evaluación total de contaminación ambiental por metales y sus compuestos. Efectos mencionados de plomo en fundición y producción de almacenamiento de batería incluye alteraciones en la sangre, parálisis de plomo y cólico. Inhalación de vapor de mercurio en la mayoría de las grandes minas de mercurio afecta al sistema central nervioso, lo mismo sucede por la inhalación de manganeso.

CAPITULO I

PRINCIPIOS BASICOS DE GALVANOPLASTIA

La electroquímica y electródica han progresado de manera impresionante en los últimos años. El estudio de la interconversión entre la energía química y la eléctrica es el objetivo principal de la electroquímica. La electroquímica estudia los procesos que tienen lugar en los electrodos.

La electroquímica se divide en dos ramas y son:

A. **ELECTROQUIMICA IONICA.** Electroquímica de los iones en disolución y de las sales fundidas.

B. **ELECTROQUIMICA ELECTRODICA.** Electroquímica de los procesos heterogéneos de transferencia de carga en la superficie del electrodo.

Galvanoplastia es un término muy complejo que se ha definido a través de los años como "recubrimiento por electrodeposición". Se pueden distinguir cuatro términos análogos en el campo del electrodeposición:

Electrorefinación, electrorecuperamiento, electrorecubrimiento y electroconformado.

1.1 CONDICIONES DE OPERACION

En los depósitos por corriente eléctrica y en general en cualquier proceso que implique cambios en composición y forma de la materia, es necesario establecer perfectamente las condiciones de operación, tales como: la composición, la densidad, la temperatura de las soluciones, la capacidad de los tanques y el espesor del metal depositado, entre otros.

Composición de las Soluciones

En las operaciones de galvanoplastia es muy ventajoso utilizar el sistema métrico (metro, kilogramo, litro, segundo), cuando se realicen los cálculos y el resultado se puede transformar al sistema inglés, para evitar mezclas de unidades y pérdida de tiempo.

En galvanoplastia la concentración se expresa en términos de g/l o en su defecto en onzas/galón.

Temperatura

En general, se usa la escala termométrica centígrada, pero es por demás decir que la escala Fahrenheit es también muy usada en los procesos de galvanoplastia. Se tiene la siguiente fórmula de conversión:

$$(9/5)^{\circ}\text{C} + 32 = ^{\circ}\text{F}$$

Densidad de las Soluciones

La escala Baumé (Bé), o bien, el peso específico, son escalas muy usadas para conocer la densidad de las soluciones. El peso específico de un líquido significa la relación en peso que existe entre un volumen dado del líquido de que se trate y el peso de un volumen igual de agua pura; a una temperatura dada. En la industria, la mayor parte de los hidrómetros usados están graduados para temperaturas de 15.6°C, 18°C, o 20°C para ambos líquidos. Por ejemplo, decir que una solución tiene un peso específico de 1.20 significa que cualquier

volumen de esa solución para una temperatura dada, peso 1.20 veces el mismo volumen de agua en estado puro.

Es importante hacer notar que solamente en casos donde se encuentra presente una sola sustancia (disuelta en agua), se puede determinar la concentración de esa solución por medio de la densidad.

NOTA. En la tabla I del apéndice se encuentran las conversiones pertinentes para convertir °Bé a peso específico.

1.2 CONCEPTOS BASICOS DE QUIMICA

Las soluciones son la base de las operaciones galvánicas, por lo que es muy importante el hablar de las principales propiedades de las soluciones.

Materia

La materia es todo aquello que tiene peso o masa y que además ocupa un lugar en el espacio.

Sustancia

Sustancia es materia con propiedades propias: color, sabor, olor, densidad, punto de fusión, punto de ebullición, conductividad eléctrica, etc. De las sustancias homogéneas, las cuales tienen uniformidad en sus composiciones, se distinguen dos clases:

A. **LOS ELEMENTOS.** Son sustancias que nunca han sido separadas en otras más sencillas, valiéndose de procedimientos químicos.

B. **LOS COMPUESTOS.** Son sustancias formadas por dos o más elementos en proporciones bien definidas.

Las Mezclas

Las mezclas están integradas por dos o más sustancias, las cuales se encuentran presentes en proporciones variables, conservando cada una de ellas sus propiedades iniciales.

El Atomo

Es la partícula más pequeña de la que está formada una sustancia y que interviene en una reacción química.

El Electrón y el Protón

Son partículas por las cuales está formado un átomo, el primero con carga negativa y el segundo con carga positiva.

Isótopo

Elementos con las mismas propiedades químicas pero con peso atómico distinto. Muchos isótopos son radioactivos, es decir, se descomponen en átomos más pequeños para emitir energía radiante.

La Molécula

Es la partícula más pequeña que de un compuesto químico puede existir sin perder sus propiedades.

La materia sufre cambios físicos y químicos, los primeros son cambios temporales como podrían ser variaciones de temperatura que llevan a un cambio en el estado físico de la materia y los segundos son cambios permanentes como combinaciones de elementos para formar compuestos tomando en cuenta que la materia no se crea ni se destruye, sólo se transforma y bien puede ser en energía.

Cualquier forma de energía como el calor, la electricidad, la energía química solar, la energía mecánica y la energía química, pueden transformarse las unas en las otras.

El Peso Atómico

Es el número que representa la proporción del elemento al entrar en las combinaciones químicas, basándose en el peso atómico del oxígeno que tiene un valor de 16.

Los cálculos químicos se basan en el uso de fórmulas para expresar compuestos y ecuaciones químicas.

Compuestos Químicos

Existen dos tipos de compuestos en el estudio de la química, los compuestos orgánicos y los inorgánicos, los primeros se refieren a los compuestos que tienen carbono. Los compuestos que intervienen en la química galvánica, son inorgánicos, donde los más sencillos son los compuestos binarios formados por dos elementos.

Para nombrar cualquier compuesto inorgánico es necesario tener presente el concepto de valencia que es el número de átomos de hidrógeno que pueden combinarse con dicho elemento, por ejemplo, en el agua se tienen dos átomos de hidrógeno por solamente uno de oxígeno, por lo que se dice que la valencia del oxígeno es dos. Tenemos valencias (+) para los elementos metálicos o que tienen la capacidad de reemplazar al hidrógeno, y valencias (-) para elementos no metálicos o que tienen la capacidad de reemplazar al oxígeno. La suma de estas dos valencias dará siempre cero para que el compuesto sea eléctricamente neutro.

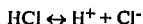
Oxidación y Reducción

Cuando la valencia del elemento se ve aumentada en un proceso químico, la reacción es de oxidación y cuando la valencia de un elemento se ve disminuida, la reacción es de reducción. Toda reacción química que implique oxidación de un elemento va acompañada de una reducción de otro elemento. En el compuesto donde se aumenta la valencia de un elemento hay un agente reductor y en el compuesto donde se disminuye la valencia de un elemento existe un agente llamado oxidante.

1.3 DISOCIACION ELECTROLITICA

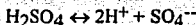
Sólo las soluciones acuosas que contienen disuelto un electrolito (ácidos, bases o sales), conducen la corriente eléctrica, estas sustancias, una vez disueltas, se disocian en mayor o menor cantidad en partículas cargadas eléctricamente llamadas iones, los cuales pueden consistir en átomos o en grupo de átomos. Al pasar una corriente a través de una solución, las partículas cargadas son transportadas hacia los electrodos. Los aniones con carga negativa son transportados hacia el ánodo que es el electrodo positivo y los cationes se transportan hacia el polo negativo o cátodo.

Toda disociación electrolítica se da como una reacción reversible, por ejemplo, una solución acuosa de ácido clorhídrico HCL, tiene una disociación de la siguiente forma:

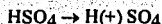
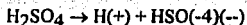


El ion hidrógeno está cargado positivamente y el ion cloro está cargado negativamente.

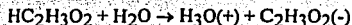
Existen reacciones en donde se presentan dos disociaciones, como por ejemplo:



Donde la disociación real es la siguiente:



Los electrolitos débiles se ionizan parcialmente en solución acuosa y coexisten en equilibrio con sus iones. Los electrolitos fuertes se ionizan completamente en solución acuosa. La disociación del ácido acético en el agua es la siguiente:



La constante de equilibrio,

$$K'a = \frac{(\text{H}_3\text{O}) (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-)}{(\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2) (\text{H}_2\text{O})}$$

En soluciones diluidas, se considera constante la concentración del H_2O , entonces la constante de disociación es:

$$K_a = k'a (\text{H}_2\text{O})$$

NOTA: En la tabla 2 del apéndice se pueden observar algunos valores de constantes de disociación.

El grado de disociación α , de un electrolito débil en solución acuosa, será la fracción de la concentración total del electrolito que está en forma iónica en el equilibrio.

Los hidróxidos de la mayoría de los metales son electrolitos fuertes o compuestos ligeramente solubles.

NOTA: En la Tabla 3 del apéndice se muestran algunos ácidos y bases débiles con sus constantes de ionización.

El agua pura es un electrolito muy débil y vemos que se ioniza como sigue:



En forma simplificada,



$$K = \frac{(\text{H}^+)(\text{OH}^-)}{(\text{H}_2\text{O})}$$

$$K_w = 1 \times 10^{-14} = (\text{H}^+)(\text{OH}^-)$$

Para agua pura,

$$x^2 = 1.0 \times 10^{-14} \text{ M}$$

$$x = 1 \times 10^{-7} \text{ M}$$

El pH se define como,

$$\text{pH} = \log 1 / (\text{H}^+) = -\log (\text{H}^+)$$

Si queremos conocer el pH a partir de (H^+) , por ejemplo:

$$(\text{H}^+) = 10$$

$$\log (\text{H}^+) = -3$$

$$\text{pH} = -\log (\text{H}^+) = 3$$

El pOH se define como:

$$\text{pOH} = -\log (\text{OH}^-)$$

$$(\text{H}^+) (\text{OH}^-) = 10^{-14}$$

$$\log (\text{H}^+) + \log (\text{OH}^-) = \log (10^{-14})$$

$$-\log (\text{H}^+) - \log (\text{OH}^-) = -\log (10^{-14})$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Ejemplo:

$$(\text{OH}^-) = 10 \text{ M}$$

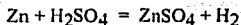
$$\text{pOH} = 2$$

1.4 ACIDOS, BASES Y SOLIDOS

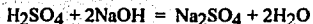
Acidos

Los ácidos son sustancias que contienen hidrógeno, tomando en cuenta que este hidrógeno puede ser reemplazado por metales para formar sales.

Los ácidos se neutralizan con alguna base y también se disocian en agua formando iones hidrógeno. Por ejemplo, cuando el ácido sulfúrico H_2SO_4 reacciona con el cinc metálico, se desprende gas hidrógeno y se forma la sal, sulfato de cinc. Apartir de la siguiente ecuación nos podemos dar cuenta de como el cinc toma el lugar del hidrógeno.



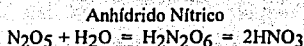
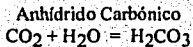
En una reacción de neutralización se forma una sal y agua, de hacer reaccionar un ácido con una base; por ejemplo, al reaccionar ácido sulfúrico con hidróxido de sodio, se forma sulfato de sodio y agua.



Existen tres principales ácidos fuertes, el ácido clorhídrico, el ácido sulfúrico y el ácido nítrico, mientras que un ácido débil podría ser el acético y un ácido muy débil el carbónico.

Anhídridos

Los anhídridos se dan con la reacción de un óxido no metálico y el agua, por ejemplo:



Dependiendo del número de hidrógenos reemplazables en cada molécula, se dice que un ácido es monobásico, dibásico y tribásico.

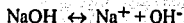
Bases

Las bases son hidróxidos compuestos de un metal con hidrógeno y oxígeno, por ejemplo el hidróxido de calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Los hidróxidos son formados por un óxido metálico con agua y pueden llegar a formar sales y agua.



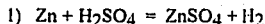
Las bases que se disuelven fácilmente en agua se conocen como álcalis, ejemplo de éstos son el hidróxido de sodio y el hidróxido de potasio.

Cuando las bases se disuelven en agua, éstas se disocian formando iones hidróxilo OH^- y el grado con el que estas bases se disocian depende de la fuerza de la base. La disociación de la base es como sigue:



Sales

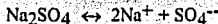
Las sales se forman por el reemplazo de hidrógenos por un metal en forma directa o por la neutralización al actuar un ácido con una base, en la primera opción el hidrógeno se desprende en forma de gas y en la segunda opción siempre se produce agua.



Nomenclatura :

Las sales que se derivan de dos elementos, llevan el nombre del metal y la terminación uro, como: cloruros, bromuros, sulfuros, yoduros, fluoruros, etc. Las sales que se derivan de ácidos que contienen oxígeno y cuyos nombres terminan en per-ico, -oso e hipo-oso, terminan en per-ato, -ato, -ito e hipo-ito, respectivamente, por ejemplo: el sulfato de cinc ZnSO_4 proviene del ácido sulfúrico H_2SO_4 .

Las sales se disocian en cationes y aniones como sigue:



Una solución normal es aquella que contiene por litro el peso en gramos de su peso equivalente. El peso equivalente de un ácido es el peso molecular del ácido dividido entre el número de átomos de hidrógeno. Por ejemplo, una solución normal de ácido sulfúrico H_2SO_4 es igual a $98/2 = 49$ g/l.

También se puede hablar del peso equivalente de una base y para el hidróxido de calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tenemos $74/2 = 37$ g/l, y por supuesto también se puede hablar del peso

equivalente de una sal que sería el peso molecular dividido entre la valencia del metal total entonces, por ejemplo, el cloruro de sodio contiene 58.5 g/l. Una cantidad de volumen de ácido neutraliza la misma cantidad de base.

Las soluciones molares son las que contienen en un litro el peso molecular en gramos de la sustancia.

Sales Ácidas

Se dan cuando se tienen ácidos dibásicos, por lo tanto, sólo se puede reemplazar un solo hidrógeno por un metal, estas sales tienen todas las propiedades de las sales normales y al mismo tiempo de ácidos, por ejemplo:



El sulfato ácido de sodio (NaHSO_4), no es tan fuerte como el sulfato de sodio (H_2SO_4).

Sales Básicas

Se dan cuando no se pueden reemplazar todos los grupos hidróxilos, por ejemplo, con el hidróxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$), si uno de los grupos hidróxilo se reemplaza por un cloro, tenemos el cloruro básico de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$).

Los ácidos y las bases son capaces de producir cambio de color en algunos colorantes orgánicos (indicadores). Los indicadores más comunes son: El tornasol, el naranja de metileno y la fenoftaleína. Los indicadores se utilizan en los procesos de neutralización de ácidos y bases (titulación), para determinar la cantidad de cada uno presente en la solución, y también para determinar el pH.

La titulación consiste en colocar en un matraz, una solución que se deseé titular, con unas gotas de indicador se ve si la solución contiene ácido libre. Se titula agregando por medio de una bureta, una solución básica de concentración conocida hasta que el color del

indicador vire indicando así el punto de neutralidad y con la cantidad y concentración de la solución alcalina se conoce la cantidad de ácido en la solución.

En el proceso de neutralización, la reacción más importante es la del agua porque disocia muy poco y tiene una constante de disociación.

1.5 ELECTROQUIMICA

La galvanoplastia usa corriente directa, más, sin embargo, en los últimos años la corriente alterna también se está empleando.

La tasa de flujo es directamente proporcional a la presión e inversamente proporcional a la resistencia, es decir,

$$\text{Galones por minuto} = \text{pies/resistencia}$$

$$I = E/R \quad \text{Ley de Ohm}$$

$$I = \text{Corriente (amperes)}, \quad E = \text{Potencial (volts)}, \quad R = \text{Resistencia (ohms)}.$$

Por lo tanto, la corriente es directamente proporcional al voltaje e inversamente proporcional a la resistencia.

Coulomb

Es la cantidad de electricidad que fluye cuando una corriente de un ampere pasa por segundo. Esa cantidad se mide con un coulómetro.

La potencia tiene unidades de watts y es el producto de la fuerza electromotriz y la corriente. Un caballo de fuerza (C.F.) ó (H.P.) es igual a 746 watts.

Durante el paso de corriente se gasta una energía que se mide en unidades de joules que es la potencia por el tiempo Watt-hora = 3600 joules.

Corriente Alterna

La corriente alterna que pasa por un circuito fluye en una dirección y después en la otra dirección en un corto tiempo. La frecuencia es el número de veces que cambia de dirección la electricidad por segundo, es decir, la corriente aumenta de 0 a un valor máximo y luego disminuye a 0 volviendo a aumentar hasta el valor máximo pero en dirección contraria.

En corriente alterna es necesario tomar en cuenta que la Ley de Ohm no se puede aplicar puesto que existen otros factores que son obstáculo en el flujo de una corriente alterna, tales como: Inductancia y Capacidad.

La inductancia es una resistencia aumentada debida a la diferencia de potencial provocada por las dos direcciones que lleva la corriente.

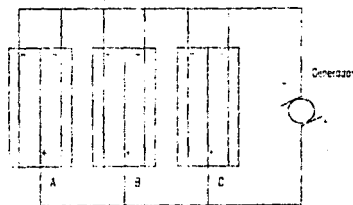
La capacidad es la resistencia disminuida por la presencia de un condensador en alguna parte del circuito donde se almacena energía.

La reactancia es el incremento de resistencia provocada por la inductancia y la capacidad.

La impedancia es el efecto combinado de la reactancia y la resistencia.

En la galvanoplastia, los tanques y fuentes eléctricas pueden arreglarse en serie y paralelo, aunque son más frecuentes los arreglos en paralelo.

(a) Arreglo de Tanques en Paralelo



(b) Arreglo de Tanques en Serie

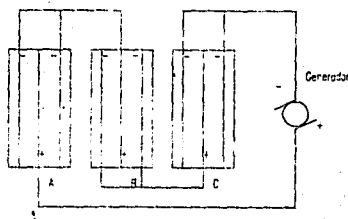


Fig. 1.1. Arreglo de Tanques y Fuentes Eléctricas.

Ley de Faraday

En la electroquímica configura la electroquímica de los iones en disolución y de las sales difundidas, conocidas como electroquímica iónica y electroquímica de los procesos de transferencia de carga en la superficie del electrodo, llamada electroquímica electródica.

Si se disuelven compuestos iónicos o moléculas polares se originan iones en solución. En los compuestos iónicos, los iones pasan a la disolución por la acción del disolvente, pero en las moléculas polares se producen los iones a través de la reacción química con el disolvente.

Los compuestos iónicos son conocidos también como electrolitos intrínsecos y las moléculas polares se conocen con el nombre de electrolitos potenciales.

En la electrólisis, la corriente eléctrica pasa a través del electrolito entre dos conductores llamados: ánodo y cátodo. Al sumergir el metal en el electrolito, por ejemplo, un metal en una disolución de sus iones, se da un equilibrio electroquímico entre el metal y los iones en la región interfacial entre el metal y la disolución se establecen diferencias de potencial que provocan una redistribución de cargas, formándose así la doble capa electroquímica que es el lugar donde se llevan a cabo los procesos de transferencia de carga que llevan consigo cambios de la concentración.

Los cambios tienen lugar, principalmente, en los electrodos.

Los procesos de electrodo son muy variados y comprenden, por ejemplo:

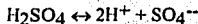
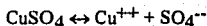
Depósito de metales	$Cd^{2+} + 2e \leftrightarrow Cd$
Desprendimiento de gases	$2H^+ + 2e \leftrightarrow H_2$
Disolución de metales	$Zn \leftrightarrow Zn^{2+} + 2e$
Transformaciones de sólidos	$PbSO_4 + 2H_2O \leftrightarrow PbO_2 + 4H^+ + 2e$
Intercambio electrónico	$Fe^{3+} + e \leftrightarrow Fe^{2+}$
Reacción con intercambio protónico	$C_6H_5NO_2 + 6H^+ + 6e \leftrightarrow C_6H_5NH_2 + 3H_2O$

La Ley de Faraday rige los principios fundamentales de la electrólisis y nos dice que el cambio en la valencia puede reemplazarse por la cantidad de un elemento, ésto incluye los procesos de oxidación y reducción, es decir, si un coulomb (1 amp-seg), deposita X mg de plata, entonces, 10 coulombs depositarán 10X mg de plata.

El número de Faraday es 96500 coulombs = 26.8 amperes-hora = 1.1 amperes-día.

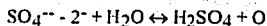
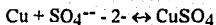
1.6 EFICIENCIA DE CORRIENTE

Si tenemos una solución ácida de cobre hecha con sulfato de cobre y con ácido sulfúrico, entonces esta solución contendrá los siguientes iones, Cu^{++} , H^+ , SO_4^{--} , OH^- , estos iones son producto de la disociación del sulfato de cobre, del ácido sulfúrico y del agua.



Cuando la corriente atraviesa esta solución, los cationes se dirigen hacia el cátodo; los aniones se dirigen hacia el ánodo. En el ánodo el ion sulfato SO_4^{--} se puede combinar con

el cobre del ánodo y formar sulfato de cobre o puede reaccionar con el agua formando oxígeno y ácido sulfúrico.



La reacción total, tanto en el cátodo como en el ánodo, corresponde a la cantidad de electricidad que pasa, según la Ley de Faraday. La reacción total se entiende como la suma de todas las reacciones posibles. En el cobrizado es necesario ver la corriente empleada en la reacción donde el cobre se disuelve a partir del ánodo y la corriente en la reacción donde el cobre se deposita sobre el cátodo, la corriente utilizada en cualquier otra reacción se considera como pérdida.

La eficiencia de la corriente es la proporción de corriente de un 100% de la reacción total, que se usa en la reacción específica del metal a tratar, ya sea en el cátodo o en el ánodo. Por ejemplo, suponiendo que en el cobrizado el 70% de la corriente se empleó para depositar cobre y el 30% para liberar hidrógeno, se dice que se tiene un 70% de eficiencia catódica del cobrizado. De igual forma sucede en el ánodo.

1.7 POTENCIAL

Es importante saber el potencial que se requiere para que la corriente pase a través del baño, debido a que este baño impone resistencia al flujo de corriente. La polarización es un factor que influye en el cambio de potencial en el cátodo y el ánodo, impidiendo también el paso de corriente.

El potencial de solución es el potencial que existe entre el metal y la solución en la que se sumerge dicho metal cuando no hay corriente. El potencial se puede medir por medio de un potenciómetro. El potencial de un electrodo metálico llega a ser más positivo cuando la concentración de los iones de ese metal aumenta y viceversa.

El potencial normal estándar es el potencial de ese metal en una solución de una sal metálica que contiene un equivalente de los iones de ese metal. En la tabla 3 se pueden observar los potenciales normales de algunos metales.

El cobre, la plata y el oro son metales que se pueden depositar fácilmente, por otra parte, el cinc y el hierro se pueden disolver más fácilmente. Las series electromotrices son una guía muy valiosa para el estudio de galvanoplastia y, en general, para ver el comportamiento de los metales.

Polarización

En el cobrado, los potenciales sencillos de los dos electrodos de cobre son parecidos antes de que se inicie la hidrólisis, en ese momento el valor de los potenciales depende de la concentración de iones cobre del electrolito. Al avanzar la electrólisis, el potencial del ánodo tiende a ser más positivo y el potencial del cátodo tiende a ser más negativo. La polarización del electrodo es la causa de ese cambio de potencial en el electrodo.

En el mismo ejemplo del cobrado, se puede ver que el cobre se disuelve a partir del ánodo, por lo tanto, en la interfase entre el metal y la solución habrá cada vez más concentración de sales de cobre y también iones de cobre. En el cátodo, se depositará el cobre y, por lo tanto, en la interfase habrá menos concentración de iones cobre y sulfatos, lo cual reduce el potencial.

E. H. Haring desarrolló una forma de medir la polarización durante el depósito galvánico. La polarización tiene unidades de volts porque se habla de un cambio de potencial. La polarización se afecta por la densidad de corriente de tal forma que al aumentar una la otra también aumenta.

Sobrevoltaje

El sobrevoltaje es la polarización que se desarrolla en el desprendimiento de un gas, hidrógeno en el cátodo y oxígeno en el ánodo, en estos casos se requiere una diferencia de potencial mayor a la que corresponde al pH de la solución, que es el potencial de equilibrio de un electrodo de hidrógeno o de oxígeno en esa solución.

La polarización y el sobrevoltaje tienen efectos sobre la galvanoplastia y se pueden enumerar como sigue:

- La polarización en un ánodo o cátodo siempre representa un incremento en el potencial requerido para el paso de corriente dado.

- En un gráfico de polarización de ánodo o cátodo contra densidad de corriente se puede ver que tanto mayor sea la pendiente de la curva de polarización, tanto mayor será su potencia de depósito.
- Un grano más fino se produce con un incremento en la polarización catódica.
- Un incremento en el sobrevoltaje de hidrógeno, retarda el desprendimiento de hidrógeno y, por lo tanto, detiene la formación de depósito metálico.

1.8 RESISTENCIA DE LAS SOLUCIONES

El electrolito es un conductor, por lo tanto, ofrece una resistencia al paso de la corriente, la resistencia de tal conductor depende de algunos factores como son:

- a) La resistividad del material, la cual es una propiedad de cada sustancia.
- b) La longitud y sección transversal del conductor.
- c) La conductividad, la cual es también una propiedad del material que se emplea.

Hay que poner en claro que la resistencia y la conductancia dependen de la disposición de los materiales. La resistencia de cualquier porción de una sustancia homogénea con una sección transversal es:

$$R = (r \cdot l) / a = (\text{ohm-cm} \times \text{cm}) / \text{cm}^2 = \text{Ohms}$$

Donde,

$$\begin{aligned} R &= \text{resistencia} \\ r &= \text{resistividad} \\ l &= \text{longitud} \\ a &= \text{área de la región transversal} \end{aligned}$$

Los metales tienen resistividades relativamente bajas comparadas con las resistividades de aleaciones que son más altas. Las resistividades de soluciones acuosas de ácidos y de bases fuertes son relativamente bajas mientras que las resistividades de soluciones salinas son mucho más altas.

NOTA. En la Tabla 4 del apéndice se pueden observar resistividades de soluciones que se utilizan en galvanoplastia.

Por lo general, la resistividad de la mayor parte de las soluciones acuosas decrece un 2% por cada incremento de 1°C.

1.9 CALOR POR LA ELECTRÓLISIS

Se dice que se tiene una celda ideal galvánica, si en el cátodo y ánodo existen procesos idénticos pero inversos, sin desprendimiento de hidrógeno ni de oxígeno y sin polarización, entonces la energía consumida por el paso de la corriente se convertiría en calor.

$$\text{Energía} = EIt \text{ de donde, } E = IR$$

Tenemos que,

E = Fuerza electromotriz (volts)

I = Corriente (amperes)

t = Tiempo (segundos)

La energía tiene unidades de Joules, teniendo la siguiente conversión 1 joule = 0.239 cal.

Al disminuir la resistencia de un baño, se disminuye el calentamiento.

CAPITULO 2

METODOS DE CONTROL Y PROPIEDADES DEL DEPOSITO

En los últimos 20 años se han llevado a cabo estudios completos de las propiedades metalúrgicas y comportamiento de los depósitos metálicos. Es importante tomar en cuenta propiedades tales como: potencia, ductilidad, tensión interna, dureza, adherencia, brillo, etc., para cumplir con las necesidades del proceso de galvanoplastia. La galvanoplastia se está ampliando poco a poco en nuevas aplicaciones, especialmente por su uso en la industria automotriz y artefactos militares.

Para el control de soluciones galvánicas son necesarios análisis químicos. El conocimiento de especificaciones que requieren los electrodepósitos han sido resultado de exámenes especializados para determinar si es requerido un ajuste al electrolito.

El primer paso en el control es tomar una muestra representativa a la cual se le hacen pruebas para obtener resultados analíticos sin valor oficial.

2.1 DEPOSITOS POR CORRIENTE ELECTRICA

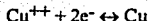
Se discuten las reacciones en el cátodo porque las reacciones en el ánodo soluble son inversas a las reacciones presentes en el cátodo. Una solución de sulfato de cobre se disocia formando cationes y aniones. El agua presente se disocia en iones hidrógeno y también iones hidróxilo.

Todo ácido sulfúrico se disocia en iones hidrógeno y en iones HSO_4^- , la mayoría de estos iones están hidratados, es decir, están combinados con una o más moléculas de agua.

Si se aplica un potencial a dos electrodos sumergidos en la solución, los cationes emigran hacia el cátodo y los aniones hacia el ánodo. En las soluciones acidificadas tenemos mucho mayor concentración de hidrógeno. Los iones hidrógeno se mueven más rápido que los iones cobre, entonces una mayor parte de la corriente es llevada al cátodo por los iones hidrógeno. Los iones cobre se descargan más fácil que los iones hidrógeno, es decir, toda la corriente que se usa en el cátodo es para depositar cobre. Entre la superficie del cátodo y la solución se forma una película catódica, esta película se hace más débil en iones cobre, por lo tanto, se necesita un aumento de potencial para depositar el cobre con una mayor densidad de corriente. Los iones cobre se difunden dentro de la película catódica a partir de las capas adyacentes.

Una forma sencilla de representar el proceso de depósito de un metal sobre un cátodo podría ser como sigue:

El cátodo cargado negativamente tiene una concentración alta de electrones, éstos se combinan con los iones positivos para formar átomos metálicos,



Los depósitos metálicos casi siempre son cristalinos en forma de cubo con sus caras centradas. Cada cubo tiene 14 átomos, 8 localizados en los ángulos del cubo y 6 en el centro de cada una de las caras. El cubo es la unidad más pequeña del depósito.

Si existe una diferencia de potencial entre el cátodo y los iones positivos, es decir en la interfase, los iones positivos se descargan formando átomos metálicos. Estos átomos se descargan en forma amorfa y sin orientación, pero después se transforman en cristales. El potencial crece hasta que se deposita toda una capa de átomos formada por cristales.

El depósito de los metales tiene lugar a partir de una película de solución que tiene composición distinta a la del cuerpo de la solución, por lo tanto, existen 3 métodos para aumentar la película catódica :

A. METODO DEL DESECAMIENTO. Método sugerido por H. E. Haring que consiste en retirar rápidamente un cátodo plano vertical durante la electrólisis y analizar la solución que se adhiere a la superficie después de un corto período de secado.

B. METODO DEL AGUJERO CAPILAR. Método utilizado por A. K. Graham, que consiste en hacerle un pequeño agujero a el cátodo durante la electrólisis, de ahí se obtiene una muestra de la solución.

C. METODO DE LA CONGELACION. Método diseñado por A. Brenner que consiste en usar un cilindro hueco como cátodo, al cual se le introduce una mezcla congelante durante la electrólisis, con esto se congela la película de solución que se encuentra en la superficie del cátodo. El cubo se saca y se analizan las capas superpuestas separadamente.

Es necesario hablar de la estructura de los depósitos que como se ha mencionado, están formados por cristales. Las propiedades de los depósitos metálicos dependen del tamaño y arreglo de los cristales individuales.

Se pueden clasificar en 3 grupos, los tipos de cristales.

GRUPO 1

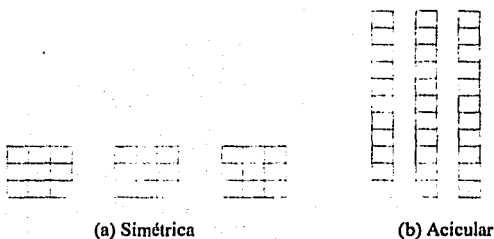
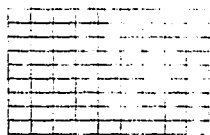
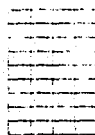


Fig. 2.1. Estructura Aislada.

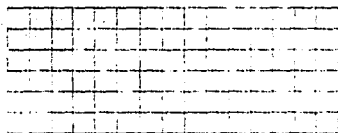


(1) Columnar

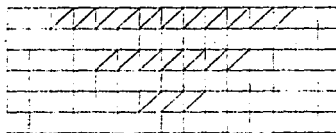


(2) Fibrosa

Fig. 2.2. Estructura Contigua.

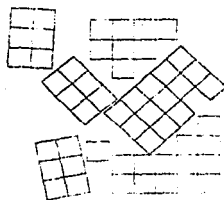
GRUPO II

(a) Cónica

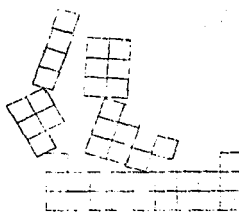


(b) Gemelar

Fig. 2.3. Estructura Cónica y Gemelar.

GRUPO III

(a) Rota



(b) Arborecente

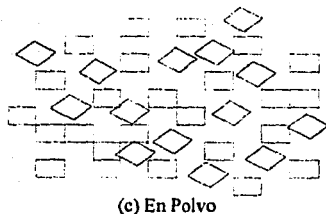


Fig. 2.4. Estructura Rota, Arborecente y En Polvo.

Por lo general, para un metal dado los depósitos finos en grano son más tersos, brillantes, duros y resistentes, pero menos dúctiles que los de grano grueso.

Se puede cambiar la estructura del depósito, cambiando las condiciones del depósito o de otra forma cambiando la composición del baño.

1. CAMBIANDO LAS CONDICIONES DEL DEPOSITO

Las condiciones del depósito se cambian por medio de:

A. CAMBIOS EN LA DENSIDAD DE CORRIENTE. Un incremento en la densidad de corriente, disminuye el tamaño del cristal. Cuando se incrementa la densidad de corriente, la concentración disminuye, en tanto que la polarización aumenta.

B. AGITACION. La agitación de la solución produce un suministro de iones metálicos al cátodo, reduciendo el espesor de la película catódica para facilitar el abastecimiento de iones metálicos a la superficie catódica. Con la agitación se mezcla la solución y se impide la estratificación de soluciones pesadas en el fondo del tanque. La agitación permite una densidad de corriente alta.

Existen dos tipos de agitación:

- a) Laminar, se da por capas y es la más utilizada en los baños galvánicos.
- b) Turbulenta, se da en todas direcciones.

C. TEMPERATURA. El aumento de temperatura provoca un aumento del tamaño de los cristales. Con el aumento de la temperatura se disminuye la resistencia a la tensión mecánica, teniéndose menor resistencia a la abrasión. Se disminuye la polarización al aumentar la temperatura, por lo tanto, la conductividad de la solución se aumenta y la densidad de corriente también se ve aumentada, teniendo depósitos tersos y de grano más fino.

Una temperatura alta incrementa la movilidad de los iones metálicos y disminuye la viscosidad de la solución.

2. CAMBIANDO LA COMPOSICION DEL BAÑO

El técnico galvánico tiene la tarea de seleccionar el tipo de baño y la composición adecuada del mismo. Después de esto, se decide que adiciones o cambios se harán para corregir el carácter del depósito.

Al hablar de la composición del baño es necesario tomar en cuenta la composición del metal. Sabemos que los metales sólo se depositan si la solución tiene compuestos disueltos del mismo metal, entonces, se aconseja tener concentraciones altas de la sal. Las ventajas de tener concentraciones altas son: una conductividad mayor, mayor densidad de corriente y una eficiencia catódica más elevada. También se tiene desventajas como: un alto costo inicial para preparar el baño, soluciones mas voluminosas, corrosivas y viscosas, por otro lado, hay una tendencia a una cristalización sobre las paredes del tanque y electrodos debido a un descenso de la temperatura.

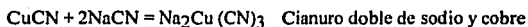
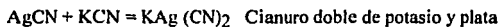
Es conveniente utilizar concentraciones intermedias, pero en estos momentos se está tendiendo al empleo de soluciones la más concentradas posible.

Un incremento en la concentración disminuye la polarización catódica e incrementa el tamaño de los cristales.

Es importante tener control sobre la concentración del ion metálico.

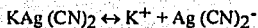
El depósito de los metales se debe a la descarga de los iones metálicos, por lo tanto, la concentración de estos iones importa más que la concentración de los compuestos de donde éstos se derivan. En general, una disminución de iones metálicos aumenta la polarización catódica, disminuye el tamaño de los cristales y mejora la potencia del depósito.

Existen dos formas de reducir la concentración de los iones metálicos: agregando un compuesto que tenga un ion común o formando iones o compuestos complejos. El primer caso se puede ejemplificar por la adición de ácido sulfúrico a una solución de sulfato de cobre o la adición de cloruro de calcio a un baño de cloruro ferroso. Con este procedimiento, se reducen a un 10% los iones metálicos. Para el segundo caso se puede ver que los compuestos complejos más importantes que se usan en la galvanoplastia, son los cianuros dobles de sodio y potasio con metales como el cobre, el oro, la plata, el cinc y el cadmio.



Cianuro cuproso (CuCN)

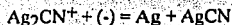
La disociación de estos cianuros dobles es como sigue:



Los metales en estas disociaciones se encuentran en el anión, por lo tanto, el metal emigrará hacia el ánodo.

Existen muchas teorías relativas a la galvanoplastia al cianuro, aplicadas al plateado:

a) Los aniones complejos se pueden dividir formando cationes complejos para después reducirse formando plata el cátodo,



b) Se puede llevar a cabo una reducción directa de los aniones en el cátodo,



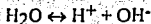
En cuanto a la naturaleza de los cationes y los aniones, se puede establecer lo siguiente:

- El metal se introduce como una sal en la mayoría de las soluciones galvánicas. Existen sus excepciones como el ácido crómico CrO_3 utilizado en el cromado.
- Se pueden introducir otros cationes, como sales de otros metales además de los que proporcionan el depósito. Los fluoruros y sulfatos de sodio, potasio, amonio y magnesio, son las adiciones más frecuentes.
- Los nitratos se usan poco por la formación del ion NO_3^- que se puede reducir en el cátodo formando amoníaco NH_3 y cambiando así el pH del baño.

2.2 MEDIDA DEL pH

La concentración del ion hidrógeno de la mayoría de los ácidos y algunos baños alcalinos es muy importante para predecir el funcionamiento del baño. Por lo tanto, la determinación de pH del baño es el método de control más empleado en la galvanoplastia.

El agua se disocia de la siguiente forma:



Si se añade un ácido, la concentración de los iones hidrógeno aumenta, pero si se añade una base, la concentración de iones hidróxido aumenta. Los iones hidrógeno emigran hacia el cátodo y se descargan formando gas hidrógeno.

Las concentraciones de ion hidrógeno son normalmente muy pequeñas, por ejemplo, en el agua pura o una solución neutra, las concentraciones de iones hidrógeno e hidroxilo, son iguales, ambos valen 10^{-7}N . La acidez es expresada en términos de pH que se definen como:

$$\text{pH} = -\log (\text{H}^+) = \log 1 / (\text{H}^+)$$

Soluciones con pH de 7 son neutras, abajo de 7 son ácidas y arriba de 7 son alcalinas.

Para soluciones muy diluidas, la concentración y la actividad son esencialmente iguales. Como la concentración de ion aumenta, la actividad del ion llega a ser progresivamente más pequeña que la concentración del ion.

NOTA. En la tabla 5 del apéndice se puede observar esto con mayor claridad.

En las soluciones galvánicas, valores de pH debajo de 1 y arriba de 12 tienen poco valor. El control del pH de soluciones galvánicas es necesario para mantener la acidez o la alcalinidad de la solución y así obtener mejores resultados. Los métodos para determinar el pH pueden ser clasificados en dos:

A. METODOS ELECTROMETRICOS. Los métodos electrométricos se basan en el hecho de que ciertos electrodos en contacto con una solución que contiene iones hidrógeno adquieren un potencial dependiendo de la actividad de los iones hidrógeno presentes. El método fundamental implica usar un electrodo de hidrógeno que consiste generalmente de un alambre de platino saturado de gas hidrógeno, se basa en la reacción $H_2 \leftrightarrow 2H^+ + 2e$, la cual es catalizada por negro de platino.

En este caso, el electrodo de hidrógeno es el electrodo indicador, siendo el estándar primario, por el que los electrodos secundarios de referencia son calibrados. El potencial se mide insertando un electrodo de referencia de potencial conocido contra el electrodo de hidrógeno.

Existen otros electrodos indicadores aparte del electrodo de hidrógeno que pueden ser usados, como los electrodos de quinhidrona, oxígeno y vidrio. El último es el más ampliamente usado.

El electrodo de quinhidrona se basa en la medida del potencial de un electrodo de oro en una muestra de solución a la cual se ha añadido quinhidrona. Se usa ampliamente para medir el pH de baños de níquelado.

En el electrodo de vidrio se establece una diferencia de potencial que depende del pH de la solución en la interfase entre la membrana de un vidrio delgado y una solución que está en contacto con ésta.

Dentro del tubo de vidrio hay un electrodo de referencia como el de calómel, que está sumergido en la solución problema y su potencial se mide contra otro electrodo de referencia. Tal potencial es la medida del pH. Utilizando electrodos de vidrio especiales se pueden controlar hasta un pH de 12 con errores despreciables.

B. METODOS COLORIMETRICOS. Los métodos colorimétricos dependen del hecho de que el color de ciertos compuestos orgánicos (indicadores), corresponden a un pH definido. La concentración de los iones de hidrógeno determinan el grado de disociación del ácido o la base y, por lo tanto, el color del indicador.

Existe papel pH para determinar el valor del pH del tanque. El papel se sumerge en un baño y el color obtenido se compara con el color estándar. El pH encontrado puede variar +0.1 ó -0.1 de el valor encontrado por el método electrométrico.

Ajuste del pH

Tan luego se ha determinado el pH del baño, el paso siguiente es ajustarlo. Esto se logra agregando ácido cuando el pH es muy alto y álcali si es demasiado bajo.

Si el baño contiene cloruros o sulfatos, se puede adicionar ácido clorhídrico o sulfúrico, pero si el baño contiene sales de sodio o de amonio, es lógico agregar hidróxido de sodio o de amonio.

2.3 EFECTOS DEL pH

El pH de la película catódica es mas alto que el del cuerpo de la solución. El pH y la estructura de la película catódica, tienen un efecto directo sobre la eficiencia catódica y propiedades del depósito. El pH en la película catódica depende del pH del cuerpo de la solución.

Un pH inferior en el baño, disminuirá la eficiencia catódica y entonces habrá una tendencia más baja de los materiales básicos de estar en el depósito. Un pH bajo en el baño, permite una densidad de corriente elevada para producir un depósito firme.

Aditivos. La adición de pequeñas cantidades de determinadas sustancias orgánicas dan como resultado depósitos metálicos más suaves y duros. Algunos ejemplos de aditivos son: suspensiones coloidales, compuestos metálicos, sustancias orgánicas, etc. Todos estos aditivos ayudan de alguna manera a tener depósitos brillantes.

Los agentes humectantes evitan la formación de burbujas en los baños, oxidan algunos aditivos disminuyendo la acción de éstos y, a su vez, disminuyendo la tensión superficial de la solución, por lo tanto, se disminuye la tendencia a formar burbujas de hidrógeno las cuales se pueden pegar a la superficie metálica.

2.4 PROPIEDADES FISICAS DEL BAÑO

Resistividad Eléctrica

La solución debe conducir la corriente eléctrica para que exista el depósito del metal. El voltaje del baño requerido, debe ser inversamente proporcional a la conductividad de la solución, o bien, directamente proporcional a su resistividad. Un aumento en la concentración de la sal metálica provocaría un máximo en la conductividad por lo que se dice que no hay un aumento proporcional de la conductividad, es decir, no existe alguna ventaja.

NOTA: En la tabla 4 del apéndice se puede observar como los cloruros son mejores conductores que los sulfatos.

La mayor parte de las sales que se forman con metales pesados no son buenos conductores por lo que se acostumbra agregar sustancias que mejoren la conductividad del baño. Cuando se requieren tener soluciones muy ácidas, se aconseja añadir un ácido fuerte. Para

baños al cianuro es conveniente aumentar la conductividad añadiendo hidróxidos de sodio o de potasio. La adición de un ácido fuerte disminuye el pH y la concentración de iones metálicos.

Viscosidad de la Solución

Las soluciones de sales, tienen una alta viscosidad debido a que fluyen con menor facilidad que el agua pura. La viscosidad aumenta con la concentración. Al incrementar la viscosidad la velocidad con la que la concentración aumenta se ve retardada entonces la película se hace más agotada y la polarización aumenta. Para mejorar la potencia del depósito y tener cristales más finos se recomienda aumentar la viscosidad aunque es muy difícil predecir con exactitud los efectos causados por un cambio en la viscosidad.

Tensión Superficial

Principalmente en los líquidos, existen fuerzas de atracción que provocan una tensión en la superficie. La magnitud de esas fuerzas es la tensión superficial para un líquido. Los agentes humectantes tienen tres aplicaciones en la industria galvánica:

- Favorece la limpieza de las soluciones.
- En las soluciones de salmuera se utiliza para producir espuma y para acortarla.
- Evita la porosidad de los depósitos, es decir, cuando un gas burbujea (hidrógeno o aire), tiende menos a adherirse a una superficie dentro de un líquido con baja tensión superficial, que en otro con una tensión superficial mayor.

Existen tres métodos para medir la tensión superficial:

A. METODO DEL ASCENSO DE CAPILARIDAD. Cuando al final de un tubo capilar se pone agua, una película de agua se extiende sobre la superficie y sube dentro del tubo capilar.

La columna de agua es soportada por la tensión superficial y ésta actúa a lo largo de la circunferencia del tubo. La altura en el tubo puede ser empleada para determinar la tensión superficial por medio de la ecuación siguiente:

$$\text{Tensión Superficial} = (1/2) \text{ hrdg}$$

Donde:

$$\begin{aligned} h &= \text{Altura en cms.} \\ r &= \text{Radio del capilar en cms.} \\ d &= \text{Densidad del Líquido} \\ g &= \text{Constante gravitacional en cm/seg}^2 \end{aligned}$$

Este método no ha sido muy utilizado en la galvanoplastia.

B. METODO DEL PESO DE LA GOTA. Este método es el más empleado en la galvanoplastia para medir la tensión superficial y se basa en la medición del tamaño de una gota de líquido cuando se desprende de una punta de vidrio horizontal. Se miden el número de gotas que corresponden a un volumen dado.

$$\text{Tensión Superficial} = \frac{\text{Tensión Superficial del Agua X N}^\circ \text{ de Gotas de Agua X sp gr}}{\text{N}^\circ \text{ de Gotas de la Sustancia Desconocida}}$$

sp gr = Gravedad específica de la sustancia desconocida

El aparato con el que se realiza este método se llama estalogmómetro. Es esencialmente un tubo capilar de vidrio con un diámetro de 0.5 mm o menos.

C. METODO DEL BALANCE DE TORSION. Cuando un anillo se sumerge en un líquido se forma una membrana continua del líquido dentro del anillo, lo cual se debe a la atracción entre éste y las moléculas del líquido. La medida de la fuerza de atracción

resultante se usa para obtener la tensión superficial, es decir, se mide la fuerza que se necesita aplicar para retirar el anillo del alambre que está adherido en la superficie de un líquido. El tensómetro es el aparato que se utiliza para este método.

2.5 METAL SOBRE EL CUAL SE APLICA EL DEPOSITO

El metal puede afectar la realización del depósito de distintas formas. Las superficies terminadas del metal influyen los contornos del depósito. Los depósitos hechos sobre una superficie rugosa, son menos tersos que si el depósito se hubiera hecho sobre una superficie con grano fino. Además, el depósito será más poroso y protegerá menos que aquél producido sobre una superficie tersa. Otro efecto que causa el metal de base es que si existen partículas no metálicas o no conductoras en la superficie se evitará o retardará el depósito del metal en esos puntos.

2.6 POTENCIA

El galvanizador debe tratar de obtener una película uniforme en espesor cuidando la potencia del depósito que es una medida relativa de espesores en las diferentes partes del depósito, es decir, mide la distribución de los depósitos.

Existen 3 arreglos posibles para obtener una distribución uniforme de corriente: conductores lineales, cilíndricos y esféricos.

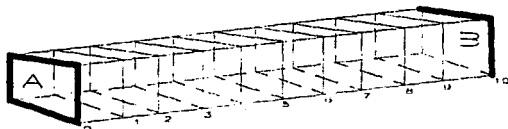


Fig. 2.5. Conductores Lineales.

En este caso, tenemos electrodos planos y paralelos, por lo tanto, tenemos superficies equipotenciales que son los planos paralelos a los electrodos espaciados uniformemente. La densidad de corriente es uniforme sobre cada electrodo al igual que la resistencia, por lo tanto, la caída de potencial IR es uniforme.

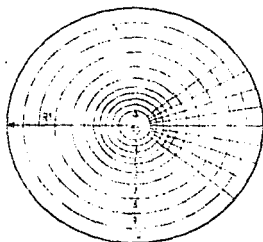


Fig. 2.6. Conductores Cilíndricos.

En este caso, se tienen dos cilindros concéntricos. la densidad de corriente es uniforme sobre cada cilindro. Sin embargo, la densidad de corriente aumenta en cada cilindro al acercarnos al centro debido a que el área es menor. La resistencia total depende del radio y la diferencia de potencial varía con la distancia a partir del centro. Las líneas de corriente son radiales; Por lo tanto, para galvanizar uniformemente por sección del cilindro, las paredes de las corazas deben colocarse radialmente.

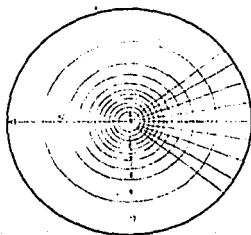


Fig. 2.7. Conductores Esféricos.

En el caso de las esferas concéntricas, sucede el mismo fenómeno anterior, es decir, la densidad de corriente de la esfera interna es superior.

Existen diversas formas de medir la potencia del depósito, por ejemplo: electrodos con planos inclinados, cátodo con alambre perpendicular, cátodo perforado, etc. Sin embargo, la potencia de depósito de una solución no es una propiedad sencilla y medible aún bajo condiciones de operación específica.

Depende de la forma del artículo y su posición con respecto a los ánodos y cátodos, a las paredes del tanque y a la superficie de la solución.

2.7 PROPIEDADES

Espesor

Los recubrimientos tienden a corroerse más fácilmente que el metal de base, por lo tanto, una capa gruesa de metal durará más que una capa delgada. El método más práctico para reducir la porosidad y para incrementar el valor de protección, es aumentando el espesor. Se distinguen dos tipos de espesores: el espesor promedio sobre la superficie completamente galvanizada y el espesor local que se refiere a un punto particular, y en especial a un punto muy delgado.

Una capa es tan buena como lo es en su sitio más delgado, aunque para un técnico es más sencillo estimar el tiempo que se requiere para una densidad de corriente dada en producir un espesor promedio determinado, que un espesor mínimo.

Espesor Promedio

El método más adecuado para medir el espesor promedio de una capa es disolverla y determinar el peso de la capa a partir de una muestra cuya área se conozca.

$$T (\text{espesor}) = C \times W / [A (\text{área}) \times D (\text{peso específico})]$$

C = Constante que depende de las unidades utilizadas

Para unidades métricas, la ecuación es:

$$T (\text{mm}) = 10 \times W (\text{gr}) / [A (\text{cm}^2) \times D]$$

En unidades inglesas, tenemos:

$$T (\text{plg}) = 1.73 \times W (\text{onz.}) / [A (\text{plg}^2) \times D]$$

$$T (\text{plg}) = 0.394 \times W (\text{gr}) / [A (\text{cm}^2) \times D]$$

Cada metal tiene un peso específico definido, por lo tanto:

$$T (\text{plg}) = (0.394 / D) \times [W (\text{gr}) / A (\text{cm}^2)] = F \times W / A$$

NOTA. En la tabla 6 del apéndice se encuentra el factor F.

Agotamiento

Es el proceso de disolver un depósito y retirarlo del metal de base. La capa se puede disolver electrolíticamente utilizando corriente invertida, es decir, haciendo que el artículo sea el ánodo en una solución adecuada.

NOTA. En la tabla 7 del apéndice se muestran las condiciones que llevarán a una exactitud de un 10% en agotamiento de capas típicas comerciales a partir de metales básicos especificados.

Espesor local

Los métodos para medir el espesor de una capa en un punto específico, se pueden clasificar de acuerdo con los tres tipos de medidas que éstos implican:

1. MEDIDAS DE LONGITUD

A. MEDIDA MICROSCOPICA DIRECTA DE UNA SECCION. Se cortan secciones perpendiculares a la superficie en los puntos a medir. La superficie se pule con abrasivos finos sucesivamente y se trata con reactivo para hacer un gravado al agua fuerte, ésto producirá el mayor contraste entre el recubrimiento y el metal base. El espesor del recubrimiento en el punto deseado se mide con un micrómetro de hilo perfectamente calibrado.

B. METODO DE LA CUERDA QUE MIDE UNA FUNCION GEOMETRICA DEL ESPESOR. Cuando una superficie esférica se recubre, ésta se corta simplemente por un plano C, y la amplitud depende de R que es el radio de curvatura, así como T es el espesor del recubrimiento.

Entonces,

$$T = (C^2) / 8 \times R$$

Sucede lo mismo para una capa sobre una superficie plana.

2. PROPORCION O TASA DE ACCION QUIMICA

El uso de un reactivo disuelve el depósito en una proporción uniforme e indica el tiempo en que el metal de base se encuentre expuesto. El espesor se mide en función del tiempo.

A. METODOS DE INMERSION. El método de Preece es el más conocido para medir el espesor de los recubrimientos de cinc. Se sumerge la muestra limpia en una solución neutra de sulfato de cobre a 18°C y con un peso específico de 1.186

Lo anterior se hace en períodos de un minuto cada uno. Al término de cada inmersión el artículo se enjuaga y se retira todo el cobre que se halla adherido. Se terminan las

inmersiones cuando se obtiene un depósito brillante de cobre adherido después del enjuagado.

B. PRUEBAS A LA GOTA. Se aplica una sola gota de reactivo a la superficie, y de la medida del tiempo requerido para que el metal de base salga a relucir se obtiene el espesor. P. W. C. Strausser sugirió emplear un anillo de cera donde colocar la gota para evitar que ésta se esparza gradualmente.

C. PRUEBAS DE GOTEO. Se dejan caer gotas discontinuas sobre la cubierta protectora. Se aplica al reactivo en gotas sucesivas hasta que el metal de base se encuentra a la vista. El número de gotas se cuenta y esta medida se emplea para calcular el espesor. Este método se emplea principalmente en el cincado y el cadmizado.

D. PRUEBAS DE CHORRO. Una corriente continua de líquido se aplica a la tapa. Es difícil disolver metales no muy reactivos como el níquel a una velocidad alta y uniforme, por la prueba de goteo. En este caso, el reactivo adecuado se aplica al metal en una corriente fina y continua.

Se detiene el flujo para verificar si el metal de base ha sido expuesto o no. Para medir el período total, se utiliza un cronómetro de precisión. También se emplea este método para recubrimientos de cinc y cadmio. La solución recomendada para los recubrimientos de níquel depositados sobre la mayor parte de los metales, tiene la siguiente composición:

Cloruro Férrico 300 gr/l

Sulfato de cobre 100 gr/l

E. METODOS ELECTROQUIMICOS. Estos métodos dependen de la velocidad a la cual se disuelve un metal cuando se convierte en anódico dentro de una solución adecuada.

3. METODOS MAGNETICOS

A. RECUBRIMIENTOS MAGNETICOS. Medida de la atracción magnética de un depósito magnético sobre un metal de base no magnético. A. Brenner desarrolló este método para el níquelado sobre bronce y cinc. El método depende del hecho de que la atracción de un pequeño imán permanente a un depósito de níquel, es casi proporcional al espesor de dicho metal en ese punto, para una gamma determinada de espesores, por ejemplo entre 0.0001 y 0.001 de pulgada. Esta atracción se mide con una balanza provista de resortes.

B. RECUBRIMIENTOS NO MAGNETICOS SOBRE METALES DE BASE MAGNETICOS. Medidas de la reducción de la atracción magnética de un metal de base ejercida en presencia de un depósito no magnético. Estos métodos dependen de dos factores:

- De la medida del decremento que experimenta la atracción de un imán resultado de una capa interpuesta de un material no magnético entre el imán y el hierro.
- De la medida que experimenta el incremento de la reluctancia magnética, la cual corresponde a la resistencia eléctrica en un circuito que incluye el hierro recubierto y un electroimán.

También se puede determinar el espesor local cortando una muestra pequeña con un área conocida y se le determina el peso del depósito de esa área al agotarla mediante un procedimiento químico. Muchas veces es preferible utilizar los métodos magnéticos no destructivos. Los métodos químicos y el de la cuerda, sólo destruyen el depósito, por lo tanto, el artículo se puede volver a recubrir. Los métodos microscópicos son destructivos. El método microscópico hecho con cuidado y experiencia es el más exacto, es decir, se puede tener hasta un error de 5%, en tanto que los errores de los otros métodos pueden llegar de un 10% hasta un 15%.

Adhesión

Si una buena adhesión, los depósitos pueden desprenderse. El significado usual de adhesión es la extensión o grado por el cual una cosa se pega a otra. Este es el significado que los galvanizadores tienen en mente en sus problemas cotidianos. Obviamente la adhesión es una propiedad muy importante de electrodepositos, pero los electrodepositos sobre superficies metálicas tienen mucho mayor adhesión de la que es requerida para un servicio normal. La adhesión sobre plásticos es un verdadero problema.

Existen tres causas por las que una adhesión es pobre:

- a) Puede existir un material extraño entre el depósito y el metal base.
- b) Tener una capa débil de metal.
- c) La presencia de tensiones en el metal depositado.

El matizado de los metales antes del tratamiento galvánico aumenta la adherencia produciendo una superficie más resistente, pero también más rugosa.

El Opacado y la Corrosión

El metal de base puede llegar a corroerse y, por lo tanto, debilitarse estructuralmente, cuando esto sucede, las cubiertas galvánicas se consideran fuera de uso. Los principales agentes de corrosión son: el oxígeno, la humedad, el bióxido de carbono, el bióxido de azufre, el ácido sulfhídrico, y, cerca de la costa, el cloruro de sodio. Los recubrimientos se pueden corroer más o menos rápidamente que el metal base.

Se han hecho pruebas de exposición en el exterior en diferentes países, que ayudan a observar el comportamiento real de depósitos típicos con composición y espesor conocido bajo condiciones marinas, industriales, urbanas y rurales que puedan ser seguidas paso a paso.

Las pruebas atmosféricas requieren de un tiempo prolongado para su realización, por lo que se piensa en una prueba acelerada para obtener resultados en tiempos cortos. Esta aceleración se puede lograr utilizando soluciones más corrosivas, temperaturas mayores e

interperismos más severos de los que existen naturalmente. Existen dos tipos de pruebas aceleradas aplicadas en recubrimiento galvánico:

- a) Prueba de la regadera salada.
- b) Las pruebas de inmersión intermitente.

Ambas pruebas se llevan a cabo mediante el cloruro de sodio, el cloruro de calcio, el cloruro de amonio y el cloruro de sodio más ácido acético.

La prueba de la regadera salada consiste en aplicar una niebla muy fina a los artículos limpios, éstos sufren una corrosión después de intervalos definidos. La corrosión es resultado directo de la sedimentación de dicha neblina sobre las superficies metálicas.

Las pruebas de porosidad determinan ampliamente el valor de protección, todo lo que se requiere es aplicar a la superficie un reactivo que no ataque el recubrimiento, pero que ataque cualquier porción del metal de base y que se tenga evidencia visual de ese ataque.

Estas pruebas se emplean ampliamente en depósitos de los metales nobles, como el níquel, el cobre y el cromo sobre el hierro.

Desgaste

Los recubrimientos galvánicos deben estar pensados para tener cierta resistencia al uso o a la abrasión al estar en servicio. La resistencia al desgaste es un factor muy importante en la selección del depósito.

El desgaste es el resultado de la abrasión, la deformación, la erosión o cualquier combinación de ellos.

A. ABRASION. La abrasión es el resultado de los arañes y de la expulsión de fragmentos de la superficie, provocada por fragmentos de la superficie que se han desprendido por la acción de presiones locales. Para evitar la abrasión, se debe tener una superficie dura y tersa.

B. DEFORMACION. Si una placa es blanda y se le somete a presión excesiva, ésta se aplana. La aplicación de una superficie dura, como el cromo a un artículo sometido a deformación, tiene pocas ventajas. El uso de un metal blando para la base, es el de provocar fisuras sobre el recubrimiento duro.

C. EROSION. La erosión es el resultado de la corrosión y la abrasión. La corrosión facilita el desprendimiento de partículas.

Dureza

El desgaste se evita con una superficie dura. Aunque la dureza es un concepto común y muy fácil de entender, pero no es una medida de alguna propiedad particular de los metales.

Comúnmente se observa relación entre dureza, tensión superficial y ductilidad, aunque no siempre prevalece esta relación. Normalmente, se espera que la dureza aumente al incrementarse la tensión superficial y también se esperaría que la dureza aumente al disminuir la ductilidad, pero en muchas ocasiones sucede lo contrario en electrodepósito de metales.

Las medidas de dureza están basadas en una gran variedad de técnicas experimentales. Se ha puesto mucha atención en métodos basados en el ancho del rasguño, resistencia a la abrasión y resistencia a la penetración. El método de la resistencia a la penetración es el más empleado para medir la dureza. El método del ancho del rasguño no ha sido muy bien definido, hasta ahora. El método de la resistencia a la abrasión es muy especializado para ser de gran utilidad.

A. METODO DE LA RESISTENCIA A LA PENETRACION O BRINELL. En este método se oprime una esfera dura de acero contra la superficie, mediante una carga prescrita y entonces se mide el diámetro o la profundidad de la huella resultante. El resultado se da en números de Brinell. Un número alto corresponde a una huella pequeña y a una dureza mayor.

B. METODO DE LA RESISTENCIA A LA ABRASION O VICKERS. El balín se reemplaza por una punta de diamante que tiene un ángulo particular y de la cual se mide el tamaño de la impresión. El resultado se mide en números que casi siempre concuerdan con la escala Brinell.

C. METODO DEL ANCHO DEL ARAÑO. Se mide la huella que deja la punta de un objeto duro, generalmente un diamante, al recorrer una superficie bajo cierta carga. El ancho del araño se mide con un microscopio. Un araño angosto significa una mayor dureza.

Brillo

El brillo de los electrodepósitos es básicamente determinado por la composición del baño, pero métodos de control no son empleados en la práctica comercial para determinar el brillo. El brillo del depósito se determina visualmente inspeccionando la celda o el artículo y de acuerdo a eso se puede adicionar brillo. Las adiciones de más brillo son controlados por medio de análisis químicos o experimentos galvánicos.

Se asume que el brillo depende de la corriente que pasa a través del baño. Algunos galvanizadores han encontrado que se puede controlar el brillo usando amperes-hora metro.

Cuando una superficie es perfectamente brillante y plana, cualquier rayo de luz que caiga sobre la superficie en cualquier ángulo de incidencia, se reflejará con un ángulo igual al ángulo de incidencia. Una superficie perfectamente brillante es plana, por lo tanto, una desviación de brillo está ocasionada por pequeñas irregularidades en la superficie.

Tensión

Durante el depósito de muchos metales, especialmente hierro, cobalto y níquel, se desarrollan ciertas tensiones que hacen que el depósito metálico se contraiga.

La tensión en electrodepósitos está siendo reconocido cada día más como una propiedad que se debe controlar.

La tensión puede ser controlada por la adición de ciertos componentes al baño. Existen dos instrumentos para medir la tensión: el contractómetro y el tensiómetro.

El contractómetro espiral se basa en el cambio del radio de curvatura de una hélice cuando ésta es galvanizada. La tensión en el depósito provoca que la hélice de vueltas más rápidamente o que no de vueltas. La tensión del depósito es de comprensión o tensión. Las hélices están hechas de acero inoxidable.

En investigaciones donde solamente interesa encontrar valores de tensión, éstos pueden ser obtenidos simplemente leyendo la escala de deflexión. La tensión es usualmente dada en kilogramos por milímetro cuadrado y el instrumento debe ser calibrado para determinar la deflexión provocada por 28 g. de peso y así obtener una constante de deflexión K.

$$K = 1 / (16 X W)$$

W = Deflexión producida por 28 g.

$$Z = (2 X K) / (P X t)$$

Z = Factor de tensión

P = Inclinación de la hélice

t = Espesor que la hélice despoja en milímetros

$$S = (Z \times D) / d$$

S = Tensión

d = Espesor del depósito

D = Deflexión en el baño galvánico

d = Peso del depósito, gramos / (densidad del depósito (G) X 16.4 X A)

A = Área del depósito

$$S = (Z \times D \times G \times 16.4 \times A) / g$$

Algunos trabajadores encuentran conveniente utilizar la constante C para evitar calibrar el aparato cada diez experimentos.

$$C = (G \times 32.8 \times A) / (P \times t \times 16)$$

$$S = (D \times C) / g$$

Especificaciones sobre el Proceso y los Productos

La composición de los productos químicos en el proceso y la pureza de los electrodos afectan directamente el proceso e indirectamente el producto.

NOTA: En la Tabla 8 del apéndice se encuentran algunas especificaciones tentativas dadas por la Sociedad de Técnicos Galvánicos Americana.

El proceso de manufactura debe ser definido en términos claros como para estar seguros de que el recubrimiento que se producirá es el deseado.

Propiedades tales como: espesor mínimo promedio, ausencia de porosidad, resistencia a la corrosión, dureza, etc., deben establecerse lo más concisamente posible.

CAPITULO 3

PREPARACION PARA LA GALVANOPLASTIA, EQUIPO EMPLEADO

3.1. LIMPIEZA

La limpieza es uno de los pasos finales en la preparación de la superficie metálica para la galvanoplastia. Pasos anteriores de fabricación: estampar, moler, pulir, dar brillo, etc., son importantes. La superficie del metal debe de estar limpia para poder iniciar el tratamiento galvánico. Existen diferentes tipos de materiales extraños sobre la superficie metálica, tales como grasas, abrasivos, pulidores, esmeriladores y compuestos metálicos como óxidos. En algunos tiempos se pensaba que los depósitos adherentes se podrían aplicar solamente a superficies perfectamente limpias. Sin embargo, en la actualidad se han producido películas de óxido sobre aluminio o inclusive una película de fosfato sobre hierro antes de galvanizar con el fin de contaminar la superficie metálica.

Las superficies metálicas rara vez se encuentran absolutamente limpias, debido a que existen sustancias sólidas, líquidas y gaseosas absorbidas sobre ellas. Ernest H: Lyons, publicó un artículo en el que desarrolló la tesis de que para fines prácticos las superficies no necesariamente deben estar totalmente limpias y, además, él propuso que la obtención de depósitos adherentes depende de la eliminación de películas no deseables, sustituyendo éstas por otras deseables.

Walter R: Meyer, define una superficie metálica limpia como aquella que no tiene películas que interfieran y que sean muy gruesas, tanto que impidan que se adhiera el metal sobre la superficie. Una superficie limpia puede poseer grumos, pero éstos se pueden limpiar por simple frotamiento y además una superficie metálica limpia puede producir un depósito adherente y continuo.

Por lo general, las sustancias que permiten retirar la grasa, son alcalinas y tienen una tensión superficial baja.

Existen dos tipos de impurezas que es necesario limpiar antes de empezar el tratamiento galvánico:

1. GRASAS Y SOLIDOS

Los compuestos grasosos que existen en la superficie metálica pueden ser saponificables, dependiendo de si reaccionan con álcalis para formar jabón o no. Las grasas son compuestos saponificables, un ejemplo es la esterina en compuestos pulidores. La esterina es un ester, es decir, una sal orgánica conocida como triestearato de glicerilo que se forma combinando la glicerina que es un alcohol y el ácido esteárico que es un ácido graso. Cuando la estearina reacciona con un álcali, como el hidróxido de sodio, se saponifica.

Triestearato de Glicerilo + Hidróxido de Sodio = Estearato de Sodio (jabón) + Glicerina

Las grasas son insolubles en agua pero los jabones alcalinos que se derivan de las grasas si son solubles en agua. Una gran cantidad de aceites y grasas están constituidos por hidrocarburos. Los hidrocarburos pueden ser líquidos muy ligeros como la parafina. Las ceras sólidas se pueden quitar mediante procedimientos físicos.

Las ceras que se aplican a los metales son en composiciones pulidoras o tapadoras de poros, en cuya formulación intervienen ceras naturales como la cera de abeja, así como ceras artificiales.

El jabón ayuda a quitar las grasas al bajar la tensión superficial de la solución, favoreciendo la formación de una emulsión en la cual las partículas finas de aceite se encuentran en suspensión dentro de la solución acuosa.

Se tienen tres métodos importantes para quitar las grasas y los aceites que son:

A. LIMPIEZA POR SOLVENTES. Se utilizan solventes orgánicos en los que se disuelven las grasas, aceites y ceras. Los solventes utilizados en la limpieza de superficies metálicas deben llenar ciertos requisitos: no inflamables, no tóxicos, no corrosivos, volátiles y deben ser capaces de disolver las grasas, ceras y aceites presente. Por ejemplo, la gasolina y algunos hidrocarburos volátiles son muy inflamables por lo que es indeseable su uso. Las naftas y los gasóleos son menos inflamables pero son poco volátiles y tienen poco poder solvente. Frecuentemente se usan mezclas de gasolina con solventes clorados como

puede ser el tetracloruro de carbono, ya que esta mezcla no es inflamable. En los últimos años, se ha estado utilizando el tricloretileno (C_2HCl_3), y también el tetracloro-etileno, conocido como percloro, teniendo un punto de ebullición más alto, con lo cual se aumenta la eficiencia en la limpieza.

Se puede desengrasar mediante vapor teniendo la ventaja de que es más considerable la potencia solvente del compuesto y el punto de ebullición es más bajo. Para este tipo de limpieza se siguen los siguientes pasos:

- Los artículos sucios se sumergen en el líquido en ebullición que es calentado por serpentines de vapor o eléctricos. La grasa se retira y queda en la tina con el solvente contaminado.
- En el siguiente paso, los artículos se enfrían sumergiéndolos en una tina que contiene el líquido limpio y condensado.
- Si la temperatura de los artículos permanece por abajo de la del vapor, éste se condensará sobre la superficie metálica y correrá hacia abajo hasta llegar al líquido que contiene la tina. La grasa se disuelve y se transporta sobre la superficie, pero no se limpiarán las partículas sólidas.

Los solventes clorados son muy tóxicos, por lo tanto, es necesario evitar que los vapores escapen a la atmósfera ambiente y debe existir una buena ventilación en el local. Se precisa de máscaras adecuadas para hacer la limpieza de los artículos y también de los recipientes.

B. LIMPIEZA POR EMULSIFICACION. La superficie se trata con una solución aceitosa o aceite que contiene un agente humectante que forma con la grasa una emulsión que se puede enjuagar fácilmente. Una emulsión limpiadora tiene la ventaja de que a altas temperaturas las grasas son solubles en aceites o en hidrocarburos de altos puntos de ebullición como las kerosinas que son más baratas que los compuestos clorados. Estos hidrocarburos no son muy volátiles, por lo que es difícil retirarlos de la superficie metálica. Si se usan agentes humectantes propios o adecuados como jabones, se favorece la emulsión del solvente, entonces este hidrocarburo se puede retirar fácilmente junto con la grasa por medio de una limpieza electrolítica o por inmersión.

Para las emulsiones limpiadoras existen dos procedimientos:

- El primero, los artículos metálicos son sumergidos a temperatura ambiente en una solución que contiene un solvente y un agente humectante, que penetra y disuelve las grasas o resinas presentes. Cuando los compuestos pulidores en pasta se adhieren al

metal. la emulsión se puede aplicar por aspersión sobre la superficie con tal presión como para quitar la mugre. Los artículos se enjuagan con una corriente de agua caliente.

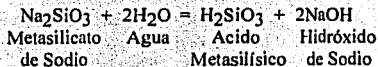
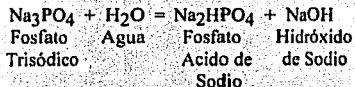
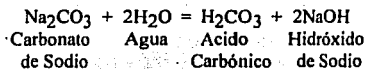
Segundo, el aceite, el solvente y el agente humectante se mezclan directamente con un limpiador alcalino o con agua. La mezcla se calienta y se agita para formar la emulsión que servirá para desprender la grasa y la suciedad existente.

C. LIMPIEZA CON SOLUCIONES ALCALINAS CON O SIN PASO DE CORRIENTE.

La corriente electrolítica se da con paso de corriente. La grasa se puede limpiar mediante soluciones alcalinas. Se requiere hacer al agua alcalina, lo cual se puede lograr con la adición de hidróxidos de sodio y potasio, pero no en muy altas concentraciones. No es recomendable el empleo de soluciones diluidas debido a que éstas se consumirán rápidamente por la grasa saponificable.

Todos los limpiadores alcalinos utilizados en la actualidad incluyen el uso de sales, éstas se hidrolizan en soluciones acuosas. La hidrólisis de la sal tiene lugar si la base es más fuerte.

Ejemplos de las reacciones en donde la sal se hidroliza en solución acuosa:



A esas sales se les llama álcalis. El pH deseable y permitible depende en gran parte del metal que se requiere limpiar. El acero y el hierro casi no son atacados por las soluciones acústicas fuertes; por lo tanto, se puede utilizar un pH alto. El cobre, el bronce y otras aleaciones parecidas son atacados por los álcalis fuertes, por lo que se recomienda un pH entre 10 y 11. El cinc, el estaño, el aluminio y el plomo se disuelven en álcalis, el pH no debe ser el requerido para la limpieza, es decir, entre 9 y 11.

El pH es importante en la limpieza de superficies metálicas, pero es de mayor importancia la tensión superficial en la emulsión.

Existen cuatro compuestos alcalinos empleados en la limpieza de superficies metálicas, que son:

- a) Hidróxido de sodio
- b) Carbonato de sodio
- c) Fosfato de Sodio en cualquier forma
- d) Metasilicato de sodio

El hidróxido de sodio en concentraciones altas solamente se emplea para limpiar hierro. El silicato de sodio no se debería usar si no se puede enjuagar completamente, es decir, si existen agujeros para tornillos o transplantes en los objetos, ya que en estas partes se puede acumular silicato que después se convierte en gel de sílice. Tal gel de sílice es muy difícil de quitar por simple enjuague, lo que provocará una adhesión pobre y manchará los depósitos galvánicos.

El carbonato de sodio es un aditivo útil para evitar la formación de pastas debidas a la absorción de humedad.

Las soluciones jabonosas tienen una tensión superficial baja que ayuda a quitar el exceso de grasa y éstas se ven seguidas por una limpieza electrolítica.

D. LIMPIEZA ELECTROLITICA. La mayor parte de las grasas se pueden quitar mediante solventes orgánicos, pero la limpieza final se logra mediante limpieza electrolítica en soluciones alcalinas. Las soluciones alcalinas calientes tienen una acción limpiadora sobre los metales. La limpieza electrolítica es considerada como la etapa final de limpieza antes de dar inicio al tratamiento galvánico, es más rápida que la inmersión.

El proceso se basa en el paso de corrientes a través de soluciones alcalinas (entre 75 y 90°C), con artículos que se van a limpiar constituyendo uno de los electrodos.

Hasta hace pocos años siempre se utilizaba la limpieza catódica, es decir, los objetos por limpiar eran los cátodos. Se basaban en el hecho de que el cátodo se desprendía de dos volúmenes de hidrógeno por cada volumen de oxígeno en el ánodo; por lo tanto, en el cátodo existe una agitación más violenta con lo que se acelera la limpieza.

En la actualidad se emplea la limpieza catódica y anódica. Los materiales tensoactivos tienden a emigrar hacia el ánodo y, además, en el ánodo el oxígeno se desprende pudiendo oxidar o destruir las trazas de algunos compuestos orgánicos que pudieran estar presentes sobre la superficie de metal, especialmente del hierro.

Las densidades de corrientes empleadas para la limpieza catódica, van de 5 a 10 amperes por decímetro cuadrado, es decir, 50 a 100 amperes por pie cuadrado, mientras que para la limpieza anódica se tienen densidades más bajas. El voltaje en el tanque es generalmente de 4 a 6 volts.

2. OXIDOS

Después de que la superficie se ha limpiado, regularmente queda sobre la superficie una película de óxido que es necesario limpiar antes de iniciar el proceso galvánico. En una superficie de acero, la película de acero puede estar constituida de óxido rojo producido por corrosión atmosférica y de una película azul, delgada formada durante el maquinado. También puede existir una película de óxido invisible sobre hierro, aluminio, magnesio, cinc, plomo o cobre.

Los métodos para limpiar óxidos implican el uso de un ácido, existiendo métodos muy largos y drásticos, como se puede ver en la limpieza de incrustaciones pesadas sobre hierro o bronce y métodos cortos como los empleados para limpiar películas delgadas en superficies de acero azul que se quitan en dos minutos. Una salmuera indica un tratamiento severo o largo, mientras que una inmersión indica un tratamiento corto.

Salmueras para Acero, Cinc y Plomo

Sobre el hierro, se emplean ácidos como el clorhídrico y el sulfúrico. El ácido clorhídrico es más efectivo porque disuelve más y rápidamente el óxido de hierro; sus sales son más solubles pero es más caro. Por su precio el ácido sulfúrico es el más utilizado, empleando soluciones 2N que se preparan mezclando un volumen de ácido clorhídrico concentrado con un peso específico 1.18 con 5 volúmenes de agua.

En ocasiones el sulfato ácido de sodio, NaHSO_4 o sal nitro, sustituye al ácido sulfúrico. Esta salmuera es más lenta que la del ácido sulfúrico.

Se emplean sustancias llamadas inhibidores con el propósito de retardar el ataque del ácido clorhídrico o del ácido sulfúrico sobre el acero.

En el salmuerado catódico, la corriente mantiene al hierro catódico, por la tanto, no hay un ataque apreciable del ácido, pero éste continúa disolviendo al óxido. Para la salmuera de cinc, se utiliza ácido clorhídrico diluido y se reduce el tiempo de salmuera de 10 a 15 segundos. En la salmuera del aluminio y sus aleaciones, se utiliza el ácido nítrico, mientras que para el plomo ácido fluorbórico HBF_4 .

3.2 EQUIPO EMPLEADO

El equipo que se utiliza durante todo el proceso de la galvanoplastia se puede clasificar en dos grandes grupos:

EQUIPO ELECTRICO Y TANQUES

3.2.A Equipo Eléctrico

Existen tres tipos de fuentes de corriente para la galvanoplastia:

A. GENERADORES. En el proceso electrolítico es necesario tener una fuente de corriente de bajo voltaje, es decir, la fem transmitida comercialmente (usualmente de 220 a 440 volts), se transforma a la requerida. Por lo regular se emplea un generador de bajo voltaje, accionado por un eje operado a vapor o por un motor impulsado por la corriente comercial.

El motor puede estar montado en el eje del generador, formando así un conjunto motor-generador, utilizado en las industrias de depósitos electrolíticos aunque también son utilizados los rectificadores.

El principio fundamental del generador es que cuando un devanado de alambre gira rápidamente en un campo magnético de tal forma que corta las líneas de fuerza, se produce una corriente en el alambre. El principio fundamental del motor eléctrico es exactamente lo

inverso a lo expuesto anteriormente, es decir, cuando una corriente pasa por una bobina móvil que se encuentra en un campo magnético, existe la tendencia por parte de la bobina a girar a una posición en la cual encierra el número máximo de líneas de fuerza magnética.

Un motor y un generador pueden tener originalmente la misma construcción. Se produce un generador si la bobina gira empleando alguna fuerza mecánica externa o un motor si la corriente que pasa a través de la bobina se obtiene de una fem de una fuente externa. Las partes esenciales de un generador de corriente directa, o motor, son: la armadura, los imanes, el conmutador y las escobillas.

La armadura incluye las bobinas móviles y consiste en un apilamiento cilíndrico de delgados discos de acero al silicio.

Los imanes se encuentran en número de 4 o más y consisten en núcleos de fierro dulce, magnetizado, por el paso de una corriente a través de bobinas de alambre que los rodean de tal forma que las terminales de entrada cambien alternadamente de polaridad norte y sur. El conmutador es el aparato que colecta e invierte la corriente. Consiste en segmentos de cobre aislados uno de otro y del eje, por delgadas hojas de mica.

Las terminales de las bobinas de las armaduras se conectan a las barras del conmutador, de tal forma que cuando cada bobina se aleje de un polo y se aproxime al siguiente, que sería su opuesto en polaridad, las conexiones entre la bobina y el circuito externo también se invierten y, entonces, la dirección de la corriente fuera de la máquina es la misma todo el tiempo.

Las escobillas con las terminales de entrada en la corriente, las cuales restablecen la corriente desde el conmutador y la transmiten a las entradas, y de ahí a las barras colectoras.

El tipo de motor que se emplea para operar el generador, está determinado por la fuente de corriente disponible, la potencia de salida requerida y la eficiencia del generador.

El siguiente ejemplo nos puede dar una idea de cómo calcular el tamaño aproximado del motor que se necesita.

* Se requiere que un generador opere con una corriente de 2,000 amperes a 6 volts. La eficiencia será de 80%.

Solución. La potencia de salida será entonces de $2,000 \text{ amperes} \times 6 \text{ volts} = 12,000 \text{ watts}$ o 12 Kw. Como se tiene una eficiencia de 80%, entonces se necesita sacar al generador $(100/80) \times 12,000 \text{ w} = 15,000 \text{ watts}$.

El motor debe ser capaz de entregar esa potencia al generador; por lo tanto, se necesitará un motor de 15 Kw o, bien, 20.1 HP.

$$15,000 \text{ watts} \times 1 \text{HP} / 746 \text{ watts} = 20.1 \text{HP}$$

Resultado. El motor debe tener una potencia de 20 HP.

La eficiencia de potencia del conjunto generador es igual al producto de la eficiencia del generador por la eficiencia del motor. Si en el ejemplo anterior el motor tiene una eficiencia de 85%, entonces, la eficiencia del conjunto motor-generador sería de $.85 \times .8 = 68\%$. Para poder asegurar los 12,000 watts se necesitará entregar al motor $(100/68 = X 12,000 = 17,600 \text{ watts} \text{ ó } 17.6 \text{ Kw} \text{ ó } 23.5 \text{ HP}$.

B. RECTIFICADORES. La energía que se distribuye a las plantas se da en forma de corriente alterna (ca), a 110 o 220 volts. Es necesario rectificar esta energía eléctrica cambiándola a corriente directa (cd) y reduciendo el voltaje por medio de un transformador reductor.

La corriente directa (cd), se baja usualmente a 6 o 12 volts para poder usarla en el electroplateado. Un conjunto de motor-generador operado con corrientes alterna sirve como rectificador y como transformador.

Un rectificador de metal y un transformador reductor se puede emplear en lugar de los grupos motor y generador.

Existen tres tipos de rectificadores empleados en la industria galvanotécnica, en los cuales se tienen superficies de las placas rectificadoras que consisten, respectivamente, en: Óxido Cuproso (Cu_2O), Sulfuro Cuproso (Cu_2S), y Selenio.

Es difícil decidir sobre las ventajas y desventajas relativas de los rectificadores y de los grupos de motor-generador. La experiencia nos puede dar la razón más, sin embargo, existen algunos factores que se pueden tomar en consideración y que son:

- Los rectificadores no tienen partes móviles, excepto los abanicos ventiladores; por lo tanto su cuidado requiere de menos atención que la que se le debe dar a los cojinetes y las escobillas de los generadores.
- El uso de los rectificadores es más flexible debido a que pueden ser conectados en serie o en paralelo, mientras que los generadores tienen mayor dificultad para operarse en serie o en paralelo.

- La eficiencia de un rectificador a toda carga es inferior que la de una combinación de motor-generator, pero a cargas más bajas, digamos de 25%, la eficiencia de un rectificador puede ser superior a la de una combinación de motor-generator donde se requeriría gran energía para operar el motor aún con carga cero.
- Los rectificadores no pueden soportar una sobrecarga tan pesada y continua como los generadores.

C. **BATERIAS ACUMULADORAS.** Las baterías acumuladoras empleadas en la galvanoplastia tienen los siguientes objetivos:

- a) Son muy útiles a los galvanizadores para experimentos en pequeña escala.
- b) Electroanálisis de soluciones.
- c) Electrodepósitos ocasionales de oro, plata o platino.

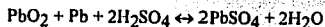
La batería acumulador comercial es la batería de peróxido de plomo, llamada acumulador de plomo. La batería de Edison contiene hierro, óxido níquel y solución de sosa cáustica, pero es menos usada.

Las baterías eléctricas se clasifican en primarias y secundarias. Las primarias están representadas por la celda de Daniell y las secundarias por la celda de acumulador. En los dos tipos, la energía eléctrica se produce como resultado de una reacción química. La diferencia que existe entre las dos es que en las secundarias la reacción química es reversible pero en las celdas primarias esto no sucede. Una celda primaria, cuando está cargada, es igual a una celda secundaria, pero cuando la celda secundaria está descargada, es posible mediante la aplicación de una corriente de dirección opuesta, invertir la reacción química que se efectuó; por lo tanto, la celda secundaria se puede cargar y descargar.

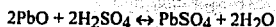
Cuando una celda acumuladora está totalmente cargada, consiste de dos clases de placas o parrillas hechas de plomo que contienen en los intersticios de las placas positivas, peróxido de plomo (PbO_2), que es un polvo café y en las placas negativas una esponja de plomo metálico.

Estas parrillas están colocadas alternadamente y además están sumergidas en un electrolito que consiste en un ácido sulfúrico y agua.

Cuando la celda está descargada, si se permite que la corriente fluya entre las terminales que unen las dos placas, entonces ocurre en toda la celda la siguiente reacción, que va de izquierda a derecha:



Esta reacción ocurre en dos etapas, como a continuación se muestra:

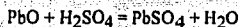
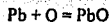


Las reacciones que ocurren en las dos placas se representan de la siguiente forma:

En la placa positiva,



En la placa negativa,



Como se puede observar en las anteriores reacciones, la placa de peróxido de plomo se reduce y la de plomo se oxida para formar en ambos lados casos monóxido de plomo, el cual reacciona con el ácido sulfúrico para formar agua y sulfato de plomo, un polvo blanco.

Cuando una celda se vuelve a cargar, se llevan a cabo las reacciones opuestas, es decir, de derecha a izquierda.

Corriente

El electrodepósito de metales se hace casi siempre con corriente directa. La corriente directa puede ser interrumpida por cortos intervalos, de tal forma que la corriente está pasando siempre en la misma dirección, aunque no continuamente. Por medio de este proceso se obtienen depósitos más tersos y brillantes.

La razón de eso es como sigue: Si, por ejemplo, la corriente directa fluye durante 10 segundos y luego es interrumpida durante 2 segundos entre períodos de corriente, se puede invadir la película del cátodo por la difusión y la convección. De tal forma, la polarización del cátodo disminuye aumentando su eficiencia.

Se puede usar una densidad de corriente más alta y un peso de metal se puede depositar en un período más corto, a pesar de que la corriente no fluye continuamente.

Al hablar de corriente es necesario pensar en como se distribuye y mide la corriente.

La corriente se distribuye por medio de:

A. CONDUCTORES. Cuando se utilizan baterías acumuladoras como fuente de corrientes pequeñas, se puede emplear cualquier tipo de alambre conductor ordinario. Para corrientes de 100 amperes o más, que son las corrientes normales para galvanizado, la medida de los conductores es un factor muy importante. Existen dos factores que rigen el tamaño mínimo de los conductores que son: La pérdida de potencial disponible debido a la resistencia y el calentamiento de los conductores. Los conductores deben ser de baja resistencia. debido a que si existe resistencia considerable en el conductor, el voltaje del generador se verá reducido.

Lo anterior se puede ver más claro mediante un ejemplo, es decir, si tenemos una corriente de 100 amperes que pasa por un conductor con una resistencia de 0.01 ohm, la caída de potencial por medio de ese conductor será 100×0.01 volts, entonces, si la fem en el generador es de 6 volts, en los tanques será de 5 volts.

La fuerza que se pierde en el conductor es IR ; por lo tanto, en el caso anterior tendríamos una pérdida de $100 \times 100 \times 0.01 = 100$ watts. Esta fuerza se convierte en calor, teniendo el peligro de un sobrecalentamiento en el conductor.

El metal más empleado como conductor es el cobre, debido a que tiene una gran conductividad, mayor que la de cualquier otro metal excepto la plata. El cobre es muy resistente a ácidos y álcalis.

El aluminio se ha utilizado para barras conductoras debido a que tiene una resistividad por volumen de casi 1.5 veces la del cobre, es decir, si se quiere transmitir una corriente determinada por medio de un conductor de aluminio, éste deberá tener 1.5 veces la sección transversal del conductor de cobre. Sin embargo, la densidad del aluminio es de menos de un tercio de la del cobre; por lo tanto, un conductor de aluminio más grande pesará menos de lo que pesa el conductor de cobre. La desventaja del aluminio es que es medianamente resistente a la corrosión de la atmósfera, siendo más susceptible a la corrosión por ácidos y sales que el cobre.

Las barras en los tanques se utilizan no sólo para transmitir la corriente, sino también para sostener el peso de los ánodos y cátodos.

Por lo regular se emplea cobre endurecido en estas barras, pues es más fuerte y tiene una resistencia muy poco mayor a la que presenta el cobre suave templado. Cuando las barras del tanque son muy largas se sugiere emplear latón en vez de cobre, pero el latón no es apropiado para soluciones de cobre que se usan en galvanoplastia, pues el latón es atacado notablemente.

B. CONTACTOS. Es muy importante el método de hacer contactos a lo largo del circuito, se podría decir que es más importante que el tamaño de los conductores. La resistencia de un solo contacto mal hecho podría ser varias veces tan grande como la de las barras conductoras.

Las conexiones entre las barras deben ser permanentes soldando los contactos. En la práctica, las barras de conducción se conectan con pinzas especiales que aseguran un buen contacto sin necesidad de taladrar las barras.

Si se desea asegurar un buen contacto en unos pocos puntos de la barra, sería preferible hacerlas en barras con orillas cortantes que sobre barras redondeadas. La razón de esto es que si se retuerce un alambre alrededor de una barra cuadrada, es cierto que se hará un buen contacto por lo menos en dos o tres puntos, mientras que unas pocas partículas de suciedad u óxido sobre una barra redonda pueden causar un completo aislamiento del alambre.

Los ganchos de los ánodos deberían estar moldeados, insertados, atornillados o soldados dentro de los ánodos con el fin de tener contactos permanentes.

Los interruptores y fusibles empleados en las líneas de servicio, son de tipo ordinario, debido a que la corriente que se emplea es relativamente pequeña. En las líneas de bajo voltaje, con corrientes hasta de 3,000 o 5,000 amperes, se sugiere emplear interruptores suficientemente grandes.

C. REOSTATOS. Por lo regular, siempre se trata de evitar la instalación de reostatos en la línea que regula el voltaje, de tal forma que para corrientes de más de 500 amperes éstos son caros y deficientes, ya que no reducen la potencia que se requiere para operar la combinación motor-generador. Cuando en un trabajo se requieren diferentes voltajes en los tanques, es preferible que se regule el voltaje del generador por medio de un reostato del campo a fin de asegurar un voltaje máximo para cualquier trabajo y emplear reostatos en cada tanque que requiera un voltaje más bajo.

Los reostatos están hechos de alambre como níquel, nicromo, silcromo, teniendo una resistencia adecuada.

Existen dos diferentes tipos de reostatos usados en galvanoplastia: los reostatos en los que los carretes de resistencia se encuentran en serie y los reostatos en los que los carretes de resistencia se encuentran en paralelo.

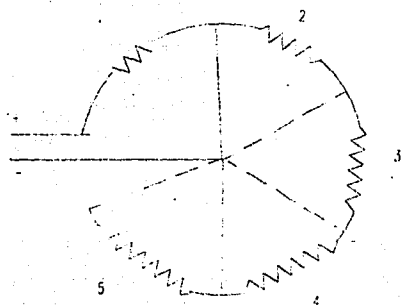


Fig. 3.1. Reostato con Carretes de Resistencia en Serie.

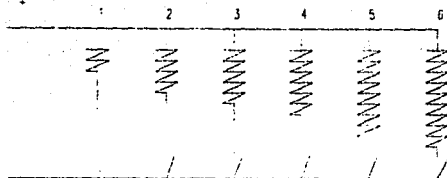


Fig. 3.2. Reostato con Carretes de Resistencia en Paralelo.

Ejemplo: Si se tienen cinco carretes que tienen resistencias de 0.01, 0.02, 0.03, 0.04 y 0.05 ohms, respectivamente, y un voltaje en el generador de 6 volts. Si se hace caso omiso a la resistencia del tanque y de las líneas, la corriente asegurada por los varios ajustes de los reostatos puede calcularse como sigue:

Para un reostato en serie, la resistencia en cualquier punto es igual a la suma de la resistencia hasta ese punto, entonces, según la tabla:

$$E = I X R$$

$$I = E / R$$

	Resistencia (ohm)	Corriente (amp)
Punto 1	0.01	$6 / 0.01 = 600$
Punto 2	$0.01 + 0.02 = 0.03$	$6 / 0.03 = 200$
Punto 3	$0.03 + 0.03 = 0.06$	$6 / 0.06 = 100$
Punto 4	$0.06 + 0.04 = 0.10$	$6 / 0.10 = 60$
Punto 5	$0.10 + 0.05 = 0.15$	$6 / 0.15 = 40$

Conforme se colocan más carretes al circuito, se reduce más la corriente. Con un reostato en paralelo disminuye la resistencia y por lo tanto, al agregar carretes la corriente aumenta. Para un reostato en paralelo, la recíproca de la resistencia total es igual a la suma de las

recíprocas de las resistencias hasta el punto deseado. Según la siguiente tabla, la corriente aumenta al aumentar el número de carretes.

	$1 / R_t$	Resistencia (ohm)	Corriente (amp)
Punto 1	$1 / 0.01 = 100$	0.01	600
Punto 2	$(1 / 0.01) + (1 / 0.02) = 150$	0.0067	900
Punto 3	$150 + (1 / 0.03) = 183.3$	0.0054	1100
Punto 4	$183.3 + (1 / 0.04) = 208.33$	0.0048	1250
Punto 5	$208.3 + (1 / 0.05) = 228.3$	0.0044	1370

Medición de Corriente

El amperímetro mide la corriente que fluye en un circuito en cualquier momento determinado. El voltímetro mide la diferencia de potencial entre dos partes de un circuito.

Los dos aparatos se basan en el mismo principio, cuando una corriente pasa a través de un carrete de alambre que rodea el centro de un magneto permanentemente fijo, el carrete tiende a girar. Si a esta rotación se opone una fuerza, como un resorte o la rotación de un alambre, el ángulo de rotación se determina por el número de vueltas del alambre y la corriente que pasa por él.

Con un carrete determinado de resistencia conocida, la rotación del mismo, como lo indica una aguja unida al carrete puede servir como medida de la corriente y también del voltaje, pues como se sabe la corriente se determina por el voltaje.

Existen dos tipos de instrumentos, el tipo de D'Arsonval.

El amperímetro tiene una resistencia muy baja, mientras que el voltímetro la tiene muy elevada que llega a ser de varios miles de ohms.

El amperímetro está siempre colocado en serie con el tanque, es decir, en el circuito principal, por lo que toda la corriente pasa por él. Ahora bien, si el amperímetro tiene una resistencia igual a la del tanque, esto reducirá la corriente que pasa por él. Por esta razón, la resistencia del amperímetro debe ser baja.

El voltímetro siempre se coloca en paralelo con el tanque, entonces, si éste tiene una resistencia baja, una proporción grande de corriente pasará por él y de este modo la corriente se desviará del tanque.

Si una corriente apreciable pasa por el carrete del amperímetro, se produce un sobrecalentamiento. Por esta razón, se pasa sólo una parte de la corriente por la bobina, lo cual se logra poniendo otra bobina o desviador de corriente de baja resistencia en paralelo con la bobina del amperímetro.

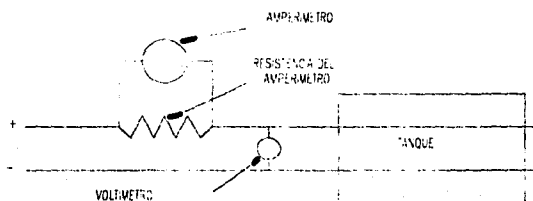


Fig. 3.3. Posición del Amperímetro y Voltímetro.

La medida de la corriente en un tanque o en una barra, solamente indica la proporción de electricidad que fluye y no la densidad de corriente.

3.2.B Tanques

El material del que será construido un tanque depende de algunos factores, como puede ser:

- Resistencia al ataque de las soluciones involucradas en el sistema.
- Fuerza mecánica para las cargas en cuestión.
- Costo, inversión, mantenimiento y depreciación.
- Conductividad eléctrica y térmica que influyen en la elección de materiales.

Los tanques galvanizadores más comerciales están elaborados con los siguientes materiales: Madera, hierro (o acero), barro cocido resistente, concreto y esteatita. En tanques experimentales pequeños se utiliza vidrio, hierro esmaltado y materiales plásticos.

Cuando un material no tiene la resistencia química deseada, se puede pensar en algún forro o revestimiento.

Madera. En años pasados, un gran número de tanques galvanizadores eran elaborados con madera, forrados si era necesario con algún otro material. La madera no es resistente a la acción de las soluciones como otros materiales lo son y además los precios actuales de la madera son muy elevados. La celulosa es el principal constituyente de la madera, ésta no es afectada por ácidos diluidos o álcalis. Lo que provoca la acción desintegrante de tales soluciones en la madera es la remoción de los constituyentes que mantienen unidas a las fibras.

La ventaja que ofrece la madera es su impermeabilidad. El espesor de las duelas depende de su longitud; por ejemplo, para una longitud de 3 pies o menos, se utiliza un espesor de 2 pulgadas de grueso, de 3 a 6 pies se usan duelas de 3 pulgadas de grueso.

Las soluciones empleadas en galvanoplastia se pueden clasificar en 3 grupos:

- a) Casi neutras como soluciones galvanizadoras de agua y níquel.
- b) Ácidas, como soluciones ácidas de cobre.
- c) Alcalinas, como las soluciones limpiadoras y cianuro de cobre.

Dependiendo del tipo de solución en cuestión se utiliza un cierto tipo de forro.

Forros para Madera. Para agua o soluciones casi neutras y también para baños electrolíticos de níquel, no es necesario un forro para el tanque de madera.

Para soluciones ácidas, es necesario forrar el tanque de madera con algún material a prueba de ácidos. Para soluciones alcalinas no es recomendable utilizar tanques de madera, aún cuando éstos estén perfectamente forrados, debido a que la madera es atacada fácilmente por el álcali.

Los tanques de madera necesitan estar pintados en el exterior con pintura asfáltica.

Los forros que se pueden usar podrían ser de asfalto, brea o productos del petróleo. Estos materiales deben tener un punto de fusión de por lo menos 200° C, se deben suavizar a temperaturas hasta de 75° C y deberán ser duros, pero no quebradizos a temperaturas ordinarias. El material se aplica cuando está fundido, derramándolo en la superficie y untándolo con una espátula ancha. Los tanques primeramente se lavan y secan para aplicarles una capa de pintura bituminosa con una brocha. La pintura debe sacar antes de aplicar el asfalto o brea calientes. Para soluciones ácidas de cobre, se emplean tanques forrados con plomo. El plomo deberá ser bastante grueso, por lo menos de 2.5 mm. de espesor. El plomo es poco afectado por el ácido sulfúrico diluido, dura mucho, pero es bastante costoso. La desventaja es que debido a su alta conductividad eléctrica, se provocan cortos circuitos ocasionales que causan pérdidas en la corriente y además la formación de depósitos de metal en el forro.

Hierro y Acero. Para soluciones alcalinas se emplean tanques de hierro o acero. Deben ser de un espesor grueso, de otra forma, se deformarían por corrosión en el exterior. Se deben soldar por medio de acetileno o soldadura de arco con una doble ceja de preferencia.

Algunas veces aparecen goteros en los tanques de hierro debido a la presencia de óxido en la soldadura. Los tanques de hierro y acero también causan cortos circuitos al ser conductores. Esta conductividad se utiliza en la limpieza electrolítica, haciendo que el tanque sirva como ánodo.

Forros de Hule y Plástico. Los tanques forrados de hule se usan para soluciones ácidas y neutras. Con este tipo de forros se evita la aparición de cortos circuitos en el sistema. Los hules sintéticos han sido usados con éxito en baños al cianuro.

Para el cromado se emplean generalmente tanques de acero, siendo indispensable que estos estén forrados con plomo, teniendo un forro adicional de vidrio o plástico, como el polietileno.

Barro Cocido. Este material es muy resistente a los ácidos diluidos, sin embargo es atacado por el ácido fluorhídrico. El barro deberá estar forrado con asfalto como precaución.

El barro cocido es atacado ligeramente por álcalis diluidos y más severamente por álcalis concentrados y, por lo tanto, el barro cocido no es recomendable para contener soluciones limpiadoras. La ventaja del barro cocido es su baja conductividad eléctrica y su elevada conductividad térmica, teniendo como desventaja su relativa fragilidad.

Concreto. Estos tanques se pueden obtener en cualquier tamaño y forma deseada, pero no son transportables. El concreto no es muy resistente a los ácidos y álcalis, por lo tanto, los

tanques de concreto tienen que ser forrados con asfalto. Son susceptibles a rajarse con golpes fuertes.

Esteatita. La esteatita también conocida como alberene, cuando está libre de imperfecciones es bastante resistente a los ácidos diluidos y a los álcalis. La dificultad en su uso es lograr que sus juntas sean satisfactorias. Estas se hacen por medio de espigas de metal y un cemento, que se usa para rellenar las hendiduras.

Vidrio, Hule Compacto y Hierro Esmaltado. Estos materiales se usan para tanques experimentales pequeños de hasta un galón. Son baratos y casi inafectables por ácidos y álcalis. El peligro de rotura en tanques de vidrio es mayor que en tanques de plástico. El hierro esmaltado tiene la misma resistencia a los ácidos y álcalis que el vidrio, pero tiene la desventaja de que con el uso se hace quebradizo.

3.3 UBICACION DE LOS TANQUES

Los tanques deben de estar levantados sobre el piso, descansando sobre materiales aislantes como el ladrillo o concreto. Esto ayuda a vigilar si existen goteras en el tanque.

El piso debe ser de concreto con un declive de por lo menos 1/8 de pulgada por metro hacia el resumidero. Una tarima de tiras de madera es muy útil para permitir el paso a los operarios. Los tanques grandes de barro cocido deberán sentarse sobre varias pulgadas de arena con el fin de reducir tensiones que pueden resultar de ponerlos sobre el piso.

CAPITULO 4

COBRE

Los constituyentes de baños para galvanoplastia se clasifican en:

1. Sales inorgánicas simples.
2. Sales inorgánicas complejas.
3. Sales orgánicas simples.
4. Sales orgánicas complejas.

1. SALES INORGANICAS SIMPLES

Las sales de este grupo son: los cloruros, los sulfatos y los nitratos, todos derivados del ácido clorhídrico (HCl), del ácido sulfúrico (H₂SO₄) y del ácido nítrico (HNO₃), respectivamente. Los cloruros de casi todos los metales tienen una mayor conductividad que los sulfatos pero son más corrosivos. Los sulfatos se usan más para recubrimientos de cobre, cinc, estaño y níquel. Todas las sales que se han mencionado tienen una alta solubilidad, buena conductividad y altas concentraciones de iones metálicos, debido a la gran disociación en cationes metálicos y aniones no metálicos,

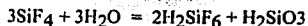
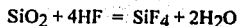
CuSO₄ que se disocia como: Cu⁺⁺ + SO₄⁻⁻

2. SALES INORGANICAS COMPUESTAS.

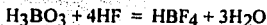
Las sales más comunes son: los fluosilicatos, los fluoboratos y los pirofosfatos.

A. FLUOSILICATOS. Se derivan del ácido fluosilícico (H₂SiF₆), éste es producto de la acción del ácido fluorhídrico (HF), sobre cuarzo (SiO₂).

El cuarzo forma primero fluoruro de silicio (SiF_4), el cual, cuando es evaporado y pasado por agua, forma ácido fluosilícico y ácido silícico insoluble,



B. FLUOBORATOS. Son derivados del ácido fluobórico (HBF_4), que es producido con ácido fluorhídrico (HF) y ácido bórico.



El ácido fluobórico se disocia como: HBF_4 , H^+ + BF_4^-

Al referirse a los fluoboratos, no se les debe considerar como sales complejas, debido a que estas sales están altamente ionizadas con la producción de iones de metal. Los fluoboratos se emplean en baños electrolíticos de cinc, níquel e indio.

C. PIROFOSFATOS. Se derivan del ácido pirofosfórico ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$), que se produce cuando se calienta el ácido fosfórico (H_3PO_4), de la siguiente forma:



De igual forma,



Fosfato Acido	Pirofosfato	Agua
Disódico	de Sodio	

El pirofosfato de cobre ($\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$), y el pirofosfato de cinc (ZnP_2O_7), son casi insolubles en agua, pero éstos se disuelven en una cantidad excedente de pirofosfato, probablemente de la formación de complejos.

3. SALES ORGANICAS SIMPLES

Un ejemplo de este tipo de baño con una sal orgánica simple es el acetato, derivado del ácido acético (CH_3COOH).

Casi todos los acetatos metálicos son solubles más, sin embargo, pocos se emplean como base de baños electrolíticos.

4. SALES ORGANICAS COMPLEJAS

La mayoría de los ácidos orgánicos, especialmente los ácidos alcohólicos, como el hidroxiaacético ($\text{CHOH} - \text{COOH}$); tartárico [$(\text{CHOH})_2 - (\text{COOH})_2$] y cítrico [$(\text{CH}_2)_2 - (\text{COH} - (\text{COOH})_2)$], forman sales complejas con metales pesados, principalmente en soluciones alcalinas.

Cianuros. Son las sales complejas que más se usan en el galvanizado, que se consideran como compuestos de carbono inorgánico, pero aquí son tratados como compuestos orgánicos. Todos los baños electrolíticos de cianuro contienen un cianuro metálico que está disuelto en una cantidad excedente de cianuro de potasio o sodio para formar cianuros complejos.

Un problema que se presenta en los baños de cianuro es la elección de las sales de sodio o de potasio. En un principio se empleaba el cianuro de potasio (KCN), pero el precio de éste era mayor que el del cianuro de sodio (NaCN). Los cianuros son compuestos muy tóxicos por lo que se tienen que tomar las debidas precauciones al emplearlos.

4.1 SELECCION DE BAÑOS

El cobre es un metal relativamente noble, es decir, su potencial normal es positivo con respecto a un electrodo de hidrógeno. Se deposita fácilmente a partir de soluciones de sus sales simples, tal como sulfatos o cloruros. Las soluciones complejas de cianuro del cobre contiene dicho metal con valencia de I. El cianuro cúprico es inestable y cuando se disuelve en exceso de cianuro da un cianuro doble. Los compuestos de cobre $\text{K}_2\text{Cu}(\text{CN})_3$ y $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CN})_3$, son lo más estables. El cobre se deposita fácilmente de soluciones de sulfato cúprico, CuSO_4 ; fluoroborato cúprico, $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$; pirofosfato cúprico, $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$, en todos los compuestos anteriores la valencia del cobre es II: En la siguiente tabla se representan los compuestos más comunes de cobre que se emplean en el galvanizado de este metal.

COBRE		
COMPUESTO	CUPROSO Cu I	CUPRICO Cu II
Oxido	Cu ₂ O	CuO
Cloruro	CuCl	CuCl ₂
Sulfato	Cu ₂ SO ₄	CuSO ₄
Cianuro	CuCN	Cu(CN) ₂
Cianuro Doble	K ₂ Cu(CN) ₃	-----

NOTA. En la Tabla 9 del apéndice se ve como la valencia determina el equivalente electroquímico del cobre, es decir, un baño cuproso tiene una eficiencia de 100% del cátodo, 1 amp/hora deposita 2.373 g. de cobre, mientras que un baño cúprico deposita 1.186 g.

En la mayoría de los baños de sales cúpricas, en especial sulfato de cobre, la eficiencia del cátodo es casi 100%, por otro lado, para un baño de cianuro de cobre la eficiencia no es mayor del 70%.

Los baños de sulfato de cobre, son más económicos que los baños de cianuro, siendo éstos menos estables que los baños de sales cúpricas. Los baños de cianuro se pueden contener en tanques de acero ordinario, pero para los baños de sales cúpricas se necesita un tanque forrado de plomo, hule o algún otro material plástico.

A. BAÑO ACIDO DE SULFATO DE COBRE. Los compuestos que se emplean son sulfato de cobre y ácido sulfúrico. En este caso, la sal es la que proporciona los iones de metal, por el otro lado, el ácido sirve para reducir la resistividad, disminuir la concentración del ion metálico, aumentar la corrosión del ánodo y también para evitar la precipitación de sales básicas cúpricas o cuprosas.

NOTA. Como se ve en la tabla 10 del apéndice, el aumento del ácido sulfúrico disminuye la solubilidad del sulfato de cobre.

NOTA. En la tabla 11 del apéndice se muestra el efecto del ácido sobre la resistividad.

A continuación se representan la concentración y las condiciones de operación de un baño ácido de cobre que es agitado por aire.

		N	g/l
Sulfato de Cobre	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	2	250
Acido Sulfúrico	H_2SO_4	1.5	75
Temperatura	20 a 50° C		
Densidad de Corriente	2 a 10 amp/dm ²		

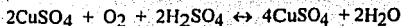
Se desea que el ácido sulfúrico que se agregue al baño sea lo más puro, pero no necesariamente químicamente puro.

El cobre se puede disolver del ánodo para formar sales o iones, ya sea cúprico o cuprosos. si el ánodo tiene una eficiencia de 100% para solución de cobre, para formar sulfato cuproso se disuelve aproximadamente dos veces más cobre por amp/hora que para formar cobre cúprico. La sal cuprosa se oxida en la solución para formar sulfato cúprico del cual se deposita principalmente el cobre.

El cobre también se puede disolver cuando el baño aún no está en operación, lo cual se debe a que el sulfato cúprico tiende a reaccionar con el cobre formando sulfato cuproso.



El sulfato de cobre se oxida a cúprico cuando se encuentra en contacto con el aire, permitiendo que continúe la disolución del cobre.



Es muy común agregar un agente aditivo al baño ácido de cobre para obtener depósitos más tersos y duros.

B. BAÑO DE FLUOBORATO DE COBRE. Los constituyentes principales del baño son los siguientes:

		N	g/l
Fluoroborato de cobre	$\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$	2 - 4	224 - 448
Cobre	(Cu)	2 - 4	60 - 120
Acido Fluobórico	HBF_4	0.02	2
Temperatura		26 - 76 ° C	
Densidad de Corriente sin Agitación		150 amp/pie ²	(15 amp/dm ²)
Densidad de Corriente con Agitación		300 amp/pie ²	
PH		1.2 - 0.6	

El baño de fluoroborato de cobre es muy parecido al baño de sulfato de cobre.

C. BAÑO ALCANO DE SULFONATO DE COBRE. Este baño tiene una alta solubilidad de la sal de cobre y la densidad de corriente empleada en este baño es relativamente alto. C.L. Fast y socios, propusieron las siguientes composiciones y condiciones de operación para este baño:

		N	g/l
Carbonato de Cobre Básico		0.8 - 3.2	45 - 180
Cobre (metal)		0.8 - 3.2	25 - 100
Acido Sulfónico Alcano Libre		0.04 - 0.08	5 - 10
Densidad de Corriente con Moderada Agitación			100 - 600 amp/pie ²
Temperatura		50 - 60 ° C	

Los baños de fluoroborato y sulfanato de cobre tienen una potencia de depósito baja comparada con la potencia de depósito de baños de cianuro.

D. BAÑO DE PIROFOSFATO DE COBRE. Este es un baño cúprico alcalino que contiene pirofosfato cúprico, un excedente de pirofosfato de potasio y amoniaco libre. El baño tiene la siguiente composición y condiciones de operación:

		N	g/l
Cobre Metálico	Cu	1.0	30
Pirofosfato Total	P_2O_7	5	210
Amoniaco	NH_3	0.2	3
Proporción en Peso	$\text{P}_2\text{O}_7: \text{Cu} = 7$		
Temperatura		44 - 60 ° C	
PH		8.2 - 8.8	
Densidad de Corriente del Cátodo		10 - 70 amp/pie ²	
Densidad de Corriente del Anodo		20 - 100 amp/pie ²	

Si este baño se agita con aire a una temperatura elevada, entonces el amoníaco se perderá por evaporación, por lo tanto, éste debe ser remplazado por adiciones de hidróxido de amonio. De otra forma, el pH se ajusta agregando hidróxido de potasio.

Antes de aplicar un depósito de pirofosfato, es necesario recubrir primero electrolíticamente con cobre a los metales ferrosos por medio de un baño de cianuro. Introducir cianuro en un baño de pirofosfato es perjudicial. El cianuro puede ser eliminado por un tratamiento con peróxido de hidrógeno. Los depósitos de baños de pirofosfato de cobre son relativamente tersos y brillantes.

E. BAÑOS DE CIANURO DE COBRE. Los baños que son usados en el presente pueden ser clasificados en tres categorías: Strike, Rochelle y eficiencia alta. Formulaciones típicas y condiciones de operación son mostradas en las Tablas 4.1 y 4.2.

Tabla. 4.1. - Formulaciones del Baño de Cianuro de Cobre.

Baño No.	1		2		3	
Tipo de Baño	Strike g/l	Rochelle, g/l Típico Límites		Eficiencia alta, g/l Típico Límites		
CuCN	15	26	19 - 45	75	49 - 127	
NaCN	23	35	26 - 53	93	62 - 154	
ó KCN	---	---	---	115	76 - 178	
Na ₂ CO ₃	15	30	15 - 60	---	---	
NaOH	---	---	---	30	22 - 37	
ó KOH	---	---	---	42	31 - 52	
Sal de Rochelle KNaC ₄ H ₄ O ₆ · 4H ₂ O	---	45	30 - 60	Opcional	---	
Para Análisis:						
Cobre	11	19	15 - 30	53	34 - 89	
Cianuro Libre	6	6	4 - 9	10	11 - 19	
pH	---	(12.6)	(12.2 - 12.8)			

Tabla. 4.2. Condiciones de Operación de los Baños Típicos

Baño No.	1	2	3
Tipo de Baño	Strike	Rochelle	Eficiencia Alta
Temperatura, ° C	41 - 60	55 - 70	60 - 80
Densidad de Corriente			
Cátodo amp/dm ²	1.0 - 3.2	1.6 - 6.5	1.0 - 11.1
Anodo amp/dm ²	0.5 - 1.0	0.8 - 3.3	1.5 - 4.0
Rango de Eficiencia			
Cátodo, %	10 - 60	30 - 70	99 +
Anodo, %	95 - 100	50 - 70	99 +
Agitación Varilla o Aire	Opcional	Preferida	Ninguna o Ambas
Voltaje del Baño, Voltz	6	6	0.75 - 4
Espesor Límite, Micrómetro	2.5	1.3	Sin Límite

Cianuro de Cobre

El cianuro de cobre es insoluble en agua, pero si se disuelve en soluciones acuosas que contienen cianuros de metal alcalí para formar complejos solubles. Se piensa que muchos de los metales existen en la forma de el tricomplejo $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ aunque los di y tetracomplejos también existen. Las sales complejas formadas con cianuro de sodio o potasio son similares en composición pero las sales de potasio son más solubles. El uso de cianuro de potasio permite el uso de densidades de corriente más elevadas que las empleadas con el cianuro de sodio. El cianuro alcalí en exceso de la sal tricompleja $(\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CN})_3)$ es llamada "Cianuro Libre". Este es normalmente determinado tratando una muestra de el baño, con nitrato de plata, usando yoduro de potasio como indicador. La concentración del cianuro libre aumenta con la temperatura desde que los complejos más bajos son formados y el cianuro libre es de esa forma liberado.

Entonces se podría decir que el cianuro libre es el cianuro alcalino que no se combina en complejos.

Hidróxido de Sodio o Potasio

El hidróxido de sodio o potasio es adicionado a los baños de alta eficiencia primeramente para obtener buena conductividad eléctrica.

También es esencial el hidróxido para tener una buena corrosión del ánodo. El brillo de los depósitos de baños de alta eficiencia es también influenciado por el hidróxido del metal álcali. Usualmente se adicionan pequeñas cantidades de hidróxido de sodio a los baños Strike y Rochelle, ésto con el fin de ajustar o mantener el pH en un rango adecuado. muchos usuarios de los baños de cianuro de cobre de alta eficiencia basan sus formulaciones cianuro de sodio a el complejo de cianuro de cobre y adicionan hidróxido de potasio como una forma de introducir el ion.

Carbonato

El carbonato ejerce una fuerte acción buffer a un pH de 10.8 a 11.5 en baños Strike y Rochelle facilitando el control del pH; ésto también reduce la polarización del ánodo en estos baños. Se han observado efectos poco benéficos de el carbonato en baños de alta eficiencia que contienen cantidades considerables de hidróxido de sodio. Los baños de cianuro de cobre de alta eficiencia que son comerciales contienen un promedio de 50 g/l de carbonato de sodio. Este es formado por la oxidación de el cianuro radical en la superficie del ánodo polarizado. La absorción del dióxido de carbono de el aire por la sosa cáustica en el baño y la hidrólisis del cianuro son otras causas de la formación de carbonatos en baños de alta eficiencia.

Se debe evitar la oxidación del cianuro porque ésto causa incrementos en el consumo de cianuro, causando una rápida formación de carbonatos, y causa complicaciones en el control de el cianuro libre. Concentraciones mayores a 90 g/l de carbonato de sodio o 120 g/l de carbonato de potasio no han causado grandes efectos en reducir la velocidad de galvanizado de baños de alta eficiencia. si un máximo de velocidad de galvanizado es requerido, entonces. las concentraciones deben ser controladas debajo de esos niveles.

Tartratos

Los tartratos son usados especialmente en baños de baja eficiencia. se piensa que los tartratos de sodio-potasio o la sal de Rochelle ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) forma complejos temporales con cobre por reacción con productos de electrólisis producidos en la película

del ánodo. Los baños que contienen tartratos pueden ser operados a densidades de corriente mayores y eficiencias sin aparición de corrosión en el ánodo.

Con el uso de la sal de Rochelle se obtienen depósitos de mejor calidad, ésto puede ser asociado a la formación de sales complejas que probablemente se encuentren presentes en la película del cátodo. Los baños se operan normalmente con una concentración de 45 g/l de sal Rochelle.

Baños Strike y Rochelle

Los baños Strike son usados extensamente para la aplicación de películas delgadas de cobre como capa interior para otros metales. Los baños Rochelle no son tan sensibles a contaminación como los baños de alta eficiencia y son usados en aplicaciones donde un espesor intermedio de cobre es aplicado. Los depósitos de estos baños varían de opacos a semibrillantes, en estos casos el brillo no es muy importante en sus aplicaciones.

Los baños Strike de cobre son usados principalmente en la aplicación de una capa delgada de cobre sobre moldes de cinc antes del proceso de galvanizado con otros metales. La capa adherente de cobre previene el ataque químico cuando los moldes son subsecuentemente galvanizados con una capa más pesada de cobre los baños alcalinos de alta eficiencia. El espesor de los depósitos Strike varía de 0.5 a 1 micrómetro, aunque algunas veces puede ser tan alto como 2.5 micrómetros.

Los baños Rochelle son usados para moldes de cinc y otros metales cuando películas pesadas de cobre no son requeridas. Con este tipo de baño se obtienen buenos depósitos con un espesor de 2.5 a 7.5 micrómetros.

En un baño Rochelle es muy importante mantener el pH dentro de un rango de 12.2 a 12.8 Operar con un pH de, por ejemplo, 12.9 disminuiría la eficiencia del ánodo y provocaría un ataque químico sobre los moldes de cinc. También es muy importante controlar la concentración del cianuro libre dentro de un rango de 4 a 9 g/l en los baños Rochelle. Operar con una concentración mayor a la recomendada disminuye la eficiencia del cátodo y se obtienen depósitos sin brillo que se tendrán que pulir posteriormente.

Baños al cianuro de cobre de Alta Eficiencia

Los baños que son formulados y operados bajo condiciones que dan esencialmente eficiencias de cátodo y ánodo de 100% son clasificados dentro de la categoría de baño de

alta eficiencia. Los porcentajes de deposición son apreciables más altos que los obtenidos de baños Strike y Rochelle.

Muchos de los baños al cianuro de cobre de alta eficiencia son usados para el galvanizado de partes de adornos brillantes en la industria automotriz. El brillo en los baños de alta eficiencia es un factor muy importante.

4.2 ANODOS

Se pueden distinguir tres tipos principales de ánodos de cobre como: Cátodos Electrolíticos, Cobre Vaciado y Cobre Rolado. Todos los ánodos de cobre son hechos de cobre electrolítico, es decir, cobre que se ha refinado por electrólisis y que es casi puro. Las láminas del cátodo son cortadas a la medida teniendo una gran pureza y además son muy baratas. Generalmente son muy delgadas (1.25 cm), por tal razón, producen mucha rebaba. Si las láminas se abren, se desprenderían rebabas de metal que provocarían asperezas.

Los ánodos de cobre vaciado pueden tener cualquier forma y tamaño, teniendo formas tales como barras y esferas. Los ánodos de cobre rolado son hechos de cobre rolado o vaciado al espesor y forma deseados. Con ésto se reduce el tamaño del grano y se tiene una corrosión uniforme. Los ánodos rolados son muy usatós en los baños de cobre.

Los ánodos de cobre substancialmente libres de inclusiones de óxido son recomendados para baños al cianuro de alta eficiencia. Partículas de óxido de cobre producen serias asperezas sobre las partes galvanizadas porque el óxido de cobre es reducido a partículas de cobre en el cátodo. La estructura cristalina del cobre es un factor importante en la corrosión del ánodo. Una estructura de cristal larga, en general, es preferida. Algunos tipos de ánodos de buena calidad son producidos por fundición y extrusión bajo una atmósfera inerte y se pueden conseguir con cierta facilidad.

Anteriormente, los ánodos de cobre contenían grandes cantidades de óxido, pero en la actualidad esta dificultad se ha aminorado teniéndose más cuidado al fundir y vaciar, con lo que se están obteniendo una estructura de grano más fino.

4.3 USOS Y PRODUCCION DEL METAL

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Cobre (Cu)

Peso Promedio 63.5
Gravedad Especifica 8.92
Punto de Fusión 1083 °C
Punto de Ebullición 2567 °C

El cobre es un metal maleable y dúctil, conduce el calor y la electricidad excesivamente bien y es muy poco alterada su capacidad funcional cuando este metal se expone a aire seco.

Ocurencia

El cobre ocurre principalmente como compuesto mineral en el cual Cu 63 constituye el 69.1% y Cu 65 el 30.9% de el elemento. El cobre es ampliamente distribuido en todos los continentes y está presente en la mayoría de los seres vivos.

La producción minera del mundo de cobre excedió 8'000,000 t. en 1977, de la cual más de dos terceras partes vinieron de Estados Unidos, La Unión Soviética, Chile, Zambia, Canadá y Zaire. El cobre es normalmente extraído de debajo del suelo o pozos mineros abiertos.

El cobre elemental fue uno de los primeros metales usados por el hombre. El bronce (aleación de cobre y estaño), fue el primer "metal industrial", su introducción terminó con la era de piedra.

Producción

El cobre nativo que es notablemente puro, es procesado por molido, lavado, fundido y moldeado. El metal es producido de sus minerales por reducción, teniendo una pureza de 98% que es adecuada para muchos propósitos pero no para uso eléctrico. Para uso eléctrico el cobre deber ser refinado para obtener una pureza de 99.9% por electrólisis.

Usos

Cerca del 75% de el cobre refinado es usado en las industrias eléctricas. Otras aplicaciones incluyen tuberías de agua, trastos de cocina, equipo químico y farmacéutico, y la producción de aleaciones de cobre. El metal cobre es usado también como pigmento y como un precipitante de selenio. Los componentes del cobre son usados como pesticidas, fungicidas e insecticidas. Otro uso del cobre se da en cerámica y, por supuesto, en plomería.

4.4 NIVELES AMBIENTALES Y EXPOSICION

Comida e Ingestión Diaria

La ingestión diaria de cobre por alimentos varía de 1 a 3 mg, correspondiendo a 15-45 microgramo/Kg por peso en adultos. Algunas dietas de bajas proteínas y bajas calorías tendrán menos de 1 mg. Los requerimientos diarios de cobre han sido estimados para ser de 30 microgramos/Kg por peso para adultos, 40 microgramos/Kg por peso para adolescentes y 80 microgramos/Kg por peso para infantes. La carne, el pescado y los vegetales verdes son buenas fuentes de cobre.

Los cereales contienen muy poco cobre y la leche contiene de igual forma una cantidad muy pobre de cobre.

Se tienen algunos límites en el contenido de cobre para algunos alimentos enlatados: 30 ppm en la gelatina, 20 ppm en el puré de tomate, 20 ppm en colorantes, 2 ppm para bebidas. En general, se puede decir que el límite de cobre en los alimentos enlatados es de 20 ppm. En mantequilla y leche, cantidades pequeñas de 2 ppm, ocasionan un sabor desagradable que daña la calidad de dichos productos. El cobre promueve la destrucción de la vitamina C en fruta y vegetales.

La presencia de cobre en los alimentos enlatados no se origina en la planta empacadora, dado que el cobre es relativamente resistente a la corrosión aún por alimentos ácidos, más sin embargo, una posible fuente de contaminación es la corrosión del cobre contenido en las aleaciones de accesorios de tubería, el cuál se puede depositar en el abastecimiento de agua a la planta.

La carga diaria máxima admisible para el hombre (provisional), es de 0.5 mg/Kg de peso corporal.

La Comisión Mixta de Codex Alimentarius recomienda algunos límites de cobre:

Azúcar, dextrosa, glucosa y lactosa: 2 mg/Kg
Grasas y aceites: 0.4 mg/Kg
Tocino, grasa fundida de cerdo, sebo: 0.4 mg/Kg
Margarina: 0.1 mg/Kg
Néctares: 5 mg/Kg
Manteca de cacao: 0.4 mg/Kg
Chocolate: 15 mg/Kg

Agua, Suelo y Aire

En el agua de mar, casi todos los reportes han indicado que se tienen concentraciones de cobre de 1-5 microgramos/litro. En los ríos americanos se tienen concentraciones de 0.83 a 105 microgramos/litro. En el agua de tomar existen grandes variaciones en la concentración de cobre dependiendo del tipo de agua, dureza y pH, y de los tipos de tanques donde se almacena el agua. Concentraciones desde unos cuantos microgramos hasta más de 1 mg/l han sido reportados (Schroeder et al., 1966; Stegavik, 1975), significando que el agua de tomar puede contener considerables cantidades de cobre para la ingestión diaria obtenida vía alimentos. Los niveles de cobre en el aire de los Estados Unidos han sido reportados para variar de 10-570 ng/m³, éste último es el valor más alto encontrado en áreas urbanas de Estados Unidos (Schroeder, 1970; Kneip et al., 1970). Las concentraciones de cobre en el suelo varían de 2 a 100 mg/Kg (Bowen, 1966). En el polo sur las concentraciones de cobre promedio en el aire fueron reportados de 0.036 ng/mg³ (Zoller et al., 1974).

4.5 EFECTOS SOBRE ANIMALES Y PLANTAS

Algunos documentos de Brodsky (1934) y Goralewski (1939), indican que los compuestos de cobre pueden causar alteraciones del pulmón. Pimentel y Marqués (1969), expusieron puercos una mezcla Bordeaux (1-2% de una solución de sulfato de cobre neutralizado con cal hidratada): La exposición fue de seis meses. Cuatro de seis animales expuestos mostraron lesiones en los pulmones cuando se examinaron con rayos X y examinación microscópica. En algunos animales, muertos tres meses después del paro de la exposición,

exámenes de rayos X mostraron regresión de las lesiones, pero exámenes microscópicos revelaron que los cambios o alteraciones aún estaban presentes.

Inyecciones subcutáneas diarias de sulfato de cobre por 60 días para ratas en una dosis de 0.26 mg de cobre, encontrando que grandes cantidades del cobre dado a la rata se encontraba en el hígado. Las ratas expuestas también mostraron una disminución en el contenido de hemoglobinas, glóbulos rojos y eritrocitos. El tiempo máximo que una rata expuesta pudo sobrevivir fue de 67 días. Signos hepáticos y renales de toxicidad fueron observados en los animales expuestos. Dietas dadas a ratas y puercos con un alto contenido de cobre por un período prolongado de tiempo no mostraron grandes efectos sobre los animales. Por el contrario, cuando a las ratas se les dio una dieta con 50 mg Cu/Kg y a los puercos una dieta con 250 mg Cu/Kg, ganaron más peso que el usual. Por otro lado, a los puercos se les dio una dieta con 500 mg de Cu/Kg, lo cual provocó anemia en los animales. En los puercos que se les expuso con 250 mg/Kg, la concentración de cobre en el hígado fue de 20 mg/KG, comparado con 4 mg/Kg de puercos controlados, pero en los puercos expuestos a dietas con 500 mg/Kg, la concentración de cobre en el hígado fue de 500 mg/Kg.

Dosis orales diarias de 20 mg. de sulfato de cobre/kg de peso corporal a ovejas resultaron en la hemólisis después de nueve semanas (Gopinath et al., 1974). En ovejas muertas antes de la crisis hemolítica, todo el cobre de la sangre era de la misma magnitud como en las controladas, pero en las ovejas que sufrieron hemólisis, la concentración de cobre mostró un considerable incremento. La concentración de cobre en el hígado en ovejas controladas fue de alrededor de 50 mg/kg en peso húmedo comparado con más de 500 mg/kg en ambos animales prehemolíticos y hemolíticos. La hemólisis también provocó daño renal tubular agudo en las ovejas. En un experimento con vacas a un grupo le fue dado una dieta de 4 mg/kg y a otro grupo una dieta de 10 mg/kg. No existió ninguna diferencia en el crecimiento, reproducción o producción de leche pero los niveles de cobre en el hígado fueron dos veces más altos en los animales que se les dio una dieta con un contenido de cobre mayor. En rumiantes con niveles de cobre relativamente bajos en la dieta, menos de 16 mg/kg, pueden causar efectos tóxicos si el contenido de molibdeno en la dieta puede causar deficiencia de cobre.

4.6 TOXICOLOGIA EN HUMANOS

Niveles en Tejidos y Fluidos Biológicos

El hígado de los recién nacidos tiene concentraciones de cobre de 30 mg/kg en peso húmedo, pero durante el primer año de vida su nivel disminuye a una cantidad entre 5 y 10

mg/kg en peso húmedo. Este nivel es relativamente constante durante el tiempo de vida de un individuo (Schroeder et al., 1966). En el recién nacido los niveles renales de cobre son aproximadamente de 4 mg/kg en peso húmedo y en el adulto de 3 mg/kg en peso húmedo.

La concentración normal de toda la sangre, plasma y también eritrocitos han sido reportados para ser de aproximadamente 1 mg/kg (heinemann, 1974; Kolaric et al., 1975). El contenido de cobre del suero está sujeto a variaciones, especialmente en mujeres. Durante el embarazo se da un considerable aumento de los niveles de cobre en el suero. La ingestión de anticonceptivos orales también aumentan el nivel de cobre en suero.

Exposición y Límites de Exposición

A. ORAL. La ingestión oral de cobre proviene de alimentos y agua. Las concentraciones en alimentos varían ampliamente de 10 a 25,000 microgramos/100 calorías. Ricas fuentes de cobre son: ostión, nuez, hígado, riñón y legumbres.

Una ingestión de 5 mg/día de cobre en dietas ordinarias ha sido cuestionada, muchas dietas pueden contener mucho menos de 1 mg/día.

Un estudio de cobre en el agua terminada de 100 de las más grandes ciudades de Estados Unidos encontró de 0.61 a 250 microgramos de cobre/litro en ésta, con una media de 83 microgramos de cobre/litro (Durfur y Becker, 1964).

Un aumento considerable en el contenido de cobre del agua terminada por encima de los niveles de cobre que tiene el agua cruda se debe a la corrosión que sufre la tubería y la cloración. En un estudio de los sistemas de agua de Denver, la cloración resultó en un doble de el contenido de cobre. El agua terminada de cinco diferentes fuentes y procesos de tratamiento en Denver mostraron de 10.6 a 30 microgramos/litro con concentraciones en los consumidores de 0 a 12 microgramos/litro.

B. INHALACION. Excepto por la exposición ocupacional (fundidores y otros emisores mayores), la ingestión diaria de cobre proveniente del aire se considera nula.

El valor límite umbral para un tiempo prolongado de exposición de 8 horas al día es de 1 mg/m³ para polvo y neblina de cobre, con un tiempo corto de exposición, el límite es de 2 mg de Cu/m³/15 min. El valor límite umbral para vapores de cobre es de 0.2 mg/m³.

C. DERMAL. La absorción dermal de cobre no se presenta.

D. CARGA TOTAL DEL CUERPO Y BALANCE. Según Snyder et al., 1975, el balance de cobre para una persona con un peso de 70 Kg. en mg/día, es: Ingestión 3.5 de

alimentos y fluidos y 0.02 del aire, pérdidas de orina 0.05, 3.45 del sudor y otras rutas. La carga estimada del cuerpo es de 72 mg.

Metabolismo

A. ABSORCION. El cobre es activamente absorbido en el estómago y duodeno. No existen datos sobre grados de absorción de cobre después de la inhalación por animales y hombre.

La absorción gastrointestinal es normalmente regulada por las condiciones del cobre en el cuerpo. Estudios que han empleado el cobre radioactivo sobre ratas indicaron que dosis pequeñas menores a 1 microgramo fueron absorbidas a más de 50%, pero al aumentar las dosis el cobre era absorbido en menor porcentaje (Owen, 1964). En contraste con la mayor parte de los metales, el cobre parece ser absorbido extensamente en el estómago, como se observó con las ratas.

Estudios usando Cu 64 y Cu 67 sobre siete seres humanos mostraron una absorción promedio de 57% (Strickland et al., 1972). Resultados de un estudio del balance sobre cuatro mujeres indicaron una absorción entre 49 y 65% (Robinson et al., 1973).

B. DISTRIBUCION. El cobre absorbido es transportado por la albúmina a el hígado. El cobre es almacenado principalmente en el hígado, corazón, cerebro, riñón y músculos, donde se han encontrado las concentraciones más altas en experimentos sobre animales y seres humanos. En la enfermedad de Wilson ocurre un alto almacenamiento de cobre en el hígado. Este almacenamiento puede ser causado por un deterioro de la excreción hepática hacia la bilis.

B.1 SANGRE. Snyder et al., 1975, estima que para una carga total en el cuerpo de 72 mg, 5.6 mg se encuentran completamente en la sangre (3.5 mg en el plasma y 2.2 mg en los glóbulos rojos).

B.2 ADIPOSO. Snyder et al., 1975, dio 3.6 mg (0.24 microgramos/gramo), como el contenido de cobre en el tejido adiposo tomando como referencia al hombre.

C. EXCRESION. La principal ruta de excreción es la bilis. En las ratas una menor cantidad de cobre en la bilis es reabsorbido. Otras rutas menores son el sudor, la orina y la saliva (de la cual el cobre puede ser reabsorbido). La excreción por orina es deficiente en animales y en el ser humano. La excreción por orina es deficiente en animales y en el ser humano. La excreción urinaria de cobre es influenciada por la ingestión de molibdeno de los humanos. Una deficiente concentración de molibdeno en la dietas causa una baja

excreción de cobre y una alta ingestión de molibdeno provoca un aumento en la excreción de cobre (Kovalski et al., 1961; Deosthale y Gopalan, 1974).

La enfermedad de Wilson aumenta la excreción urinaria de cobre considerablemente. En un estudio comparativo de balance, un sujeto con a enfermedad de Wilson excreta cerca e 90 microgramos/día, siendo que una persona normal debe excretar 20 microgramos/día cuando ésta tuvo la misma dieta. Por otro lado, la excreción gastrointestinal es considerablemente mayor en personas normales que en pacientes con la enfermedad de Wilson (Tauxe et al., 1966).

D. TIEMPO MEDIO BIOLÓGICO. De datos dados por Tauxe et al., 1966, quienes dieron una inyección intravenosa de cobre radioactivo a seres humanos normales, puede ser visto que después de 72 horas solamente cerca de un 10% de la dosis dada ha sido excretada en la orina, lo que indica un tiempo medio biológico de algunas semanas. Medidas externas del contenido de cobre del hígado no mostró cambios en éste durante el período de 72 horas. El tiempo medio biológico del cobre inyectado fue de 4 semanas en sujetos normales.

Efectos

El cobre es un elemento esencial. Es una parte esencial de algunas enzimas, tirosina que es empleada en la producción de algunos pigmentos. El cobre es esencial para la utilización de hierro en la formación de hemoglobina. En los infantes, problemas gastrointestinales pueden causar deficiencia de cobre. En un adulto, la anemia es causada por deficiencia de cobre.

A. EXPOSICION CORTA Y AGUDA. Sobredosis de ingestión aguda causa un inmediato sabor metálico, luego irritación estomacal, nausea, vómito y, en casos severos, diarrea. Existen úlceras y otras alteraciones locales del tracto gastrointestinal y supresión de la orina. Los casos fatales incluyen efectos secundarios, tales como hipertensión, shock y coma. Envenenamiento de cobre agudo también causa anemia hemolítica.

Vapores y polvos inhalados causan irritación del tracto respiratorio. Esto incluye deterioro crónico de pulmones semejante a silicosis. Se ha reportado también el contacto alérgico dermatitis.

B. EXPOSICION CRONICA. La exposición crónica puede producir "Fiebre Metal-Vapor", que es un síndrome como gripa, en el cual los síntomas desaparecen después de 24 horas. Eventualmente, uno puede encontrar ulceraciones nasales y sangrado. Gleason, 1968, reportó que la fiebre metal-vapor aparece después de una exposición de 0.1 mg/m de polvo de cobre fino.

Experimentos de las funciones del hígado han indicado que en dos casos de autopsia de personas que se expusieron crónicamente al cobre, los pacientes no tuvieron problemas con el funcionamiento de su hígado, pero ellos sí sufrieron de muy severas enfermedades pulmonares.

Después de ingestiones suicidas de sulfato de cobre se han visto deterioros renales con una concentración promedio en la sangre de 8 mg/l, mientras que con un nivel de cobre de 3 mg/l sólo fueron vistas molestias gastrointestinales. De 48 pacientes que se les calculó aproximadamente una ingestión de 1 a 100 g. de sulfato de cobre, 9 murieron.

Un niño, en quien se aplicó cristales de sulfato de cobre terapéuticamente para quemaduras de piel severas siete veces durante nueve semanas, desarrolló anemia severa. Pérdida de peso y diarrea, se reportó en un niño al que se le había dado bebidas y alimentos de agua de un grifo de agua caliente contaminado de cobre por un periodo largo de tiempo.

C. ORGANOS Y SISTEMA ESPECIFICOS. El cobre es parte de las enzimas vitales que hace que los efectos de órganos específicos se tornen raros. Por ejemplo, la enfermedad de Wilson se caracteriza por cirrosis hepática, daño al cerebro, defectos del riñón y depósito de cobre en la cornea y otros órganos afectados.

D. TERATOLOGIA. No existe evidencia de que el cobre en exceso es teratológico o que no lo sea.

La deficiencia de cobre en los animales madres produce defectos en corderos, ratas y puercos.

E. CARCINOLOGIA. No existe evidencia real de que el cobre es carcinogénico.

F. MUTAGENOLOGIA. No existe ninguna evidencia de que el cobre es mutagénico. El cobre es altamente letal para microorganismos y es usado como tal.

4.7 MEDIDAS DE SEGURIDAD Y SALUD

Los mineros de cobre generalmente usan mascarillas filtradoras cuando éstos se exponen a polvos de mineral de cobre. Tales mascarillas minimizan la inhalación de cobre. Particularmente en minas donde existen minerales solubles en agua como la chalcantita, los trabajadores deberían ser muy cuidadosos de lavar sus manos antes de comer. Los alimentos deberían ser guardados en recipientes bien cerrados.

La ingestión accidental de las sales solubles de cobre es, generalmente, inofensiva una vez que se induce al vómito el paciente se libera de casi todo el cobre.

Examinación Médica

Al menos el 99.9995% de la población del mundo es esencialmente inmune al envenenamiento por cobre. Pero aproximadamente 1 en 200,000 individuos han heredado un par de genes anormales, como resultado de la toxicidad del cobre, como ya se ha dicho antes. la enfermedad de Wilson se ha desarrollado en los últimos años. La enfermedad es progresiva y fatal si no se trata por un especialista.

CAPITULO 5

CINC Y CADMIO

Los metales se vuelven más nobles según el orden: cinc, cadmio y mercurio para el grupo 2B de la tabla periódica, es decir, se deposita más fácil cadmio que cinc y es mucho más fácil depositar mercurio pero éste no tiene aplicación industrial, por lo que no se tratará en el desarrollo de este capítulo. El hecho de que el mercurio sea líquido a la temperatura ordinaria, ayuda a que éste forme aleaciones, es decir, forma amalgamas con los metales sobre los que se deposita.

El cinc como el cadmio existe formando sales casi siempre con valencia dos. En la siguiente Tabla 5.1. se muestran las fórmulas de las sales simples de estos compuestos.

COMPUESTOS	Cinc Zn II	Cadmio Cd II
Oxido	ZnO	CdO
Cloruro	ZnCl ₂	CdCl ₂
Sulfato	ZnSO ₄	CdSO ₄
Cianuro	Zn (CN) ₂	Cd (CN) ₂
Cianuro Doble	Na ₂ Zn (CN) ₄	CdNa ₂ (CN) ₄

Tabla. 5.1. Compuestos Típicos de Cinc y Cadmio

CINC

El cinc es anfotérico, es decir, puede actuar como una base o como un ácido. Como base forma sales tales como el cloruro de cinc y el sulfato de cinc; como ácido se combina con una base fuerte para formar un cincato tal como Na_2ZnO_4 , cincato de sodio, el cual se produce al disolver óxido de cinc en hidróxido de sodio. El cadmio y el mercurio no son anfotéricos. Se puede depositar cinc de soluciones ácidas como de alcalinas. Las soluciones al ácido contienen sulfato, cloruro, fluoroborato, mientras que las soluciones alcalinas contienen tanto cianuro como cincato. Las soluciones al pirofosfato también son alcalinas. Las soluciones alcalinas tienen un mejor poder de depósito, por lo tanto, se usan con más frecuencia para revestir artículos de formas irregulares. Las soluciones ácidas se emplean para recubrir alambre y metales laminados, que no requieren de un buen poder de depósito.

5.1 SELECCION DE BAÑOS

5.1.A. BAÑOS ACIDOS

1. BAÑOS ACIDOS DE CINC.

Los procesos de depósitos ácidos de cinc no son muy usados para los propósitos generales de la galvanoplastia debido a su pobre poder de depósito, dificultad para producir depósitos brillantes y la necesidad de tanques forrados. No se han desarrollado aún aditivos para los baños ácidos de cinc con el fin de mejorar el brillo del depósito. La principal sal empleada en las soluciones ácidas del cinc es el sulfato, cuyos cristales tienen la fórmula $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Para proveer iones metálicos, el sulfato de cinc o cloruro de cinc es preparado disolviendo cinc en ácido. Concentraciones de 240 a 400 g/l de sulfato de cinc hidratado o de 75 a 240 g/l de cloruro de cinc son usadas. Si bien el sulfato de cinc es buen conductor, cloruros de sodio, amonio, cinc y aluminio mejoran la conductividad del baño.

Tabla. 5.2. Diferentes Tipos de Baños de Zinc, Sus Concentraciones y Condiciones de Operación.

Baño No. 1	g/l	Baño No. 2	g/l
ZnSO ₄ · 7H ₂ O	240	ZnSO ₄ · 7H ₂ O	360
NH ₄ Cl	15	NH ₄ Cl	30
Al ₂ (SO ₄) ₃ · 18H ₂ O	30	NaC ₂ H ₃ O ₂ · 3H ₂ O	15
Licorice	1	Glucosa	120

Baño No. 3	g/l	Baño No. 4	g/l
ZnSO ₄ · 7H ₂ O	410	ZnSO ₄ · 7H ₂ O	240
AlCl ₃ · 6H ₂ O	20	NaC ₂ H ₃ O ₂ · 3H ₂ O	15
Na ₂ SO ₄	75	Al ₂ (SO ₄) ₃ · 18H ₂ O	30
		Licorice	1

Baño No. 5	g/l	Baño No. 6	g/l
ZnSO ₄	90	ZnSO ₄	270
Na ₂ SO ₄	90	Na ₂ SO ₄	90
NaCl	30	NaCl	30
H ₃ BO ₃	19	H ₃ BO ₃	203

Condiciones de Operación

A. DENSIDAD DE CORRIENTE DEL CATODO. Para tanques galvánicos se usa 0.5 a 3.0 A/dm². Para tanques con agitación suave se permite una densidad de corriente arriba de 10 A/dm². La densidad de corriente del ánodo no es crítica.

B. TEMPERATURA. En la mayoría de los casos se emplean temperaturas de 24 a 30°C, teniendo depósitos limpios y de con un alto poder de depósito.

pH es de 3.5 a 4.5

C. EFICIENCIAS DE CORRIENTE. La eficiencia de corriente para el ánodo y el cátodo debe ser de 100%.

D. CONDUCTIVIDAD Y POLARIZACION. La resistividad específica de las soluciones de sulfato de cinc se recomienda que sea de 18 a 23 Ohm-cm a 25°C. La polarización del cátodo y del ánodo es un poco baja, menos de 0.1 V.

E. PURIFICACION. Los depósitos de cinc son muy sensibles a impurezas metálicas, pero ésto no causa grandes problemas debido a que estas impurezas son desalojadas por medio del ánodo.

2. BAÑO ACIDO DE CLORURO DE CINC

Este tipo de baño tiene las siguientes características:

ZnCl ₂	135 g/l
NaCl	230 g/l
AlCl ₃ · 6H ₂ O	22.5 g/l
pH	3.0 a 4.0

Las densidades de corriente son tan altas como 50 A/dm². La conductividad de este baño es buena, pudiendo controlar fácilmente la temperatura dentro de un rango de 40 a 60°C mientras se opere con densidades de corriente altas.

Cantidades excesivas de hierro en la solución provocan depósitos con un color grisáceo, reduciéndose la eficiencia catódica.

Existen otros baños al cloruro con buenas características galvánicas. La composición típica de esos baños es:

Tabla. 5.3. Baños al Cloruro.

	Baño A	Baño B
ZnCl ₂	76 - 152 g/l	360 g/l
NaCl	76 - 152 g/l	
NaF	2.3 - 16.6 g/l	
AlCl ₃	1.5 g/l	
NH ₄ Cl		240 g/l
pH	3.8 - 5.4	3.5 - 4.0

La eficiencia de corriente del ánodo debe ser de 100% debido al ataque químico existente en los ánodos, mientras que para el cátodo la eficiencia de corriente es de 95 a 100%.

3. BAÑOS ACIDOS DE SULFATO

Todos los baños ácidos de sulfato han sido empleados comercialmente para depósitos de cinc sobre alambre y láminas. Dos baños típicos son:

	Baño A	Baño B
ZnSO ₄ · 7H ₂ O	380 g/l	350 g/l
Cinc Metálico	87 g/l	80 g/l
Na ₂ SO ₄	71 g/l	
MgSO ₄ · 7H ₂ O	61 g/l	
(NH ₄) ₂ SO ₄		30 g/l

Condiciones de Operación

	Baño A	Baño B
pH	3.0 - 4.0	3.0 - 4.5
Temperatura (°C)	55 - 65	40 - 55
Densidad de Corriente (A/dm ²)	25 - 40	10 - 60
Voltaje requerido	8 - 12 V	

Tabla. 5.4. Baños Ácidos de Sulfato.

Estos baños dan buenos resultados en operación comercial. La eficiencia de corriente del cátodo es de 90% y para el ánodo de 100%.

4. BAÑO DE FLUOBORATO DE CINC

Para alta velocidad de depósito (I) y para depósito en tanques y barriles (II), el baño tiene la siguiente composición:

	I	II
Fluoborato de Cinc, Zn(BF ₄) ₂	300 g/l	200 g/l
Cloruro de Amonio, NH ₄ Cl	27 g/l	54 g/l
Fluoborato de Amonio, NH ₄ BF ₄	35 g/l	35 g/l
Licorice	1 g/l	1 g/l

La resistencia específica de ambos baños es de 6.2 Ohm-cm a 27°C.

Condiciones de Operación

pH	3.5 - 4.0
Temperatura	27 - 38°C
Densidad de corriente	2.5 - 85 A/dm ² cátodo
Agitación	Aire, Mecánica

Tabla. 5.5. Baño de Fluoborato de Cinc.

El pH del baño de fluoroborato de cinc se incrementa adicionando hidróxido de amonio, óxido de cinc o carbonato de cinc, y se disminuye agregando 49% de ácido fluobórico.

5.1.B Baños Alcalinos de Cinc

BAÑOS AL CIANURO DE CINC. Los baños alcalinos de cinc pueden ser formulados a partir de cianuro de cinc u óxido de cinc y cantidades apropiadas de cianuro de sodio e hidróxido de sodio como lo mostrado por las ecuaciones de la tabla 5.1 La solución galvánica difiere de otros baños galvánicos al cianuro en que el metal está contenido en dos diferentes iones complejos.

La experiencia ha mostrado que los procedimientos analíticos convencionales para estimar la concentración total de hidróxido y cianuro comúnmente se expresa como sus equivalentes de sal sodio.

Tabla. 5.6. Ecuaciones Relacionadas a los Componentes del Baño de Cinc

1. $2\text{NaCN} + \text{Zn}(\text{CN})_2$	$\text{Na}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$	$2\text{Na}^+ + \text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$
2. $4\text{NaCN} + \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{Zn}(\text{CN})_4 + 2\text{NaOH}$	$4\text{Na}^+ + \text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} + 2\text{OH}^-$
3. $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$	$\text{Zn}^{2+} + 4\text{CN}^-$	
4. $4\text{NaOH} + \text{Zn}(\text{CN})_2$	$\text{Na}_2\text{Zn}(\text{OH})_4 + 2\text{NaCN}$	$4\text{Na}^+ + \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} + 2\text{CN}^-$
5. $2\text{NaOH} + \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$	$2\text{Na}^+ + \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$
6. $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$	$\text{Zn}^{2+} + 4(\text{OH})^-$	

Se han propuesto algunos sistemas para regular la composición del baño:

- $(\text{NaCN}) + (\text{NaOH})$; () = Normalidad
[$\text{Zn}(\text{CN})_2$]
- Concentración de Cinc; relación NaCN/Zn; relación NaOH/Zn
- Concentración de Cinc; concentración NaOH; relación NaCN/Zn

Como el contenido de cinc de un baño particular es comúnmente mantenido dentro de un rango muy estrecho, los sistemas 2 y 3 llegan a ser substancialmente equivalentes y esta equivalencia suele ser de rutina para el control del baño.

El sistema 1 propone controlar el baño conservando un contenido definido de cinc y un valor deseado que es el resultado de la operación dada para el sistema 1.

En la Tabla. 5.7 se dan las concentraciones de los componentes del baño donde se emplean los términos decorativos y protector. El término decorativo indica la mayoría de las aplicaciones donde la apariencia del depósito es de mayor importancia y el término de protector se refiere a las instalaciones donde la velocidad de depósito y el peso del depósito son más importantes.

Tabla. 5.7. Concentración del Baño al Cianuro de Cinc.

	Decorativo		Protector g/l
	Diluido g/l	Convencional g/l	
Zn	7 - 20	20 - 45	45 - 60
Total de NaCN	7 - 50	50 - 140	90 - 150
Total de NaOH	75 - 110	60 - 120	90 - 140
Na ₂ CO ₃	20 - 100	20 - 120	30 - 75
Relación NaCN/Zn	1.0 - 2.5	2.5 - 3.1	2.0 - 2.5

Función de los Componentes

Cinc. La principal función de los complejos de cinc es proveer un depósito del cual el cinc depositado es repuesto. El tamaño de este depósito puede variar con las condiciones de operación y las concentraciones de los otros componentes del baño. Como el contenido de cinc es reducido, los efectos de pequeños cambios en otras variables afectan el buen funcionamiento causando problemas al baño. En estos tipos de baños no es recomendable adiciones de sales de cinc. Los ánodos proveerán suficiente cinc para que se lleve a cabo el galvanizado. Acero y algunos otros metales inertes son utilizados para prevenir la acumulación de cinc en el baño.

Cianuro. Quizás la función principal del cianuro es hacer posible el depósito del cinc. En ausencia de aditivos, los depósitos al cianuro tienden a tener poca adherencia. La proporción de cianuro dada en la composición anterior da depósitos de cinc brillantes y adherentes con un amplio rango de densidad de corriente, regula la relación entre la eficiencia del cátodo, temperatura y densidad de corriente y también promueve la corrosión del ánodo.

El cianuro provoca una mayor respuesta del baño a los aditivos. Bajas concentraciones de cianuro ayudan a evitar la polarización del ánodo, reteniéndose cinc en la solución.

La concentración óptima del cianuro depende de la concentración de los otros componentes del baño, especialmente de la concentración del cinc. La relación cianuro a cinc (comúnmente expresada como [total NaCN/Zn]), da mayor confianza de la capacidad del baño, que la concentración del cianuro. Relaciones bajas se caracterizan por eficiencias catódicas altas. Cuando la relación se incrementa se observan dos cambios: la eficiencia del cátodo disminuye al aumentar la densidad de corriente y una mayor proporción de la corriente aplicada es forzada dentro de áreas con baja densidad de corriente.

Relaciones específicas de cianuro a cinc son difíciles de predecir porque ellas dependen de la concentración de los otros componentes del baño y de las condiciones de operación. Por ejemplo, donde una relación NaCN/Zn = 3.0 puede ser satisfactoria para cinc a 30 g/l, un valor cercano a 2.6 sería preferible para cinc de 15 g/l. De igual forma, concentraciones de hidróxido más bajas tienden a necesitar relaciones cianuro a cinc más bajas. Relaciones óptimas son altamente dependientes de la temperatura de operación del baño, la cual no debería variar en más de 2°C del valor original. La siguiente tabla indica rangos de relaciones apropiadas para diferentes temperaturas con aproximadamente 30 g/l de cinc en operaciones típicas comerciales.

Temperatura, °C	Relación Total NaCN/Zn
20 - 25	2.5 - 2.8
25 - 30	2.6 - 2.9
30 - 35	2.7 - 3.0
35 - 40	2.8 - 3.2

Relaciones cianuro a cinc para depósitos decorativos.

La tabla anterior se usa con: Zn = 30 - 40 g/l; NaOH = 70 - 90 g/l.

El grado de hidrólisis es fuertemente influenciado por la concentración de los otros componentes del baño. Esto se puede ilustrar en la siguiente figura, la cual muestra a 70°C, disminución del rango de pérdida de cianuro al aumentar la concentración de hidróxido (curva A), y aumento de la concentración de cinc (curvas B y C). En la curva D se observa cómo la pérdida de cianuro disminuye ligeramente, pero después aumenta bruscamente.

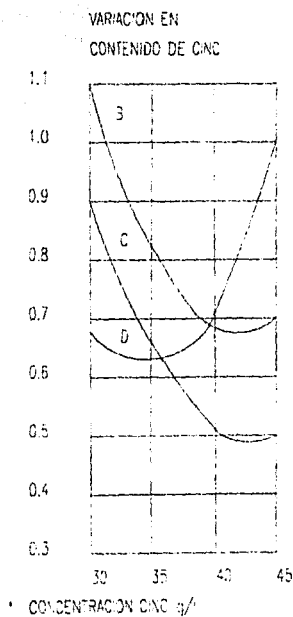
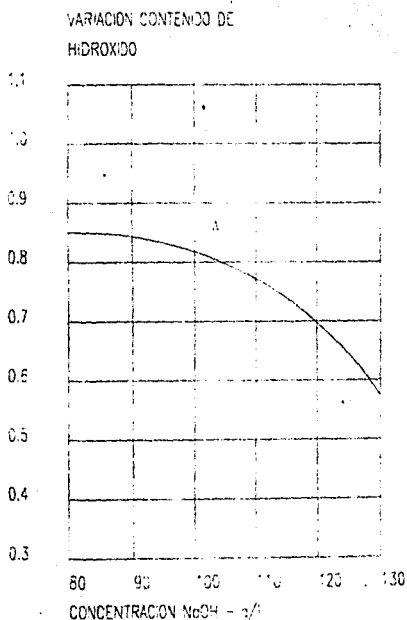


Fig. 5.1. Variación Contenido de Hidróxido.

Fig. 5.2. Variación Contenido de Cinc.

Composición del Baño en g/l

	A	B	C	D
Zn	37.5	*	*	*
NaCN	100.0	100.0	100.0	*
NaOH	*	125.0	105.0	125.0
Relación NaCN/Zn	2.7	2.2 - 3.3	1.7 - 2.2	2.7

Grado de Hidrólisis del Cianuro en Baños de Cinc a 70°C

Hidróxido. El hidróxido tiene varias funciones: ayuda a la corrosión del ánodo, promueve una mayor velocidad de depósito y minimiza las pérdidas de la hidrólisis del cianuro.

Aunque la mayor composición de el cinc en baños típicos existe en el hidróxido o complejo cincato, en ausencia de cianuro un total de la concentración de hidróxido equivalente a 10 partes de hidróxido de sodio se necesita para mantener una parte de cinc en solución. Una cantidad tan pequeña como de 5 a 10 g/l de cianuro de sodio aumenta considerablemente la cantidad de cinc que puede ser retenido en la solución pero en ocasiones se han encontrado problemas de solubilidad en la operación de baños tan concentrados.

Concentraciones mínimas de hidróxido son necesarias para prevenir la polarización del ánodo. La eficiencia de corriente del ánodo responsable de los cambios en la concentración de hidróxido y estos cambios pueden ser utilizados para regular el contenido de cinc. Cuando un baño está bien controlado y la concentración del cinc permanece substancialmente sin cambios durante la operación del baño, aumentando la concentración del hidróxido de sodio de 5 a 10 g/l causará un aumento en la concentración de cinc y consecuentemente disminuir el contenido de hidróxido de sodio causará una baja en el contenido de cinc.

Baños concentrados principalmente para altos rangos de deposición contienen más altas proporciones de hidróxido relativo a el cianuro y concentraciones de cinc.

Carbonato. En operaciones normales de depósito de cinc, el carbonato es generado por reacciones tales como la descomposición de cianuro y la neutralización del dióxido de carbono absorbido del aire. Concentraciones pequeñas de carbonato (20 - 30 g/l), pueden

ser ligeramente benéficos pero carbonato adicional por arriba de 50 a 100 g/l no provocan ningún beneficio al baño.

El carbonato excesivo es removido por precipitación con hidróxido de calcio ó, en algunos casos, con sulfato de calcio. En muchos casos los efectos benéficos logrados por remover el carbonato puede ser resultado de remover simultáneamente otros constituyentes indefinidos más dañinos.

Condiciones de Operación

A. TEMPERATURA. El control de la temperatura de operación es muy importante para el desarrollo consistente del baño de cinc. Desviaciones de más de 5°C de la temperatura óptima son suficientes para deteriorar la calidad del depósito. Estos baños operan satisfactoriamente para cualquier temperatura dentro del rango de 20 a 50°C, para aplicaciones especiales arriba de 60 a 65°C.

Los efectos de operar a temperaturas más altas sobre el consumo de cianuro han variado considerablemente en la experiencia comercial donde la oxidación y la hidrólisis están combinados.

B. DENSIDAD DE CORRIENTE. La densidad de corriente del cátodo debería ser mantenida dentro del rango propio para la composición y temperatura del baño. Se debe hacer énfasis de que el rango óptimo de densidad de corriente para un baño particular dependerá de su composición, condiciones de operación y la calidad deseada del depósito.

Los baños al cianuro de cinc son operados generalmente a menos de 100% de eficiencia del cátodo.

En las siguientes figuras se puede observar el efecto de la relación cianuro a cinc sobre la eficiencia del cátodo y también cómo afecta la temperatura sobre la eficiencia del cátodo.

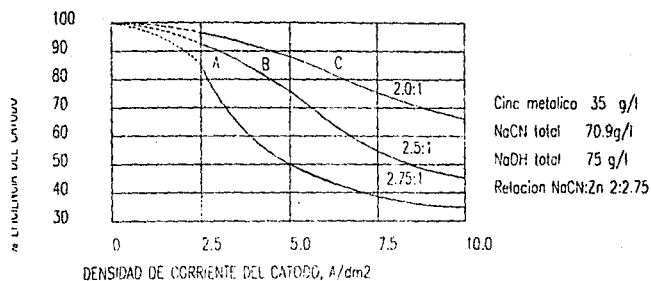


Fig. 5.3. Efecto de la Relación Cianuro a Zinc sobre la eficiencia del cátodo.

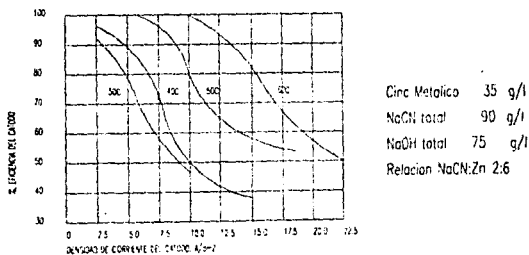


Fig. 5.4. Efecto de la Temperatura sobre la eficiencia del Cátodo

C. DENSIDAD DE CORRIENTE DEL ANODO. Las densidades de corriente del ánodo son también muy importantes y deberían ser reguladas ajustando el área total del ánodo. El buen funcionamiento de los dos ánodos se da por la localización de éstos que ayuda a regular la distribución de la densidad de corriente sobre la superficie del cátodo.

Para baños hechos para funcionar a alta velocidad, se emplean densidades de corriente arriba de 25 A/dm^2 con pequeña polarización, para ánodos polarizados en baños decorativos diluidos se usan 3 A/dm^2 con temperaturas en el rango de 25 a 30°C .

D. AGITACIÓN. Se han obtenido buenos depósitos de cinc cuando no se usa agitación, pero una agitación en el baño mantiene una buena mezcla de los componentes de éste y contribuye a una velocidad de depósito más rápida.

El movimiento de la solución del baño permite el uso de densidades de corriente mayores sin sacrificar la calidad del baño y la eficiencia del cátodo.

5.1.C BAÑOS DE PIROFOSFATO

BAÑOS DE PIROFOSFATO DE CINC. La composición del baño tiene más o menos la siguiente composición:

	N	g/l
Pirofosfato de Cinc, $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0.7	65
Pirofosfato de Potasio, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$	4.3	360
(Cinc, Zn)	0.7	25
(Pirofosfato Total), P_2O_7	5.0	225
Abrillantador		0.5
Agente Humedecedor		0.5

Condiciones de Operación

pH, 11.0 - 11.6

Temperatura, $38 - 50^\circ\text{C}$

Densidad de Corriente, $1.5 - 5 \text{ A/dm}^2$

5.2 ANODOS

Los ánodos solubles de cinc son comúnmente usados en depósitos sobre alambre y láminas. Existen tres grados de cinc que se pueden utilizar como ánodos: (1) Grado Alto Especial, (2) Grado Alto y (3) Grado Intermedio. Un cuarto grado puede ser empleado, el Western Primario, pero se han encontrado dificultades en su uso debido a su alto contenido de plomo. Algunas especificaciones para estos ánodos se mostrados en la siguiente tabla.

	Anodo	% Máximo Plomo	% Máximo Hierro	% Máximo Cadmio	% Máximo Cinc
1.	Alto Grado Especial	0.003	0.003	0.003	99.99
2.	Alto Grado	0.07	0.02	0.03	99.9
3.	Grado Intermedio	0.20	0.03	0.4	99.5
4.	Western Primario	1.60	0.05	0.5	98.0

Tabla. 5.8. Especificaciones para Anodos de Cinc.

En concentraciones mayores a 0.1%, el cadmio vuelve a precipitarse en el cátodo y el ánodo, formando películas pobremente conductoras sobre las formadas anteriormente, y también formando depósitos ásperos, sobre los últimos.

5.3 USOS Y PRODUCCION DEL METAL

Cinc (Zn)

Peso Molecular Promedio 65.4
 Gravedad Específica 7.14
 Punto de Fusión 419.4°C
 Punto de Ebullición 907°C

El cinc no es muy dúctil o maleable a temperatura normal, pero puede ser aplanado y procesado para formar alambre cuando es calentado de 100 - 150°C. El polvo de cinc es combustible en aire húmedo pero en forma compacta no se quema fácilmente hasta que se calienta a una temperatura arriba de 500°C. Cuando el cinc o alguna de sus aleaciones es quemado, fundido o calentado a temperaturas arriba de 500°C, éste se volatiliza y forma pequeñas partículas de óxido de cinc con un tamaño promedio de 1 micrómetro. El cinc es relativamente poco conductor de calor y electricidad.

El cinc tiene un estado de oxidación de +2. Es un metal negro azulado con forma cristalina hexagonal. Es un metal relativamente suave que tiene una gran tendencia a reaccionar con compuestos inorgánicos (como óxidos, sulfatos, fosfatos, etc.), como con algunos compuestos orgánicos.

El compuesto más usado en la industria es el óxido de cinc, el cual tiene una baja solubilidad en la mayoría de los solventes.

Ocurrencia

El cinc es ampliamente distribuido en la naturaleza en cantidades de aproximadamente 0.02% de la corteza terrestre. Se encuentra en la naturaleza como sulfuro, carbonato, óxido o silicato en combinación con muchos minerales. La producción mundial de cinc en 1977 fue de aproximadamente 5'190,000 toneladas. De esas, 739,000 toneladas fueron producidas por Japón, 720,000 toneladas por la URSS, 495,000 toneladas por Canadá, 372,000 toneladas por USA y 295,000 toneladas por Australia.

Producción

La producción mundial del cinc está constantemente aumentando un 5% por año. El mineral de cinc es minado en gran parte en USA, URSS y Japón. Durante la explosión y estrujamiento de el mineral ocurren pérdidas moderadas de cinc a la atmósfera. El tratamiento de el estrujamiento por medio de flotación húmeda provoca emisiones de cinc hacia el agua. Durante la fundición existen emisiones de cinc hacia el aire, resultando a veces emisiones de cadmio. La emisión de cinc hacia la atmósfera durante las actividades de fundición en los Estados Unidos durante 1969 fue estimada en 50,000 toneladas. La fundición produce el metal impuro propio para galvanizado y pintado. El refinamiento electrolítico y la destilación producen un alto grado de pureza del cinc (99.99 + %), propio para aleaciones.

Usos

En exposición al aire, el cinc es cubierto con una película de óxido la cual protege al metal de adelantar la oxidación. Esta resistencia a la corrosión atmosférica es la base de uno de los usos más comunes de el metal, la protección de productos de acero y hierro en la galvanoplastia. El cinc evita la oxidación sobre la superficie y protege al metal de la degradación. El cinc metálico es empleado en la industria automotriz, en la industria de equipos eléctricos y la industria de las computadoras.

El óxido de cinc es usado en el hule y como un pigmento blanco que indica la presencia de componentes de cinc. El sulfato de cinc es usado terapéuticamente en humanos como medicina en tratamiento de deficiencia del cinc. El carbonato de cinc es usado como pesticida.

5.4 NIVELES AMBIENTALES Y EXPOSICION

Comida e Ingestión Diaria

Halsted et al. (1974), resumieron estudios sobre la ingestión diaria promedio de cinc en diferentes áreas y concluyeron que era de 5 - 22 mg/día. En general, comida rica en proteína (tal como carne y organismos marinos, ostiones en particular), tienen concentraciones altas de cinc, 10 - 50 mg/kg. en peso húmedo, mientras que granos, vegetales y frutas son bajos en cinc, usualmente menos de 5 mg/kg. La leche humana contiene cerca de 3 mg/l.

Agua, Suelo y Aire

En el mar y agua dulce la concentración de cinc es de 10 microgramos/l (Preston et al., 1972). El agua de tomar tiene la misma concentración que el agua dulce.

La concentración promedio en la corteza terrestre se estima de 40 mg/kg. En el suelo la concentración de cinc varía de 10 a 300 mg/kg de peso seco (Wedepohl, 1972). La contaminación por fundidoras de cinc incrementa el valor anterior. Burkett et al. (1972),

encontraron que la concentración de cinc es de 50 veces mayor en el suelo cerca de una fundidora de cinc que en otras áreas.

En 58 muestras de aires de ciudades de USA, las concentraciones fueron de 0.01 a 0.84 microgramos/m³. En 29 muestras de aire de zonas rurales las concentraciones fueron de 0.01 - 0.2 microgramo/m³ (Schroeder, 1970).

Plantas

En la mayoría de las plantas los niveles normales de cinc son de 10 a 100 mg/kg. El cinc es esencial para el crecimiento de las plantas (Brenchel, 1914). Concentraciones insuficientes de cinc son un común de la deficiencia micro-nutrición en cosechas (Lindsay, 1972), por lo que se acostumbra la adición de cinc al suelo como fertilizante. La toxicidad de cantidades de cinc en plantas es muy rara.

5.5 EFECTOS SOBRE ANIMALES Y PLANTAS

Se ha encontrado deficiencia de cinc en la mayoría de los rumiantes y animales de laboratorio. Dietas deficientes contienen menos de 1 mg Zn/kg. Signos típicos de deficiencia de cinc son dermatitis, atrofia testicular, crecimiento retardado y anorexia.

Conejos, ratas y gatos expuestos a humos de óxido de cinc por 3.5 h a concentraciones de 110 - 600 mg/m³ reaccionaron con una caída de la temperatura de su cuerpo seguida por una marcada leucocitosis. En estudios de autopsias de animales altamente expuestos se vieron signos de bronconeumonía.

Adición excesiva de cinc a la comida de cerdos (alrededor de 1,000 mg/kg por periodos mayores a un mes), produjeron ligeros cambios en el crecimiento normal del animal. En adición artritis e inflamación del tracto gastrointestinal. Signos similares de toxicidad crónica han sido encontrados en caballos (Willoughby et al., 1972). Examinación microscópica de ratones a los que se les ha dado 500 mg Zn/l, como un sulfato, en agua de tomar han mostrado hipertrofia.

El cinc es esencial para el crecimiento de las plantas.

5.6 TOXICOLOGIA EN HUMANOS

Niveles en Tejidos y Fluidos Biológicos

La más alta concentración de cinc se encuentra en la próstata, cerca de 100 mg/kg en peso húmedo. Niveles altos de cinc también son encontrados en huesos, músculos riñón y páncreas (Halsted et al., 1974). En el riñón, la concentración de cinc está relacionada con la concentración de cadmio de tal forma que un incremento en la concentración de cadmio es seguido por un incremento equimolar de la concentración de cinc (Elider et al. 1977). Niveles de cinc en suero y plasma son de aproximadamente 1 mg/l. La concentración de cinc en toda la sangre es cinco veces más alta en el contenido de cinc de las células rojas de la sangre. Los seres humanos normalmente sin exposición ocupacional a cinc, excretan un promedio de 0.5 mg/día de la orina.

Exposición y Límites de Exposición

A. ORAL. La agencia de protección ambiental de USA y la Organización Mundial de la Salud, dan para el cinc en el agua de tomar una concentración de 5 mg/l basado en el sabor amargo que el cinc impone al agua a esos niveles. No se han establecido criterios basados en los efectos sobre la salud.

El cinc puede estar presente en el agua de tomar usualmente a concentraciones mucho menores a 5 mg/l aunque el agua suave suele tener esa concentración de materiales usados en los sistemas de distribuciones y la plomería de las casas.

De un estudio del agua de Boston, se encontraron niveles de cinc en el agua de 1,625 microgramos/l con el valor más bajo de 223 microgramos/l. Hubo incremento en los niveles de cinc debido al cinc presente en las tuberías por donde el agua dulce pasaba.

Carnes, pescado y aves de corral contienen un promedio de 24.5 mg Zn/kg. Los granos y las papas contienen 8 y 6 mg Zn/kg, respectivamente. Ingestiones diarias vía comida para los Estados Unidos refiriéndonos a la población adulta es de 10 a 20 mg Zn/día. El agua de tomar en los Estados Unidos contribuye de 0.5 a 1 mg Zn/día.

B. INHALACION. El valor límite recomendado por la Conferencia Americana de la Industria Gubernamental de Higiene para cinc en el aire de un cuarto de trabajo es representado en la siguiente tabla:

	8 horas mg/m ³	Tiempo Corto mg/m ³
Humo de Cloruro de Cinc	1	2
Humo de Oxido de Cinc	5	10
Estearato de Cinc	(Partículas molestan)	20

C. DERMAL. La absorción dermal del cinc es muy rara, el óxido de cinc es un constituyente común que puede ser absorbido por la piel, pero en cantidades muy despreciables.

D. CARGA TOTAL DEL CUERPO Y BALANCE. La carga de cinc en el cuerpo de un hombre adulto es de 1.4 a 3 g.

El tiempo de vida media del cinc en el cuerpo es de 933 días (Taylor, 1982).

Snyder et al. (1975), da la siguiente información del balance del cinc para hombres con un peso de 70 kg:

Ingestión	mg/día	Pérdidas	mg/día
Comida y Fluidos	13	Orina	0.5
Aire	0.1	Sudor	0.78
		Pelo y Uñas	0.03
		Menstruación	1
		Otros	11

La Academia Nacional de Ciencias en 1974, publicó ingestiones diarias recomendadas de 15, 20 y 25 mg Zn/día para adultos, mujeres embarazadas y mujeres lactantes.

Metabolismo

A. ABSORCIÓN. No existen datos que indiquen una absorción pulmonar. Es difícil averiguar la absorción de cinc ingerido, ya que parte del cinc es excretado hacia el intestino.

En animales, la absorción de cinc se ha reportado en el rango de menos de 10 a 90%. La absorción de cinc es muy variable y es afectada por algunos factores. Bajo peso del cuerpo y el pobre incremento de la absorción de cinc, mientras que dosis orales de cinc altas y sustancias en la comida como cadmio lo reducen.

B. DISTRIBUCIÓN. La piel contiene más de 20% de todo el cinc del cuerpo. La concentración de tejidos del músculo, hígado y riñón se aproxima a 55 mg Zn/kg y en la próstata es menor o igual a 850 mg·kg. En el semen y esperma, las concentraciones son de 2,000 a 3,000 mg/kg (Taylor, 1982).

Concentraciones altas de cinc se encuentra en el sistema reproductivo de las mujeres (más alto en la próstata), músculo, huesos, hígado, riñón, páncreas, tiroide y algunas otras glándulas endocrinas. La concentración de cinc en el hígado y riñón depende de la concentración de cadmio. El cinc es un componente esencial de las enzimas.

B1. SANGRE. El cinc está presente en los eritrocitos, en los leucocitos, en algunas metaloenzimas de cinc, en el plasma y en el suero.

La concentración en el suero para mujeres y hombre es de 1 mg Zn/l.

Toda la sangre tiene concentraciones cinco veces más altas que la del suero. Las células rojas contienen 10 veces la concentración del suero. La concentración de cinc del suero es más baja en personas que están tomando anticonceptivos orales, en mujeres embarazadas y personas que tengan alguna infección del cuerpo. Pacientes a los que se les ha dado 135 mg Zn/día durante 18 semanas para sanar úlceras de la pierna mostraron aumento de los niveles de cinc en el suero sólo si las concentraciones de cinc del suero fueron mayores de 1.1 mg/l.

Aunque los valores de cinc en el suero de la sangre son generalmente de confianza, a veces hay que tener cuidado al estimar estos valores.

C. EXCRECIÓN. La excreción se da principalmente por el tracto gastrointestinal. Parte del cinc excretado de la bilis al intestino es reabsorbido.

Durante calor extremo o ejercido mucho cinc es perdido por el sudor. El pelo, leche, descamación de la piel y la sangre menstrual son otras rutas de pérdida de cinc.

Concentraciones de 0.6 a 0.7 mg/l han sido encontradas en la orina de trabajadores expuestos a óxido de cinc en concentraciones entre 3 y 5 mg/m³. Estos valores no son muy elevados comparados con los valores normales.

D. TIEMPO MEDIO BIOLOGICO. La excreción del zinc 65 está relacionada al estado del cinc de tal forma que adiciones de cinc en la dieta aumentan el grado de eliminación.

En humanos normales, sin excesiva ingestión de cinc, el tiempo de vida media del cinc absorbido en el cuerpo es de 162 a 500 días (Amodt et al., 1975). El suero y los tejidos musculares, los cuales contienen la mayor parte del cinc del cuerpo, tienen mayor tiempo medio biológico que, por ejemplo, el hígado.

Efectos

A. EXPOSICION AGUDA: El ion cinc es pobremente absorbido, pero las sales de ácidos minerales fuertes son corrosivos a la piel y el tracto gastrointestinal.

La ingestión de 2 g. o más de cinc produce síntomas tóxicos en humanos. El sulfato de cinc en esas cantidades irrita el tracto gastrointestinal y provoca vómito.

Bebidas ácidas hechas en envases galvanizados han producido envenenamiento en masa. Fiebre, náusea, vómito, calambres en el estómago y desarrollo de diarrea de 3 a 12 horas después de la ingestión (Stokinger, 1981).

La prueba umbral para cinc en agua es de aproximadamente 15 ppm.

Niveles tan altos como 675 a 2,280 ppm en agua son peligrosos.

Vacas que estuvieron ingiriendo 140 g. Zn/día de nueces contaminadas presentaron enteritis tan severa que en una granja 7 de 40 vacas afectadas murieron o tuvieron que ser matadas. En humanos, la concentración menos tóxica por inhalación de polvo de cloruro de cinc es de 4,800 mg/m³ para media hora.

La fiebre de humo de cinc metálico no ha sido producida en animales.

B. EXPOSICION CRONICA.

B1. ORAL. Pacientes que han ingerido cinc en cantidades de 10 veces el recomendado por meses y años no han mostrado alguna reacción adversa. Sin embargo, ingestiones excesivas de cinc puede inhibir la absorción del cobre, provocando una deficiencia de cobre.

Signos tóxicos vistos en animales expuestos a cantidades altas de cinc (1,000 mg ZnO/día en gatos y perros), incluyeron glicosuria en perros, degeneración de las fibras del páncreas en gatos, anemia y reducción de la capacidad reproductora en ratas.

B.2 INHALACION. Trabajadores expuestos a humos del metal durante largo tiempo presentan molestias gastrointestinales y mal funcionamiento de su hígado.

C. ORGANOS Y SISTEMAS ESPECIFICOS

C.1 PULMON. Un caso fatal de fibrosis extensiva de pulmón ha sido descrita en Italia en un trabajador que había estado expuesto a estereato de cinc durante 29 años en una fábrica de hule. No se han reportado efectos adversos provocado por estereato de cinc en los Estados Unidos (Stroking, 1982).

C.2 SANGRE. Durante la lucha aguda de la fiebre de humo metálico ocurre la leucositosis polimorfonuclear.

C.3 TRACTO GASTROINTESTINAL. Presión en la región del estómago, náusea y debilidad son síntomas presentados en trabajadores expuestos al galvanizado de cinc.

C.4 PIEL. La exposición al óxido de cinc combinada con la falta de aseo personal contribuyeron a una dermatitis ocupacional causada por el bloqueo de las glándulas sebáceas. Generalmente el óxido de cinc tiene un bajo potencial para irritar la piel.

D. TERATOLOGIA. No existe información que asegure que el exceso de cinc cause el desarrollo de alguna malformación, pero la deficiencia de cinc sí puede causar malformaciones. En 1977 un estudio hecho por Chan et al. en el cual dio a los descendientes de ratones 20 mg/kg en los días 8, 9, 10 y 11 de gestación mostrando un retardo en la osificación y algunas malformaciones del esqueleto.

E. CARCINOLOGIA. Inyecciones de cinc en animales de laboratorio han inducido tumores testiculares. El cinc parece estar indirectamente envuelto, sin embargo el cinc se requiere para el crecimiento del tumor (aunque inicialmente cinc en exceso da alguna

protección). La deficiencia del cinc no parece estar relacionado con el desarrollo de cáncer humano.

F. **MUTAGENOLOGIA.** No existe evidencia de que el cinc es mutágeno.

5.7 MEDIDAS DE SEGURIDAD Y SALUD

En todos los casos en donde el cinc es calentado para producir vapores, es muy importante asegurarse de que el sitio donde esta actividad se realiza tenga una buena ventilación. Es muy importante asegurar la protección individual del trabajador para evitar la fiebre del humo de metal obligando el uso de mascarillas.

El personal que está expuesto a vapores de cloruro de cinc debe tener un equipo de protección, incluyendo ropa apropiada, protección química de ojos y cara y equipo de protección respiratoria.

Finalmente, hay que dividir en polvos de cinc y componentes de cinc los cuales pueden presentar un peligro de incendio y explosión que deberían ser almacenados en lugares fríos, secos y bien ventilados, alejados del riesgo de incendio agudo, flamas abiertas y agentes oxidantes de alto poder.

CADMIO

Aún cuando se puede depositar cadmio en baños ácidos, como de sulfato o fluoborato, esos depósitos resultan ser ásperos y cristalinos a menos que se usen agentes aditivos muy efectivos. Los baños ácidos tienen muy poca potencia de depósito. Por lo tanto, el galvanizado de cadmio generalmente se hace en baños al cianuro. El principal propósito del galvanizado de cadmio es el de proveer una atractiva capa protectora de corrosión sobre varios metales bases, especialmente hierro y acero.

El precio relativamente alto del cadmio restringe su uso a capas delgadas sobre partes que son usadas en protección de puertas de adentro y fuera de una casa. Sin embargo, también tiene uso común en puertas exteriores de aeroplanos, barcos marinos y tanques militares.

El cadmio es rara vez usado como base metálica de otros metales.

Capas delgadas de plata son absorbidas por el cadmio, provocando que la superficie se torne gris. No existen ventajas en usar el cadmio como artículo para el níquel. La industria eléctrica usa el depósito de cadmio sobre acero y otros metales porque es fácil de soldar y tiene una baja resistencia al contacto.

Aunque fórmulas para soluciones de cianuro de cadmio fueron publicados en el año de 1819, el galvanizado de cadmio no fue usado sino hasta el año de 1915.

5.8 SELECCION DE BAÑOS

A. BAÑO AL CIANURO DE CADMIO. Los baños comerciales de cadmio consisten esencialmente de cadmicianuro de sodio, cianuro de sodio y también hidróxido de sodio. Al baño algunas veces se le adicionan agentes orgánicos e inorgánicos y abrillantadores. Ellos son usualmente hechos disolviendo óxido de cadmio en solución de cianuro de sodio; un baño con un contenido de hidróxido de sodio equivalente al contenido de cadmio automáticamente resulta. Entonces, por cada gramo por litro de cadmio hay originalmente presente cerca de 0.71 g/l de hidróxido de sodio.

La composición del cianuro no se conoce con certeza. Soderberg, concluyó que para propósitos prácticos puede ser Na Cd (CN) , y considera el cianuro de sodio usado en exceso de esta fórmula para ser cianuro de sodio libre, efectivo disolviendo los ánodos.

Este baño puede ser operado sobre una base de cadmio metálico y el cianuro libre o total es determinado en su concentración por análisis, pero la determinación del cianuro libre tiende a dar resultados más altos, por lo que el método del cianuro total es más confiable.

Las siguientes concentraciones cubren los baños galvánicos típicos de cadmio que se usan en la actualidad:

	Depósito Inmóvil g/l	Depósito de Barril g/l
Cadmio Metálico	20-30	15-20
NaCN	75-90	90-100
Agentes de Adición	0.1-15	0.1-15

La elección de la concentración del cadmio depende del valor relativo de la inversión en el tanque, solución y espacio de piso, los cuales disminuyen con el aumento del contenido del metal.

Ordinariamente, las soluciones galvánicas de barril son operadas con un contenido de metal más bajo debido a la agitación que se emplea.

El contenido de cianuro de sodio abastece conductividad y mejora la corrosión del ánodo. Por esta razón, frecuentemente se mantiene un contenido de cianuro de sodio libre constante en 60 y 75 g/l en tanques inmóviles y de barril, respectivamente. En algunos baños, la apariencia del depósito depende de la relación entre el contenido de cianuro de sodio total y el contenido de cadmio metálico ($R = 3.75 + - 0.4$).

El contenido de hidróxido de sodio se considera no muy crítico y está relacionado con la concentración del cadmio metálico. Su principal función es la de proveer conductividad. El hidróxido de sodio no debería ser adicionado en exceso de lo que originalmente está formado, ya que un exceso perjudica el brillo del depósito.

Dingley y Bednar, establecen que los baños de cadmio son más estables y proveen una mayor eficiencia si la relación NaCN/Cd es de 2.8 y $NCN \rightleftharpoons NOH$.

Condiciones de Operación

A. DENSIDAD DE CORRIENTE. El rango de la densidad de corriente del cátodo de los baños al cianuro de cadmio varía ampliamente con la composición del baño, temperatura y agitación. Para condiciones comerciales el rango de densidad de corriente se encuentra entre 0.5 y 5 A/dm².

La densidad de corriente efectiva para soluciones que contienen 20 g/l de cadmio es de 1.5 a 2 A/dm² y para baños con 40 g/l de cadmio es de 3 a 4 A/dm². La densidad de corriente del ánodo para condiciones comerciales no debería ser arriba de 2 A/dm² para tener una corriente efectiva del ánodo y mantener la composición de la solución.

B. TEMPERATURA. En general, la temperatura del baño se debería mantener entre 20 y 30°C para obtener mejores resultados.

C. EFICIENCIA DE CORRIENTE. La eficiencia de corriente varía con la composición del baño y se encuentra entre 85 y 98%. La eficiencia aumenta al incrementarse el contenido del metal, la temperatura y la agitación. El aumento de la concentración del cianuro y del abrillantador disminuye la eficiencia, mientras que el aumento del contenido de hidróxido de sodio aumenta ligeramente la eficiencia. El contenido de carbonato del baño casi no causa efectos sobre la eficiencia de corriente del cátodo.

La eficiencia de corriente del ánodo es generalmente de 100% al menos que el ánodo se polarice como resultado de alta o baja concentración de cianuro de sodio.

5.9 ANODOS

En galvanoplastia de soluciones al cianuro de cadmio se usan ánodos solubles de cadmio y ánodos insolubles de acero. Los ánodos de cadmio deberán estar casi libres de impurezas. Una especificación para ánodos requiere un mínimo de 99.9% de cadmio, con no más de 0.05% de plata, más plomo, más estaño o 0.005% de arsénico, más antimonio, más talio.

5.10 USOS Y PRODUCCION DEL METAL

Cadmio (Cd)

Peso Molecular Promedio	112.4
Gravedad Específica	8.64
Punto de Fusión	320.9°C
Punto de Ebullición	765°C

El cadmio es un metal maleable, dúctil y se funde a 321°C.

Usualmente trabaja con valencia +2, con química muy similar a la del cinc. Tiene forma hexagonal cristalina. De los muchos componentes del cadmio, algunos son muy solubles en agua como el acetato, el cloruro y el sulfato. El óxido y sulfuro de cadmio son casi insolubles. Existen algunos compuestos organo-metálicos sintéticos de cadmio, pero éstos no han sido encontrados en el ambiente debido a que se descomponen rápidamente.

Ocurrencia

El cadmio se encuentra junto con el cinc en la naturaleza. La producción mundial de cadmio ha aumentado considerablemente durante este siglo, en los 70's la producción mundial de cadmio fue de alrededor de 15,000 toneladas por año.

Producción

El cadmio es obtenido como producto del refinamiento del cinc y otros metales, particularmente cobre y plomo.

En 1970 se produjeron 16,000 toneladas de cadmio y cada año esta cantidad se ha estado incrementando en un 14%.

Usos

El cadmio es utilizado en numerosos procesos industriales. El cadmio es altamente resistente a la corrosión, por lo que es ampliamente utilizado para el depósito de otros metales, principalmente hierro y acero. Tornillos, tuercas, llaves y varias partes de avión y motores de autos son, frecuentemente, cubiertos con una capa de cadmio para protegerlos de la corrosión. Grandes cantidades de componentes de cadmio son usadas como pigmentos y estabilizadores de plásticos. El cadmio es utilizado para algunas aleaciones y como uno de los electrodos en las baterías alcalinas de níquel-cadmio.

El cadmio tiene la habilidad de endurecer al cobre y aumentar su resistencia mecánica al aumento de temperatura, por lo que la aleación cadmio-cobre es usada en los radiadores de

los automóviles. El cadmio también es usado en la soldadura de plata y para soldar los electrodos.

El 60% del cadmio producido en U.S.A. es usado para galvanizado, 11% en pigmentos de color, 19% como estabilizadores de plásticos, 3% en acumuladores y el 7% para otros propósitos.

5.11 NIVELES AMBIENTALES Y EXPOSICION

Comida e Ingestión Diaria

Se han reportado rangos de concentraciones de cadmio en comida. En la Tabla 5.9 se muestra la concentración de cadmio que contienen algunos alimentos:

Tabla. 5.9. Concentración de Cadmio en Algunos alimentos.

	mg/kg peso húmedo
Carne de Vaca	0.03 - 0.06
Riñón de Vaca	0.2 - 1.6
Carne de Pescado	0.01 - 0.2
Granos de Trigo	0.01 - 0.15
Arroz (U.S.A. y Hungría)	0.03 - 0.04
Arroz (Japón)	0.03 - 0.3
Pan Blanco	0.02 - 0.16
Leche	= 0.0002
Papas	0.001 - 0.09

Los valores anteriores fueron obtenidos en áreas sin contaminación por cadmio. En algunas áreas contaminadas de Japón se han encontrado concentración de cadmio en arroz de 1 mg Cd/kg.

En diferentes países se han hecho estudios para determinar la concentración de cadmio en algunos alimentos y la ingestión diaria. En áreas sin contaminación la ingestión promedio de cadmio se encuentra entre 25 y 60 microgramos/dfa para una persona de 70 kg. (Friberg et al., 1974). En áreas rurales sin contaminación de Japón la ingestión diaria de cadmio fue estimada entre 59-113 microgramos (Asociación Japonesa de Salud Pública, 1970).

El cadmio se halla en los alimentos porque las plantas lo absorben del suelo. También pueden hallarse concentraciones elevadas en el hígado y los riñones de los mamíferos y en los moluscos.

La Comisión del Codex Alimentarius no ha recomendado, todavía, ninguna dosis máxima para el cadmio en los alimentos. Dicha comisión recomienda una ingestión semanal tolerable para el hombre de: 0.0067 - 0.0083 mg/kg e peso corporal y para un hombre de 60 kg. de 57 a 72 mg/kg.

Agua, Suelo y Aire

En el agua natural, el cadmio se encuentra principalmente en sedimentos del fondo y en partículas suspendidas, por lo que la concentración de cadmio en la fase del agua es baja. Las concentraciones de cadmio en agua natural no contaminada por lo regular es más baja a 1 microgramo/l. La contaminación del agua de tomar ocurre por la disolución de cadmio de las tuberías galvanizadas o de otras partes de los sistemas de conducción. La concentración de cadmio en el agua de tomar no excede a 5 microgramos/l. El agua de mar contiene entre 0.04 y 0.3 microgramos/l. El cadmio que lleva el agua y el aire puede incrementar la concentración de cadmio en el suelo. En áreas no contaminadas, la concentración de cadmio en el suelo es de menos de 1 mg/kg. en algunas áreas de Japón donde la contaminación de cadmio está presente los niveles son de 1 a 69 mg/kg en el suelo. La enfermedad Itai-itai fue causada por el suelo de un campo de arroz contaminado por agua de irrigación contaminada de cadmio.

El cadmio puede hallarse como contaminante de los fertilizantes fosfatados y en los desagües de los alcantarillados, pasando así a los alimentos.

Donde no hay fábricas que arrojen cadmio a la atmósfera, las concentraciones que se han observado oscilan alrededor de 0.001 microgramos/m³, lo que origina una inspiración máxima de 0.02 microgramos por persona y día. En las grandes ciudades se pueden encontrar concentraciones de 0.03 mg/m³.

Tabaco

Fumar tabaco es una importante ruta de exposición para la población.

Fumar un cigarro, generalmente contiene de 1-2 microgramos de cadmio, resulta en la inhalación de 0.1-0.2 microgramos de el metal. Un fumador de dos cajetillas de cigarrros diarios puede acumular en el cuerpo una carga de 15 mg. de cadmio durante un período de 20 años.

5.12 TOXICOLOGIA EN HUMANOS

Niveles en Tejidos y Fluidos Biológicos

Los niños recién nacidos están libres de cadmio. Un hombre de 50 años de edad en U.S.A., Suiza y Alemania tienen una carga total de cadmio de 10 a 30 mg. La concentración de cadmio en el hígado es de 1-3 mg/kg en peso húmedo y en la corteza del riñón de 15-50 mg/kg (correspondiendo de 10-30 mg/kg en todo el riñón).

Existe diferencia entre fumadores y no fumadores. Los niveles de cadmio en la sangre para personas normales que no fuman son de 1 microgramo/l; sin embargo, niveles más altos han sido encontrados en personas fumadoras, estos valores son mayores a 7.6 microgramos/l (Stoeppler y Brandt, 1978).

El tiempo de vida media del cadmio en la sangre es de aproximadamente de 2.5 meses (Kjellstrom, 1977).

Exposición y Límites de Exposición

A. ORAL. En un estudio de 85 ciudades de Estados Unidos se determinó que los niveles de cadmio del agua eran de 0.2 a 0.4 microgramos/litro. En un estudio de 380 aguas terminadas en Estados Unidos, fue detectado cadmio en 2% con una concentración principal de 12 microgramos/l (Kopp, 1970).

La USEPA propone una concentración máxima para el agua de tomar de 10 microgramos/l.

B. INHALACION. El estudio antes citado hecho por Hutton en 1983 establece que el cadmio que se encuentra en la atmósfera proviene de la industria del acero, de la actividad volcánica y producción de cinc. El humo del tabaco contiene considerable cadmio, arriba de 0.1 microgramo por cigarro para la persona que lo fuma y de 0.4 a 0.7 microgramos para la persona que se encuentra al lado del fumador, ésto por cigarro.

La OSHA da un valor límite de exposición para polvos de cadmio de 0.2 mg/k3 y para vapores de cadmio de 0.1 mg/m3.

C. DERMAL. No existe evidencia de que el cadmio se absorba por la piel.

D. CARGA TOTAL DEL CUERPO Y BALANCE. De acuerdo con Snyder et al. (1975), el balance de cadmio para un hombre de 70 kg. en microgramos/día es: Ingestión 150 de comida y fluidos, menos de 1 de aire; Pérdidas 100 de la orina y 50 de materia fecal. La excreción vía orina aumenta con la edad. La carga total del cuerpo es de aproximadamente 50 mg. y el doble para fumadores.

Metabolismo

A. ABSORCION. El cadmio se puede inhalar vía aerosol. Las leyes generales que gobiernan la deposición de partículas en el pulmón indican que, dependiendo del tipo de partícula, entre 10-50% de las partículas inhaladas se depositarán en la parte alveolar de el pulmón. Del 25 al 50% del cadmio que contiene un cigarrillo es absorbido.

La absorción de cadmio a través de alimentos es más significativa.

En un experimento en donde a cinco voluntarios se les dio una dosis de cadmio radioactivo por la boca, se concluyó una absorción promedio de 6% (Rahola et al., 1972), con un rango entre 4.7 y 7.0%

B. DISTRIBUCION. Después de la absorción del cadmio por los pulmones, el cadmio se transporta por medio de la sangre a otras partes del cuerpo y es almacenado principalmente en el hígado y riñón. En experimentos con animales sujetos a exposición crónica, cerca del 75% inyectado o absorbido por el intestino es encontrado en el hígado y el riñón.

B.1 SANGRE. Snyder y colaboradores, en 1975, encontraron que toda la sangre tiene 36 microgramos de cadmio tomando como referencia un hombre cuyo peso sea de 70 kg. Más del 70% del cadmio en la sangre está relacionado con los eritrocitos. Los niveles en la sangre para aquellas personas que no están expuestas ocupacionalmente es de menos de 10 microgramos/l.

B.2 ADIPOSEO. Snyder y sus colaboradores encontraron en 1975 que la concentración de cadmio en el tejido adiposo es de aproximadamente 0.05 microgramos/g tomando como referencia a un hombre.

C. EXCRECION. El cadmio es excretado en la orina y en la materia fecal. Pequeñas cantidades de cadmio son excretadas por el pelo (Stoking, 1981).

D. TIEMPO MEDIO BIOLÓGICO. El tiempo medio biológico del cadmio en la sangre es de 2.5 meses.

A muy altas exposiciones de concentraciones de cadmio se tienen niveles altos en la orina excretada.

Efectos

A. EXPOSICION AGUDA.

A.1 INHALACION. Los síntomas pueden no aparecer hasta 24 horas después de que ha terminado la exposición, por lo que es muy difícil obtener un apropiado diagnóstico (Friberg et al., 1974). Los síntomas y signos predominantes son deficiencia para respirar,

debilidad general, fiebre y en casos severos insuficiencia respiratoria con shock y muerte. El cadmio puede causar edema pulmonar.

Este tipo de efectos generalmente son resultado de la inhalación de vapores generados por soldar materiales que contienen cadmio bajo condiciones pobres de ventilación. Aproximadamente, 5 mg/m³ inhalado durante un tiempo de 8 horas puede ser letal y aproximadamente 1 mg/m³ inhalado durante el mismo período puede provocar los síntomas antes mencionados.

A.2 INGESTION. Los síntomas y signos son náusea, vómito, calambre abdominal y dolor de cabeza. En casos severos se tiene diarrea y se puede desarrollar shock. Los síntomas se presentan en minutos después de la ingestión de cadmio de artículos de comida. Este tipo de envenenamiento se da como resultado de comida y agua contaminada por cadmio de soldaduras en tuberías de agua o de la disolución de cadmio de cerámica, alfarería, vasijas de barro. Se ha prohibido en muchos países el recubrimiento con cadmio de algunos utensilios de cocina que pueden causar envenenamiento agudo por cadmio.

B. EXPOSICION CRONICA

B.1 ORAL. La ingestión excesiva de cadmio durante largo tiempo sólo se ha presentado en Japón. Presenta la enfermedad tubular renal de el mismo tipo de la que se presenta en la exposición crónica industrial y también presenta una enfermedad en los huesos conocida como la enfermedad Itai-itai. Los pacientes pueden tener cambios gastrointestinales, anemia y deficiencia del hígado.

B.2 INHALACION. La intoxicación industrial por cadmio debido a la exposición crónica consiste en enfisema pulmonar y la enfermedad tubular renal. El daño causado al riñón y el pulmón dependerá de la intensidad de la exposición, de tal forma que a mayor exposición se puede observar mayor daño al riñón y el pulmón.

Además de anemia, daños al hígado y cambios en el metabolismo mineral de los huesos han sido observados.

C. ORGANOS Y SISTEMAS ESPECIFICOS

C.1 RIÑON. La más típica facción de intoxicación crónica de cadmio es el daño al riñón. El primer signo es un aumento en la excreción de proteínas de bajo peso molecular, conocido como proteinuria tubular. Normalmente, estas proteínas ocurren en el plasma, son filtradas en el glomerulo, y son reabsorbidas casi completamente. En trabajadores expuestos a cadmio la excreción de proteína puede aumentar cerca de 10 veces arriba de lo normal.

Efectos posteriores son aminoaciduria, glucosuria y fosfaturia (Piscaror, 1966). Desorden en el manejo renal de fósforo y calcio pueden causar resorción de minerales del hueso. El daño causado al riñón por el cadmio es irreversible.

C.2 PULMON. La inhalación crónica de cadmio produce enfisema pulmonar (Stokinger, 1981).

C.3 CORAZON Y SISTEMA CARDIOVASCULAR. Se ha visto anemia en personas que han sido expuestas a cadmio durante algunos años. El cadmio interfiere con la absorción de hierro de la comida produciendo disminución en el aprovechamiento del hierro del tuétano del hueso. No existe relación entre el cadmio y las enfermedades cardiovasculares, especialmente hipertensión.

C.4 HUESOS. Como se ha mencionado, el daño renal perturba el metabolismo de los minerales del hueso. Algunos datos experimentales sugieren que el cadmio afecta el metabolismo del calcio antes de que el daño al riñón ocurra.

D. TERATOLOGIA. En la mayoría de los estudios hechos sobre animales se reportó que el cadmio era teratogénico. Se piensa que esos efectos se deben a una deficiencia de cinc debido a que el cadmio induce a la deficiencia de cinc en la madre que provoca la deficiencia de cinc en el feto.

En las mujeres afectadas por la enfermedad Itai-itai no se observaron defectos en el feto.

E. CARCINOLOGIA. El cadmio puede causar cáncer en la próstata en hombres pero no existe evidencia de esto aún.

F. MUTAGENOLOGIA. No existe evidencia de que el cadmio es mutágeno.

5.13 MEDIDAS DE SEGURIDAD Y SALUD

Se debe tener buena ventilación en el ambiente de trabajo para evitar altas concentraciones de cadmio debido a sus vapores y polvo. Cuando no se puede mantener una buena ventilación durante el soldado y cortado, se deben utilizar respiradores para evitar inhalar altas concentraciones de cadmio. En zonas donde se tienen tanques de galvanizado se debe

tener cuidado en la protección de ojos, cara, brazos, manos, y también usar ropa impermeable.

Se debe prohibir comer, fumar y tomar en áreas de trabajo. Personas con problemas respiratorios y de riñón deberían estar excluidas de trabajos en donde existan concentraciones de cadmio.

Las personas que han ingerido este elemento deberían ser obligadas a producir vómito y a un lavado gástrico. Las personas que han inhalado cadmio deben retirarse del lugar y posteriormente se les debe dar una terapia de oxígeno, de ser necesario.

CAPITULO 6

ESTAÑO Y PLOMO

Los elementos pertenecientes a este grupo trabajan con valencia II o IV, siendo éstos elementos, es decir, sus óxidos pueden actuar como ácidos o como bases. De ahí que pueden existir los siguientes compuestos:

Tabla. 6.1. Compuestos de Estaño y Plomo.

	VALENCIA II	VALENCIA IV
Oxido	Germanoso GeO Estannoso SnO Plomoso PbO	Germánico GeO_2 Estannico SnO_2 Estannico SnO_2
Sales de los óxidos como bases, digalenos, cloruros.	Germanoso GeCl_2 Estannoso SnCl_2 Plomoso PbCl_2	Germánico GeCl_4 Estannico SnCl_4 Plúmbico (PbCl_4)
Sales de los óxidos como ácidos, por ejemplo con NaO	Germanito de sodio Na_2GeO_2 Estanito de sodio Na_2SnO_2 Plumbito de sodio Na_2PbO_2	Germanato de sodio Na_2SnO_3 Estannato de sodio Na_2SnO_3 Plumbato de sodio Na_2PbO_3

Se le han encontrado pocos usos al germanio, por lo que será omitido en este capítulo. Los recubrimientos de estaño se usan aplicándolos por inmersión o por electrólisis en recipientes de alimentos y utensilios, ya que el estaño no es tóxico y no es atacado rápidamente por los alimentos. El plomo es un elemento muy venenoso, por lo que se usa como recubrimiento para proteger contra agentes específicos, como lo son el ácido sulfúrico en baterías acumuladoras, o contra la corrosión atmosférica en las industrias.

ESTAÑO

El estaño es útil por su resistencia a la corrosión, naturaleza de no ser tóxico, facilidad para ser soldado, suavidad y ductilidad.

El método electrolítico tiene mayor preferencia que el método de inmersión caliente por las siguientes razones:

1. El desarrollo de baños ácidos y alcalinos de manera más estable y satisfactoria en relación a los métodos de inmersión hacen que estos se utilicen con mayor frecuencia.
2. El método electrolítico es más práctico que el método de inmersión.
3. El galvanizado resulta ser un método más económico además de que el depósito suele ser más uniforme evitándose posibles aleaciones con el metal base.
4. Por el método de electrodeposición se producen depósitos más pesados y además se puede recubrir cualquier superficie por irregular que esta sea.
5. Algunos metales que no pueden ser revestidos por el método de inmersión caliente (cinc, aluminio, etc.), lo pueden ser por medio de un baño galvánico.

El depósito de estaño protege al alambre de cobre de el sulfuro y también provee un buen soldado, esta operación se lleva acabo por medio de un depósito galvánico.

Los baños galvánicos de estaño se pueden resumir en dos tipos:

BAÑOS ACIDOS Y BAÑOS ALCALINOS.

En los baños ácidos el estaño se encuentra como una sal estañosa, es decir, SnSO_4 , mientras que en los baños alcalinos el estaño esta presente como estanico, Na_2SnO_3 , estannato de sodio. Los baños alcalinos de estaño tienen una mayor potencia de depósito que los baños ácidos. El estaño trabaja con valencia de II en un baño ácido, mientras que en un baño alcalino trabaja con valencia IV, por lo tanto se deposita dos veces más estaño, con una eficiencia 100 por ciento, por ampere-hora en el baño ácido que en un baño alcalino.

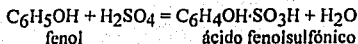
El recubrimiento electrolítico de estaño es generalmente mucho más delgado que el inmersión caliente, siendo también más poroso que este último. Calentando las hojas estañadas electrolíticamente ya sea en aceite caliente o por inducción eléctrica, las capas estañadas se abrillantan y quedan menos porosas.

Por más de 100 años se han desarrollado métodos de depósitos electrolíticos de estaño tanto sulfatos ácidos como soluciones alcalinas. Baños de estannato de potasio y sodio son ampliamente empleados a una gran escala comercial.

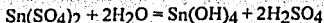
6.1 SELECCION DE BAÑOS

1. BAÑOS ACIDOS DE ESTAÑO

Se puede depositar estaño de una gran variedad de baños estannosos, incluyendo cloruro, fluoruro y sulfato, fluosilicato, fluoborato, perclorato y sulfamato. El sulfamato ha sido el que más se ha empleado, aunque también se emplea el baño de fluoruro. Los depósitos resultantes de un baño ácido suelen con frecuencia ser cristalinamente ásperos a menos que se cuente con un agente aditivo apropiado, de aquí que frecuentemente se empleen junto con un coloide, compuestos aromáticos como el fenol y el cresol. Estos compuestos se combinan generalmente con ácido sulfúrico para formar ácidos sulfónicos. Por ejemplo, cuando el fenol, C_6H_5OH , se mezcla con ácido sulfúrico concentrado y caliente o se le deja reposar obteniéndose la siguiente reacción.



Debido a que el baño de sulfato estannoso es el más usado, se describirán su composición y operación. El sulfato estannoso $SnSO_4$, tiende a oxidarse en sulfato estannico, $Sn(SO_4)_2$ el cual con agua forma hidróxido estannico insoluble, en esta forma:



El baño de estaño debe ser fuertemente ácido para evitar que se precipite el hidróxido estannico. El ácido liberado aumenta también la conductividad y por su efecto de iones

comunes, reduce la concentración del ion estannoso. También se puede agregar sulfato de sodio para ayudar a este último propósito.

A continuación se describe una fórmula típica para un baño ácido de estaño:

	N	g/l
Sulfato estannoso, SnSO_4	0.5	54
Acido sulfúrico, H_2SO_4	2	100
Acido sulfónico de cresol, $\text{C}_7\text{H}_6\text{OH.HSO}_3$		100
Beta Naftol $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$		1
Gelatina		2

Temperatura ambiente, 77°F (25°C)

Baños sin agitación, 2.5 amp por dm^2 y con agitación 50 Amp por dm^2

2. BAÑOS ALCALINOS DE ESTAÑO

En un principio los depósitos que se obtuvieron por medio del baño electrolítico de estannato de sodio resultaban grises y esponjosos, después se dedujo que lo causaba la presencia de sales en el baño (Estanco de sodio, Na_2SnO_2), lo cual en la actualidad se evita con un control cuidadoso del contenido de álcali libre y de la densidad de corriente del ánodo, esta situación se define manteniendo en los ánodos una película amarillo verdosa, esta probablemente contiene compuestos tanto estánicos como estannoso, pero que a la solución solo imparte compuestos estánicos (estannato). Si la densidad de corriente del ánodo es muy baja entonces la superficie se pone gris y se forma estanco. Al aumentar la densidad de corriente se acerca a un valor justo, en donde se presenta un ascenso considerable en el potencial, y se forma la solución amarillo verdosa evitándose con esto la producción de estannato, ahora bien, si se aumenta aún más la densidad de corriente, la superficie del ánodo se pone café o negra desprendiéndose oxígeno, por lo tanto se tiene una reducción de la eficiencia en el ánodo. El valor justo de la densidad de corriente del ánodo depende directamente de la temperatura, concentración y alcalinación libre. La alcalinación debe ser relativamente baja pero lo suficientemente alta para evitar hidrólisis y precipitación. Es necesario tener un excedente de álcali liberado para evitar la hidrólisis del estannato, especialmente si se llega a absorber bióxido de carbono precipitando hidróxido estannico, (ácido metaestannico).

Regularmente a los baños de estannato de sodio se les agrega acetato de sodio y ácido acético para descomponer los carbonatos y bajar el pH.

En seguida se describe un baño típico de estannato de sodio en cuanto a composición y condiciones de operación:

	N	g/lit
Estannato de sodio, $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1.3	90
Hidróxido de sodio, NaOH	0.2	7.5
Acetato de sodio, $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0.1	15
Peróxido de hidrógeno (si necesario) H_2O_2 (100 vol)	0.5	
Temperatura, 60-80°C (140-180°F)		
Densidad de corriente del cátodo, 1-2.5 (10-25 amp/dm ²)		

La densidad de corriente del cátodo debe ser por lo menos igual a la del ánodo y ajustada para formar la película amarillo verdoso.

La sal de potasio tiene mayor solubilidad y conductividad que la de Sodio razón por la cual en la actualidad el potasio esta desplazando al estaño en los depósitos electrolíticos. Una formulación para este baño es la siguiente:

	N	g/lit
Estannato de potasio, $\text{K}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1.1	80
Hidróxido de potasio libre, KOH	0.5	30
Temperatura, 85°C (185°F)		
Densidad de corriente del cátodo, 4amp/dm ²		
Densidad de corriente del ánodo, 3.5 amp/dm ²		

Proceso de Contacto e Inmersión para Estaño

Dedales, alfileres de seguridad y botones (objetos pequeños), son recubiertos con estaño por medio de los procesos de inmersión, los cuales estrictamente hablando son electrolíticos, aún cuando la corriente es proporcionada dentro del tanque, en lugar de venir del exterior. Se obtienen capas muy delgadas, pero muy brillantes y de un grano fino, y al contrario de todos los demás depósitos por inmersión estos son muy adherentes. Los depósitos densos e impermeables es causada por el sobre voltaje relativamente alto del hidrógeno al estaño. En aquellos procesos de inmersión que dependen de la acción electrolítico del material base, el depósito regularmente se detiene cuando el metal base está completamente cubierto por lo que solo se obtienen depósitos muy delgados.

Un ejemplo muy simple de este método son los artículos de latón que se van a estañar y que son rodados durante 2 o 4 horas a una temperatura de 80°C (176°F), en un barril que contiene la solución que a continuación se describe y que también contiene unos pedazos de cinc:

	N	g/l
Cremer tartaro (Tátrato de potasio $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$)	0.20	25
Cloruro (estannoso), de estaño, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.12	10

Como el latón y el cinc se encuentran en contacto con la solución se produce una celda en la que el cinc funciona como ánodo (pasa a la solución), teniendo que el latón es el cátodo que es cubierto con estaño. El ácido tartárico forma hasta cierto punto iones complejos, que producen una pequeña concentración de iones estannosos que no se hidrolizan o precipitan tan rápidamente. También se pueden emplear soluciones alcalinas para recubrir por inmersión con estaño, un ejemplo de esta solución es la siguiente:

	N	g/l
Cloruro estannoso, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.25	30
Hidróxido de sodio, NaOH	1.5	60

En este caso los artículos de latón se colocan en tanques de hierro, en bandejas de alambre de hierro cubiertas con hojas perforadas de estaño en la solución, está se calienta a 90°C (194°F), durante 2 o 3 horas. El estaño se vuelve ánodo y pasa a la solución para ser depositado en el latón.

6.2 ANODOS

Los ánodos pueden ser de:

A. **ESTAÑO PURO.** Es obtenido de muchas fuentes en una gran variedad de tamaños y figuras. Si se encuentran impurezas en el estaño puede ser causa de una disminución en la

eficiencia del ánodo, por ejemplo el cadmio y otros elementos como el plomo se pueden transferir en el depósito.

B. ALEACION DE ESTAÑO CON 1% DE ALUMINIO CONOCIDO TAMBIEN COMO ANODOS "ALTA VELOCIDAD". El ánodo de alta velocidad tiene un rango muy bueno de densidad de corriente manteniendo la eficiencia de la misma muy elevada.

C. MATERIALES INSOLUBLES COMO ALEACIONES DE ACERO Y NIQUEL. Los ánodos insolubles tienen algunas ventajas:

- a) El rango de densidad de corriente del ánodo es ilimitada.
- b) No existe peligro de formación de estanco en el baño.
- c) Las dificultades de formación de película son eliminadas.
- d) El control del contenido de álcali libre es menos crítico.

6.3 USOS Y PRODUCCION DEL METAL

Estaño (Sn)

Peso molecular promedio 118.7
 Número atómico 50
 Gravedad específica 5.8-7.3
 Punto de fusión 231.9°C
 Punto de ebullición 2260-2270°C

Es un elemento de forma cristalina con estados de oxidación +2,+4, los componentes divalentes son designados estannosos y los tetravalentes estánicos. A un pH arriba de 6, los componentes estannosos son fácilmente oxidados. Con estaño es posible formar una gran cantidad de componentes orgánicos e inorgánicos.

Algunos compuestos inorgánicos del estaño son: óxido de estaño, tetracloruro de estaño, cloruro estannoso, cloruro estannico, cloro estannato de sodio, pentacloroestannito de sodio,

fluoruro estannoso y pentafluoroestannito de sodio. Los componentes orgánicos no se mencionan debido a que para afectos de galvanoplastia son muy poco empleados.

Ocurrencia

El estaño es encontrado en un gran número de minerales: casiterita (SnO_2), estanita ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$), y tealita (PbZnSnS_2) etc.

Producción

El estaño es obtenido principalmente de casiterita y de algunos otros minerales en combinación de otros metales. En 1973 se estimó un total de producción arriba de 185,000 toneladas, siendo Malasia el principal productor con 72,260 toneladas. Rusia, Tailandia e Indonesia son algunos países importantes por la producción de estaño en el hemisferio este, mientras que en el hemisferio oeste Bolivia es el principal productor con 28 568 toneladas.

Usos

El estaño es empleado en la galvanoplastia en un 50%, soldaduras y aleaciones, y en las latas de comidas en un 35%. El peltre que contiene 90-95% de estaño, 1-8% de antimonio y 0.5-3% de cobre, es muy usado como bandejas, platos, jarras, etc. Únicamente el 4% del estaño que se produce sirve para producir químicos. El cloruro estannoso se ha empleado por tener propiedades cariostáticas en las pastas de dientes.

6.4 NIVELES AMBIENTALES Y EXPOSICIÓN

Comida e Ingestión Diaria

Estudios hechos por Schroeder et al. (1964), demostraron que las concentraciones de estaño en carne, cereales y vegetales son inferiores a 1mg/kg, para esto el utilizó un espectrofotometro de absorción atómica. Una dieta basada en los anteriores productos nos

da una ingestión diaria de estaño de 1mg. Según la U.K Hamilton et al, (1972), se estima que la ingestión promedio diaria de estaño en una persona adulta es de 187 μ g. Tipton et al, en 1966 realizaron estudios a cuatro personas encontrando una ingestión diaria promedio de 1.5 a 8.8 mg, estimando en la salida fecal de estos un promedio de 1.6 a 3.6 mg de estaño. La liberación de estaño dentro de la comida enlatada depende de muchos factores, como son: La presencia de otros químicos, por ejemplo, nitrato, pH y la temperatura de almacenamiento. El contenido de estaño en la comida enlatada aumenta considerablemente cuando la lata es abierta y guardada por algunos días. El riesgo de contaminación por estaño se reduce considerablemente laqueando las latas.

Agua, Suelo y Aire

Es muy difícil medir con exactitud la concentración de estaño que puede contener el agua, pero se puede estimar que se encuentra alrededor de 1 μ g/l o menos, aunque se han encontrado concentraciones un poco más elevadas en el agua municipal. La concentración de estaño en el suelo varía enormemente desde unos cuantos mg/kg hasta cientos de mg/kg. A una distancia de 700m de una planta industrial en Japón se encontraron niveles de 3.8-4.4 μ g/m³ de estaño en el aire.

6.5 EFECTOS SOBRE ANIMALES Y PLANTAS

Se ha demostrado que una dieta de 1-2 mg de estaño/kg. es necesaria para el crecimiento en ratas (Schwarz, 1974). Irritación gástrica se presenta en gatos cuando a éstos se les alimenta con jugos de fruta enlatados contaminados de sales solubles de estaño. Estaño inyectado en animales puede ser causa de parálisis y daños neurológicos en algunas especies animales.

6.6 TOXICOLOGÍA EN HUMANOS

Niveles en Tejidos y Fluidos Biológicos

La concentración promedio de estaño en toda la sangre fue determinada por Hamilton et al., 1972, siendo ésta de 5 μ g/l considerablemente menor a la reportada por Kehoe en 1940, la cual era de 140 μ g/l; más del 80% del estaño total se encontraba en las células.

No existen los datos suficientes que nos permitan afirmar con certeza los verdaderos niveles de estaño que se tienen en la sangre.

La excreción de estaño en la orina se estima que es alrededor de 20µg/día. Las concentraciones de estaño en tejidos son inferiores a 1mg/kg en peso húmedo. Las más altas concentraciones de estaño han sido encontradas en huesos, pulmones, hígado y riñón, 0.8, 0.8, 0.4 y 0.2mg/kg peso húmedo, respectivamente.

Exposición y Límites de Exposición

A. ORAL. Un estudio realizado en 42 ciudades de Estados Unidos dio un nivel de estaño en el agua de aproximadamente 1.1 a 2.2µg/L (Beason et al. 1976). La ingestión diaria por alimentos es mucho mayor, estimándose una cantidad de 0.2 a 10mg/día (Piscator 1977). La pasta de dientes contiene estaño.

B. INHALACION. La población en general puede inhalar arriba de 7µg de estaño por día del aire del ambiente. El límite de exposición a un corto tiempo es de 4mg/m³ durante 15 minutos. El límite de exposición permisible por la OSHA es de 2 mg/m³ para compuestos inorgánicos de estaño.

C. DERMAL. Solo los compuestos orgánicos de estaño provocan alteraciones en la piel del ser humano.

D. CARGA TOTAL DEL CUERPO Y BALANCE. El balance de estaño para una persona con un peso de 70Kg en mg/día es: Ingestión de alimentos y fluidos 4, Aire 0.34 X 10-3, perdidas por orina 0.02, en Materia fecal 3.5 y en el sudor 0.5.

Metabolismo

A. ABSORCION. No existen datos de experimentos con animales y seres humanos que indiquen depósito o absorción de estaño inorgánico inhalado. La absorción de estaño por ingestión es muy poca que se puede considerar insignificante.

B. DISTRIBUCION. El estaño inorgánico es inicialmente concentrado en los riñones e hígado, pero rápidamente se transporta a los huesos. La mayor parte del estaño se encuentra en los glóbulos rojos.

C. EXCRECION. Los componentes del estaño son excretados por la orina.

D. TIEMPO MEDIO BIOLOGICO. En humanos normales el tiempo de vida media del estaño absorbido en el cuerpo es de 5 a 40 días.

Efectos

A. EXPOSICION AGUDA. Se han observado efectos tóxicos en gente que come comida enlatada, la cual ha acumulado 250mg Sn/kg o más, como náuseas, vómitos y diarrea.

B. EXPOSICION CRONICA. La inhalación crónica de polvos de óxido de estaño o humos de plomo provoca "Estanosis". Una larga exposición al estaño provoca lesiones al cerebro, hígado y riñones.

C. ORGANOS Y SISTEMAS ESPECIFICOS. No existen datos al respecto.

D. TERATOGENETICA. No se ha visto aún que el estaño pueda causar alguna malformación al ser humano.

E. CARCINOLOGIA. No se ha comprobado que el estaño pueda causar algún tipo de cáncer en el ser humano.

F. MUTAGENOLOGIA. No existe evidencia de que el estaño es mutageno.

6.7 MEDIDAS DE SEGURIDAD Y SALUD.

Se pueden enumerar las siguientes medidas de seguridad:

- a) Entrenamiento apropiado a los trabajadores sobre la maquinaria que están manejando.
- b) Mantener el lugar con una buena ventilación.

e) Contar con equipo adecuado para tener una protección respiratoria en caso de alguna emergencia.

d) Contar con equipo para protección de ojos, cara, brazos, pies, etc., cuando un trabajador se encuentre manejando estaño líquido.

P L O M O

Algunos compuestos tetravalentes del plomo son muy estables como el PbO_2 , sin embargo la mayoría de los compuestos solubles del plomo contienen el metal con valencia II, bivalente. Muchas sales del plomo son solubles pero el sulfato es prácticamente insoluble y el cloruro solo es soluble con agua caliente. Las principales sales apartir del cual es depositado el plomo son: El fluoborato, $Pb(BF_4)_2$; fluosilicato, $PbSiF_6$; perclorato, $Pb(ClO)_2$; Sulfamato, $Pb(SO_3NH_2)_2$. La solución de fluosilicato es un tanto difícil de preparar y es en cierta forma inestable, pero es muy barata por lo que es muy empleada para refinar plomo. El perclorato puede llegar a ser explosivo si la madera o el papel se saturan con el. El posible depositar plomo de soluciones alcalinas como el plumbato de sodio, Na_2PbO_2 pero no se ha hecho uso comercial de tales baños.

El electrodeposito de plomo ha sido empleado para proteger metales de la corrosión de líquidos como el ácido sulfúrico. El plomo es depositado también como una aleación.

Las soluciones ácidas del plomo tienden a producir depósitos ásperamente cristalinos o ramificados, a menos que se utilicen agentes aditivos adecuados.

6.8 SELECCION DE BAÑOS

1. BAÑO AL FLUOBORATO.

Los baños de fluoborato y fluosilicato son los de importancia comercial, sin embargo con los baños de fluoborato se obtienen depósitos más finos y densos, menos susceptibles a

descomposición, se deposita muy satisfactoriamente sobre el acero, aunque es un poco más caro que el fluosilicato.

La composición del baño al fluoroborato es la siguiente:

	g/l
Carbonato básico de plomo, $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	150
Acido fluorhídrico, HF (50% solución)	240
Acido bórico, H_3BO_3	106
Pegadura	0.2

La solución resultante tiene aproximadamente la siguiente composición:

	N	g/l
Fluoroborato de plomo, $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$	1.25	232
Acido fluobórico libre, HBF_4	0.25	22
Acido bórico libre, H_3BO_2	0.2 (M)	12
Pegadura		0.2
Temperatura, 25°C (77°F)		
Densidad de corriente, 2 amp/dm ²		

Los ácidos fluorhídricos y bóricos se mezclan para formar el ácido fluobórico. El carbonato se mezcla con agua quedando una pasta que se mezcla con el ácido muy lentamente. El bióxido de carbono se evapora y hace que la solución forme espuma. Una vez que se completa la reacción entonces se agrega la pegadura. El ácido fluobórico libre aumenta la conductividad del baño y reduce la concentración del ion-plomo disminuyendo por lo tanto la tendencia del plomo a galvanizarse por inmersión en acero, con una adhesión inferior.

2. BAÑO AL SULFANATO.

La solución consiste esencialmente de sulfamato de plomo $\text{Pb}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$, con suficiente ácido sulfámico para dar un pH de aproximadamente 1.5, ambos compuestos son muy solubles, pero siendo sólidos se tienen muchas ventajas en cuanto a su manejo se refiere. El baño al sulfamato es bastante estable cuando este es empleado correctamente, se hidroliza

para formar bisulfato de amonio y la subsecuente precipitación puede ocurrir cuando se tiene un pH muy bajo o cuando la temperatura es muy alta.

La composición de este baño se puede ejemplificar como sigue:

	g/l
Plomo	54
Acido sulfámico libre	50
pH	1.5
Eficiencia del ánodo	100%
Eficiencia del cátodo	100%
Densidad de corriente del cátodo	0.5-4 A/dm ²
Temperatura	24-50°C

6.9 ANODOS

Se pretende el uso de ánodos lo más puros posibles con la menor cantidad de cobre, plata, y antimonio que pueden provocar la formación de lodos en ellos, los cuales posteriormente se integran en la solución galvánica aumentando con esto la tendencia a tener depósitos rugosos. Las impurezas también son causa de la polarización del ánodo debido a densidades de corriente en el ánodo más elevadas. Pequeñas cantidades de bismuto, estaño y cinc, no causan ningún efecto en los depósitos. La eficiencia del ánodo en los baños ácidos es de un 100%, mientras que en los baños alcalinos es considerablemente menor al 100%.

Debido a que las soluciones de plomo son fuertemente ácidas, se recomienda que los tanques sean de caucho o materiales sintéticos.

6.10 USOS Y PRODUCCIÓN DEL METAL

Plomo (Pb)

Peso molecular promedio 207.19

Gravedad específica 11.34

Punto de fusión 327.5°C

Punto de ebullición 1749°C

El plomo es un metal suave con estados de oxidación +2 y +4. La mayoría de los compuestos inorgánicos del plomo trabajan con valencia de +2. Las sales de plomo (II), óxidos de plomo y sulfuros de plomo son poco solubles en agua, con excepción del acetato de plomo y el cloruro de plomo.

Ocurrencia

Las más importantes minas de plomo se encuentra en Estados Unidos, Rusia, Australia, Canadá, Peru, México, China, Yugoslavia y Bulgaria. En 1975 se produjeron 3.6 millones de toneladas de plomo

Producción

Los más importantes minerales de plomo son: galena (sulfuro de plomo), cerussita (carbonato de plomo) y anglesita (sulfato de plomo). El metal es producido por fundición.

Usos

El plomo es usado como soldadura, en las balas, como campos de radiación, para producir pigmentos inorgánicos y el tetraetilplomo para gasolina (el cual cada vez se utiliza en menor cantidad).

6.11 NIVELES AMBIENTALES Y EXPOSICION

Comida e Ingestión Diaria

El promedio de plomo que se ingiere diariamente por medio de la comida varía notablemente desde $110\mu\text{g}$ hasta cerca de $520\mu\text{g}$, debido a los diferentes hábitos del comer. Existe una diferencia muy marcada entre lo que come un adulto y un niño, es decir un niño puede ingerir aproximadamente $40\mu\text{g}$ diarios, mientras que un adulto $200\mu\text{g}$ por lo que se estima que una persona ingiere de $200\text{-}300\mu\text{g}$ de plomo diariamente. El 80% al 85% del plomo que ingiere una persona es por alimentos.

Agua, Suelo y Aire

Actualmente, la concentración de plomo en el aire del ambiente de algunas ciudades ha disminuido hasta $1\mu\text{g}/\text{m}^3$. Asumiendo que una persona inhala aproximadamente 20m^3 de aire, se puede pensar que la máxima cantidad de plomo que puede inhalar un ser humano es de alrededor de $20\mu\text{g}$, entonces por día podría inhalar un ser humano un promedio de $10\text{-}15\mu\text{g}$ por día. El plomo ingerido vía agua de tomar generalmente no excede de $50\mu\text{g}$ por día.

6.12 TOXICOLOGÍA EN HUMANOS

Niveles en Tejidos y Fluidos Biológicos

En exposición ocupacional de plomo, cerca de 0.15mg de plomo/ m^3 corresponde a $60\text{-}70\mu\text{g}$ de Pb/ 100ml de sangre. En la población en general se estima un promedio de plomo en la sangre de 10 a $20\mu\text{g}/100\text{ml}$ de sangre, siendo por algunos miligramos más alto en hombres que en mujeres. Valores superiores a $200\mu\text{g}/\text{l}$ indican una exposición peligrosa. De acuerdo al subcomite para la salud Ocupacional de la Comisión Permanente y la Asociación

Internacional de la Salud Ocupacional 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de plomo en el aire corresponden a 130 $\mu\text{g}/\text{l}$ de plomo en la orina.

Exposición y Límites de Exposición

A. ORAL. El plomo presente en el agua es mínimo debido a que forma sulfatos y carbonatos insolubles, a excepción de tanques y tuberías de plomo para la distribución de sistemas de agua, las cuales producen concentraciones tóxicas de principalmente en ácido. En un estudio realizado al agua en las principales ciudades de Estados Unidos se obtuvo como resultado una concentración media de plomo de 3.7 $\mu\text{g}/\text{l}$ con un máximo de 62 $\mu\text{g}/\text{l}$. La mayor ingestión de plomo proviene de los alimentos principalmente de la soldadura de plomo que se emplea en las latas de alimentos. Se estima una ingestión total diaria de 200 a 300 $\mu\text{g}/\text{día}$.

B. INHALACION. La concentración promedio de plomo en el aire de las principales ciudades va desde 0.02 hasta 10 μg de Pb/ m^3 proveniente del humo que desalojan los automóviles y las plantas industriales. La exposición aguda límite es de 0.45mg/ m^3 durante 15 min, mientras que, la exposición límite permisible por la OSHA es de 0.2mg/ m^3 .

C. DERMAL. Solo algunos compuestos orgánicos del plomo son absorbidos por la piel.

D. CARGA TOTAL DEL CUERPO Y BALANCE. El balance de plomo con relación a una persona sexo masculino con un peso de 70kg en mg/día es: Ingestión, 0.44 de alimentos y fluidos, 0.01 del aire; Pérdidas, 0.045 de la orina, 0.3 de materia fecal y 0.1 por otras rutas. Se ha estimado una carga total de 100 a 400mg la cual se va incrementando con la edad.

Metabolismo

A. ABSORCIÓN. Los adultos normales absorben aproximadamente el 10% de una dosis oral de compuestos del plomo, cantidad que aumenta en niños (arriba del 50%) si se ingiere plomo con el estómago vacío. La absorción de plomo por inhalación es muy difícil de generalizar pero se estima que aproximadamente el 50% del plomo inhalado es absorbido por los pulmones.

B. DISTRIBUCIÓN. Alrededor del 90 al 95% del plomo del cuerpo es depositado en el mineral matriz del esqueleto. El resto es generalmente distribuido.

B.1 SANGRE. La concentración de plomo en los eritrocitos es de aproximadamente 16 veces la de el plasma (Tsuchuya 1977). Snyder et al. estimó 1.4 mg de plomo en toda la sangre, 1.2 mg en los eritrocitos y 0.2 en el plasma con referencia a un hombre cuyo peso sea de 70Kg.

B.2 ADIPOSEO. Se estima una concentración de 0.6 mg Pb en el tejido adiposo con referencia a un hombre (0.04µg/g).

C. EXCRECION. Está ocurre en mayor medida en la orina. Alguna ocurre en la secreción gastrointestinal, pelo, sudor, etc.

D. TIEMPO MEDIO BIOLÓGICO. El tiempo de vida medio del plomo en la sangre y algunos tejidos es de aproximadamente 35 días y en los huesos es de aproximadamente 20 años.

Efectos

A. EXPOSICION AGUDA. Algunos signos reportados son: fatiga, falta de sueño, constipación seguido de cólicos, anemia, y neurosis. Ocasionalmente la exposición aguda de plomo causa encefalopatía, caracterizada por vomito, apatía y algunos otros signos neurológicos.

B. EXPOSICION CRONICA. Los efectos clásicos por envenenamiento de plomo son pérdida en el apetito, sabor metálico, anemia, debilidad, mareos, insomnio, dolor de cabeza, irritabilidad nerviosa, dolores musculares, encefalopatía y cólico.

C. ORGANOS Y SISTEMAS ESPECIFICOS

C.1 ERITROCITOS. Los eritrocitos son los órganos que se ven más afectados por alguna dosis de plomo por muy pobre que esta sea todo esto en cuanto a toxicidad se refiere. Un incremento de la concentración de plomo en los eritrocitos puede causar anemia entre otros efectos.

C.2 SISTEMA GASTROINTESTINAL. El principal efecto del plomo sobre el sistema gastrointestinal son los cólicos.

C.3 RIÑONES. La exposición excesiva de plomo origina daños en los túbulos renales en los niños, daños que no son corrientes en los adultos.

C.4 SISTEMA NERVIOSO. La encefalopatía de plomo es causada por intoxicación por plomo.

D. TERATOLOGIA. No existen datos acerca de que el plomo es teratogénico.

E. CARCINOLOGIA. No existen evidencia de que el plomo es carcinogénico al hombre.

F. MUTAGENOLOGIA. Los efectos por intoxicación por plomo incluyen aberraciones del cromosoma. (Forni et al, 1980).

6.13 MEDIDAS DE SEGURIDAD Y SALUD

Se debe prevenir la ingestión e inhalación de plomo, se debe evitar al máximo el empleo de componentes de plomo de alto grado de toxicidad, se debe evitar el uso de pinturas de plomo en los interiores de los edificios, así como los polvos de plomo. Sprays de agua pueden ser empleados para evitar los polvos de plomo. Los trabajadores expuestos al plomo deberían emplear el equipo necesario para su protección, el cual debe ser lavado periódicamente antes de volverse a usar. Se debe prohibir fumar y comer en lugares donde se esta expuesto al plomo.

CAPITULO 7

C R O M O

El cromo pertenece al grupo 6A de la tabla periódica junto con el molibdeno y el tungsteno, los cuales trabajan con valencia VI en sus compuestos ácidos, tales como los óxidos, CrO_3 , MoO_3 y WO_3 , que forman ácido crómico, molibdénico y tungsténico y sus correspondientes sales. También trabajan con valencias bajas II y III, formando sales. En la siguiente tabla se muestran los principales compuestos del cromo:

Valencia VI

anhídrido crómico, CrO_3
ácido crómico, H_2CrO_4
cromato de sodio, Na_2CrO_4

Valencia III

óxido crómico, CrCl_3
sulfato crómico, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$

Valencia II

cloruro cromoso, CrCl_2

Es muy difícil precipitar los metales de este grupo de sus soluciones acuosas debido al valor negativo relativamente alto de sus potenciales de referencia, siendo del cromo de -0.56 voltios.

7.1 SELECCIÓN DE BAÑOS

1. BAÑOS DE SALES DE CROMO

Se puede depositar cromo a partir de sus sales como cloruros o sulfatos, más sin embargo estos baños no tienen uso comercial ya que este tipo de baño es muy in práctico. En el baño de ácido crómico, en donde el cromo trabaja con valencia VI, la eficiencia del cátodo no es mayor de un 15%, por lo tanto, solo se precipita 0.048 g de cromo por amper-hora. Al emplear cloruro crómico CrCl_3 , en donde el cromo trabaja con valencia III, la eficiencia catódica es de un 45% y se precipitaría mayor cantidad del metal; La misma eficiencia catódica se obtiene cuando se emplea el cloruro cromoso CrCl_2 en el baño.

El baño a partir de los minerales del cromo es el baño más práctico ya que se puede obtener una eficiencia catódica de hasta un 50%. El baño consiste de una mezcla de sulfato crómico $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, sulfato cromoso $\text{Cr}(\text{SO}_4)$ y sulfato de sodio Na_2SO_4 . Los ánodos se recubren con asbesto para evitar la oxidación del cromo. Estos baños originan cromo metálico pero no son adecuados para el cromado decorativo o industrial.

Los baños de sales de cromo son muy sensibles a cambios en el pH, por lo tanto se concluye que estos baños son muy in prácticos y poco recomendables.

2. BAÑOS DE ACIDO CROMICO

Todos los cromados a nivel comercial se hacen con el baño de ácido crómico, introduciéndolo como anhídrido CrO_3 , formándose ácido dicrómico, $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. No es factible depositar cromo a partir del ácido crómico puro, por lo que, se puede añadir alguna cantidad muy pequeña de algún ácido, incluyendo ácido sulfúrico, ácido fluorhídrico y ácido fluosilícico. El galvanizado con cromo en nuestros tiempos se realiza con baños de ácido crómico y ácido sulfúrico. Parte del cromo exavalente presente en el ácido crómico, se reduce a cromo trivalente como sulfato crómico $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, por lo tanto se puede decir que todos estos baños contienen tanto cromo exavalente como trivalente y un sulfato.

tomando en cuenta que hay que cuidar la concentración de cada uno de ellos. El cromo alcanza el equilibrio debido a que el ácido crómico es reducido en el cátodo y el cromo trivalente resultante se vuelve a oxidar en el ánodo. Se recomienda mantener la concentración de cromo relativamente baja por medio de una superficie de ánodo lo suficientemente grande y cubierta de plomo.

El grado de brillantez del depósito se puede ver afectado por alguna impureza en el baño como puede ser hierro, cobre, cinc, etc.

Se usan concentraciones de ácido crómico que van desde 250 a 400g/lit. La relación del ácido crómico al sulfato CrO_3/SO_4 en peso es 100 y es más importante que sus concentraciones.

Es muy importante buscar las condiciones apropiadas para obtener depósitos de cromo brillantes debido a que los revestimientos de cromo suelen ser duros y muy difíciles de pulir. Los límites de cromado brillante son las condiciones necesarias bajo las cuales se pueden obtener depósitos brillantes. En un baño ácido de cromo, la eficiencia del cátodo y la aparición del depósito dependen de la temperatura y densidad de corriente. A una temperatura dada, si se incrementa la densidad de corriente se puede presentar que un depósito se transforme de lechoso, a brillante, a deslustrado y finalmente a quemado. Sucede exactamente lo contrario cuando se tiene un decremento en la temperatura, por lo tanto, se concluye que es conveniente mantener la temperatura constante, al igual que la densidad de corriente. Se recomiendan depósitos con artículos uniformes para ayudar a mantener constante la densidad de corriente.

Es evidente que los depósitos ácidos de cromo tienen una baja potencia de depósito, lo cual se debe a:

- a) La relación de espesor de un depósito en las diferentes partes del depósito.
- b) La capacidad de cubrir todas las partes del objeto con cromo indiferentemente de su espesor y apariencia.
- c) La capacidad de producir depósitos sobre toda la superficie.

La práctica en los depósitos de cromo nos dice lo siguiente:

- Al aumentar la temperatura, con una densidad de corriente dada la potencia de depósito se ve disminuida.

- Al aumentar la densidad de corriente a una temperatura dada, la potencia de depósito se ve incrementada.
- Si se incrementa la temperatura y la densidad de corriente para producir depósitos brillantes, entonces, la potencia de depósito aumenta.
- Una relación de hasta 150 de sulfato, da una mejor potencia de depósito que una de 100.
- Concentraciones altas de cromo trivalente o acero, incrementan el espesor de la potencia de depósito, pero ello decrece la conductividad y el grado de brillo.
- En superficies brillantes se tiene una mejor potencia de depósito que en superficies opacas.

Existen dos tipos de cromado:

A. CROMADO BRILLANTE U ORNAMENTAL. Son muy delgados, de ordinario de un espesor menor a 0.00003 pulgadas y se aplican sobre una superficie protectora de níquel o de acero, latón o cinc.

B) CROMADO DURO O INDUSTRIAL. Son más gruesos, generalmente de más de 0.001 pulgadas de espesor y se aplican directamente sobre acero. La falta de brillo en estos depósitos se debe a la alta densidad de corriente.

Los dos tipos de baños tienen aproximadamente las mismas propiedades y composición.

7.2 ANODOS

Existen dos objeciones para emplear ánodos de cromo en los baños de ácido crómico:

a) Los ánodos de cromo son difíciles de preparar y son más costosos que el cromo adquirido como ácido crómico.

b) Los ánodos de cromo se disuelven más, por lo que el cromo tenderá a aumentar en la solución, en gran parte como cromo trivalente, por lo que se trata de tener ánodos insolubles en los baños.

Muchos metales son insolubles en ácido crómico, por ejemplo, acero, níquel y plomo, más sin embargo, solamente el plomo y sus aleaciones son empleados debido a que la reoxidación del cromo trivalente es más rápida en el plomo.

7.3 USOS Y PRODUCCIÓN DEL METAL

Cromo (Cr)

Peso molecular promedio 52

Gravedad específica 7.2

Punto de fusión $1857 \pm 20^{\circ}\text{C}$

Punto de ebullición 2672°C

El cromo es de forma cristalina, muy duro; Trabaja con valencias de +2, +3, +6. El cromo divalente es relativamente inestable, el ion es oxidado rápidamente al cromo trivalente. Los compuestos del cromo exavalente son agentes oxidantes. El cromo en los materiales biológicos es casi siempre trivalente.

Ocurrencia

La corteza terrestre contiene un promedio de 125 ppm de cromo. El cromo trivalente y el exavalente son encontrados en la naturaleza, pero predomina el trivalente.

Producción

La producción mundial de cromo en 1971 fue de alrededor de 7 millones de toneladas, siendo los principales productores Rusia y La República de Sudáfrica. El ferrocromo se

produce por reducción directa del mineral y después de un tratamiento químico seguido de electrólisis se obtiene el cromo metálico.

Usos

Los consumidores industriales de cromo son la metalúrgica y la química. Se usa en la aplicación y producción de pigmento, galvanizado, como catalizador, inhibidor de corrosión, preservativo de madera, refractarios, etc.

7.4 NIVELES AMBIENTALES Y EXPOSICION

Comida e Ingestión Diaria

Se ha estimado una ingestión diaria de cromo por alimentos de 0.03-0.1mg (Schlettwein-Gsell, 1973). La concentración de cromo varía dependiendo del tipo de alimentos que se consumen. Grandes cantidades de cromo son encontradas en la carne, vegetales y azúcar no refinada, mientras que el pescado, aceite vegetal y las frutas contienen cantidades muy pequeñas de este elemento.

Agua, Suelo y Aire.

La concentración de cromo en ríos y lagos es generalmente entre 1 y 10 μ g/l, mientras que la concentración en el agua de los mares es inferior, es decir, de 0.1 a 5 μ g/l (NAS, 1974). La concentración del agua municipal para beber es inferior que la del agua de los ríos.

El contenido de cromo en el suelo es de 250mg/kg. La concentración promedio de cromo en la corteza terrestre es de 125mg/kg. Una fuente de cromo en el suelo, agua y algunos alimentos proviene del fosfato de cromo que se emplea como fertilizante.

Se han reportado concentraciones de cromo desde 10ng/m³ a 50ng/m³.

7.5 EFECTOS SOBRE ANIMALES Y PLANTAS

Nesttesheim en 1971, al realizar estudios de cromato sobre ratones observo que como un efecto secundario se tenían cambios morfológicos en traquea, atrofia del brazo e hígado y ulceraciones en el estomago y también en la mucosa intestinal. En otro estudio realizado por Mosinger y Forientini en 1954, se observó que al administrar cromato de potasio a estos animales se tenían efectos tales como gastritis aguda y enteritis.

Se reportaron algunos tumores malignos en ratas expuestas a altas concentraciones de cromo.

7.6 TOXICOLOGIA EN HUMANOS

Niveles en Tejidos y Fluidos Biológicos.

La concentración más alta de cromo en humanos se ha encontrado en el cabello, encontrándose valores de 200 a 2000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Mertz, 1969). En el pulmón la concentración es aproximadamente de 700 $\mu\text{g}/\text{kg}$, en el hígado 270 $\mu\text{g}/\text{kg}$ y en el riñón 90 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Se ha reportado una concentración en la sangre que va desde 20 a 30 $\mu\text{g}/\text{l}$, distribuida entre los glóbulos rojos y el plasma (Feldman, 1967). La concentración de cromo en los tejidos disminuye desde el nacimiento hasta la edad de 10 años. Después de ese tiempo hay un ligero aumento en la concentración del pulmón pero sigue disminuyendo en los demás órganos (Schroeder, 1962). Por lo tanto, la concentración en los pulmones se debe principalmente al cromo inhalado del aire, aunque los alimentos son la causa de la concentración de plomo encontrada en los demás órganos.

Exposición y Límites de Exposición

A. ORAL. Se estima una ingestión diaria de 0.03 a 0.1mg por alimentos que contienen plomo. La concentración máxima permitida por la USEPA en el agua doméstica es de 50 $\mu\text{g}/\text{l}$.

B. INHALACION. El aire del ambiente generalmente contiene de 10 a 50ng Cr/m³. El valor límite de exposición de un trabajador durante un turno de 8 horas es de 0.5mg Cr/m³ para compuestos de cromo. La exposición límite permisible por la OSHA es de 0.5mg Cr/m³ para cromo soluble (OSHA 1981).

C. DERMAL. Se ha llegado a percibir hipersensitividad dermal en personas sin exposición ocupacional al cromo (VI). Se han presentado también: dermatitis ocupacional, ulceraciones y perforaciones de la fosa nasal.

D. CARGA TOTAL DEL CUERPO Y BALANCE. Diariamente se ingieren por alimentos incluyendo fluidos 150µg/día y por aire 0.1µg/día, con las siguientes pérdidas: orina 70µg/día, materia fecal 80µg/día, sudor 1µg/día, pelo y uñas 0.6µg/día, etc.

Metabolismo.

A. ABSORCION

A.1 INHALACION. Las concentraciones altas de cromo encontradas en el tejido del pulmón de humanos expuestos al cromo indican que la menor parte del cromo es depositado en el tejido pulmonar en forma insoluble, por lo tanto cantidades muy pequeñas son absorbidas.

A.2 INGESTION. En base a una excreción de orina de 2 a 10 µg/l de cromo y una ingestión diaria de 30 a 100 µg, se puede pensar en una absorción de cromo del 10% o más.

B. DISTRIBUCION. Todas las formas químicas del cromo excepto los cromatos se distribuyen rápidamente por la sangre. Después de una administración de cromo se encontró que la más alta concentración se localiza en el hígado, seguida por el útero y el riñón. El cromo es encontrado en los huesos y en el feto.

C. EXCRESION. El cromo es excretado predominantemente en la orina cerca del 60%. No se conoce la situación de la excreción gastrointestinal de cromo. La excreción biliar no es de importancia. El contenido de cromo en la materia fecal puede variar considerablemente.

D. TIEMPO MEDIO BIOLOGICO. En ratas se tienen tres comportamientos en cuanto al tiempo de vida media del cromo se refiere y son: 0.5, 5.9 y 83.4 días.

Efectos

A. EXPOSICION AGUDA. Altas dosis de cromato por infección, piel o absorción de la membrana mucosa puede dañar los riñones de mamíferos y humanos. En conejos que inhalaban polvos de ácido crómico se observó hipertensión pulmonar e inflamación.

B. EXPOSICION CRONICA. La ingestión o inhalación crónica de compuestos del cromo (III), no presenta absolutamente ningún efecto en la salud del individuo, pero la exposición durante un período de tiempo considerable por inhalación de compuestos de cromo (VI) esta asociada con lesiones de la mucosa y submucosa del tracto respiratorio y algunos otros efectos tóxicos. Signos y síntomas causados por la inhalación crónica de cromo (VI) pueden ser: Dermatitis, ulceraciones de la piel, inflamación de la membrana nasal, perforación y ulceración de la fosa nasal, tímpano perforado, sangrado de nariz, daño al hígado, congestión y edema pulmonar, erosión y decoloración de los dientes. En algunos casos de trabajadores expuestos a grandes concentraciones de cromo durante un tiempo considerable se ha presentado cáncer pulmonar, cáncer gástrico y pérdida del sentido del olfato.

C. ORGANOS Y SISTEMAS ESPECÍFICOS.

C.1 NARIZ Y GARGANTA. Trabajadores expuestos a cromatos y ácido crómico pueden presentar inflamación de la membrana nasal, ulceración y perforación de la fosa nasal, laringitis y paringitis.

C.2 PULMON. En 1962 se presentó fibrosis pulmonar progresiva en algunos trabajadores que estuvieron expuestos al cromo, aunque el asma bronquial es el padecimiento más común.

C.3 PIEL. En trabajadores expuesto a cromatos solubles o ácidos crómicos comúnmente se presentan ulceraciones en la piel, también se puede presentar dermatitis.

C.4 TRACTO GASTROINTESTINAL. Se pueden presentar los siguientes efectos: úlceras gastrointestinales, gastritis, decremento o pérdida del sentido del gusto y olfato.

D. TERATOLOGIA. En hamsters a los cuales se les dio una dosis intravenosa de Cr_2O_3 en los días 7,8 y 9 del período de gestación causo una grieta en el paladar de los fetos y resorción.

E. CARCINOLOGIA. En fumadores de cigarro es muy frecuente encontrar el cáncer pulmonar, aunque en trabajadores expuestos a muy altas concentraciones de cromo durante un largo período también se presenta.

F. MUTAGENOLOGIA. El cromato de calcio induce a transformaciones en el cultivo de células.

7.7 MEDIDAS DE SEGURIDAD Y SALUD

Una buena medida de seguridad incluye la adecuada ventilación del lugar y la supresión de polvos y mezclas que contengan cromo (VI), de ser posible métodos de limpieza húmeda deberían de ser empleados. Se recomienda d alguna forma cuantificar la concentración de cromo que se pueda estar manejando en el lugar de trabajo. Mascaras para evitar inhalación de polvos son muy recomendados con una capacidad de retención de partículas del 90% con un tamaño de 0.5µm. Los overoles son muy buenos para evitar el contacto directo del cromo con la piel. Una revisión medica periódicamente es recomendada a personas que están expuestas al cromo (VI). Una pomada que contenga 10% de CaNa_2 , EDTA aplicada regularmente en la fosa nasal después de cada exposición al cromo evita ulceraciones y daños en la nariz y fosas nasales.

CAPITULO 8

NIQUEL

El níquel es uno de los metales más empleados en la galvanoplastia no solo en por la cantidad en toneladas de metal consumido sino también por las muchas aplicaciones que tiene, la cantidad de metales base cubiertos y la cantidad de artículos que se galvanizan. El hierro, cobalto y níquel son muy semejantes en cuanto a sus propiedades químicas y físicas. Estos tres metales no se depositan en una proporción apreciable hasta que se han alcanzado potenciales considerablemente más negativos que sus potenciales de equilibrio. El depósito inicial del metal se da en un estado inestable, el cual lentamente cambia a la forma estable.

El níquel trabaja con valencias II y III. Los compuestos bivalentes con níquel y cobalto son los más estables. Todos los depósitos de los metales antes mencionados se realizan de sus compuestos bivalentes.

Se tienen las siguientes fórmulas:

Oxido Niqueloso NiO
Hidróxido Niqueloso $Ni(OH)_2$
Cloruro Niqueloso $NiCl_2$
Sulfato Niqueloso $NiSO_4$
Oxido Niquélico Ni_2O_3
Hidróxido Niquélico $Ni_2(OH)_6$
Cloruro Niquélico $NiCl_3$
Sulfato Niquélico $Ni_2(SO_4)_3$

El acabado final en cromo es muy importante en casi todas las superficies electrocubiertas en las que la apariencia es un factor muy importante. El éxito del cromado que se emplea en la decoración de pende de la aplicación previa de una capa de metal cuya función sea la de proteger al acero o cualquier otro metal base de la corrosión ya que las capas de cromo son

un poco porosas y no evitan completamente la corrosión. Las capas de níquel proporcionan perfectamente esa protección.

8.1 SELECCION DE BAÑOS

Existen muchas formulaciones en los baños más sin embargo, casi todos los baños de níquel contienen sulfato de níquel, un cloruro casi siempre de níquel y un agente tampón generalmente ácido bórico.

Baños Sales de Níquel. Las sales que más se emplean en estos baños son el sulfato y el cloruro. De acuerdo a la temperatura tenemos el sulfato como $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ o $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, que contienen 20.9 y 22.3 por ciento de níquel. El cloruro de níquel lo tenemos como $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ que puro contiene 24.7 por ciento de níquel. En la actualidad todos los baños contienen algún cloruro, con el cual se asegura la corrosión del ánodo para tener una mayor eficiencia del mismo. El níquel de buena pureza se disolverá anódicamente si existe suficiente cloruro en el baño, casi siempre es deseable que sea un cloruro de níquel. Una buena corrosión en el ánodo se puede lograr con una concentración de 30g/l de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. El uso de cualquier otro cloruro se puede justificar por el hecho de querer que en el baño se tenga algún otro ion metálico.

A continuación se enumeran algunos de los baños más comunes de níquel:

A. BAÑO FRIO Y DILUIDO DE NIQUEL

	g/l
Sulfato de níquel, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	120
Cloruro de amonio, NH_4Cl	15
Fluoruro de amonio	65

B. BAÑO CALIENTE TIPO WATTS

	g/l
Sulfato de níquel, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	240
Cloruro de níquel, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	45
Acido bórico, H_3BO_3	30
pH, a alto pH, 4.5-5.5, a bajo pH, 1.5-3.0	
Temperatura, 43°C	
Densidad de corriente, 2-7 amp/dm ²	

C. BAÑO BRILLANTE DE NIQUEL-COBALTO

	g/l
Sulfato de níquel, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	240
Cloruro de níquel, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	45
Sulfato de cobalto, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	15
Acido bórico, H_3BO_3	30
Sulfato de amonio, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	2.5
Formato de níquel, $\text{Ni}(\text{COO})_2$	50
Formaldehído, HCHO (40%)	2.5
pH, 4.5	
Temperatura 55°C	
Densidad de corriente, 3 amp/dm ²	

Los baños anteriormente señalados son los que describen mejor los baños galvánicos de níquel que pueden existir. El ácido bórico se emplea como tampón, ya que si los baños de níquel solamente contuvieran sales de níquel u otros sulfatos y cloruros, tendrían una cantidad muy pequeña de tampón causando cambios relativamente significativos en el pH de la solución. El tampón retarda el aumento de pH en la película del cátodo a un valor en el que el hidróxido de níquel se precipita aumentando así el límite de densidad de corriente arriba del cual se pueden tener depósitos quemados.

Abrillantadores

Los depósitos modernos de níquel se realizan en laminas muy delgadas paralelas a la superficie del cátodo. Se pueden mencionar algunos abrillantadores empleados en los baños de níquel como son:

Sales de cobalto, sulfanamidas, sales de cadmio o cinc, formatos, etc. Los baños brillantes de níquel tienden a ser quebradizos, lo cual se puede evitar con algún agente aditivo.

Porosidad

Los baños de níquel tienden a producir depósitos porosos. Se podría decir que el poro es provocado por la presencia y retención de burbujas de gas, generalmente hidrógeno, en la superficie del cátodo, resultando el que no exista depósito en ese punto. A través de ese poro se puede presentar corrosión. Las impurezas inorgánicas y las partículas suspendidas que pueden alojarse en el cátodo también causan la aparición de poros en los depósitos de níquel. El peróxido de hidrógeno H_2O_2 , es un buen remedio para evitar los poros en los depósitos de níquel.

Impurezas

Los baños de níquel son muy susceptibles a las impurezas metálicas, hierro, cobre, cinc, cromo y también a ciertos compuestos orgánicos. Pequeñas concentraciones de cinc o cadmio producen depósitos de níquel brillante, pero mayores cantidades pueden producir efectos perjudiciales al depósito. Aumentando el pH de la solución se puede eliminar hierro y cobre, precipitándose las sales de estos metales como hidróxidos.

Condiciones de operación

Se pueden enumerar las condiciones de operación que son de importancia controlar durante la operación de un baño de níquel:

A. pH. En el baño tipo-Watts (baño de bajo pH) se obtuvieron mejores resultados con un pH de 1.5 a 3.0. En el galvanizado de níquel brillante se emplea un pH de 2.5 a 4.5. La elección del pH es regida por el tipo de baño y las propiedades que se desean obtener del depósito.

B. TEMPERATURA. Regularmente, se pueden aplicar altas densidades de corriente en baños calientes y no así en baños fríos. Las ventajas de emplear altas temperaturas en los baños de níquel son:

- a) Mayor solubilidad del níquel u otras sales.
- b) Mayor conductividad.
- c) Muy poca polarización tanto del cátodo como del ánodo.
- d) Aumento en la eficiencia del ánodo y del cátodo.

Las desventajas son:

- a) Aumento a la tendencia de precipitar impurezas que causan porosidad.
- b) Tendencia a precipitar agentes abrillantadores.
- c) Vaporización excesiva.
- d) Menor potencia de depósito.

En la prácticas se acostumbran temperaturas de 40 a 50°C.

C. DENSIDAD DE CORRIENTE. Por lo regular se emplean densidades de corriente de 0.5 a 2amp/dm², aunque en baños más calientes y fuertes la densidad de corriente llegue a ser de 6amp/dm².

D. AGITACION. La agitación equivale a un aumento en concentración de níquel y de concentración de ion-hidrógeno, es decir una disminución en pH lo que permite más altas densidades de corriente. La agitación rápida provoca que con el movimiento suban a la superficie las partículas suspendidas, provocando un depósito áspero.

8.2 ANODOS

Los baños de níquel que contienen cloruro deben emplear ánodos que contengan arriba del 99 por ciento en níquel, ya sea rolados o vaciados. La forma más pura y barata de los ánodos de níquel son las láminas de cátodo que se emplean como ánodos, teniendo como única objeción el espesor de la lámina que es no mayor a 6mm, resultando depósitos ásperos.

8.3 USOS Y PRODUCCIÓN DEL METAL

Níquel (Ni)

Peso promedio 58.71
Gravedad específica 8.9
Punto de fusión 1453°C
Punto de ebullición 2732°C

Ocurrencia

El níquel es encontrado en los minerales de sulfuro minados bajo el suelo, y en minerales de óxido, constituyendo níquel y cobre 15%, Hierro 50% y Sulfuro 20%.

En 1973 la producción mundial de níquel fue de cerca de 660000 toneladas. La mayor cantidad de depósitos de minerales de níquel se encuentran en Canadá y Rusia.

Producción

Los métodos empleado para la obtención de níquel apartir del mineral de sulfuro de níquel incluyen, flotación, separación magnética, Calcinación del mineral y fundición. Otro proceso empleado en la obtención del níquel es el refinamiento electrolítico.

Usos

Cerca del 40% del níquel producido se emplea en la producción del acero. El níquel es usado en la producción de aleaciones que se emplean para elaborar monedas y utensilios de cocina. El hidróxido de níquel es usado en las baterías níquel-cadmio. El carbonato de níquel en componentes electrónicos.

8.4 NIVELES AMBIENTALES Y EXPOSICIÓN

Comida e Ingestión Diaria

En granos se estima una concentración de 0 a 6.45 $\mu\text{g/g}$, en vegetales y frutas de 0 a 2.59 $\mu\text{g/g}$, y en la comida de mar de 0.3 a 1.7 $\mu\text{g/g}$. Schroeder en 1962, estimó una ingestión diaria de níquel de 0.3 a 0.5 mg en los Estados Unidos. Estudios del balance de níquel sobre estudiantes de Rusia mostraron que un promedio diario de 289 μg , lo cual concuerda con el estimado promedio que se encontró en la materia fecal de 258 μg , por lo tanto se considera que la ingestión diaria de níquel es muy baja.

Agua, Suelo y Aire

La concentración de níquel en el agua de mar es de aproximadamente 0.1 a 05 $\mu\text{g/l}$.

En Estados Unidos, el 97% porciento de todas las muestras (2053) de agua de beber contenían menos de 20 μg de níquel por litro. En casos excepcionales se encontró una

concentración superior a $75\mu\text{g}$ por litro. En áreas donde el níquel es minado, no se han encontrado concentraciones superiores a $200\mu\text{g}$ de níquel por litro.

Se puede concluir que el agua contribuye con menos de $10\mu\text{g}$ en la ingestión diaria de níquel del ser humano.

Alrededor de 3 a 1000mg Ni/kg es la concentración que comúnmente se puede encontrar en el suelo del campo, la cual varía dependiendo del tipo de mineral que contenga dicho suelo.

En los Estados Unidos, se ha reportado una concentración de 6ng/m^3 en el aire del medio ambiente para zonas no urbanas, mientras que para zonas urbanas se ha reportado un promedio anual de 25ng/m^3 durante temporadas de frío y 17ng/m^3 en temporadas de calor.

En cigarrillos Sunderman en 1961, reportó un contenido de níquel de $2.2\mu\text{g}$ por cigarrillo.

8.5 EFECTOS SOBRE ANIMALES Y PLANTAS

En ratones expuestos a concentraciones de níquel se observó; Irritación del pulmón, inflamación de las fosas nasales. Signos patológicos por deficiencia de níquel han sido producidos en gallinas y ratas. Crecimiento retardado, anemia y decremento de la actividad enzimática son síntomas mostrados por las ratas. En ratones y ratas a los que se les dio 5mg Ni/l En el agua de beber durante toda su vida, no se observó ningún efecto. Por lo tanto se puede observar que el níquel inhalado tiene un mayor efecto sobre animales que el níquel ingerido.

8.6 TOXICOLOGÍA EN HUMANOS

Niveles en Tejidos y Fluidos Biológicos

La concentración de níquel en la sangre y la orina reportados ha ido aumentando a través de los años. Se ha reportado en toda la sangre un nivel de níquel de alrededor de $4.8\mu\text{g/l}$.

concentración superior a 75µg por litro. En áreas donde el níquel es minado, no se han encontrado concentraciones superiores a 200µg de níquel por litro.

Se puede concluir que el agua contribuye con menos de 10µg en la ingestión diaria de níquel del ser humano.

Alrededor de 3 a 1000mg Ni/kg es la concentración que comúnmente se puede encontrar en el suelo del campo, la cual varía dependiendo del tipo de mineral que contenga dicho suelo.

En los Estados Unidos, se ha reportado una concentración de 6ng/m³ en el aire del medio ambiente para zonas no urbanas, mientras que para zonas urbanas se ha reportado un promedio anual de 25ng/m³ durante temporadas de frío y 17ng/m³ en temporadas de calor.

En cigarrillos Sunderman en 1961, reportó un contenido de níquel de 2.2 µg por cigarrillo.

8.5 EFECTOS SOBRE ANIMALES Y PLANTAS

En ratones expuestos a concentraciones de níquel se observó; Irritación del pulmón, Inflamación de las fosas nasales. Signos patológicos por deficiencia de níquel han sido producidos en gallinas y ratas. Crecimiento retardado, anemia y decremento de la actividad enzimática son síntomas mostrados por las ratas. En ratones y ratas a los que se les dio 5mg Ni/l En el agua de beber durante toda su vida, no se observó ningún efecto. Por lo tanto se puede observar que el níquel inhalado tiene un mayor efecto sobre animales que el níquel ingerido.

8.6 TOXICOLOGÍA EN HUMANOS

Niveles en Tejidos y Fluidos Biológicos

La concentración de níquel en la sangre y la orina reportados ha ido aumentando a través de los años. Se ha reportado en toda la sangre un nivel de níquel de alrededor de 4.8µg/l.

Nomoto y Sunderman (1970), encontraron concentraciones de 2.0 a 2.7 $\mu\text{g/l}$, respectivamente. Son escasos los datos de concentraciones de níquel en tejidos. La concentraciones en el pulmón, hígado y corazón son respectivamente 15.9, 8.7 y 6.1 $\mu\text{g/kg}$ de peso húmedo. Sunderman en 1973, encontró concentraciones de níquel promedio en el cabello de 0.22 $\mu\text{g/g}$.

Exposición y Límites de Exposición

A. ORAL. La principal fuente de ingestión de níquel por el ser humano se da por vía de los alimentos a un promedio de 900 $\mu\text{g/día}$. Las instituciones de la salud recomiendan una concentración máxima de níquel en el agua de tomar de 13.4 μl .

B. INHALACION. Al parecer la concentración de níquel contenida en el aire, proviene de la combustión del carbón y productos del petróleo. Recientemente los niveles de níquel han ido decreciendo hasta alrededor de 9 ng/m^3 en áreas urbanas y de 2 ng/m^3 en áreas no urbanas. El valor límite de exposición de una persona durante un período de 8 horas en un día es de 0.1 mg/m^3 . La exposición límite a níquel para un período corto es de 1 mg/m^3 . La exposición permisible por la OSHA 1981), es de 1 mg Ni /m^3 .

C. DERMAL. El contacto con joyería de níquel puede causar dermatitis en la mayoría de las personas.

D. CARGA TOTAL DEL CUERPO Y BALANCE. De acuerdo a Snyder (1975), el balance de níquel para una persona con un peso promedio de 70 kg en $\mu\text{g/día}$ es: 400 de ingestión por alimentos y fluidos, 0.6 del aire, 11 como pérdidas en la orina, 370 en la materia fecal, y 21 por otras rutas.

Metabolismo

A. ABSORCION. El grado de absorción del níquel ingerido generalmente depende de la solubilidad del compuesto, generalmente va de 1 al 10% del níquel ingerido.

B. DISTRIBUCION

B.1 SANGRE. Las concentraciones más altas de níquel se encuentran en el riñón, hígado y cerebro. El tejido humano contiene alrededor de 0.02 a 1.5 ppm Ni. En 1975 Snyder estimó una concentración de 0.16 mg de níquel en toda la sangre (0.09 mg en el plasma y 0.07 en

los glóbulos rojos), esto con referencia a un hombre con un peso de 70kg. La concentración crítica de níquel en la sangre es de 10µg Ni/l para trabajadores.

B.2 ADIPOSEO. En 1975 Snyder estimó una concentración de 0.035µg/g en el tejido adiposo con referencia a un hombre.

C. EXCRECION. La principal ruta de excreción del níquel absorbido es la orina con valores de 2 a 4 µg/l. Algunas cantidades son excretadas por el sudor y el cabello.

D. TIEMPO MEDIO BIOLÓGICO. En 1973 Onkelinx demostró que cerca del 78% de una dosis inyectada de sales de níquel fue excretada en la orina durante los primeros 3 días después de la exposición en las ratas y durante el primero en conejos. Para las primeras 50 horas después de la exposición, el tiempo medio biológico del níquel en el plasma de la rata fue de 6.3 h y el del conejo fue de 7.5 h.

Efectos

A. EXPOSICION AGUDA. La principal toxicidad aguda del níquel tanto metálico como sus compuestos son dermatitis y sensibilización alérgica. El níquel y sus compuestos tienen muy poca toxicidad. La comezón del níquel o dermatitis de contacto puede empezar con una sensación de quemadura y picazón, seguida por la presencia de úlceras. La recuperación se presenta después de una o más semanas. El síndrome se presenta con mayor frecuencia en mujeres debido a la joyería de níquel de sus aretes.

B. EXPOSICION CRONICA. El único efecto de la exposición crónica de níquel es el cáncer. La inhalación constante, durante un largo período de níquel ha provocado cáncer en el tracto respiratorio, en la cavidad nasal y en el pulmón. El cáncer intestinal también se ha observado en personas que han tomado agua de beber contaminada con níquel, durante un período considerable.

C. ORGANOS Y SISTEMAS ESPECIFICOS. El níquel afecta principalmente a la piel y al sistema respiratorio.

D. TERATOLOGIA. El níquel puede causar la barrera placentar, pero no hay evidencia sólida de que el níquel cause cambios en el feto durante el período de gestación.

E. CARCINOLOGIA. El níquel puede llegar a ser carcinógeno al hombre, causando cáncer en la cavidad nasal y el pulmón.

F. MUTAGENOLOGIA. No existen datos que indiquen que el níquel es un mutageno.

8.7 MEDIDAS DE SEGURIDAD Y SALUD

Se recomienda una adecuada ventilación del lugar y la supresión de polvos y mezclas que contengan Níquel. Se recomienda de alguna forma cuantificar la concentración de Níquel que se pueda estar manejando en el lugar de trabajo. Mascaras para evitar inhalación de polvos son muy recomendados con una capacidad de retención de partículas del 90% con un tamaño de 0.5 μm . Una revisión medica periódicamente es recomendada a personas que están expuestas al Níquel.

CAPITULO 9

PLATINO

Los metales pertenecientes al grupo del platino son: Rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio y platino todos ellos tienen propiedades muy parecidas. Los seis metales tienen características similares al hierro, el cobalto y el níquel, pero sus valencias y compuestos son más complejos. Los metales del grupo del platino tienen puntos de fusión muy elevados y tienen alta resistencia a la oxidación y a los ácidos. El platino se emplea para crisoles, recipientes y electrodos en procesos químicos y electroquímicos.

En años anteriores el platinado se aplicó en la joyería, en oro blanco pero actualmente el recubrimiento con rodio tiene un mayor uso ya que se obtiene una superficie blanca y resistente a las manchas.

9.1 SELECCION DE BAÑOS

En 1885 Roseleur describió las soluciones de un baño para el platinado, siendo el más empleado. A continuación se describe la composición de los dos baños descritos por Roseleur:

1.	g/l
Acido cloroplatínico, $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$	13
(Equivalente a platino Pt IV)	5
Fosfato de amonio, $(NH_4)_2HPO_4$	45
Fosfato de sodio, $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	240

2.	g/l
Acido cloroplátinico, $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$	10.5
Fosfato de amonio $(NH_4)_2HPO_4$	45
Acido bórico H_3BO_3	15

Los tres componentes se disuelven en agua. Al añadir el fosfato de amonio al ácido cloroplátinico se produce un precipitado de color amarillo, cloroplatinato de amonio $(NH_4)_2PtCl_6$. Sin filtrar la solución se le agrega el fosfato de sodio (o ácido bórico), se calienta la solución hasta que se deje de percibir el olor a amonio y se tenga un color amarillo-limón en la solución. La solución resultante contiene al platino en su estado platínico (PtIV) en la forma de un componente amino.

La temperatura de trabajo es de 70°C y una densidad de corriente de 0.2 a 0.5 amp/dm².

E. C. Davies y A.K. Powell describen un baño de platino alcalino con la siguiente composición:

3. BAÑO DE PLATINATO	g/l
Hexahidroxiplatinato de sodio, $Na_2Pt(OH)_6 \cdot 2H_2O$	18.5
(Equivalente a platino PtIV)	10
Hidróxido de sodio, NaOH	5
Oxalato de sodio, $Na_2C_2O_4$	5
Sulfato de sodio, Na_2SO_4	30

La sal de platino (se obtiene al calentar una mezcla de cloroplatinato de sodio e hidróxido de sodio y enfriar agregando alcohol etílico) se disuelve en agua caliente y los otros tres componentes se disuelven por separado y se mezclan.

La temperatura del baño es de 65 a 80°C y una densidad de corriente de 0.8 amp/dm².

El baño se puede restablecer con la adición de sales de platino e hidróxido de sodio.

9.2 ANODOS

Por lo regular, se usan ánodos de platino, más sin embargo, como los ánodos de platino son insolubles es necesario agregarle a la solución ácido cloroplatínico o cloroplatinato de amonio.

9.3 USOS Y PRODUCCION DEL METAL

Platino (Pt)

Peso molecular Promedio 195.23

Gravedad Especifica 21.4

Punto de Fusión 1773.5°C

Punto de Ebullición 3827°C

Sus principales estados de oxidación son +2 y +4. Es un metal de color gris-plata, lustroso, maleable y dúctil. Posee una estructura cúbica. Se disuelve en agua y la química del platino es muy similar a la del paladio.

Ocurrencia

La concentración de Platino en la corteza terrestre es de 5 ppm. Los metales del grupo del platino son recuperados del sulfuro mineral.

Producción

Los principales países originadores de platino son: Sudáfrica, Canadá y Rusia, aunque también existen depósitos en Alaska pero no tan importantes como los antes mencionados.

La mayor parte del platino que se recupera en los Estados Unidos proviene del refinamiento de oro y cobre.

Usos

El platino se usa principalmente para catálisis, en el refinamiento del petróleo, en la oxidación de amoníaco a HNO_3 , también es empleado en el laboratorio como resistente químico, revestimiento en vasijas, Termómetros resistentes de platino en la extrusión de fibras sintéticas, como ánodo electroquímico y en joyería. Ciertos complejos del platino son empleados en terapias del cáncer.

9.4 NIVELES AMBIENTALES Y EXPOSICION

No existe la suficiente información de los niveles de exposición de platino por comida, agua, ingestión diaria y aire.

9.5 EFECTOS SOBRE ANIMALES Y PLANTAS

No existe información, más sin embargo en ratas expuestas a una dosis de 319 mg de Pt^{4+} se les encontró una concentración de 0.22 o 0.23 $\mu\text{g Pt/g}$ en su sangre después de 8 días de haber ingerido. Se han presentado malformaciones en hígado y riñón en ratas con signos de toxicidad aguda.

9.6 TOXICOLOGIA EN HUMANOS

Niveles en Tejidos y Fluidos Biológicos.

La concentración de platino en pulmones, hígado y huesos es muy baja. Después de una administración intravenosa de platino fue más alto inicialmente en las gónadas, órganos excretorios y riñón. Se han encontrado concentraciones que van desde 0.003 a 1.46 $\mu\text{g/g}$ en los tejidos del ser humano. En la sangre se han detectado concentraciones muy bajas inferiores a los permitidos por las organizaciones de salud.

La mayor cantidad de platino en el cuerpo humano se encuentra en el tejido adiposo.

Exposición y Límites de Exposición.

A. ORAL. No existe información.

B. INHALACION. El valor límite permitido de platino metálico en ambiente de trabajo de 8 horas es de 1 mg/m^3 y 0.002 mg/m^3 para sales de platino solubles.

C. DERMAL. Algunas personas que acostumbran la joyería de platino han mostrado dermatitis alérgica.

D. CARGA TOTAL DEL CUERPO Y BALANCE. Es difícil predecir la carga total de platino en el cuerpo sobre todo en los tejidos.

Metabolismo

A. ABSORCION. La absorción gastrointestinal es muy pobre, más sin embargo la absorción por inhalación es mejor.

B. DISTRIBUCION. Después de ingerir agua de beber que contenía Pt +4 durante 8 o 9 días, las concentraciones más altas se encontraron en hígado y riñón.

B.1 SANGRE. La concentración de platino que se ha encontrado en la sangre es muy baja, tanto que resulta difícil de cuantificar.

B.2. ADIPOSEO. Es muy frecuente encontrar platino en el tejido adiposo, inclusive es una de las partes en donde el platino se deposita con mayor frecuencia.

C. EXCRESION. La excreción del platino generalmente se da por medio de la orina y materia fecal.

D. TIEMPO MEDIO BIOLOGICO. El tiempo medio biológico del platino después de una dosis oral es de aproximadamente ocho días.

Efectos

A. EXPOSICION CORTA Y AGUDA. La dosis más baja intradermal en el ser humano es de 40 mg/kg para K_2PtCl_6 y $PtCl_4$ con lo cual se puede causar vomito y diarrea. Los complejos del platino causan convulsiones, coma y muerte. Dosis no letales causan hiperirritabilidad, cansancio, y acción de retraso en el corazón.

B. EXPOSICION CRONICA. Este tipo de exposición puede causar platinosis que es una hipersensibilidad alérgica, presentandose asma y dermatitis esto como causa de la inhalación de 2 a $20\mu g/m^3$ de H_2PtCl_6 . Se ha presentado un grado bajo de fibrosis en los pulmones de trabajadores con platinosis.

C. ORGANOS Y SISTEMAS ESPECIFICOS. El asma como un síndrome llamado platinosis ocurre después de una irritación del tracto respiratorio con tos, tensión de el cuello y falta de respiración. También en la piel se presentan daños causados por el platino es decir dermatitis.

D. TERATOLOGIA. No existe información.

E. CARCINOLOGIA. Ciertos complejos del platino son empleados como agentes antineoplásticos.

F. MUTAGENOLOGIA. No existe información.

9.7 MEDIDAS DE SEGURIDAD Y SALUD

El uso de mascarillas es recomendable para evitar inhalar polvos que contengan platino.

CONCLUSIONES

Durante el desarrollo de las técnicas galvanoplásticas de algunos metales pesados, se pudo observar que en los últimos años se ha puesto mucha atención en las propiedades metalúrgicas y el comportamiento de los metales electrodepositados; más, sin embargo, todavía hay mucho que aprender en cuanto a la estructura de los electrodepósitos y las propiedades de servicio como son: la resistencia a la corrosión y el brillo que son tan importantes al pretender cuantificar o cualificar el resultado de algún método galvanoplástico.

Todos los depósitos obtenidos mediante una solución galvánica son cristalinos concluyéndose que cada cristal al estar en contacto con otro forma un cuerpo metálico llamado granos.

Existen tres tipos de cristales que pueden conformar los granos:

1. Cubos de cara centrada.
2. Cubos de cuerpo centrado.
3. Hexagonales.

La ductilidad tiende a ser buena cuando se tienen cubos de cara centrada y pobre en cristales hexagonales.

El hecho de que algunos electrodepósitos contengan una capa de grano fino no significa que el tipo de cristal determine las propiedades metalúrgicas del depósito, sino que esas propiedades se ven influenciadas por variaciones que producen diferencias en el tamaño: cantidad de material extraño depositado, fuerzas internas y orientación preferida.

La estructura del metal base también puede afectar a la estructura del depósito. Los depósitos brillantes generalmente tienen un grano fino.

Las fuerzas de tensión y la ductilidad de los electrodepósitos son de gran importancia ya que determinan el grado en el que el metal depositado resistirá las fuerzas de corrosión. La composición de las soluciones es muy importante e inclusive se puede observar que al cambiar la composición del baño galvánico se tienen propiedades distintas del depósito en cuanto a dureza, brillo, espesor y resistencia a la corrosión, por lo que se desarrollaron, en esta exposición, algunos de los baños más importantes y comerciales de cada uno de los metales pesados que se mencionan en cada capítulo.

Con el objeto de lograr una mejor comprensión acerca de todo lo relacionado a la galvanoplastia, se desarrollaron tres capítulos: en el primero, se abarcaron todos los conceptos que en determinado momento se relacionan con la galvanoplastia basados en la electroquímica iónica de las disoluciones y la electroquímica electrolítica que se presenta en la superficie de los electrodos; en el segundo, se desarrolló de una manera muy simple la forma de controlar las propiedades físicas del baño para obtener depósitos con las características deseadas, estas propiedades son: resistividad eléctrica, viscosidad de la solución, tensión superficial, densidad de corriente, temperatura, etc.

En el tercer capítulo, se mencionan los elementos necesarios para la preparación de la superficie metálica para la galvanoplastia, así como el equipo empleado.

Los siguientes capítulos abarcaron las técnicas o métodos existentes de recubrimiento comercial de cada uno de los metales mencionados.

Se han desarrollado únicamente los metales que se consideran más importantes por su comercialización dentro de la industria. Se han ejemplificado los baños más utilizados en la industria así como los ánodos empleados en dichos baños.

Es importante la descripción de cada metal, su uso en la industria y los efectos que causa sobre el hombre, animales y medio ambiente.

No se pretende volver a la gente experta en recubrimientos de metal sobre otro metal, pero se considera importante el conocer que la galvanoplastia juega un papel importante en el desarrollo de la industria en nuestros días, existiendo una cantidad innumerable de aplicaciones de los recubrimientos estando consientes que todas las actividades incrementan la descarga de metales en el medio ambiente afectando el desarrollo normal del ser humano por la toxicidad de éstos metales.

BIBLIOGRAFIA

- Anselm, K. The Electrochemistry of Lead. Thomas Academic, (1979).
- Blum, W. Electrolgalvanización. Ed. Continental, (1989).
- Blum, W. and Hogaboom, G. B. Principles of Electroplating and Electroforming. 3rd. Edition, Ed. Mc Graw Hill, New York, (1949).
- Carson, B. L. Toxicology and Biological Monitoring of Metals in Humans. Ed. Lewis Publishers, Inc., (1986).
- Dubpernell, G. Electrodeposition of Chromium from Chromic Acid Solutions. Ed. Pergamon Press Inc., New York, (1977).
- Enciclopedia of Occupational Health and Safety, Vol. 2, International Labour Office Genova.
- Environmental Hazards of Heavy Metals, Summary Evaluation of Lead, Cadmium and Mercury.
- Friberg, L. Handbook the Toxicology of Metals. Ed. Mb. Vouk Editors, (1988).
- Langbein, G., Brant, W. T. Electrodeposition of Metals. 8th. Edition, Ed. Henry Carey Baird and Co., New York, (1920).

- Lowenheim, F. Modern Electroplating, (1974)
- Mitra, S. Mercury in the Ecosystems Environmental Sciences. Ed. Transtech Publications.
- Mortimer, Ch. Química. 5a. Edición, Grupo Editorial Iberoamericana, México, (1983).
- The Merck Index. 6th Edition, Ed. Merck and Co., Inc. New Jersey, (1952).
- Mortimer, Ch. Química. 5a. Edición, Grupo Editorial Iberoamericana, México, (1983).
- Walker, C. Environmental Pollution by Chemicals. 2nd. Edition, Department of Physiology and Biochemistry University of Reading, (1989).
- Willey, J. and Allen, B. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. (1980).

TABLA 1. Conversiones de grados BAUME (°Bé) a Peso Específico (P. Esp.) y viceversa.

°Bé P. esp.	°Bé P. esp.	°Bé P. esp.	°Bé P. esp.	°Bé P. esp.
0 = 1.000	8 = 1.058	16 = 1.124	24 = 1.198	32 = 1.283
1 = 1.007	9 = 1.066	17 = 1.133	25 = 1.208	33 = 1.295
2 = 1.014	10 = 1.074	18 = 1.142	26 = 1.218	34 = 1.306
3 = 1.021	11 = 1.082	19 = 1.151	27 = 1.229	35 = 1.318
4 = 1.028	12 = 1.090	20 = 1.160	28 = 1.239	36 = 1.330
5 = 1.036	13 = 1.098	21 = 1.169	29 = 1.250	37 = 1.343
6 = 1.043	14 = 1.107	22 = 1.179	30 = 1.261	38 = 1.355
7 = 1.051	15 = 1.115	23 = 1.189	31 = 1.272	39 = 1.368
				40 = 1.381

P. esp. °Bé	P. esp. °Bé	P. esp. °Bé	P. esp. °Bé	P. esp. °Bé
1.00 = 0.00	1.08 = 10.7	1.16 = 20.0	1.24 = 28.1	1.32 = 35.2
1.01 = 1.44	1.09 = 12.0	1.17 = 21.1	1.25 = 29.0	1.33 = 36.0
1.02 = 2.84	1.10 = 13.0	1.18 = 22.1	1.26 = 29.9	1.34 = 36.8
1.03 = 4.22	1.11 = 14.4	1.19 = 23.2	1.27 = 30.8	1.35 = 37.6
1.04 = 5.58	1.12 = 15.5	1.20 = 24.2	1.28 = 31.7	1.36 = 38.4
1.05 = 6.90	1.13 = 16.7	1.21 = 25.2	1.29 = 32.6	1.37 = 39.2
1.06 = 8.21	1.14 = 17.8	1.22 = 26.2	1.30 = 33.5	1.38 = 39.9
1.07 = 9.5	1.15 = 18.9	1.23 = 27.1	1.31 = 34.3	1.39 = 40.7
				1.40 = 41.4

TABLA 2. Constantes de ionización de Acidos monopróticos, Acidos polipróticos y bases a 25°C.

	Acidos monopróticos	
acético	$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	1.8×10^{-5}
benzoico	$\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_2 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^-$	6.0×10^{-5}
cloroso	$\text{HClO}_2 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{ClO}_2^-$	1.1×10^{-2}
ciánico	$\text{HOCN} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OCN}^-$	1.2×10^{-4}
fórmico	$\text{HCHO}_2 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CHO}_2^-$	1.8×10^{-4}
hidrazoico	$\text{HN}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{N}_3^-$	1.9×10^{-5}
hidrocianico	$\text{HCN} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CN}^-$	4.0×10^{-10}
hidrofluórico	$\text{HF} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{F}^-$	6.7×10^{-4}
hipobromoso	$\text{HOBr} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OBr}^-$	2.1×10^{-9}
hipocloroso	$\text{HOCl} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OCl}^-$	3.2×10^{-8}
nitroso	$\text{HNO}_2 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$	4.5×10^{-4}
	Acidos polipróticos	
arsénico	$\text{H}_3\text{AsO}_4 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2\text{AsO}_4^-$ $\text{H}_2\text{AsO}_4^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HAsO}_4^{2-}$ $\text{HAsO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{AsO}_4^{3-}$	$K_{a1} = 2.5 \times 10^{-4}$ $K_{a2} = 5.6 \times 10^{-8}$ $K_{a3} = 3.0 \times 10^{-13}$
carbónico	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ $\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$K_{a1} = 4.2 \times 10^{-7}$ $K_{a2} = 4.8 \times 10^{-11}$
Hidrosulfúrico	$\text{H}_2\text{S} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HS}^-$ $\text{HS}^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$	$K_{a1} = 1.1 \times 10^{-7}$ $K_{a2} = 1.0 \times 10^{-14}$
oxálico	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HC}_2\text{O}_4^-$ $\text{HC}_2\text{O}_4^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$K_{a1} = 5.9 \times 10^{-2}$ $K_{a2} = 6.4 \times 10^{-5}$
fosfórico	$\text{H}_3\text{PO}_4 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$ $\text{H}_2\text{PO}_4^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$ $\text{HPO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	$K_{a1} = 7.5 \times 10^{-3}$ $K_{a2} = 6.2 \times 10^{-8}$ $K_{a3} = 1.0 \times 10^{-12}$
fosforoso (diprótico)	$\text{H}_3\text{PO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_3^-$ $\text{H}_2\text{PO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HPO}_3^{2-}$	$K_{a1} = 1.6 \times 10^{-2}$ $K_{a2} = 7.0 \times 10^{-7}$
sulfúrico	$\text{H}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$ $\text{HSO}_4^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	fuerte $K_{a2} = 1.3 \times 10^{-2}$
sulfuroso	$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$ $\text{HSO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$	$K_{a1} = 1.3 \times 10^{-2}$ $K_{a2} = 5.6 \times 10^{-8}$
	Bases	
amoníaco	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	1.8×10^{-5}
anilina	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$	4.6×10^{-10}
dimetil-amina	$(\text{CH}_3)_2\text{NH} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{CH}_3)_2\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$	7.4×10^{-4}
hidracina	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{N}_2\text{H}_5^+ + \text{OH}^-$	9.8×10^{-4}
metil-amina	$\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$	5.0×10^{-4}
piridina	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+ + \text{OH}^-$	1.5×10^{-9}
trimetil-amina	$(\text{CH}_3)_3\text{N} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{CH}_3)_3\text{NH}^+ + \text{OH}^-$	7.4×10^{-5}

TABLA 3. Constante de ionización de algunos ácidos y bases débiles.

	Acidos Débiles	
acético	$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	1.8×10^{-5}
benzoico	$\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_2 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^-$	6.0×10^{-5}
cloroso	$\text{HClO}_2 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{ClO}_2^-$	1.1×10^{-2}
ciánico	$\text{HOCN} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OCN}^-$	1.2×10^{-4}
fórmico	$\text{HCHO}_2 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CHO}_2^-$	1.8×10^{-4}
hidrazoico	$\text{HN}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{N}_3^-$	1.9×10^{-5}
cianhídrico	$\text{HCN} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{N}_3^-$	4.0×10^{-10}
fluorhídrico	$\text{HF} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{F}^-$	6.7×10^{-4}
hipobromoso	$\text{HOBr} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{BrO}^-$	2.1×10^{-9}
hipocloroso	$\text{HOCl} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{ClO}^-$	3.2×10^{-8}
nitroso	$\text{HNO}_2 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$	4.5×10^{-4}
	Bases Débiles	
amoníaco	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	1.8×10^{-5}
anilina	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$	4.6×10^{-10}
dimetilamina	$(\text{CH}_3)_2\text{NH} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+ + \text{OH}^-$	7.4×10^{-4}
hidracina	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{N}_2\text{H}_5^+ + \text{OH}^-$	9.8×10^{-4}
metilamina	$\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$	5.0×10^{-4}
piridina	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+ + \text{OH}^-$	1.5×10^{-9}
trimetilamina	$(\text{CH}_3)_3\text{N} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{CH}_3)_3\text{NH}^+ + \text{OH}^-$	7.4×10^{-5}

TABLA 4. Resistividades de Soluciones a 25°C (77°F) Expresadas en OHM-CM

Nombre	Fórmula	Concentración		
		N	0.5N	0.1N
Acido clorhídrico	HCL	3.01	5.54	26
Acido sulfúrico	H ₂ SO ₄	4.81	9.28	40
Acido fluorhídrico	HF	-	81	280
Acido ecético	HC ₂ H ₃ O ₂	670	870	1,900
Acido bórico	H ₃ BO ₃	70,000	220,000	-
Acido crómico	H ₂ CrO ₄	3.18	5.81	27
Hidróxido de Potasio	KOH	5.07	9.48	46
Cloruro de potasio	KCL	8.94	17.1	78
Cianuro de potasio	KCN	8.21	15.3	70
Hidróxido de sodio	NaOH	5.77	10.6	50
Cloruro de sodio	NaCl	11.6	21.7	92
Fluoruro de sodio	NaF	18.5	29.4	121
Sulfato de sodio	Na ₂ SO ₄	16.8	29.1	109
Carbonato de sodio	Na ₂ CO ₃	19.1	31.3	117
Fosfato de sodio	Na ₂ HPO ₄	31.5	52.4	199
Hidróxido de amonio	NH ₄ OH	970	1,280	2,700
Cloruro de amonio	NH ₄ Cl	9.34	17.4	78
Sulfato de amonio	(NH ₄) ₂ SO ₄	12.8	23.0	94
Cloruro de calcio	CaCl ₂	12.9	23.8	101
Sulfato de magnesio	MgSO ₄	29.9	49.5	171
Sulfato de cobre	CuSO ₄	34.1	56	191
Sulfato de cinc	ZnSO ₄	33.2	53	187
Cloruro de cinc	ZnCl ₂	13.4	22.6	101
Sulfato de cadmio	CdSO ₄	36.6	62	210
Cloruro de cadmio	CdCl ₂	40.1	58	185
Cloruro ferroso	FeCl ₂	16.5	28.7	-
Sulfato ferroso	FeSO ₄	33.6	53	180
Sulfato ferroso amónico	FeSO ₄ .(NH ₄) ₂ SO ₄	12.0	-	-
Sulfato de níquel	NiSO ₄	33.8	53	71
Cloruro de níquel	NiCl ₂	-	25	105
Sulfato de cobalto	CoSO ₄	34.1	57	204
Cloruro de cobalto	CoCl ₂	14.5	25.3	75
Cianuro de potasio y plata	KAg(CN) ₂	-	16.0	-
Fluorborato de plomo	Pb(BF ₄) ₂	9.2	-	-

TABLA 5. Actividades y pH de ácidos y bases típicos.

Nombre	Moles por litro	a_{H^+}	pH
Acido Clorhídrico	1.0	8.0×10^{-1}	0.1
	0.1	8.5×10^{-2}	1.07
	0.01	9.6×10^{-3}	2.02
	0.001	9.7×10^{-4}	3.01
Acido sulfúrico	0.05	5.9×10^{-2}	1.23
Acido acético	1.0	4.3×10^{-4}	2.37
	0.1	1.3×10^{-3}	2.87
	0.01	4.3×10^{-4}	3.37
Hidróxido de amonio	1.0	1.7×10^{-12}	11.77
	0.1	5.4×10^{-12}	11.27
	0.01	1.7×10^{-11}	10.77
Hidróxido de sodio	1.0	8.9×10^{-15}	14.05
	0.1	8.5×10^{-14}	13.07
	0.01	7.6×10^{-13}	12.12

TABLA 6. Factor F para el calculo de valores promedio de espesores.

$$\text{Espesor promedio, plg} = \text{Factor (F) X g (W) / Cm}^2 \text{ (A)}$$

Metal	Factor
Cadmio	0.0458
Cromo	0.0553
Cobalto	0.0442
Cobre	0.0442
Oro	0.0204
Indio	0.0536
Hierro	0.0499
Plomo	0.0349
Niquel	0.0422
Platino	0.0184
Rodio	0.0316
Plata	0.0375
Estaño	0.0540
Cinc	0.0553

TABLA 7. Métodos para Desguarnecer Recubrimientos Electrofiticos.

No.	RECUBRIMIENTO		Metal de base	Procedimiento	R E A C T I V O			°C	°F	DENSIDAD DE LA CORRIENTE ANODICA			
	Metal a quitar	Metal intermedio			Nombre	Formula	Conc. gr/l			amp/dm ²		amp/pla ²	
1	Cr	---	Acero	Electr.	Hidróxido Sodio	NaOH	90	20	70	2	20		
2	Cr	---	Bronce	Inmers.	Acido Clorhídrico	HCL	10% (Vol)	50	120				
3	Cr	---	Ni	Electr.	Sulfuro de sodio + Hidrox. Sodio	Na ₂ S.9H ₂ O	30	20	70	2	20		
						NaOH	20						
						Na ₂ CO ₃	100	20	70	2	20		
4	Cr	Ni	Cinc	Electr.	Carbonato Sodio	Na ₂ CO ₃	100	20	70	2	20		
5	Ni	---	Acero	Inmers.	Acido Nitrico	HNO ₃	Fumante	20	70				
6	Ni	---	Acero	Electr.	Acido Sulfúrico	H ₂ SO ₄	50%	20	70	2	20		
7	Ni	---	Acero	Electr.	Nitrito Sodio	NaNO ₂	360	50	200	10	100		
						Ac. Crómico	CrO ₃	240	85	185	1	10	
						Ac. Bórico + Ac. Clorhídrico	H ₃ BO ₃	30					
7A	Ni	---	Acero	Electr.	Ac. Clorhídrico	HCl	10% (vol)	20	70	2	20		
8*	Ni, Ni + Co	---	Cobre	Electr.	Ac. Clorhídrico	HCl	10% (vol)	20	70	2	20		
9	Ni, Ni + Co	---	Bronce	Electr.	Sulfocianuro Sodio + Bisulfito Sodio	NaCNS NaHSO ₃	100	20	70	2	20		
10	Cu	---	Acero	Inmers.	Ac. Crómico	CrO ₂	500	20	70				
11	Cu	---	Acero	Electr.	Ac. Sulfúrico	H ₂ SO ₄	50	20	70	5	50		
12	Cu	---	Acero	Electr.	Ac. Crómico	CrO ₃	250	20	70	2	20		
13	Brass	---	Acero	Electr.	Nitrato Sodio	NaNO ₃	180	20	70	2	20		
14	Cu	---	Cinc	Electr.	Sulfuro Sodio	Na ₂ S.9H ₂ O	120	20	70	2	20		
15	Ag	---	Cinc	Electr.	Cianuro Sodio	NaCN	30	20	70	(1-2)	(10-20)		
16	Ag	---	Niquel	Inmers.	Ac. Sulfúrico	H ₂ SO ₄	95%	80	175				
17	Zn	---	Bronce	Electr.	+ Ac. Nitrico	(ver pr. 1.84)							
						HNO ₃	5%						
						(ver pr. 1.42)							
18	Pb	---	Cobre	Electr.	Nitrato Sodio	NaNO ₃	100	20	70	2	20		
19	Pb	---	Bronce	Inmers.	Ac. Clorhídrico	HCL	75%	80	175				
20	Pb	---	Acero	Inmers.	Ac. Clorhídrico	HCL	75%	80	175				

TABLA 8. Especificaciones para Recubrimientos Electrolíticos (Espesores).

Metal de base	Recubrimiento y número de especificación	Tipo	Espesor mínimo sobre superficies importantes		Horas de aspersión salina.
			µg	mm	
1. Acero	A164-40T Cinc	GS	0.001	0.025	
		LS	0.0005	0.013	
		RS	0.00015	0.0038	
2. Acero	A165-40T Cadmio	NS	0.0005	0.013	
		OS	0.0003	0.0075	
		TS	0.00015	0.0038	
3. Acero	B200-45T (Cobre) + plomo Cu- Pb	ES	0.000015	0.00038	96
			0.0010	0.025	48
	Cu Pb	MS	0.000015	0.00038	
			0.0005	0.013	
	Cu Pb	PS	0.000015	0.00038	
			0.00025	0.0006	
4. Cobre	B141-45 Niquel + Cromo Ni Cr	FC	0.0005	0.013	
			0.00001	0.00025	
5. Cinc Aleaciones de Cinc	B142-45T (Cobre)* + Niquel + Cromo Cu + Ni Cu Ni Final Cr	FZ	0.00125	0.031	48
			0.0004	0.010	
			0.0005	0.013	
			0.00001	0.00025	

TABLA 9. Equivalentes Electroquímicos.

Nombre	Valencia	= Peso Equivalente Atómico Valencia	Equivalente Electroquímico			Peso por superficie unitaria		Espesor		Amp-hora por dm ² para depositar 0.1 mm	Amp-hora por dm ² para depositar 0.001 mm
			mg/Coulomb	g/amp-hora	oz/100 amp- hora	g/dm ² para 0.1mm = p c	oz/pe2 para 0 001 de plg	mm para un amp-h por dm ²	plg para 100 amp-h por pie ²		
Antimonio	3	40.6	0.415	1.495	5.3	6.7	0.56	0.0223	0.0095	4.48	10.6
Argénico	3	24.74	0.259	0.932	3.3	5.7	0.47	0.0164	0.0069	6.12	14.4
Cadmio	2	56.21	0.582	2.097	7.4	8.6	0.71	0.0244	0.0103	4.1	9.7
Cromo	3	17.34	0.58	0.647	2.3	7.1	0.59	0.0091	0.0039	10.95	25.9
	6	8.67	0.09	0.323	1.1			0.0046	0.0019	21.9	51.8
Cobalto	2	29.47	0.366	1.1	3.9	8.9	0.74	0.0124	0.0052	8.09	19.1
Cobre	1	63.54	0.659	2.372	8.4	8.9		0.0267	0.0113	3.75	8.8
	2	31.77	0.329	1.586	4.2		1.47*	0.0133	0.0056	7.5	17.7
Oro	1	197.2	2.044	7.357	23.62	19.3		0.0381	0.0162	2.63	6.2
	3	98.6	0.681	2.452	7.92		0.56*	0.0127	0.0054	7.94	18.7
Indio	3	18.25	0.397	1.426	4.52	7.31	0.65	0.195	0.0083	5.12	12
Plomo	2	27.93	0.289	1.042	3.7	7.9	0.94	0.132	0.0056	7.58	17.9
Níquel	2	103.61	1.074	3.865	13.6	11.3	0.74	0.0342	0.0155	2.92	6.9
Platino	2	29.33	0.304	1.095	3.9	8.9	1.60*	0.0126	0.0053	7.95	18.7
Rodio	4	48.81	0.506	1.821	5.82	21.4	0.95*	0.0085	0.0036	11.7	27.7
Plata	3	24.3	0.371	1.392	3.82	12.4	0.79*	0.0096	0.0042	10.4	23.8
Estado	1	107.88	1.118	4.025	12.92	10.5	0.61	0.0383	0.0163	2.61	6.2
	2	53.95	0.615	2.214	7.8	7.3		0.0203	0.0129	3.3	7.8
	4	29.63	0.307	1.107	3.9		0.59	0.0152	0.0064	6.6	15.6
Cinc	2	32.69	0.339	1.219	4.3	7.1		0.0172	0.0073	5.82	13.7

*otimo tray

TABLA 10. Solubilidades del Sulfato de Cobre en presencia de Acido Sulfúrico a 25 °C.

Acido Sulfúrico Presente			Solubilidad del Sulfato de Cobre $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		
N	g/lit	oz/gal	N	g/lit	oz/gal
0	2.82	352	47.2
0.5	24.5	3.3	2.61	326	43.7
1	49.0	6.6	2.42	304	40.8
1.5	73.5	9.9	2.28	285	38.2
2	98.1	13.1	2.14	267	35.8
2.5	122.6	16.4	2.00	250	33.5
3	147.1	19.7	1.84	230	30.8
3.5	171.6	23.0	1.70	212	28.4

TABLA 11. Resistividades de las Soluciones de Sulfato de Cobre-Acido sulfúrico a 25°C.
En OHMS-CM

H_2SO_4 g/lit $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ g/lit	0	50	100	150	200
0	..	4.8	2.44	1.77	1.46
50	65	4.9	2.58	1.88	1.55
100	45	5.1	2.86	2.00	1.67
150	29	5.3	3.04	2.18	1.79
200	24	5.5	3.14	2.31	...