



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUATITLÁN

---

"MANUAL DE GALVANOTECNIA PARA PROCESOS DE  
ELECTRODEPOSICIÓN DE CADMIO Y RODIO, Y SUS  
PERSPECTIVAS EN MÉXICO"

Tesis

Que para obtener el título de:

Ingeniero Químico

Presentan:

García Padilla Leonel

Pérez Flores Oscar

Asesor: Q. Celestino Silva Escalona

Cuatitlán Izcalli, Estado de México

2009



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN  
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR  
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

U. N. A. M.  
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN  
ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS



DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

DRA. SUEMI RODRIGUEZ ROMO  
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN  
P R E S E N T E

ATN: L. A. ARACELI HERRERA HERNANDEZ  
Jefe del Departamento de Exámenes Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 26 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la Tesis:

"Manual de galvanotecnia para procesos de electrodeposición de cadmio y rodio, y sus perspectivas en México".

que presenta el pasante: Leonel García Padilla  
con número de cuenta: -40300223-2 para obtener el título de :  
Ingeniero Químico

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 28 de Septiembre de 2009

PRESIDENTE	<u>Dr. Eligio Pastor Rivero Martínez</u>	
VOCAL	<u>Q. Celestino Silva Escalona</u>	
SECRETARIO	<u>IQ. María Elena Quiroz Macías</u>	
PRIMER SUPLENTE	<u>IA. Ana María Soto Bautista</u>	
SEGUNDO SUPLENTE	<u>IQ. Elvia Mayen Santos</u>	



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN  
 UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR  
 DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

SECRETARÍA NACIONAL  
 DE EDUCACIÓN  
 PÚBLICA

U. N. A. M.  
 ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS  
 SUPERIORES CUAUTITLAN



DRA. SUEMI RODRIGUEZ ROMO  
 DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN  
 PRESENTE

DEPARTAMENTO DE  
 EXAMENES PROFESIONALES

ATN: L. A. ARACELI HERRERA HERNANDEZ  
 Jefe del Departamento de Exámenes  
 Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 26 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos  
 comunicar a usted que revisamos la Tesis:

"Manual de galvanotecnia para procesos de electrodeposición de  
 cadmio y rodio, y sus perspectivas en México".

que presenta el pasante: Oscar Pérez Flores

con número de cuenta: 30023008-8 para obtener el título de :  
 Ingeniero Químico

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en  
 el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE  
 "POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 28 de Septiembre de 2009

PRESIDENTE	Dr. Eligio Pastor Rivero Martínez	
VOCAL	Q. Celestino Silva Escalona	
SECRETARIO	IQ. María Elena Quiroz Macías	
PRIMER SUPLENTE	IA. Ana María Soto Bautista	
SEGUNDO SUPLENTE	IQ. Elvia Mayen Santos	

## *Dedicatorias*

*A Dios, por permitirme llegar a este momento de mi vida, por concederme la oportunidad de poder obsequiar mi trabajo culminado a mis padres, por la salud de cada uno de mis seres queridos. Gracias por todo.*

*A mis padres, Sra. Adela y Sr. Felix por su ejemplo constante hasta el día de hoy de incansable lucha, por su esfuerzo, sacrificio y porque no existe nada que pueda pagar todo su apoyo. Gracias mamá y papá por todo su cariño, paciencia y amor.*

*A Ericka Patricia (mi hermana), Gerardo (mi cuñado), Monserrat y Estrella (mis hermosas sobrinas), por su compañía, por su apoyo y cariño. Gracias por tantos momentos gratos.*

*A mi familia, la que se encuentra en el pueblo y la que vive junto a mí, porque son la gente que estimo y aprecio, pero en especial a mi tía Carmen y mi madrina Adriana porque con su ejemplo me generaron el deseo de tener una carrera profesional. Gracias por su cariño, aliento y buenos deseos.*

## *Agradecimientos*

*A mi compañero de tesis Leonel García, por compartir conmigo la realización de éste trabajo, por todo tu apoyo y amistad durante todo este tiempo. Espero que logres tus propósitos.*

*A nuestro asesor Q. Celestino Silva, por su invaluable cooperación, paciencia, tiempo y disposición para la realización de éste trabajo. Gracias por su amistad.*

*A la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, por todos los años que pase en sus aulas, por todas las enseñanzas y conocimientos impartidos por sus profesores. Gracias por mi formación como persona y profesional.*

*A Adriana Amparito, porque mi etapa de universidad fue muy divertida y feliz con su compañía. Gracias por haber formado parte de mi vida durante esos años.*

*A mis compañeros y amigos de generación, por los buenos y malos momentos que hemos compartido a lo largo de estos años, por las experiencias que hemos vivido juntos. Gracias por su gran amistad y cariño, siempre guardare profundamente en mi corazón un recuerdo grato de los I Q's XXXX.*

*Oscar Pérez Flores.*

## *Dedicatorias*

*At mi familia, por estar ahí en todo momento, por su apoyo incondicional y sobre todo su tolerancia, gracias por los incontables esfuerzos que me permiten hoy finalizar esta etapa de mi vida, lo cual no sería posible sin todos ustedes.*

*At mi mamá, gracias por guiarme y aconsejarme, por hacer de mí una persona mejor y sobre todo por darme la oportunidad de existir, siempre te estaré agradecido...*

*At mi papá, por enseñarme a valerme por mí mismo, a trabajar para alcanzar las metas que me he propuesto, por tus consejos, esfuerzo y apoyo incansables, gracias...*

*At mis hermanos, por su gran ejemplo y apoyo, por que sin ellos la vida no sería la misma...*

## *Agradecimientos*

*At mi compañero de tesis Oscar Pérez, gracias por tu amistad y apoyo brindados durante todo este tiempo, por el esfuerzo puesto en este proyecto, que sin duda es punto de partida para nuevas metas y éxitos, los cuales sin duda te mereces...*

*Al profesor Celestino Silva, asesor de este trabajo de tesis, por su tolerancia (la cual fue puesta a prueba muchas veces), su amistad, apoyo y consejos, los cuales han permitido la culminación de este trabajo. Gracias...*

*At la J. E. S. Cuatitlán Campo 1, por la formación que como persona y profesionista me brindó, por las incontables experiencias que en ella adquirí; estoy orgulloso de pertenecer a esta gran facultad....*

*A los IQ's XXX, por ser los mejores amigos que cualquiera pudiese desear, por todos esos momentos y experiencias entrañables que sin duda son las mejores de mi vida, por estar ahí cuando se les necesitó; por que sin duda como esta generación no habrá otra, gracias a todos...*

*Leonel García.*

*Ser hombre es entender el trabajo no como una necesidad, sino como un privilegio.*

*Albert Einstein*

## ÍNDICE

OBJETIVOS	1
INTRODUCCIÓN	2
CAPITULO I. GENERALIDADES	4
CAPITULO II. TRATAMIENTOS SUPERFICIALES DE LIMPIEZA	16
2.1 Pulido	17
2.2 Equipo para pulido	23
2.3 Abrillantado de metales	24
2.4 Desengrase	25
2.5 Decapado	31
2.6 Metalización de no conductores	34
2.7 Avances recientes	39
2.8 Evaluación de la limpieza de las piezas	42
CAPITULO III. PROCESOS DE ELECTRODEPOSICIÓN DE CADMIO Y RODIO	46
3.1 Proceso de electrodeposición de cadmio	48
3.2 Proceso de electrodeposición de rodio	56
CAPITULO IV. FORMULACIONES DE LOS BAÑOS DE CADMIO Y RODIO	67
4.1 Formulaciones de los baños de Cadmio	67
4.2 Formulaciones de los baños de Rodio	70
CAPITULO V. ANÁLISIS Y CONTROL DE LOS BAÑOS ELECTROLÍTICOS DE CADMIO Y RODIO	76
5.1 Control por observación	76
5.2 Control por análisis químico	76
5.3 Control por celda de Hull	88
CAPITULO VI. PRUEBAS DE LOS RECUBRIMIENTOS ELECTROLITICOS DE CADMIO Y RODIO	96
6.1 Prueba de aspecto	96
6.2 Composición del recubrimiento	98
6.3 Prueba de espesor	101
6.4 Prueba de porosidad	110
6.5 Prueba de adherencia	111
6.6 Prueba de corrosión	114
6.7 Defectos más comunes en los recubrimientos	117
CAPITULO VII. AREA DE TRABAJO, EQUIPOS Y ACCESORIOS	119
7.1 Descripción del área de trabajo	119

7.2 Descripción de equipos y accesorios utilizados en las etapas del proceso	120
CAPITULO VIII. ALTERNATIVAS PARA LA SUSTITUCIÓN DE CIANURO EN LOS BAÑOS Y ETAPAS DE PRETRATAMIENTO	
	149
8.1 Baños alternativos para cadmizado	149
8.2 Sustitución de cianuro en el desengrase para rodinado	153
CAPITULO IX. MANEJO DE RESIDUOS INDUSTRIALES EN BAÑOS DE CADMIO Y RODIO	
	155
9.1 Límites de descarga	157
9.2 Bases legales aplicables para el manejo de los residuos de los procesos de cadmizado y rodinado	163
9.3 Técnicas para el tratamiento de aguas residuales	165
9.4 Recomendaciones referentes a buenas prácticas operativas del tratamiento de aguas residuales provenientes de los procesos de rodinado y cadmizado	171
CAPITULO X. SEGURIDAD	
	173
10.1 Medidas generales	173
10.2 Hojas de datos de seguridad	174
10.3 Medidas de seguridad en el tratamiento de las sustancias empleadas	191
CONCLUSIONES	197
BIBLIOGRAFÍA	198

## **OBJETIVOS**

- Recopilar la información básica y de mayor importancia acerca de la electrodeposición de cadmio y rodio, sobre superficies metálicas y no metálicas, con la finalidad de proporcionar una herramienta como apoyo para ingenieros, técnicos y todos aquellos que están directamente relacionados con los procesos de electrodeposición.
- Dar a conocer alternativas para la sustitución de cianuros en la formulación de los baños del proceso de electrodeposición de cadmio y, en etapas de pretratamiento en el proceso de electrodeposición de rodio, conservando la calidad del electrodepósito aunado al desarrollo de procesos más seguros, basado en una perspectiva de desarrollo sustentable sobre los electrodepósitos de cadmio y rodio, reduciendo su impacto en el medio ambiente.

## **Introducción**

En la actualidad no es tan común encontrar manuales técnicos acerca de procesos de electrodepositos de gran interés comercial como son: cromado, dorado, plateado, niquelado, entre otros, en donde se muestran, etapas de pretratamiento de las superficies a proteger, procesos de protección electrolítica, equipo empleado, control de baños, control de espesor y otros aspectos de importancia, como es el tratamiento de las aguas residuales entre otros.

Por otra parte es más complicado encontrar manuales técnicos de los electrodepositos no tan comunes pero no menos importantes como son: cadmio, rodio, platino, entre otros, en donde se dificulta la disponibilidad de la información técnica, siendo esto una de las principales razones para realizar este trabajo de tesis.

El gran aumento en la aplicación a gran escala de electrodepositos, principalmente en la industria, ha conducido al empleo de muchos químicos que son una fuente de riesgo, tanto para el personal que realiza el proceso como para el medio ambiente. Estas personas, así como muchos Ingenieros y Químicos, se han dado cuenta de la necesidad de una comprensión más exacta de los principios de la electrodeposición y de métodos para controlar los procesos y los productos.

Simultáneamente, ha habido un rápido progreso en el recubrimiento comercial, así en el desarrollo y aplicación de nuevos métodos como el empleo más inteligente y útil del conocimiento existente. En el presente trabajo se proponen alternativas para la sustitución de agentes químicos que intervienen en el proceso, generando menores riesgos al operador, menor impacto ambiental, y con resultados óptimos.

La ingeniería de la electrodeposición se ha convertido en una profesión reconocida e importante. La American Electroplater's Society (AES), la American Society for Testing Materials (ASTM) y la Electrodepositor's Technical Society (ETS), han desarrollado numerosas especificaciones para productos de recubrimiento y para materiales que se emplean en el mismo. El resultado ha sido un gran aumento en el empleo del recubrimiento de mayor calidad.

Este trabajo plantea la revisión de los procesos de electrodeposición de Cadmio y Rodio, abordando en un principio los fundamentos de la galvanotecnia y posteriormente considerando los factores que intervienen en

los equipos y accesorios utilizados, así como el control de los baños electrolíticos; siendo de gran importancia el entendimiento de los principios de la galvanotecnia y los métodos para controlar los procesos y los productos, para la comprensión y mejor desenvolvimiento en esta área de la electroquímica por parte de las plantas industriales y talleres dedicados a la galvanotecnia.

## Capítulo I. Generalidades <sup>[1,2,3,4,5,6]</sup>

### 1. Electroquímica

La electroquímica es una parte de la ciencia química que trata la interrelación de corrientes eléctricas y reacciones químicas, así como, la conversión de la energía química en eléctrica y viceversa. En sentido más amplio, la electroquímica es el estudio de las reacciones químicas que producen efectos eléctricos y de los fenómenos químicos que son ocasionados por la acción de corrientes y voltajes.

Todas las reacciones químicas son fundamentalmente de naturaleza eléctrica puesto que hay electrones involucrados en todos los tipos de enlace químico; sin embargo, la electroquímica estudia primordialmente fenómenos del tipo oxido-reducción.

Cualquier material que ofrezca poca resistencia al flujo de electricidad se denomina conductor eléctrico, como la mayoría de las disoluciones de los ácidos inorgánicos, bases y sales que son buenos conductores de la electricidad. Y todo material que impida el paso de corriente eléctrica es denominado mal conductor o aislante eléctrico.

Todas las sustancias conducen electricidad en mayor o menor medida. Un buen conductor de electricidad, como la plata o el cobre, pueden tener una conductividad mil millones de veces superior a la de un buen aislante, como el vidrio o la mica. En los conductores sólidos la corriente eléctrica es transportada por el movimiento de los electrones; y en las disoluciones y gases, se hace por los iones.

### 2. Electrólisis

La electrólisis es el proceso químico que consiste en la descomposición de sustancias químicas conductoras de la corriente eléctrica, llamadas electrolitos y en la producción de una reacción de oxido-reducción no espontánea, mediante el paso de corriente eléctrica de tipo continuo.

La principal ventaja del método electrolítico es que no es necesario aumentar la temperatura para que la reacción tenga lugar, evitándose pérdidas energéticas y reacciones secundarias.

Industrialmente es uno de los procesos mas empleados en distintas áreas, como la obtención de elementos a partir de compuestos (cloro, hidrógeno,

etc.), la purificación de metales (el mineral metálico se disuelve en ácido, obteniéndose por electrólisis el metal puro) o la realización de recubrimientos metálicos protectores o decorativos (niquelado, cadmizado, etc.).

### **3. Soluciones electrolíticas**

Todo tipo de conductor puede clasificarse en dos categorías de acuerdo a los cambios que puede sufrir el medio por el que se transporta la corriente eléctrica, estos son:

- *Conductores de primera clase:* Son aquellos que dejan fluir la electricidad sin sufrir alteración, como los metales.
- *Conductores de segunda clase o electrolitos:* Son aquellas sustancias que al disolverse en agua o algún otro tipo de disolvente se ionizan y entonces conducen la corriente eléctrica, como las soluciones acuosas de ácidos, bases y sales, así también las sales fundidas. Los electrolitos a su vez se clasifican en:
  - *Fuertes:* Los electrolitos que proporcionan disoluciones altamente conductoras se llaman electrolitos fuertes (como ácido nítrico o el cloruro de sodio).
  - *Débiles:* Los que producen disoluciones de baja conductividad reciben el nombre de electrolitos débiles como el cloruro de mercurio ( $\text{HgCl}_2$ ).

Una solución electrolítica, es una solución que contiene algún tipo de electrolito para dar paso a la conducción de corriente eléctrica.

Cuando un electrolito es disuelto en agua, se disocia en partículas con cargas eléctricas positivas o negativas llamadas iones y a la disociación de los iones se le llama ionización.

Así, un ion se define como un átomo o conjunto de átomos con carga eléctrica. Un átomo que pierde un electrón forma un ion de carga negativa llamado ion.

Cualquier sustancia que produce iones en solución también es un electrolito. Las sales son iónicas aun en estado sólido, pero cuando se disuelven, los iones se separan y adquieren libertad de movimiento. La conducción electrolítica se debe a la movilidad iónica en estado líquido.

La conductividad de una solución depende de la concentración de iones presentes. El grado de ionización se incrementa con una mayor dilución, y manteniéndose inactivas las moléculas no disociadas.

Esto explica, por ejemplo, porque el ácido sulfúrico diluido, tiene una conductividad eléctrica mayor que concentrado. Por la misma razón, el ácido sulfúrico es fuertemente reactivo y acidificante en función de la concentración de iones hidrógeno libres, mientras que un material como el ácido bórico, el cual no se ioniza solo, es comparativamente inerte y, además, es un muy pobre conductor eléctrico.

Este dato sobre el ácido bórico es de valoración práctica, este ácido se usa en los baños de níquel como sal Buffer, la cual cumple la función de mantener la concentración de iones hidrógeno, o dicho de otra manera, fijar el valor de pH (potencial de hidrógeno), sin transmitir las indeseables propiedades características de los ácidos fuertes de origen mineral.

En el caso de la deposición de metales, la solución de electrodeposición o electrolito, es generalmente una solución acuosa de sales metálicas, con la adición de otros materiales para incrementar su conductividad, modificar la textura del depósito y/o actuar como estabilizadores.

La solución se somete a cambios electroquímicos o electrólisis cuando se aplica una corriente eléctrica a través de los electrodos. Los objetos a recibir un depósito metálico, constituyen los electrodos negativos o cátodos, mientras que las barras, láminas u hojas del metal a depositar se denominan ánodos. Ambos electrodos, ánodo y cátodo, serán metálicos, conductores de electricidad mediante el pasaje de electrones de átomo a átomo, sin producir movimiento de su estructura cristalina o de su masa.

En el caso de la solución, casi siempre los cambios químicos se hacen notar en forma inmediata. De hecho, la actividad creada se evidencia por la deposición de metal, y a menudo por el desprendimiento de gas en forma de pequeñas burbujas, desprendiéndose de los electrodos y migrando hacia la superficie del líquido. Este efecto es el resultado del movimiento iónico, inducidos estos por la corriente eléctrica aplicada.

#### **4. Galvanotecnia**

Se considera en términos generales, como una técnica de protección de metales, aleaciones y cuerpos no metálicos por medio de un electrodepósito,

teniendo como propósito la conservación estética de éstos y exponiendo una superficie exterior de aspecto agradable. Se divide en dos ramas importantes: la galvanostegia y la galvanoplastia.

### **5. Galvanostegia y galvanoplastia**

La galvanostegia consiste en recubrir un metal con otro metal, generalmente de mayor valor agregado, tanto para su presentación como para su protección; como ejemplo está el niquelado, cromado, zincado, dorado, plateado, etc. La galvanoplastia consiste en depositar una capa metálica, sobre una pieza no conductora o no metálica (no conductora de la corriente eléctrica); éstas pueden ser de plástico, cerámica, yeso, fibra de vidrio, madera, cuero, telas, cera de abeja, etc.

Una de las derivaciones de la galvanotecnia es el electroformado, en el que la capa de metal con la que se cubre el objeto, es una capa gruesa que toma la forma y duplica cada detalle del original con gran precisión. Al terminar el electroformado, se quita el objeto y queda un objeto nuevo totalmente de metal, depositado eléctricamente. De esta forma el electroformado permite crear formas originales de metal, para uso principalmente decorativo.

La galvanostegia es el proceso por el cual un metal o aleación, suspendido en una solución líquida, es depositado electrolíticamente sobre una superficie preparada al efecto. El material en suspensión (el metal a depositar) pasa de la solución a la superficie del objeto que se desea recubrir y, una cantidad equivalente de metal similar es desgastada de las placas metálicas (ánodos), que se encuentran dentro del baño.

En esta forma, la solución mantiene constante una cierta cantidad de metal en suspensión, pues la materia que se deposita en el objeto a recubrir es reintegrada a la solución por los ánodos.

En la galvanostegia, la parte más importante es la referente a la composición de los baños por los cuales se va a efectuar el recubrimiento electrolítico, conociendo las condiciones óptimas de operación.

Para una mejor comprensión de la nomenclatura y conceptos empleados en la descripción de los procesos e instalaciones galvanotécnicas, expondremos brevemente algunos de los conceptos en los que se basa la galvanotecnia.

## 6. Potencial eléctrico o voltaje

El potencial eléctrico en un punto en el espacio se define como el trabajo que debe de realizarse contra un campo eléctrico para atraer una unidad de carga positiva eléctrica desde el infinito hasta un punto determinado. Todo cuerpo en equilibrio eléctrico posee una cierta cantidad de energía que caracteriza su potencial. El potencial puede medirse en comparación con otro cuerpo.

La unidad práctica es el volt (V). Se miden las diferencias de potencial existentes entre los cuerpos por medio de un voltímetro. Cuando se conectan dos cuerpos mediante un cable conductor, siendo diferentes los potenciales de éstos, estableciendo una corriente que va del cuerpo del potencial más elevado, denominado polo positivo, hasta el del potencial más bajo, polo negativo, la diferencia de potencial que existe entre los dos polos se denomina fuerza electromotriz. Entre la fuerza electromotriz, la intensidad y la resistencia del conductor existe la siguiente relación:

$$E=IR \quad (\text{Ley de Ohm})$$

Donde E es la diferencia del potencial eléctrico, I es la intensidad de la corriente y R la resistencia del conductor.

## 7. Intensidad de corriente

La intensidad de corriente es el número de cargas eléctricas que atraviesan un conductor por unidad de tiempo se denomina I.

$$I=Q/t$$

Donde Q es la carga eléctrica y t es el tiempo.

Para que circule una intensidad de corriente permanente a través de un conductor, es preciso mantener continuamente un campo magnético o una diferencia de potencial entre los extremos del mismo. En un conductor es la carga eléctrica o cantidad de electricidad que pasa por segundo.

Un ampere (1Amp.) se define como la corriente que produce una tensión de un volt (1V), cuando se aplica a una resistencia de un ohm (1Ω).

Un ampere equivale a una carga eléctrica de un coulomb por segundo (1C/seg) circulando por un circuito eléctrico, o lo que es igual,  $6.3 \times 10^{18}$  electrones por segundo fluyendo por el conductor de dicho circuito. Por tanto, la

intensidad (I) de una corriente eléctrica equivale a la cantidad de carga eléctrica (Q) en coulomb que fluye por un circuito cerrado en una unidad de tiempo.

Como regla general, la distribución de los depósitos es mucho más homogénea y uniforme a bajas que a altas densidades de corriente. La densidad de corriente varia para cada baño, pero como regla general se indica que cuanto mayor sea la densidad de corriente, mayor será el riesgo de obtener "quemado" (Manchas oscuras que son ocasionadas por exceso de calentamiento de las piezas en los puntos con mayor densidad de corriente) en los bordes de las piezas y partes salientes.

### **8. Resistencia.**

Los conductores que dejan pasar la corriente con mayor o menor facilidad, oponen una resistencia más o menos grande al paso de la corriente. La intensidad de corriente que circula entre dos puntos de un conductor, cuya diferencia de potencial es E, varía según la resistencia R del conductor, de acuerdo con la relación:

$$I=E/R$$

Donde I es la intensidad de corriente, E es la diferencia de potencial eléctrico y R la resistencia del conductor.

Si E=1 voltios, se mantiene una corriente de I=1 amperio y la resistencia del conductor R es, por definición, 1 ohmio ( $\Omega$ ). El ohmio, unidad de resistencia, se halla representada por la resistencia de una columna de mercurio de sección uniforme, de 106.3cm de longitud y de 14.4521gr de peso, situada a la temperatura de 0°C.

La resistividad de un conductor, depende de su resistencia (R), de su longitud (L) y de su sección transversal (s), en donde de acuerdo a la relación:

$$\delta=RL/s$$

Donde  $\delta$  es la resistencia específica del material o resistividad.

La conductividad es el número inverso a la resistividad. Por tanto, cuanto mayor sea la resistividad específica, menor será la conductividad.

**Sobretensión o polarización:** es la disminución de la intensidad de corriente que tiene lugar en la superficie de los electrodos. Depende del baño, de la densidad de corriente y en particular de la naturaleza de la superficie de los electrodos. La intensidad de corriente ( $R_i$ ) se obtiene dividiendo la intensidad ( $I$  en amperios), que pasa por la sección de un conductor entre el área de dicha sección ( $A$  en  $\text{dm}^2$ ).

$$R_i = I/A \quad (\text{Amp}/\text{dm}^2)^*$$

\* Se ha observado en la literatura consultada que la densidad de corriente ( $R_i$ ) se expresa con más frecuencia en las unidades mostradas.

## **9. Tipos de corriente**

### **a) Corriente directa (c.d.)**

Es la corriente en donde el flujo de los electrones circula siempre en el mismo sentido y se le puede obtener de una fuente química como lo es una pila.

### **b) Corriente continua (c.c.)**

Es la corriente en donde el flujo de los electrones circula siempre en el mismo sentido. La corriente periódicamente sube y baja entre cero y un valor máximo sin variar su polaridad. Se obtiene mediante los dínamos, pilas eléctricas, fotoelementos, generadores o rectificadores de corriente, etc.

### **c) Corriente alterna (c.a.)**

Es la corriente en donde el flujo de los electrones varía periódicamente su intensidad en magnitud y sentido. En un ciclo de alternancia comienza en cero, sube a un nivel positivo máximo y, retorna a cero, y baja a un nivel negativo máximo. El número de ciclos completos por segundo se denomina frecuencia de corriente.

## **10. Electrodos**

Los electrodos son barras metálicas que intervienen en los procesos de electrólisis permitiendo el paso de la corriente a través del baño formando un campo eléctrico que sirve como medio para la migración iónica.

Los electrodos pueden dividirse en:

- *Electrodos reactivos.* Conocidos también como atacables, estos electrodos intervienen químicamente en los procesos electrolíticos y están normalmente constituidos de un metal que se desprende en forma de iones combinándose a su vez con los iones procedentes de la misma solución electrolítica.
- *Electrodos inertes.* Llamados también electrodos inatacables, estos solo sirven para transferir electrones a la solución o recibirlos, comúnmente están constituidos por un conductor metálico de platino, oro, grafito o acero inoxidable. Este tipo de electrodos no se disuelven en el electrolito en el proceso de electrólisis.

**Ánodo:** es el electrodo de cualquier pila galvánica o celda electrolítica, en el cual ocurre la oxidación. Es la placa positiva dentro de la solución electrolítica, es decir, la placa que se conecta al polo positivo de la fuente generadora de corriente eléctrica, necesaria para la galvanización. Los ánodos pueden ser solubles o insolubles en el electrólito, según lo requiera el trabajo a realizar. Se utilizan ánodos insolubles cuando se desea descomponer un electrólito, separándolo en sus varios componentes. Los ánodos son insolubles cuando están formados por elementos que no son solubles en la solución, ni aún cuando ésta sea atravesada por la corriente eléctrica; pueden ser de platino o carbón.

**Cátodo:** es el electrodo de cualquier pila galvánica o celda electrolítica, en el cual ocurre la reducción. Es el electrodo que se conecta al polo negativo de la fuente generadora. El cátodo está formado por el objeto que se desea electrodepositar, es decir, al que se le aplicará la protección catódica.

### **11. Celda electrolítica**

Una celda electrolítica es un dispositivo que permite el transporte de cargas o el paso de una corriente eléctrica, para generar una reacción particular que no se produce espontáneamente.

El tipo de reacciones que se producen por medio de este tipo de procesos son las llamadas oxido-reducción (o redox).

Precisamente en las celdas electrolíticas se llevan a cabo los procesos de electrólisis, con la descomposición de las sustancias químicas involucradas

y la producción de una reacción redox no espontánea, inducida por el paso de una corriente eléctrica de una fuente externa.

La descripción de las celdas electroquímicas se centra en la comparación de los potenciales de reducción que permiten deducir si una reacción se produce en forma espontánea o no, pero en esas descripciones se asume un flujo imperceptible de corriente.

Para que una celda pueda hacer trabajo útil, o para que se produzca la electrólisis es necesario que haya un movimiento significativo de cargas.

Siempre que hay un movimiento de cargas, la magnitud del voltaje de salida de una celda galvánica disminuye y el voltaje necesario para producir la electrólisis en una celda electrolítica aumenta.

Los factores responsables de esta variación son:

- El potencial óhmico
- La polarización por concentración
- El sobrepotencial

Cualquier dispositivo que conduce una corriente eléctrica genera una resistencia al paso de dicha corriente y el voltaje necesario para forzar a que los iones fluyan a través de toda una celda es el potencial óhmico.

La polarización por concentración se presenta cuando la concentración de una especie producida o consumida en un electrodo se hace diferente al resto de la solución.

El sobrepotencial está relacionado con la barrera del potencial eléctrico que se debe sobrepasar para que se produzca una reacción en el electrodo.

## **12. Leyes de Faraday**

Las bases de la electrólisis fueron investigadas por Faraday quien desarrolló dos importantes principios que adaptados al proceso de electrodeposición son:

- I) La masa de un metal depositado en un electrodo es proporcional a la cantidad de electricidad que pasa a través de una celda electrolítica.

II) Para una misma cantidad de corriente eléctrica el peso depositado de un metal en los electrodos es proporcional a los equivalentes químicos de la sustancia involucrada (asumiendo una eficiencia de corriente del 100%). El paso de un Faraday a través de una celda, deposita un equivalente químico de cualquier especie química.

Dichas leyes se pueden mostrar en las siguientes expresiones:

$$W = Eq(I)(t)$$

Donde W es la masa del metal depositada, I es la intensidad de corriente, t es el tiempo y Eq es una constante que depende del catión y se denomina equivalente electroquímico.

**Equivalente electroquímico:** es típico de cada sustancia y se define como la cantidad de masa de una sustancia liberada por un Coulomb de electricidad, puesto que para liberar un equivalente químico de un elemento se requiere de un Faraday, se puede expresar como:

$$Eq = \frac{Pe}{F} = \frac{Pe}{96457 \text{ Coulomb}}; \quad y \quad Pe = \frac{Pat}{Z}$$

Donde F es la constante de Faraday que es la cantidad necesaria de electricidad para liberar un equivalente químico de cualquier elemento. Un Faraday es numéricamente igual a 96457 Coulombios. Pe es el peso equivalente gramo, Pat es el peso atómico del metal depositado de valencia (Z).

De este modo se deduce la siguiente expresión final que es aplicada a los recubrimientos metálicos sobre algún tipo de material.

$$W = \frac{(I)(t)(Pat)}{(Z)(F)}$$

### 13. Revestimiento

Los revestimientos son el resultado de un proceso galvanotécnico, el cual se presenta como una capa delgada (usualmente de solo micras de espesor) la cual envuelve la superficie de la pieza tratada. Los recubrimientos metálicos dependen de la naturaleza del par galvánico que hay entre ellos, es decir, si el recubrimiento es catódico o anódico, con respecto al metal base.

### **Características del revestimiento**

El revestimiento propuesto para la protección y terminación de una determinada superficie metálica, puede estar encuadrado dentro de algunos de siguientes grupos:

**a) Revestimientos metálicos por electrodeposición:** los mismos se obtienen con el pasaje de una corriente eléctrica aplicada externamente al electrolito. Este sistema puede llamarse proceso electrolito convencional cuando la corriente aplicada es corriente continua pura. Existen procesos especiales que utilizan corriente pulsante, corriente periódicamente reversa y corriente alternada.

**b) Revestimientos metálicos "electroless" sin electricidad:** estos se producen por reacción química, por contacto o por desplazamiento iónico, tal como sucede en el cobreado del acero en una solución de sulfato de cobre, o de la plata en solución alcalina sobre las aleaciones de cobre.

**c) Revestimientos metálicos por vía térmica:** este procedimiento se realiza haciendo pasar el metal base a revestir por una fusión metálica (estañado térmico, cincado térmico, etc.), o bien introduciendo las piezas en una atmósfera reductora en presencia de vapores de una sal metálica de manera que mediante un proceso de reducción, estas sales penetren en el metal base, generando una película superficial por difusión.

**d) Revestimientos de conversión electroquímicos:** estos procesos básicamente se realizan para obtener una película protectora sobre materiales determinados, sin depósito metálico alguno, sino convirtiendo la superficie del metal base en algún compuesto estable a la oxidación. Un ejemplo de este proceso es el anodizado del aluminio (oxidación anódica).

**e) Revestimientos de conversión química:** este tipo difiere del detallado en el inciso d) por no utilizarse corriente eléctrica externa. Es decir, este proceso genera una capa de protección sobre el metal base, mediante una acción química. La misma se consigue por la inmersión en una solución acuosa del metal con el que se desea recubrir. Un buen ejemplo de este proceso es la fosfatización de los metales ferrosos, o la cromatización del zinc y del cadmio.

**f) Revestimientos inorgánicos por adhesión:** en este proceso, se realizan aportes a nivel superficial de material inorgánico. Un ejemplo de ello es

el esmaltado, el cual necesita un tratamiento térmico posterior, para lograr la vitrificación de la película aportada.

**g) Revestimientos orgánicos por adhesión:** básicamente es la aplicación de barnices, lacas o resinas, las cuales podrán ser dadas a pincel, inmersión, electrostáticamente, etc. Este proceso puede necesitar de un horneado posterior.

**h) Revestimientos electrolíticos no convencionales:** dentro de esta clasificación, están incluidos todos aquellos procesos galvánicos más específicos, como pueden ser los de electrodeposición selectiva o "Brush plating", o la deposición de barnices o resinas por electroforesis.

## **Capítulo II. Tratamientos superficiales de limpieza de los objetos a electrodepositar** [2,3,4,7,8,9,10,11]

En todo proceso galvánico, antes de proceder al recubrimiento superficial de la pieza, se requiere un tratamiento previo de preparación de la superficie, la cual debe estar física, química y mecánicamente limpia. De la eficacia y calidad de los procesos de limpieza depende la adherencia del depósito metálico. En general, los contaminantes vienen con la pieza y/o se generan en el proceso de conformación mecánica de la misma.

Igualmente, las piezas metálicas y no metálicas como pueden ser plásticos sintéticos, derivados de celulosa, resinas de fenol, etc., pueden sufrir un pulido mecánico. Si el material es madera, esta se pule por los métodos usuales de carpintería, si es cuero, tela, papel u otras piezas se les cierran los poros aplicándoles una cubierta de laca o goma laca a fin de mejorar su estado superficial y después, es necesario hacer que las superficies sean conductoras antes de aplicar el electrodepósito.

La eliminación defectuosa de la grasa superficial del objeto a procesar, conduce a la formación de ampollas y/o depósitos poco adherentes que se desprenden o pelan. El proceso de desengrase previo consiste en quitar la grasa y aceite, ya sea del estampado, trefilado, embutido o pulido de la superficie de la pieza.

Los materiales extraños que se encuentran presentes de forma más común sobre las superficies, pueden dividirse en tres grupos:

- La primera clase se designa a menudo como grasa o mugre, que incluye compuestos grasosos o aceitosos que han sido aplicados en los objetos para prevenir la corrosión, en operaciones de maquinado y que son utilizados para hacer más tersas las superficies; aún cuando algunos de éstos son llamados compuestos sin grasa, contienen abrasivos y pegamentos que se incluyen dentro de este grupo general, ya que muestran las propiedades lubricantes.
- La segunda clase de impurezas incluye todas las partículas extrañas que se derivan de la base metálica; los objetos están impregnados por partículas de arena o de aceite que se pudieron haber adherido en su superficie como resultado del rolado, limpieza mediante chorro o diversos métodos de pulido.

- La tercera clase de material contaminante consiste en aquellos compuestos metálicos como el óxido, que fueron formados o dejados sobre la superficie. En casos específicos, se puede encontrar sobre la superficie metálica sustancias tales como el grafito o sulfuros.

La superficie sobre la que se desea electrodepositar, es sometida a tres diferentes métodos fundamentales de tratamiento, con el fin de obtener un efecto máximo de limpieza y acabado, tales métodos son: pulido, desengrase y decapado.

La superficie de casi todos los metales, cuando se limpian, tardan poco tiempo en cubrirse con una película de óxido al exponerse al aire, sobre todo si dicha superficie ha quedado húmeda; para evitar este inconveniente, las operaciones de limpieza deben realizarse sin interrupción e inmediatamente proceder al baño galvanoplástico.

## **2.1 Pulido**

Para obtener el mejor aspecto de un objeto a recubrir, mejor grado de protección y óptimas propiedades para la ingeniería, es necesario el pulido de la superficie del metal base, ya que estas superficies son normalmente ásperas, teniéndose que alisar.

El pulido o limpieza mecánica, consiste en quitar el metal superficial dañado que resulta de operaciones mecánicas y que se compone de: fragmentos sueltos o adheridos que sobresalen, rayas, formaciones cristalinas que difieren en tamaño de la estructura cristalina de la mayor parte del metal base. Esta costra de metal dañado es mecánicamente más débil que el resto del cuerpo metálico. Las rayas agudas, las depresiones o agujeros y las inclusiones no metálicas alteran la lisura, la densidad, la continuidad y hasta la estructura cristalina y orientación de la chapa. Para evitarlo se utiliza el chorro de arena, cepillado, desbaste y pulido.

El pulido no es más que un desbaste con un abrasivo más fino. El efecto final no es solamente función de la finura del grano del abrasivo, ya que la naturaleza del disco de pulir desempeña también un papel importante en el acabado del objeto.

Los métodos más comunes de pulido son:

- a) Bruñido

- b) Pulido con abrasivos
- c) Pulido al bombo
- d) Pulido electrolítico
- e) Pulido químico

**a) Bruñido**

El bruñido se emplea poco en comparación con otros métodos de pulido; consiste en la eliminación de los pequeños resaltes de una superficie, dejándola brillante; se aplica especialmente en artículos baratos y a granel. El método implica el uso de ruedas abrasivas flexibles de diversas formas.

**b) Pulido con abrasivos**

Se pueden considerar tres etapas: cepillado o gratado; desbastado o esmerilado y el pulimento. Casi todos los depósitos galvánicos metálicos adquieren la estructura del metal base sobre el cual se depositan. Poros, grietas y arañazos, se rellenan muy raras veces. Los esfuerzos de la galvanotecnia están dirigidos a conseguir con el pulido, recubrimientos de aspecto brillante, pero como esto solo puede lograrse sobre una base también brillante, las piezas deben de ser preparadas adecuadamente. Para esta finalidad, existen en cada planta galvanotécnica dispositivos de esmerilado y pulimento.

Se emplean abrasivos como óxido de cromo rojo, el trípoli y cal de viena. Estos abrasivos se emplean junto con grasas o pastas, por ejemplo, sebo de buey o estearina, entre otras. La naturaleza del abrasivo, lo mismo que la de la pasta de pulir, dependen del metal a pulimentar, puesto que es importante la dureza del abrasivo para el efecto final; aunque se emplean cada vez menos las pastas porque el proceso se alarga con las frecuentes aplicaciones de la misma. Por tal motivo, se emplean productos abrasivos líquidos con aceites o emulsiones, que se mantienen líquidos a temperatura ambiente permitiendo ahorrar un 25% de tiempo.

- *Cepillado o gratado.* Se emplea cuando los objetos tienen partes salientes y entrantes, se utilizan gratas o cepillos formados por alambres de metal, latón y también de plástico entre 0.05-0.4mm de espesor, también pueden usarse los que están hechos de fibras sintéticas, lana, etc. Para la

eliminación de óxido, orín, etc.; se utilizan gratas en forma de discos, que giran a una velocidad periférica de 25 a 35m/seg. Como lubricante se emplea agua o aceite, junto con polvo de esmeril de cualquier granulación. El lubricante se deja gotear lentamente durante el trabajo. No se produce ningún arranque de material, sino más bien, un alisado por afluencia del material superficial. Este tipo de trabajo se emplea también mucho cuando han de alisarse depósitos que se han hecho rugosos por una duración larga del galvanizado.

- *Esmerilado o desbastado.* Tiene por objeto alisar las superficies ásperas de las piezas prensadas, forjadas o fundidas, etc. Para esta operación se utilizan discos sólidos, llamados muelas, formados por granos de abrasivos de distintos tamaños y dureza, mezclados con un aglutinante. Al realizar el desbastado no se puede evitar las huellas que en el metal dejan los granos de la muela, cuya magnitud depende del tamaño de los granos empleados.
- *Pulimento.* Su finalidad es hacer que las huellas dejadas por esmerilado, desaparezcan antes de aplicar el recubrimiento electrolítico; se consigue mediante un previo pulido y finalmente por el abrillantado. El desgaste del material por el pulimento, es muy pequeño. Esta circunstancia se debe considerar en aquellos casos en los que se exige la exactitud en las dimensiones de los objetos. Cuando se tratan gran número de piezas de acero, es muy económico el pulido automático. Las piezas pequeñas en cantidades grandes, se pulen en un tambor con bolas de acero. Para dar el último brillo, se frotran los objetos con trapos suaves, eliminándose así las estrías del pulido. Un brillo sobresaliente no se alcanza nunca por vía mecánica, se consigue sólo con el pulido electrolítico.

Otro método de pulido mecánico es el pulido por medio de arena, un tratamiento violento que con frecuencia se necesita para eliminar los recubrimientos duros y gruesos de óxido. El método más sencillo es el chorro de arena. Basado en proyectar un chorro de arena de cuarzo, de cortes agudos, o de granalla de acero, mediante una corriente de aire comprimido, y a través de una tobera resistente, sobre la superficie del metal. El consumo de aire debe ser de al menos  $2\text{m}^3/\text{min}$  y la presión de 2 a 4atm. El volumen de aire necesario en una instalación depende de la magnitud de las toberas, longitud de las conducciones, presión del aire y otras variables. Modernamente se emplean toberas de metales duros con

revestimiento de carburo de wolframio, las cuales sólo presentan un ensanchamiento apreciable después de 500 horas de trabajo. La arena de río es el material más económico, pero solo puede usarse una sola vez porque se desintegra a polvo. Hoy en día se prefiere la granalla de acero, que después de tamizada, se puede volver a emplear. También en lugar de arena se pueden emplear bolitas de acero de aproximadamente 1mm de diámetro; deben mantenerse completamente libres de orín (óxido), para lo cual es conveniente engrasarlas ligeramente; presentan la ventaja de eliminar las desigualdades de la superficie.

### **c) Pulido al bombo**

Es un método barato para el afinado de los objetos metálicos que requieren la eliminación de rebabas, rugosidades, etc. Los componentes maquinados y los objetos roscados exteriormente, son apropiados para el pulido al bombo. La operación se efectúa en dos etapas; en la primera, los objetos son restregados para eliminar rugosidades, protuberancias; y en la segunda, se lleva a cabo el pulido final o bruñido al bombo.

Los bombos utilizados para el pulido de hierro o acero no deben de utilizarse para el tratamiento de metales blandos, por ejemplo, cobre, latón, bronce, etc., así se evitan los daños que puedan causar a éstos cualquier partícula de metal duro que quede abandonada en el bombo. El bombo para pulir consiste en un tambor colocado en posición horizontal, construido de acero o hierro fundido, chapa de cobre y forrado de madera, goma o plástico; las piezas se limpian o pulen por medio de las revoluciones del tambor. Estas revoluciones deben de calcularse (10 a 20 rev/min), de manera que las piezas no caigan, sino que rueden y resbalen sobre las otras; con lo que las superficies metálicas son frotadas, esmeriladas o pulidas, por vía mecánica, dentro del tambor, según el estado de las superficies y la materia mezclada (arena, aserrín, residuos de cuero, etc.). En algunos casos se ha preferido los tambores forrados de madera dura o caucho.

Con el pulido en tambor, no se obtiene un brillo tan bonito como con el disco de tela. Los metales blandos son más fáciles de pulimentar en tambor que los duros. Ha sido muy aceptado el pulido en tambor de pequeños objetos electrodepositados de cobre, latón, níquel o cadmio; en este proceso, el efecto que se tiene sobre la superficie, es el de disminuir la porosidad del depósito.

Después del desbastado, si se quiere el máximo grado de pulido, los objetos se quitan del tambor y se desengrasan colocándolos dentro de un bombo de afinar. Si ha ocurrido algún empañamiento o deslustre de la superficie, puede ser necesario decapar ligeramente durante unos minutos en ácido sulfúrico al 5% y si se trata de una aleación de cobre, se lava con una solución de cianuro.

El frotado, limpieza y pulido en bombo es un proceso relativamente sencillo que exige poca mano de obra para realizar los trabajos. Este procedimiento se utilizaba solamente para el frotado de pequeñas piezas fundidas, pero con el transcurso del tiempo se ha empleado cada vez más, de tal manera, que actualmente no solo se puede llevar a cabo el frotado en tambor, sino también el esmerilado, pulido y limpieza. Este sistema es de aplicación, ante todo para pequeñas piezas de hierro, hierro colado, acero, aluminio, cobre y latón, estampados, forjados, etc., que sean de paredes demasiado delgadas, tengan cantos vivos o esquinas que pueden maltratarse durante la operación.

#### **d) Pulido electrolítico**

Este método se desarrolló para fines metalográficos y ha alcanzado una importancia cada vez mayor en la práctica de la preparación de los metales para la galvanotecnia; ha ocasionado cierto interés por la reducción de tiempo y de mano de obra, y también por el hecho de que en algunos casos, es posible obtener un mayor grado de afinado del que podría obtenerse por medios mecánicos.

Las superficies pulidas electrolíticamente suelen estar libres de tensiones y esfuerzos, esta técnica ofrece la posibilidad de tener una gran variedad de acabados de las superficies. Desde el brillante hasta el satinado o acabado mate.

El método tiene dos importantes ventajas: 1) la obtención de un brillo perfecto sin alterar la estructura cristalina de la superficie y 2) el ahorro de tiempo. En la práctica se hace necesario preparar mecánicamente las piezas, y solo se da electrolíticamente el último brillo. Los métodos mecánicos y electrolítico no se excluyen, sino que se complementan. Donde uno falla el otro actúa. Las inclusiones o los defectos superficiales rugosos no se pueden eliminar por este método ya que los hace resaltar.

Se puede clasificar los procesos de trabajo y los baños usuales en los siguientes tres grupos:

- Trabajos con densidades de corriente baja, de 1 a 15Amp/dm<sup>2</sup>. Pertenecen a este grupo mezclas de soluciones acuosas de ácido fosfórico con alcohol o glicerina que se emplean en el pulido del cobre, latón, cadmio, zinc, acero inoxidable, magnesio y cobalto; mezclas de ácido acético y perclórico utilizadas para aluminio, hierro, acero, plomo y estaño; baños alcalinos con sosa cáustica o cianuros potásico o sódico para pulir wolframio, cadmio, zinc y plata. La tensión necesaria para estos baños oscila entre 5 a 40V.
- Baños principalmente empleados en la industria a base de ácido fosfórico, sulfúrico, crómico y cítrico. Las densidades de corriente necesarias oscilan entre 15 a 150Amp/dm<sup>2</sup>. El valor óptimo es función de la composición, temperatura y naturaleza del metal a pulir. La tensión es de 15 a 25V y llega muchas veces a 60V.
- Baños que sólo se emplean en el laboratorio, con los que se trata de pulir solamente superficies pequeñas y en tiempo de pocos segundos. Consisten en pequeñas concentraciones de ácido perclórico en alcoholes metílico o etílico con adición ocasional de glicerina. Trabajan con densidades de corriente que alcanzan de 200 a 400Amp/dm<sup>2</sup> y a veces hasta de 3000Amp/dm<sup>2</sup>. Estos líquidos son malos conductores, por lo que necesitan tensiones de 110 a 220V.

En el mecanismo del pulido, la acción que se lleva a cabo en el baño del pulido electrolítico ocurre como resultado de las condiciones de la elevada polarización que impera en el ánodo. Durante el tratamiento se produce una película que puede ser líquida o gaseosa; en el primer caso, es una capa de solución que contiene una elevada concentración de sales del material del ánodo, si esta película ofrece una elevada resistencia al paso de la corriente y la superficie tiene zonas elevadas y zonas profundas, es evidente, que la sección o espesor de ésta película será mayor en las depresiones, y de esta manera, la densidad de corriente se disolverá rápidamente, tendiendo a igualarse toda la superficie del metal.

Los metales son tratados con elevadas densidades de corriente, en electrolitos fuertemente ácidos y casi sin agua, en los cuales, los metales son poco solubles. En el pulido electrolítico no se obtiene un brillo de

espejo, pero ha sido muy aceptado por la gran reflexión de luz que con el se logra. El pulido electrolítico exige una reducida y sencilla mano de obra; pero tiene la desventaja del gasto de una solución electrolítica y de una elevada intensidad de corriente.

Para objetos grandes el pulido electrolítico no resulta económico por utilizar intensidades de corriente, en muchas ocasiones de 100Amp/dm<sup>2</sup>, por lo cual, el uso de este procedimiento queda limitado al tratamiento de piezas pequeñas.

#### **e) Pulido químico**

Una derivación del pulido electrolítico es el procedimiento del pulido químico donde los artículos son sumergidos en ácidos. Las temperaturas empleadas varían desde la ambiental, hasta tan altas como 93°C, para una acción más rápida.

En el pulido químico se debe de ajustar exactamente la composición de la solución y las condiciones de trabajo. Una mezcla de ácidos nítrico, fosfórico y acético es apropiada para la plata nueva, níquel, metal monel, latón, cobre, plata y aluminio.

En todos los tratamientos de superficies metálicas que se requiera de la aplicación de recubrimientos metálicos o no metálicos, orgánicos e inorgánicos, la limpieza a fondo de las piezas es el requisito esencial para la obtención de una buena adherencia, larga duración, uniformidad y una apariencia sin manchas.

En ninguna otra clase de proceso, como en la galvanotecnia, el tratamiento de las superficies, requiere de cumplir con tantas exigencias en cuanto a la limpieza de los objetos.

### **2.2 Equipo para pulido**

El principal aparato que se utiliza para preparar las superficies metálicas ya sea para el desbastado, cepillado o pulido, es la pulidora; éste es un aparato que deberá moverse a considerables velocidades. Las pulidoras deben de encontrarse fijas sobre bancos a fin de evitar las vibraciones; pueden girar desde 1400rev/min. Para pulir acero u otro metal, deberá girar a 2500rev/min aproximadamente. Los discos usados en estas pulidoras difieren en tamaño y material según la naturaleza del trabajo que se desea efectuar.

Las máquinas pulidoras deben de llevar una marcha uniforme aún a las más altas velocidades, por cuya razón, estas máquinas son de un tipo de construcción estabilizada y sin vibraciones. El eje del motor constituye el husillo donde se introducen los discos o muelas, los cuales se sujetan por medio de bridas.

### **2.2.1 Materiales para pulir**

Los materiales utilizados en las pulidoras son: ruedas de esmeril para vaciado o afilado de superficies muy rugosas, esmeril para sacar marcas de limas o herramientas raspadores en hierro o acero y esmeril fino para obtener un mejor acabado del cobre y sus aleaciones. Las ruedas recubiertas con esmeril trabajan el hierro y el acero con gran rapidez; la fricción genera calor que favorece el pulimento, esta acción es intensificada por la presión.

Discos compuestos con *azafrán* y *trípoli*, mezclados con un poco de colector, forman la mejor combinación para cobre, bronce o latón; después se emplean ruedas especiales de manta, para el pulido fino, a fin de conseguir el acabado deseado. Para el esmerilado de acero, hierro o acero inoxidable, se emplean en general, discos agresivos de grano grueso, y para el abrillantado y avivado se emplean discos blandos. Para el esmerilado de latón, bronce y cobre se emplean discos abrasivos de grano fino; para el pulido, discos semiduros y para el abrillantado se recomiendan discos blandos.

Los discos de madera recubiertos con piel se emplean en el desbaste. La piel de morsa y discos enteros de piel de oveja se emplean para latón y aceros de cuchillería. Los discos de lona sirven para piezas de fundición, latón y piezas forjadas. El hilo y la lona se emplean principalmente para el desbaste previo y fino.

Se emplean ruedas pulidoras de piel o manta, éstas están hechas de cuero sólido de toro. Los tamaños varían de 7.5 a 45cm de diámetro y de 16 a 50mm de espesor.

### **2.3 Abrillantado de metales**

Después del pulimento, las superficies metálicas presenta aún un rayado fino, producido por el abrasivo, que debe eliminarse si se quiere lograr un brillo espectacular. Este pulido se denomina de acabado, aclarado o

colorido. Para su realización se emplean discos de muselina de diversos espesores y grados de rigidez, cocidos y de efecto duro o suelto, sujetos solo en su parte central.

En general los discos utilizados para el abrillantado son más suaves y baratos que los de pulimentación. Cuanto más próximas estén las costuras, tanto más macizo es el disco. A diferencia del pulido, en el que el empleo del pulimentador va pegado al disco, para el abrillantado el pulimentador se aplica sobre él y durante la marcha se agrega una mezcla rica en grasa.

#### **2.4 Desengrase**

Todas las piezas que vienen del taller o que se han desbastado y pulido están engrasadas, de tal manera que el agua no las moja, provocando que no se puedan chapear, debido a que el recubrimiento no se fijaría o sería discontinuo. Por esta razón, el desengrasado es importante.

Este proceso consiste en la eliminación de aceites, grasas y suciedad superficial que queda de las operaciones de pulimento, y polvo de la atmósfera. Se lleva a cabo el desengrasado con disolventes orgánicos, por ejemplo, petróleo, bencina o hidrocarburos clorados, que en lo posible tengan un punto de inflamación superior a los 37.8°C. Se exige que estos disolventes tengan una gran capacidad de disolución (grado de saturación), alta velocidad de disolución (factor de tiempo), penetración, neutralización de las huellas de los dedos y la mayor protección posible de la superficie contra la formación de orín. Esta operación tiene como fin, preparar una superficie uniforme que pueda ser atacada por las soluciones decapantes.

Se debe poder distinguir entre un desengrasado tosco y un desengrasado fino. En muchos casos basta con el primero, pero no cuando ha de trabajarse con soluciones acuosas, pues en éstas se deben sumergir las piezas para que se mojen perfectamente. Para el desengrasado tosco se emplean disolventes orgánicos capaces de disolver tanto grasas orgánicas como inorgánicas. Por razones de seguridad se emplean disolventes que tengan un punto de inflamación superior a los 37.8°C. Se usa comúnmente el petróleo, el tricloroetileno o el percloroetileno; los dos últimos tienen la desventaja de que son narcóticos, aunque su efecto desaparece rápidamente al aire libre; debido a esto, es preferible trabajar con los hidrocarburos clorados en equipos cerrados. En instalaciones grandes es conveniente realizar el

desengrasado con los disolventes vaporizados, porque gracias al pequeño calor latente de los hidrocarburos clorados, se condensan en gran cantidad sobre los metales. Aún mediante esta forma de desengrasado, las piezas no terminan suficientemente listas como para poderlas electrodepositar.

Cuando se trata de quitar componentes oleaginosos o grasos de suciedad superficial mediante la sola inmersión en disolventes calientes o por medio de vapor, es posible que queden los sólidos que están firmemente adheridos a la superficie, cuyo desalojamiento necesitara de acción mecánica. Como resultado, los desengrasadores están provistos de medios de estregamiento. También se usan emulsiones como desengrasantes.

#### **2.4.1 Desengrase químico**

El desengrase químico es un proceso que se lleva a cabo por ebullición. Las soluciones son fuertemente alcalinas. Las grasas o aceites se desdoblan en ácidos grasos y glicerina que son solubles en agua. Un baño moderno de desengrasado es esencialmente complejo. Se ha reconocido que en el proceso de desengrase se produce una multiplicidad de procesos. La solución de limpieza ha de reunir muchas condiciones, pues su valor depende del poder humectante, de la tensión superficial, del poder emulgente, del poder dispersante, de la tensión en la superficie límite, etc. Una solución moderna de desengrasado contiene sales alcalinas, como carbonato de sodio, sosa cáustica, vidrio soluble y fosfato trisódico; agentes humectantes y detergentes, como los sulfonatos de los alcoholes grasos; y agentes ablandadores, como polifósforos, por ejemplo, el calgon.

Son muy importantes las adiciones que modifican la tensión superficial de la solución (sustancias orgánicas tensoactivas). La parte hidrófoba de estas combinaciones consiste en cadenas largas de hidrocarburos, afines a la parte oleosa de la solución; la parte hidrófila hace posible la disolución en agua. A estos agentes pertenecen los jabones, los sulfonatos de los alcoholes grasos, los mersolatos, y los productos de condensación de los cloruros de los ácidos grasos con productos de desdoblamiento de la albúmina. Todos estos productos son materias primas que se emplean mucho en la industria textil.

#### **2.4.2 Desengrase electrolítico**

El desengrase electrolítico alcalino es actualmente una práctica común en los procesos de la galvanotecnia. Fundamentalmente consiste en poner los

artículos en una solución alcalina, empleando baños de sales sódicas y amoniacales poco costosas (cloruros y sulfatos), y hacerlos actuar como electrodo en un circuito eléctrico de corriente continua. Los objetos actúan como cátodo y se les aplica una diferencia de potencial de 6 a 12volts, las densidades de corriente catódica varían entre 3 a 10Amp/dm<sup>2</sup>. Un considerable volumen de hidrógeno se libera en la superficie de los objetos a limpiar, y ésta producción de gas limpia eficazmente la superficie metálica gracias a su acción mecánica de restregado, que acelera el trabajo de la solución alcalina. Es muy conveniente para piezas sencillas que permiten una buena distribución de corriente.

El tanque puede actuar de ánodo, pero es preferible emplear ánodos separados, pues es más fácil controlar la densidad de corriente. El níquel es un metal ideal para usarlo como ánodo, ya que no es recubierto ni atacado por las soluciones utilizadas.

Las partículas depositadas son muy finas y pueden ser eliminadas durante las operaciones que le siguen al desengrase, tal como la inmersión rápida en una solución de cianuro o sumergiendo los objetos en ácido clorhídrico o sulfúrico diluido. Cuando los metales sensibles han de ser desengrasados por inmersión en una solución orgánica, antes de cubrirlos con una capa de níquel brillante, el desengrase electrolítico alcalino deberá ser siempre anódico.

Los desengrases electrolíticos se emplean generalmente en caliente, y los tanques deben de disponer de un rebosadero apropiado para permitir que sea fácilmente separada la grasa que se acumula en la superficie. El mejor sistema de trabajo consiste en desengrasar los objetos previamente en el cátodo, durante 1 minuto; después se cambia el sentido de la corriente cada 10 o 20 segundos durante el proceso de limpieza. Los agentes humectantes no se emplean en los desengrases electrolíticos. Si se pretende incluirlos, deben de seleccionarse cuidadosamente y emplearse con cautela dadas sus propiedades espumantes. La producción de espuma puede llegar a ser molesta, incluso con las formulas de desengrase ordinario, a causa del gran desprendimiento de gases en el cátodo. Esta espuma de grasa conviene eliminarla a menudo, puesto que puede ensuciar las piezas al extraerlas del baño.

Para reducir la producción de espuma se han incluido en las soluciones, materiales polares insolubles (como el alcohol octílico o hexílico), en

forma de emulsión, pero su uso presenta desventajas, puesto que son volátiles y se evaporan cuando se emplean en soluciones calientes.

#### **2.4.3 Sustancias químicas utilizadas en el desengrase**

Existen tres clases de sustancias utilizadas en el desengrase y limpieza de los metales:

a) Disolventes orgánicos.

b) Emulsiones detergentes, que consisten en soluciones acuosas de distintos productos, generalmente alcalinos, en mezcla con otras de distinta naturaleza.

c) Productos de limpieza alcalinos emulsionados.

##### **a) Disolventes orgánicos**

La eliminación de grasa se puede realizar mediante un lavado con algún disolvente orgánico como benceno, nafta, tetracloruro de carbono, tricloroetileno, parafina, petróleo, etc.

El procedimiento para lavar los objetos en el baño de un disolvente líquido frío tiene varias desventajas, la principal es que queda sobre el objeto una película de disolvente que contiene algo de aceite disuelto y por consiguiente, cuando aquel se evapora queda algo de grasa sobre la superficie que ha sido lavada. Además la acción del disolvente usado en frío es relativamente lenta si no hay agitación, necesitándose el empleo de un gran equipo. Es preciso mucho movimiento y la manipulación de los objetos a lavar, por esta razón, el lavado en frío es muy costoso.

Es posible que con la sola inmersión en un detergente acuoso no se logren quitar todas las partículas sólidas de suciedad superficial. Se produce un efecto más eficiente descargando gas en la superficie del metal; esto sucede si actúa como cátodo o ánodo el objeto a electrodepositar. El mayor volumen de hidrógeno generado en el cátodo, gas que tiene más penetrabilidad que el oxígeno, produce un mejor efecto de frotamiento que el oxígeno que se genera en el ánodo; pero el ánodo tiene menos probabilidades de contaminar la superficie del metal a galvanodepositar con algunos componentes de la solución; de ahí que algunas veces se prefiera la limpieza anódica. Además, los metales féreos y algunos otros que no lo son, absorben hidrógeno y se vuelven quebradizos, o bien se vuelve quebradizo el

enchapado que se aplica subsecuentemente porque se destruye su adhesividad a causa de la efusión del hidrógeno que sale del metal base.

Los detergentes acuosos son soluciones de compuestos sódicos: carbonato, silicato, fosfato e hidróxido. Para efectuar la limpieza eficiente y total, es necesario que las soluciones produzcan: humectación superficial; saponificación de grasas; emulsificación de aceites, grasas y ceras; y dispersión y suspensión de partículas sólidas para impedir que se vuelvan a asentar en la superficie del metal. De las sales inorgánicas, los silicatos tienen mayor número de las propiedades requeridas, pero es posible que contribuyan a formar dibujos superficiales en subsiguientes operaciones de inmersión en ácido. Los fosfatos son buenos detergentes, más cuando se les añaden agentes orgánicos con actividad de superficie (agentes humectantes), como sulfatos o sulfonatos alifáticos de cadena larga (o compuestos aromáticos que contienen tales cadenas).

El disolvente ideal para la limpieza del metal debería de cumplir con los siguientes requisitos:

- Ser barato y fácil de adquirir.
- No ser flamable.
- Ser un disolvente efectivo para todo los tipos de aceites, grasas, ceras y alquitranes.
- Poseer baja toxicidad.
- Poseer escasa viscosidad y tensión superficial, para facilitar la penetración en los depósitos de grasa.
- Ser fácilmente separable del material extraído, con un elevado porcentaje de recuperación.
- No ser corrosivo para los metales, incluso a elevadas temperaturas.

Es difícil hallar un solo producto con todas estas cualidades, pero tendrá que procurarse la utilización de un disolvente que posea la mayor cantidad de beneficios. Los disolventes son aplicados por inmersión o haciendo condensar sobre las piezas los vapores de los mismos. Siendo los más empleados el tricloroetileno o el percloroetileno.

## **b) Emulsiones detergentes**

Los productos de limpieza emulgentes tienen un amplio campo de aplicación debido a su bajo costo de utilización y alta eficacia. Estos agentes producen una superficie físicamente limpia, apta para los procesos de electrodeposición, pintura y procesos similares.

La eficiencia de un detergente como agente emulsionante viene determinada por su capacidad para provocar la espontánea dispersión del aceite en forma de pequeñísimas gotitas, unidas a la propiedad estabilizadora de la emulsión, evitando que éstas se reúnan de nuevo. Los agentes emulsionantes se caracterizan por su tendencia a concentrarse en la superficie de separación agua-aceite.

Los agentes emulsionantes son también casi siempre agentes humectantes, y es difícil distinguir claramente entre estos dos fenómenos.

## **c) Emulsionantes alcalinos**

Consiste en la inmersión de las piezas en recipientes de acero que contienen soluciones alcalinas tales como hidróxido de fosfato, de sodio o potasio con agentes humectantes.

La solución normalmente se calienta entre 80 a 100°C. Se recurre a serpentines por los cuales circula vapor (con o sin introducción de vapor en el líquido). Los recipientes deben ser sellados con soldadura autógena. Grandes instalaciones usan un túnel donde la solución alcalina es rociada sobre las piezas. Las piezas de latón, cobre o bronce, después de pasar por este procedimiento, pueden quedar manchadas; estas manchas se eliminan mojando las piezas con una solución de cianuro sódico al 10%.

Un medio sencillo de comprobar la eficiencia de la limpieza es ver si el agua, al escurrir por la superficie después del enjuague subsiguiente a la operación desengrasante, forma gotitas o estrías que no se escurren con facilidad. Cuando la superficie está bien limpia, el agua corre formando una película ininterrumpida. En el metal desengrasado, fácilmente se ven las impurezas grasosas, cuando se ha utilizado algún detergente alcalino deficiente. El operario debe siempre vigilar las irregularidades del agua al escurrir sobre las piezas en cualquier periodo de las operaciones de preparación y enchapado, pues cuando se presentan es necesaria una nueva detersión. Quizá haya interrupciones tardías del escurrimiento del agua al

enjuagar las piezas después del baño ácido, en la limpieza química, en cuyo caso es necesario repetir la detersión.

Otro método puede ser el empleo de la medida de intensidad de fluorescencia por irradiación con luz ultravioleta. La intensidad de fluorescencia es proporcional a la cantidad de grasa y aceite contenido en la superficie del objeto. Aunque se tiene que considerar que este método por el momento no es práctico, ya que no es costeable y se necesitaría capacitar al personal.

Es muy importante el enjuague minucioso de las piezas después de cada una de las operaciones de limpieza. El agua con que se enjuaguen las piezas, debe ser limpia y no ha de quedar ácida ni alcalina por acumulación de la solución que se está expulsando. Según los caracteres, de forma y de arrastre de los artículos que se enjuaguen, se efectúa esta operación por inmersión en tanques de agua corriente o por aspersion, o por ambos procedimientos.

## **2.5 Decapado**

En el decapado se eliminan los óxidos u otros compuestos formados en la superficie del metal base. Los compuestos de metales extraños se consideran como suciedad física. Se lleva a cabo el decapado con ácidos, ya eliminada la grasa por inmersión de los objetos en baños alcalinos calientes con adiciones de agentes humectantes. Recientemente se han introducido los métodos de pulverización por presión (menos ataque al metal, menos consumo de ácidos y menor absorción de hidrógeno por el metal).

### **2.5.1 Decapado químico**

Cuando las piezas no se desbastan o pulen, es recomendable un decapado, para eliminar los óxidos que existen sobre el metal. Para evitar un ataque fuerte al metal base por el agente de decapado, es necesario añadir al baño sustancias orgánicas, denominadas inhibidores. Es necesario que las piezas estén lo mejor posible desengrasadas. Los agentes de decapado son generalmente soluciones acidas, que han de tener una composición adecuada para el fin a que se destinen; en la mayoría de los casos, se prefieren baños de decapado brillante, porque con el brillo obtenido en el decapado, se puede obtener un recubrimiento brillante durante la electrodeposición.

Los decapados brillantes no deben confundirse con el pulido químico. En el pulido químico se logra un efecto igualador análogo al pulido electrolítico.

En el decapado químico se desprenden vapores muy venenosos, por lo que no se debe de trabajar en lugares cerrados y siempre deben emplearse gafas protectoras y guantes de goma, además de mascarillas con filtros para los vapores.

Además de las soluciones acuosas también se han probado para el decapado, los baños de sales fundidas, aunque en general es necesario un decapado posterior en ácido, porque con las sales fundidas solamente se afloja la cascarilla de óxido.

### **2.5.2 Decapado ácido**

El baño ácido es una operación importante, sobre todo cuando las piezas tienen que chapearse en soluciones ácidas. Esta operación tiene dos finalidades:

- 1) Quitar cualquier película de empañamiento formada durante el pulido o después de él.
- 2) Neutralizar la película alcalina que haya quedado a pesar del enjuague, en el desengrasado, con el fin de evitar que se produzca un efecto desfavorable en el pH del baño de enchapado.

Después del baño ácido y el consiguiente enjuague, quizá convenga la neutralización mediante la inmersión de la pieza en una solución diluida de cianuro, para prevenir la corrosión cuando hay tendencia a ella en un ciclo prolongado de transferencia.

La utilización de decapados ácidos, no es recomendable para ser aplicado al cobre, latón y otros metales no ferrosos, debido a la formación de una capa de óxidos que producen manchas irregulares sobre ellos. En estos casos, por lo general, no se utilizan soluciones decapantes, y se recurre directamente a formulaciones alcalinas cianuradas de desengrase, las cuales, poseen un gran poder desoxidante sobre los metales y sus aleaciones, especialmente sobre los no ferrosos.

### **2.5.3 Decapado alcalino**

Muchas operaciones de galvanostegia se efectúan en solución alcalina, de manera que es conveniente añadir un baño neutralizador alcalino después de la serie de inmersión en ácido y enjuague. Antes de poner las piezas en un baño electrolítico de cianuro, se pasan por una solución diluida de cianuro

de sodio o de potasio (1.75 a 1.50 %). En este respecto se recomienda los baños neutralizadores cuando las piezas pasan por enjuagues de solución alcalina a solución acida de chapeado, o viceversa. Esta neutralización es importante, dado que conserva la limpieza efectuada en las operaciones anteriores.

#### **2.5.4 Decapado electrolítico**

En la práctica, se distingue el decapado anódico del catódico. En ambos casos, se afloja la cascarilla de óxido. La ventaja principal del decapado electrolítico es que requiere mucho menos tiempo que el químico y que a pesar del fuerte desprendimiento de hidrógeno que se produce en el cátodo, la fragilización que causa es mucho menor que en el químico. Para evitar en todo lo posible la fragilización del metal base, debe recurrirse al decapado anódico.

En este proceso el metal actúa como ánodo o cátodo en una solución de ácido o de una sal neutra. El decapado anódico es el preferible, pues se evita el peligro de que el material absorba hidrógeno. El óxido se elimina principalmente como resultado de la acción mecánica del gas puesto en libertad (durante la electrólisis), en la superficie del metal. Generalmente se usa como electrolito ácido sulfúrico diluido, teniendo una densidad de corriente de 2 a 10Amp/dm<sup>2</sup>. Las dificultades de aplicar la corriente y la duda de saber si los resultados justifican el empleo de un equipo relativamente complicado y costoso, han limitado la aplicación general del sistema.

#### **2.5.5 Decapado por chorro de abrasivo**

Es un método apropiado para la eliminación de herrín por medio de la proyección de partículas abrasivas a gran velocidad sobre las superficies metálicas.

El empleo de abrasivos es útil para la eliminación de los herrines silíceos producidos al soldar o fundir en arena; estos son muy resistentes a los ácidos, el decapado a chorro es un método apropiado para proceder contra los herrines de este tipo. No obstante, debe tenerse cuidado en el caso de eliminar el herrín en las operaciones de laminado; se evitará introducir partículas de abrasivo en la superficie del metal, pues podrían actuar como centros de corrosión cuando se lleguen a aplicar los recubrimientos de acabado.

En los últimos años, se ha sustituido casi totalmente la arena por granilla o perdigones de acero endurecido. Estos abrasivos tienen sus ventajas:

- Reducción de la formación de polvo,
- Vida más larga del abrasivo,
- Mayor uniformidad en el decapado,
- Mayor eficiencia para un mismo consumo de energía.

#### **2.5.6 Decapado por medio de lodos abrasivos**

Un perfeccionamiento reciente es el chorreado con vapor o proceso de decapado mediante lodos abrasivos. En este método, el abrasivo utilizado es la alúmina sintética, en partículas de tamaño apropiado y suspensión acuosa formando un lodo, se conduce por gravedad a una tobera mediante la cual, con ayuda de una corriente de vapor o de aire, es proyectada sobre las piezas a decapar. Con este procedimiento, adquiere el metal una superficie limpia y mate muy apta para las operaciones siguientes de pulido, recubrimiento, etc.

#### **2.6 Metalización de no conductores**

Antes de depositar metales sobre superficies no metálicas es necesario que dichas superficies sean conductoras. Este proceso consiste en generar una película metálica sobre este tipo de materiales.

Algunos de los materiales que pueden ser exitosamente metalizados son: óxido de aluminio, óxido de berilio, cristales, madera, cera, goma, silicona, fenólicos, uréicos, melaninas, vidrios comunes y laminados, poliacetatos, poliestirenos, policarbonatos, resinas epóxicas, polietilenos, polipropilenos, acrílicos, fluorocarbonatos, polisulfonitos, polifenoles, nylon, ABS, etc.

El éxito en la metalización de cualquier base no conductora, radica en una muy buena limpieza previa, la remoción de todos los compuestos limpiadores de la superficie y un correcto neutralizado y sensibilizado. Generalmente, el depósito de cobre es el más recomendado para la primer etapa del metalizado. Si el material es poroso, digamos yeso, piel o madera, lo primero es hacerlo terso e impermeable a la solución galvánica.

### **2.6.1 Impermeabilización de superficies**

Una de las mejores maneras para conseguir la impermeabilización de superficies, es el sumergir el objeto mediante cera fundida, conservada generalmente a una temperatura ligeramente superior a 100°C, para que la mayor parte del agua y del aire presente en los poros, sean desplazados. La impregnación debe de continuar hasta que haya cesado el desprendimiento de burbujas. Una temperatura demasiado alta no debe de usarse para materiales como la piel que se hacen quebradizos a elevadas temperaturas (75°C). Casi cualquier cera es eficaz, pero en la piel se prefiere usar parafina y para otros materiales, ceras con puntos de fusión más elevados, como la cera de abejas y la ceresina. Una vez que los artículos han sido sumergidos, se les saca y se dejan escurrir y enfriar.

Para objetos grandes que no pueden ser sumergidos fácilmente en la cera, el tratamiento con una solución de cera en un solvente como tetracloruro de carbono, puede ser utilizada; en este caso debe de dejarse tiempo suficiente para que se evapore todo el solvente.

Otro tratamiento aplicado especialmente a la piel, emplea diferentes capas de un barniz o laca a prueba de agua, y con este fin las lacas a base de melamina son muy útiles.

### **2.6.2 Procedimientos para hacer conductoras las superficies**

#### **· Metalizado por proceso de pinturas conductoras:**

La superficie a metalizar es recubierta por una pintura conductora. Esta consiste en una mezcla de laca o barniz con el agregado de pigmentos conductores de electricidad (grafito, cobre o plata). En algunos casos, especialmente con el grafito, se pueden adquirir soluciones coloidales en base acuosa o de alcohol, que pueden ser empleados con éxito en algunas aplicaciones específicas.

Luego de un perfecto secado de la pintura conductora, se inicia el metalizado mediante una solución electrolítica de cobre ácido.

Se debe tener especial cuidado en el sellado o taponado previo de materiales porosos, ya mencionados; los cuales absorberán por su porosidad electrolito del baño inicial, produciendo luego una oxidación, ataque o manchado sobre la pieza una vez terminado el proceso galvánico.

Las pinturas conductoras a base de plata, conteniendo 60 a 70% de plata en polvo, son ideales para pincelar, mientras que en proporciones menores pueden ser usadas y aplicadas mediante "spray". La producción de la película de plata se lleva a cabo mezclando, una solución amoniacal que contiene una sal de plata y otra que contiene un agente reductor.

Es muy importante mencionar que, cuando se evaporan a sequedad las soluciones amoniacales de plata, los residuos son explosivos y pueden causar accidentes serios. Por esta razón, las botellas o garrafones que contiene la solución, deben de conservarse bien cerrados para evitar la evaporación.

Entre los agentes reductores que pueden usarse para metalizar por pinturas conductoras, se encuentran: la sacarosa o azúcar de caña, o más exactamente los azúcares invertidos glucosa y levulosa que se forman tratando la sacarosa mediante un ácido diluido; la sal de Rochelle o sea el tartrato doble de sodio y de potasio  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; el formaldehído  $\text{HCHO}$ ; la hidrazina  $\text{N}_2\text{H}_4$  o sus sales.

Una pintura a base de polvo de cobre, aplicable para este uso, es detallada en la tabla 2.1. La pintura debe ser preparada inmediatamente antes de ser utilizada, por la alta volatilidad del solvente utilizado (Thinner). El acabado obtenido debe ser mate. Si se observa una terminación brillante, es porque la cantidad de barniz o laca es excesiva por sobre la película metálica, lo que no permitirá el paso de la corriente eléctrica.

**Tabla 2.1 Pintura de Cobre (eléctricamente conductora)**

Componentes	Cantidades
Laca Nitrocelulósica	30cm <sup>3</sup>
Thinner	210cm <sup>3</sup>
Polvo de cobre tamizado	87.5gr

(Ver Ref. 2)

· **Metalizado por proceso de espejado:**

Este sistema consiste en generar un espejo metálico sobre la superficie a electrodepositar. La superficie debe ser preparada previamente, y debe obtenerse sobre ella una rugosidad leve para que el espejado y las capas metálicas posteriores tengan un perfecto anclaje sobre la pieza no

conductora. Esta rugosidad puede lograrse mediante un sistema mecánico de deslustrado.

Dentro de los procesos posibles para realizar esta operación, se encuentran los de arenado mediante el uso de abrasivos a presión; a tambor utilizando compuestos de desbaste; o por inmersión en solventes o soluciones cáusticas y/o ácidos oxidantes. Una forma de verificar que el deslustrado se ha conseguido en su totalidad es mojar la pieza con agua. Si la superficie se mantiene húmeda sin observarse la formación de gotas, se ha conseguido un perfecto deslustrado. De no ser así, debe insistirse en el proceso hasta conseguir la perfecta humectación de toda la superficie. Dos ejemplos de ataques químicos se muestran en las tablas 2.2 y 2.3.

**Tabla 2.2 Ataque químico No. 1**

<b>Componentes y Condiciones</b>	<b>Cantidades y Datos</b>
Bicromato de Sodio	40gr
Acido Sulfúrico Puro	750cm <sup>3</sup>
Agua Destilada	250cm <sup>3</sup>
Temperatura de Trabajo	85 a 95°C
Tiempo de Inmersión	Aproximadamente 5seg

(Ver Ref. 2)

**Tabla 2.3 Ataque químico No. 2**

<b>Componentes y Condiciones</b>	<b>Cantidades y Datos</b>
Acido Crómico en escamas	75gr/lt
Acido Sulfúrico 98%	250cm <sup>3</sup> /lt
Temperatura de Trabajo	Ambiente (óptima 25°C)
Tiempo de inmersión	De 1 a 2 minutos

(Ver Ref. 2)

Luego de la inmersión, deben enjuagarse las piezas en agua corriente, y neutralizarse en una solución de hidróxido de sodio al 15%, a una temperatura de 90 a 100°C. En caso de utilizar estos procesos químicos, no abusar de ellos, ya que pueden llegar a deteriorar y envejecer la superficie del plástico.

Debe tenerse especial cuidado en la eliminación de cualquier resto de abrasivo o producto químico antes de continuar el proceso de metalizado.

El paso siguiente consiste en un sensibilizado del material no conductor. Esto se logra con la inmersión de los objetos en una solución de cloruro estannoso. Existen infinidad de proporciones, pero las más clásicas son las dos indicadas en las siguientes tablas:

**Tabla 2.4 Solución de Sensibilizado típica N°1**

<b>Componentes y</b>	<b>Cantidades y Datos</b>
Cloruro Estannoso	10gr
Acido Clorhídrico	40cm <sup>3</sup>
Agua Destilada	1000cm <sup>3</sup>
Tiempo de Proceso	De 1 a 5 minutos

(Ver Ref. 2)

**Tabla 2.5 Solución de Sensibilizado típica N°2**

<b>Componentes y Condiciones</b>	<b>Cantidades y Datos</b>
Cloruro Estannoso	180gr
Acido Clorhídrico	180cm <sup>3</sup>
Agua Destilada	200cm <sup>3</sup>
Temperatura de trabajo	Desde 20 a 40°C
Agitación de la solución	Mecánica, continua
Tiempo de Proceso	De 1 a 5 minutos

(Ver Ref. 2)

Otras soluciones de sensibilizado aún en uso son a base de cloruro de oro, cloruro de paladio, cloruro de platino, fluoborato estannoso, tetracloruro de silicio y tetracloruro de titanio. Una patente reciente sugiere el uso como sensibilizante de Sulfito de Oro alcalino.

En algunas oportunidades, según el uso, se realiza una segunda etapa de sensibilizado mediante la utilización de Cloruro de Paladio, Oro o Platino. Debe eliminarse cualquier resto de sensibilizado previo al espejado, mediante abundantes enjuagues en agua.

Una formulación clásica a base de Cloruro de Paladio se muestra en la tabla 2.6.

**Tabla 2.6 Solución de Sensibilizado típica N°3**

<b>Componentes</b>	<b>Concentraciones</b>
Cloruro de Paladio	De 0.005 a 2gr
Acido Clorhídrico	De 0.1 a 2gr
Agua Destilada	1000cm <sup>3</sup>

(Ver Ref. 2)

## · **Metalizado por Evaporación al Vacío.**

En este proceso, el metal que se va a vaporizar se sostiene y se calienta mediante un alambre de tungsteno o de molibdeno a través del cual se hace fluir una corriente eléctrica. El calentador y el objeto que se va a recubrir; se encuentran contenidos dentro de un autoclave en donde se ha hecho un vacío hasta de menos de 0.001mmHg, así que es tan baja la presión que no habrá oxígeno suficiente que pueda oxidar los depósitos. Cuando el alambre de calentamiento alcanza una temperatura suficientemente alta, el metal se evapora y se deposita sobre todas las superficies adyacentes incluyendo naturalmente, las que se van a recubrir. Muchos metales, inclusive el cobre, la plata, el oro y el aluminio pueden depositarse en esta forma. A menudo se utilizan películas de oro y de plata para un tratamiento galvánico posterior, por ejemplo en la industria de los tocadiscos.

## **2.7 Avances recientes**

### **2.7.1 Limpieza por Ultrasonido**

En México se ha desarrollado un mercado significativo en el uso del ultrasonido como herramienta de limpieza, en una amplia gama de aplicaciones: aeronáutica, joyería, eléctrica, electrónica, automotriz, metalmecánica, inyección de plásticos, militar, médica, impresión, inyección de tintas, alimenticia, etc.

La energía ultrasónica correctamente utilizada, puede contribuir perceptiblemente a la velocidad y a la eficacia de la inmersión y los procesos de enjuague.

El ultrasonido se propaga en un líquido en forma de ondas longitudinales. Si la intensidad del ultrasonido se incrementa, las fuerzas de tensión se vuelven tan intensas que el fluido se empieza a "rasgar" en muchos puntos. Esto produce cavidades microscópicas, casi todas formando un vacío. En las ondas de presión subsecuentes, estas cavidades implosionan. Su colapso libera grandes fuerzas que producen microondas de impacto y microcorrientes.

Este proceso físico se denomina cavitación (formación de burbujas microscópicas de vacío). Estas fuerzas se presentan en la superficie de contacto de objetos sumergidos. Toda contaminación existente es desprendida y precipitada en el fluido.

La cavitación es afectada por muchos parámetros. Depende de la presión externa, la temperatura, la frecuencia del sonido, el tipo de fluido, la posición de las piezas en el líquido (para maximizar la superficie expuesta), el diseño del contenedor de las piezas para minimizar la interposición a los ultrasonidos y otros elementos. El resultado final es un excelente efecto de limpieza, similar al ataque de miles de pequeñas brochas. Si el proceso continúa por varias horas, la superficie limpiada empezara a mostrar abrasión visible. La cavitación por si sola no permite resultados óptimos, el químico limpiador debe seleccionarse adecuadamente para su mejor rendimiento.

El secreto está en el proceso mecánico, llamado cavitación, durante el cual los cambios termodinámicos del medio líquido inducen la formación de minúsculas burbujas de vapor que, acto seguido, proceden a colapsarse con un chasquido a tal punto violento que es capaz de generar presiones colosales.

La limpieza mediante ultrasonido presenta algunas ventajas, como:

- Limpia superficies y cavidades sin necesidad de rayar, raspar o cepillar.
- Aun las más complejas superficies geométricas, tales como fisuras y agujeros ciegos pueden ser limpiados completamente.
- Dicha limpieza tarda muy poco tiempo, normalmente unos pocos segundos.
- La concentración de químicos es menor que para la limpieza convencional.
- El ciclo completo de limpieza puede ser automatizado, dando mayor eficiencia y reproducibilidad del componente limpiado.

La limpieza en la mayoría de los casos requiere que el contaminante sea soluble en la disolución acuosa mientras que el efecto mecánico de la energía ultrasónica puede ser provechoso en la disolución ya que apresura a desplazar las partículas. Este es pues uno de los beneficios en la limpieza, el ultrasonido también beneficia en el proceso de separación. Los productos químicos residuales de la limpieza son quitados rápidamente y totalmente separados por el ultrasonido.

La selección del producto desengrasante para la limpieza es extremadamente importante para el éxito total del proceso de la limpieza ultrasónica. El

producto químico seleccionado debe ser compatible con el metal que se desea limpiar y que tenga la capacidad para quitar los residuos que están presentes. La mayoría de los productos químicos de limpieza se pueden utilizar satisfactoriamente con ultrasonido y algunos se formulan especialmente para el uso con ultrasonido.

Sin embargo, hay que evitar las formulaciones espumosas usadas normalmente en aplicaciones con aerosol. Son más recomendables las formulaciones en líquido, pasta o en polvo. Muchos de los productos de limpieza derivados del petróleo, así como el petróleo, no son compatibles con ultrasonido ya que son productos inflamables y se evaporan. La eficacia del producto químico de limpieza también se relaciona con la temperatura. Aunque el efecto de la cavitación se maximiza en agua pura en una temperatura aproximadamente de 65°C a 70°C, la limpieza óptima se considera a menudo en temperaturas más altas o más bajas dependiendo del efecto de temperatura que se recomienda para el producto químico de limpieza.

Como regla general, cada producto químico se utilizara lo mejor posible en su temperatura de proceso recomendada sin importar el efecto de la temperatura sobre el efecto ultrasónico. Por ejemplo, aunque el efecto ultrasónico máximo se alcanza en 75°C, los productos de limpieza más altamente cáusticos se utilizan en temperaturas de 85°C a 90°C porque el efecto químico es maximizado por la temperatura alta. La mejor práctica es utilizar un producto químico en su temperatura recomendada máxima que no exceda 90°C.

La potencia ultrasónica del tanque de limpieza debe ser adecuada para formar la cavitación suficiente en el volumen entero del líquido con la carga de trabajo en su interior. Los watts por litro son una unidad de medida usada a menudo para medir el nivel de la potencia ultrasónica en un tanque de limpieza. Mientras que se aumenta el volumen del tanque, el número de watts por litro requerido para alcanzar el funcionamiento requerido aumenta.

Las piezas que son muy grandes en cuanto a su masa, pueden requerir potencia ultrasónica adicional. La potencia excesiva puede causar daños a los tanques o quemarse las piezas de metal. La exposición al producto químico y a la energía ultrasónica es importante para la limpieza eficaz, generando un ahorro en la economía del proceso y asegurando que las piezas no quedaran dañadas.

### **2.7.2 Limpieza automatizada**

En este sistema las piezas son transportadas a través de una serie de cámaras, cada una con diferente concentración de disoluciones de limpieza (detergente sin fosfato) y de aclarado. Estas soluciones son disparadas en forma de *spray* sobre las piezas, recuperando y reutilizando el exceso. Los sistemas "cerrados" pueden recuperar y depurar las soluciones separando aceites y partículas para su reutilización de forma continua durante una semana, con sólo añadir algo de disolución fresca para reponer las pérdidas de evaporación y líquido residual.

Este sistema consume un 90% menos de agua en comparación con el lavado alcalino, y un 80% menos que los sistemas acuosos manuales; mientras que los costos de las sustancias químicas se reducen en un 40% y un 95% respectivamente.

### **2.7.3 Lavado con presión por lotes**

A diferencia del sistema de limpieza acuosa automatizada cuya operación se basa en una línea en continuo, el lavado con presión, limpia las piezas como dice su nombre, por lotes. Este proceso es idóneo para piezas más grandes, como motores. Estas piezas se introducen en una cámara cerrada y se exponen a la solución limpiadora inyectada a presión desde todas las direcciones. Este mecanismo también se presenta con un sistema cerrado de forma que la disolución es recuperada, filtrada y descontaminada para su reutilización. Los costos varían mucho dependiendo del tamaño de la unidad y el modelo. Puede utilizarse para piezas de metal, plástico, recubrimientos de barniz, etc. En la tabla 2.7 se presenta un comparativo de los tipos de limpieza mencionados.

## **2.8 Evaluación de la limpieza de las piezas**

Un serio obstáculo en la investigación acerca de la limpieza de los metales, es la dificultad para definir cuando está limpia una superficie. Los criterios más comúnmente aplicados son:

- 1) La ausencia de ruptura en la película de agua, es decir, la humectación completa cuando se enjuaga con agua.
- 2) El que cualquier grumo pueda limpiarse por simple fricción.
- 3) La producción de depósitos adherentes y continuos.

Tabla 2.7 Comparación de características de tipos de limpieza

Método	Aplicaciones	Beneficios operacionales	Limitaciones	Costos de inversión
<b>Limpieza ultrasónica</b>	Cerámica, aluminio, plástico, metal, cristal, cables, equipo de electrónica, etc.	<p>Elimina el uso de disolventes.</p> <p>Puede limpiar entre fisuras pequeñas.</p> <p>Efectivo en relación al costo.</p> <p>Más rápido que métodos convencionales.</p> <p>Limpian inorgánicos.</p> <p>Puede emplearse con frecuencia detergentes neutrales o biodegradables.</p>	<p>La pieza debe poder sumergirse.</p> <p>Es preciso experimentar para la optimización de la disolución y niveles de cavitación para cada operación.</p> <p>Aceites densos y grasas pueden absorber energía ultrasónica.</p> <p>La energía requerida suele limitar el tamaño de las piezas.</p> <p>Requiere tratamiento residual de aguas con disoluciones acuosas.</p>	Aproximadamente 10,000 dólares para una cámara de 63.5cm x 45.7cm x 38.1cm

(Ver Ref. 11)

(Continuación de la tabla 2.7)

<b>Método</b>	<b>Aplicaciones</b>	<b>Beneficios operacionales</b>	<b>Limitaciones</b>	<b>Costos de inversión</b>
<b>Limpieza automatizada</b>	Piezas pequeñas	<p>Elimina el uso de disolventes.</p> <p>Reduce el consumo de agua.</p> <p>Reutilización de agentes de limpieza.</p> <p>Fácil instalación y operación.</p>	<p>Puede no sustituir los sistemas de vapor para algunas piezas delicadas y ocupa más espacio.</p> <p>Requiere tratamiento de aguas residuales.</p> <p>Relativo aumento de la demanda energética.</p>	Aproximadamente 180,000 dólares por una unidad con 454Kg/hora de velocidad de proceso para piezas de acero
<b>Lavado con presión por lotes</b>	Piezas grandes y pequeñas	<p>Elimina el uso de disolventes.</p> <p>Reduce el tiempo de limpieza.</p>	<p>La presión y temperatura pueden ser demasiado grandes para algunas piezas.</p> <p>Requiere tratamiento de aguas residuales.</p>	Aproximadamente 12,000 dólares para una capacidad de 454Kg, cámara de 1.22m x 1.22m

(Ver Ref. 11)

Pero ninguna de estas pruebas proporciona una evidencia cuantitativa del grado de limpieza en la superficie. Por lo que han sido propuestas varias pruebas para medir la eficiencia de los procedimientos de limpieza, aplicando inicialmente un aceite adecuado y después exponiendo la superficie limpia a la luz ultravioleta, lo que ocasiona la fluorescencia de cualquier aceite residual. Esta prueba puede ser útil para comparar los períodos de tiempo requeridos por diferentes materiales o procedimientos que puedan quitar prácticamente todo el aceite.

La aplicación de métodos tales como la difracción de rayos X o la difracción de electrones, así como la observación mediante el microscopio electrónico, pueden utilizarse para la limpieza de superficies metálicas; el único inconveniente de estos métodos es que no son económicos ni prácticos.

La selección de los métodos y de los materiales, depende de los productos sobre los cuales se va a electrodepositar, sin embargo, puede haber variaciones en las etapas del proceso que involucran la eliminación o integración de una o más etapas, esto debido a que se recubren distintas clases de materiales y al constante desarrollo de métodos que se pueden emplear para optimizar estos procesos.

### Capítulo III. Procesos de electrodeposición de cadmio y rodio

[2,4,7,8,10,12,13,14,15,16,17]

El principio básico de los procesos galvanotécnicos consiste en la conversión del metal del ánodo en iones metálicos que se distribuyen en la solución (baño electrolítico), estos iones se depositan en el cátodo (pieza que será recubierta) formando una capa metálica en su superficie utilizando corriente eléctrica.

Existen en la galvanotecnia procesos en los cuales el metal se deposita sin fuente externa de corriente eléctrica. En ambos procesos de recubrimientos, la capa depositada forma cristales metálicos. En función del tipo de estructura cristalina se derivan las diferentes propiedades del recubrimiento con más campos de aplicación.

El recubrimiento electrolítico de las piezas se produce casi exclusivamente por su inmersión en un baño. Para ello se introducen las piezas en las celdas donde se encuentra el electrólito, se les aplica la corriente, se recubren y se secan.

Al extraer las piezas del baño arrastra una cantidad del electrólito sobre su superficie. Esa película superficial arrastrada se elimina en un proceso de lavado posterior para que no interfiera en las siguientes operaciones y presente las condiciones de acabado exigidas.

La electrodeposición de metales en diversos objetos es muy utilizada; debido a que proporciona una o más de las ventajas siguientes:

- Depósitos más uniformes son producidos en partes complejas, sin el aumento excesivo en proyecciones u orillas.
- Los depósitos son a menudo menos porosos.
- Los depósitos se producen directamente sobre no conductores.
- Los depósitos mejoran las propiedades químicas, mecánicas o magnéticas.

Un proceso de recubrimiento electrolítico está compuesto por numerosas operaciones que, en función de las exigencias de calidad y el campo de aplicación seleccionado, pueden agruparse del siguiente modo:

**a) Pulido:** con el pulido se trata de eliminar asperezas o defectos de las superficies. Incluye procesos como el cepillado, bruñido y rectificado. Después es necesario someter las piezas a un proceso de lavado, para eliminar la grasa y el abrasivo utilizado, así como polvo metálico.

**b) Desengrase:** en la fabricación de piezas se emplean grasas, aditivos, aceites y sustancias similares como refrigerantes y lubricantes. A menudo también se engrasan las piezas como protección anticorrosiva temporal. El desengrase puede efectuarse de dos formas: con disolventes orgánicos o con soluciones acuosas alcalinas con poder emulsificador.

**c) Decapado:** el contacto entre atmósfera y piezas metálicas provoca la formación de capas de óxido; el objeto del decapado es su eliminación. El baño de decapado contendrá diversos tipos de metal en solución en función del tipo de material base y del grado de mantenimiento y desmetalizado de los contactos de bombos y bastidores.

**d) Neutralizado:** el proceso de activado, también llamado neutralizado o decapado suave, se utiliza para eliminar esa pequeña capa de óxido que se ha formado sobre la superficie del metal una vez que la superficie ha sido tratada o lavada en sucesivas etapas. Esa pequeña capa de óxido hace que la superficie sea pasiva y por lo tanto mala conductora. Las soluciones empleadas son, por lo general, ácidos muy diluidos. Los activados permiten asimismo eliminar velos y manchas generados por compuestos orgánicos y/o inorgánicos.

**e) Desmetalización:** la operación de desmetalizado va dirigida a eliminar los recubrimientos de piezas rechazadas o de los contactos de los bastidores sin producir daños en el metal base. Los primeros tienen una composición similar a un electrólito y los segundos suelen contener complejantes fuertes que pueden generar problemas en los tratamientos de aguas residuales.

Existe una gran variedad de electrodepósitos, siendo de los más comunes los siguientes:

- Cromado
- Dorado
- Plateado

· Niquelado

### **3.1 Proceso de electrodeposición de cadmio**

El cadmio es un metal que electrodepositado presenta una superficie de color agradable que resiste muy bien la oxidación, de aquí, que su uso sea tanto para propósitos de protección como para fines decorativos.

Los depósitos de cadmio son usados para proteger acero, hierro fundido y otros metales contra la corrosión. Ya que el cadmio es anódico al acero, el metal ferroso subyacente está protegido a expensas del recubrimiento de cadmio aun si este es rascado o mellado, exponiendo el sustrato.

El cadmio es usualmente aplicado como un recubrimiento delgado (menos de 25µm ó 1000µin de espesor) con el propósito de resistir la corrosión atmosférica. Es rara vez utilizado como una base para otros metales, y su resistencia a la corrosión ante la mayoría de los productos químicos es baja.

Además de tener excelentes propiedades protectoras a la corrosión atmosférica, el cadmio tiene muchas propiedades útiles en ingeniería, incluyendo lubricidad (o lubricación) natural. Cuando los productos de corrosión se forman en partes galvanizadas con cadmio, no son voluminosos, y el cambio en la dimensión de dichas partes es mínimo. Estas dos propiedades son responsables del amplio uso del cadmio en partes móviles, ensambladas o roscadas.

El cadmio tiene una conductividad eléctrica excelente y resistencia baja al contacto. Los flujos no corrosivos dan la oportunidad de contar con secciones soldadas de primera calidad. El acero que está revestido con cadmio puede ser formado y moldeado debido a la ductilidad del cadmio. El hierro maleable, el hierro fundido, los metales en polvo, y otras superficies difíciles de galvanizar pueden estar revestidos con cadmio, y materiales que se adhieren muy bien a superficies recubiertas con cadmio.

El cadmio es altamente tóxico, y la salud, seguridad, y las preocupaciones medioambientales conducen a la reducción o la eliminación de su uso en muchas aplicaciones.

Algunas de sus propiedades características son:

<b>Valencia</b>	2
<b>Estado de oxidación</b>	+2
<b>Masa atómica (g/mol)</b>	112.40
<b>Densidad (g/ml)</b>	8.65
<b>Punto de ebullición (°C)</b>	765
<b>Punto de fusión (°C)</b>	320.9
<b>Descubridor</b>	Fredrich Stromeyer en 1817

En la figura 3.1 se muestra de manera general el procedimiento para la electrodeposición de cadmio.

### **Descripción del proceso**

#### **a) Preparación de las piezas**

Como los depósitos de cadmio usados, raramente sobrepasan los 15µm, es preciso que los objetos que serán sometidos a este proceso deben estar completamente limpios y sin poros, es decir, deben ser colocados en un soporte y estar pulidos, desengrasados y decapados.

Si el objeto a recubrir tiene mucha grasa, se debe lavar previamente con solvente nafta (espíritus de petróleo), para enseguida secarlo, de no ser así, se procede normalmente con el desengrase, en el cual las piezas son sumergidas en la solución desengrasante y son sometidas a un cepillado intenso, en el caso de las piezas a ser chapadas con cadmio, se manejan dos alternativas:

- 1) Desengrase normal: Se emplea principalmente en piezas de uso industrial (piezas móviles, pernos, etc.) debido a que es un medio de desengrase eficiente y económico, además de ser de fácil mantenimiento.
- 2) Limpieza electrolítica: Este método, más costoso económicamente se emplea cuando las piezas a ser desengrasadas presentan dificultades para su limpieza con cepillos o escobillas, como son: piezas muy pequeñas, geometrías con vértices de difícil acceso, piezas hechas de metales con poca resistencia al rayado.

#### **b) Enjuague con agua**

El enjuague debe llevarse a cabo con agua limpia, en esta etapa, el gasto de agua es cuantioso si se desea un buen acabado, el enjuague se puede realizar ya sea por inmersión o rociado.

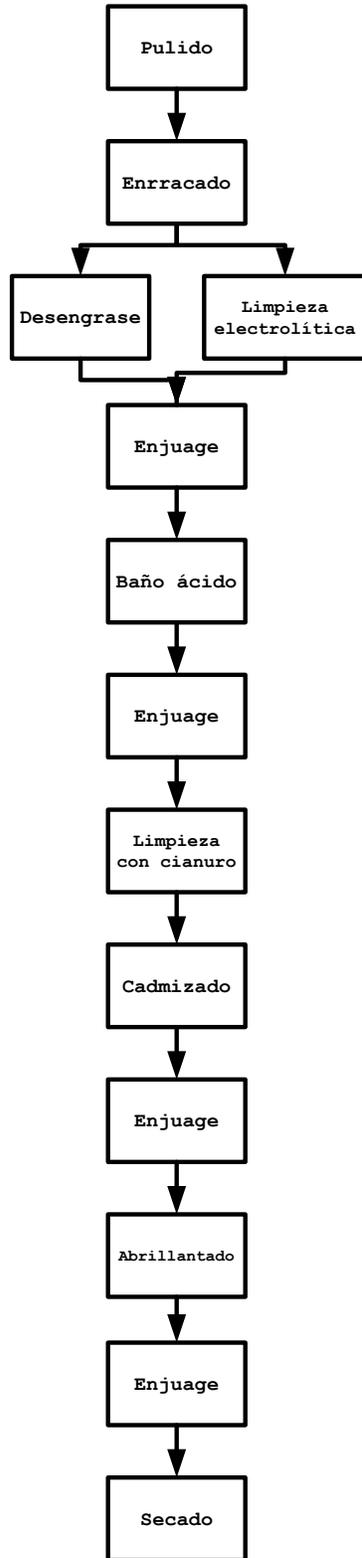


Figura 3.1 Diagrama de flujo del proceso para electrodeposición de cadmio

### **c) Baño ácido**

Una vez que las piezas a ser chapadas han sido pulidas, enrracadas y limpiadas (por desengrase normal o electrolíticamente), se procede a sumergirlas en un baño ácido (solución diluida de ácido clorhídrico), con la finalidad de eliminar el óxido que se pudiese haber formado en la superficie de la pieza debido a su contacto con el aire y el agua en los respectivos enjuagues, y así evitar que en la pieza se presenten zonas inactivas electroquímicamente, lo cual desencadenaría en un recubrimiento inadecuado.

### **d) Limpieza con cianuro**

Para evitar fluctuaciones en la manera en que se distribuye la corriente y por tanto el depósito como resultado de una dilución por excesos de agua después del último enjuague en la parte correspondiente a la preparación de las piezas, estas se someten a una limpieza por inmersión en una solución de cianuro (que contiene de 30 a 45g de NaCN por litro).

### **e) Cadmizado**

La mayoría de los depósitos de cadmio se hace en baños de cianuro, generalmente se hacen disolviendo óxido de cadmio en una solución sódica de cianuro. El cianuro de sodio provee conductividad y hace posibles la corrosión de los ánodos de cadmio.

Los baños se trabajan principalmente a temperatura ambiente, y con una densidad de corriente que va desde 55 hasta 970A/m<sup>2</sup> y voltaje de 9 a 15 volts. (Ver tabla 3.1 donde se especifican más ampliamente los parámetros del proceso).

La operación dura aproximadamente de 20 minutos a 1.5 horas, dependiendo del tipo de trabajo y del espesor que se desea dar al depósito.

La concentración de cadmio en el baño puede mantenerse constante con adiciones sucesivas de cianuro de sodio, óxido de cadmio y agua en proporciones adecuadas.

Se emplean ánodos de cadmio puro para reponer el cadmio extraído del baño.

Los agentes abrillantadores más ampliamente usados, y probablemente los más seguros en baños de cianuro son de tipo orgánico, como:

- Los aldehídos
- Las acetonas
- Los alcoholes
- Furfural
- La dextrina
- La gelatina
- La lactosa
- La melaza
- Piperonal
- Algunos ácidos sulfónicos

Estos materiales forman complejos con el electrólito en los baños de cianuro e influyen en la orientación y el crecimiento de cristales del electrodepósito, dando como resultado la formación de cristales longitudinales finos, y por lo tanto un depósito brillante. Se debe tener cuidado para que la cantidad de abrillantador suministrada al baño no sea demasiado grande. Demasiado abrillantador puede dar como resultado una mala deposición, llenándose de picaduras, ampollándose, y mala apariencia y calidad en general. Es difícil remover el excedente de abrillantador.

Cuando estos son usados, las recomendaciones de los fabricantes estimando cantidades y otras condiciones de uso deben tomarse en cuenta.

Otro método para abrillantar consta del uso de cantidades (en orden de trazas) de níquel metálico, cobalto, molibdeno, y selenio. La concentración de estos elementos en el baño es bastante más crítica que la concentración de los abrillantadores orgánicos.

La calidad o ductilidad y la resistencia de corrosión del recubrimiento pueden variar como resultado de un exceso de estos metales. Ciertos abrillantadores tienen compuestos metálicos y orgánicos. Los abrillantadores para los baños de poco cianuro son también productos específicos.

#### **f) Abrillantado**

Normalmente son adicionados a los electrolitos cianurados compuestos orgánicos y/o metálicos, aunque para mejorar las características de brillo y de grano fino, favoreciendo estos la electrodeposición de cristales de cadmio en forma orientada.

Algunos aditivos comunes son los adherentes, algunos ácidos y aceites sulfónicos (aceite Rojo Turco), gelatina, dextrina, cumarina, glucosa, caseína, goma laca, etc.

Dentro de los aditivos metálicos, están los compuestos de níquel, cobalto, molibdeno, manganeso, hierro, cobre y selenio.

Excesiva cantidad de aditivos orgánicos provocarían la hidrolización trayendo como consecuencia un depósito inconsistente. Los electrolitos que poseen gran cantidad de agentes orgánicos, deben ser filtrados en forma periódica o continua.

Los abrillantadores metálicos, no deben ser usados sin el asesoramiento técnico indispensable, el cual debe ser brindado por personal idóneo. Ellos provocan alteraciones en la composición del depósito, y en la mayoría de los casos, la adición es irreversible.

#### **g) Enjuague final y secado**

Una vez realizado el cadmizado, la pieza resultante se lava primero con agua fría y después con agua caliente, se seca con aserrín caliente y se frota con un material adecuado (franela o lana por ejemplo) para abrillantar la superficie.

También es posible secar las piezas en una cámara con circulación de aire caliente.

#### **Variaciones en el espesor del depósito**

Para una protección adecuada del acero, los espesores de cadmio en la tabla 3.2 son comúnmente recomendados. La forma de las partes puede influenciar notablemente la uniformidad del electrodepósito. Las partes con un diseño simple, como un socket y elementos para baños, pueden ser chapadas con un alto grado de uniformidad en el espesor del depósito. En tales partes, esta uniformidad puede ser esperada en un 90%.

Tabla 3.1 Condiciones de operación del proceso de cadmizado para espesores de hasta 13µm

Variable de proceso	Tanque sin agitación	Barril	Proceso Automático
<b>Desengrase</b>			
Alcali, g/L (oz/gal)	53 (6)	106 (12)	70 (8)
Temperatura, °C (°F)	82 (180)	82 (180)	82 (180)
Tiempo, min	2-3	5	3-5
<b>Enjuague</b>			
Temperatura	Ambiente	Ambiente	Ambiente
Tiempo, min	0.25	3	0.5
<b>Limpieza electrolítica</b>			
Alcali, g/L (oz/gal)	70 (8)	No aplica	70 (8)
Temperatura, °C (°F)	82 (180)	No aplica	82 (180)
Tiempo, min	0.5 - 1	No aplica	1 - 3
<b>Enjuague</b>			
Temperatura	Ambiente	Ambiente	Ambiente
Tiempo, min	0.25	3	1
<b>Baño ácido</b>			
HCl, vol%	10-50	10-50	10-50
Temperatura	Ambiente	Ambiente	Ambiente
Tiempo, min	0.11 - 1	3	0.5 > 1

(Ver Ref. 12)

(Continuación de la tabla 3.1)

<b>Variable de proceso</b>	<b>Tanque sin agitación</b>	<b>Barril</b>	<b>Proceso Automático</b>
<b>Enjuague</b>			
Temperatura	Ambiente	Ambiente	Ambiente
Tiempo, min	0.25	3	1
<b>Limpieza con cianuro</b>			
NaCN, g/L (oz/gal)	30-45 (4-6)	30-45 (4-6)	30-45 (4-6)
Temperatura	Ambiente	Ambiente	Ambiente
Tiempo, min	0.25	3	1
<b>Cadmizado</b>			
Temperatura, °C (°F)	29 (85)	29 (85)	29 (85)
Densidad de corriente, A/m <sup>2</sup> (A/ft <sup>2</sup> )	270 (25)	9-15 V	270 (25)
Tiempo, min	10	30	10
<b>Enjuague</b>			
Temperatura	Ambiente	Ambiente	Ambiente
Tiempo, min	0.25	3	0.5
<b>Abrillantado</b>			
HNO <sub>3</sub> , vol%	0.25 - 0.5	0.25 - 0.5	0.25 - 0.5
Temperatura, °C (°F)	82 (180)	Ambiente	Ambiente
Tiempo, min	0.16	0.16	0.5

(Ver Ref. 12)

(Continuación de la tabla 3.1)

Variable de proceso	Tanque sin agitación	Barril	Proceso Automático
<b>Enjuague</b>			
Temperatura, °C (°F)	No aplica	71-82 (160-180)	82 (180)
Tiempo, min	No aplica	2	0.5
<b>Secado</b>			
Temperatura, °C (°F)	82-105 (180-220)	82-105 (180-220)	82-105 (180-220)
Tiempo, min	1-3	5	1-3

(Ver Ref. 12)

**Tabla 3.2 Espesores recomendados en recubrimientos con cadmio**

Tipo de Exposición	Descripción	Espesor	Usos
		µm	
<b>Ligera</b>	Exposición a atmósferas internas con condensación poco frecuente.  Abrasión y desgaste mínimos.	5	Resortes, roldanas de presión, sujetadores
<b>Moderada</b>	Exposición principalmente a atmósferas interiores secas. Sujeto a condensación ocasional, desgaste, o abrasión	8	Chasis de radio y TV, partes roscadas, pernos, tornillos, instrumentos y partes de radio.
<b>Severa</b>	Expuesto a condensación, mojado poco frecuentemente por lluvia o líquidos limpiadores	13	Partes de maquinas de lavado, accesorios militares, partes electrónicas para servicio en zonas
<b>Muy severa</b>	Exposición frecuente a la humedad, soluciones salinas, y otras soluciones.	25	Herramientas y piezas empleadas en lugares donde se tenga contacto directo con agua de mar y/o soluciones salinas.

(Ver Ref. 12)

### 3.2 Proceso de electrodeposición de Rodio

En muchos casos, la deposición electrolítica constituye un método de elección para el empleo de los metales preciosos, cuyas propiedades particularmente interesantes son cada vez más utilizadas por la industria moderna cuyas exigencias son de día a día más severas.

Las operaciones de refinación son muy delicadas y no permiten la fácil obtención de un metal de alta pureza, tal como el que se requiere para la preparación de baños galvánicos. La eliminación de metales comunes puede ser llevada mucho más lejos mediante el empleo de resinas intercambiadoras de cationes. En efecto, contrariamente a lo que ocurre con los metales comunes, la mayor parte de los compuestos de rodio son complejos en los cuales el metal enmascarado bajo forma de aniones, podrá atravesar la columna intercambiadora mientras que los cationes a eliminar serán retenidos.

El rodio es un metal muy duro, 110 Vickers, contra 300 para el metal martillado y 800 para los depósitos galvánicos. Es muy difícil trabajar el rodio en frío. Sin embargo, se puede forjar a 800°C.

A pesar de que los primeros depósitos explotados comercialmente se remontan alrededor del año 1930, hasta el final de la 2da Guerra Mundial, la deposición electrolítica del rodio no se convierte en aplicación normal en la industria. La necesidad de disponer de un material de telecomunicación de campaña totalmente seguro, ha impulsado al rodio como revestimiento de las superficies de contacto. En cuanto a las excelentes propiedades ópticas del rodio, han sido aprovechadas en la construcción de potentes proyectores.

Los depósitos electrolíticos de rodio se han utilizado por primera vez en plan comercial, en Estados Unidos; en bisutería, ya que por su color similar al de la plata, hace resaltar las piedras blancas.

En esta aplicación el rodio ha desplazado al platino, de color más negro, además de que los baños de platinado son difíciles de llevar.

La muy buena resistencia del rodio a la corrosión, se ha aprovechado igualmente para dar un acabado inalterable a las piezas de platería. La firma MELIOR utilizó el rodio en lugar del cromo para el revestimiento final de las piezas niqueladas de sus cafeteras. El rodinado era muy utilizado como revestimiento para los instrumentos quirúrgicos antes de la aparición de los aceros inoxidable de última generación.

En todas estas aplicaciones el rodio se deposita generalmente en "flash" (se denomina flash a los depósitos que no exceden los 0.25µm de espesor) de 0.1µm; 0.3µm son, sin embargo, más apropiadas para sortijas, encendedores, gargantillas, etc.

Como ya hemos indicado, el color obtenido es tanto más blanco cuanto mayor es la densidad de corriente. No hay que olvidar que la contaminación afecta rápidamente el aspecto del depósito incluso antes de que se observe un descenso en el rendimiento.

Doce micrones de níquel y  $0.3\mu\text{m}$  de rodio, resisten fácilmente temperaturas superiores a  $300^{\circ}\text{C}$ . Con plata haría falta un espesor de rodio mucho mayor.

En electrónica, es donde las cualidades excepcionales del rodio han dado los mayores servicios. En efecto ningún otro metal actualmente electrodepositado goza de gran inercia química junto a una buena resistencia a la abrasión. Si bien su conductividad es alrededor de tres veces menor que la de la plata, es extremadamente estable y ello es mucho más importante, por lo menos en lo que concierne a los contactos, ya que no existirán con el tiempo modificaciones de las características del circuito provocadas por variaciones de resistencia de contacto. No existirán tampoco distorsiones de señales como las que se producen algunas veces con la plata, cuya sulfuración origina una película con propiedades rectificadoras.

Los recubrimientos de rodio no se utilizan donde existe peligro de erosión eléctrica, sin embargo, son utilizados en cambio, para los contactos eléctricos sometidos a cargas eléctricas moderadas. La presión de contacto puede ser muy baja, sin afectar, o hacerlo relativamente poco a la resistencia del mismo. Las especificaciones para las aplicaciones citadas son generalmente las siguientes: para los contactos simples,  $7\mu\text{m}$  de plata más  $0.3\mu\text{m}$  de rodio; para los contactos que tengan que trabajar con absoluta seguridad después de largos períodos de reposo, hay que elevar el espesor de rodio hasta alrededor de los  $2\mu\text{m}$ ; y en cuanto a los contactos deslizantes, se necesitan de 2 a  $10\mu\text{m}$  de rodio según la severidad de las condiciones de empleo.

Se puede utilizar como par de frotamiento, oro-rodio o plata-rodio; sin embargo, en cuantas ocasiones se quiera obtener una estabilidad máxima deberá emplearse rodio contra rodio. Solamente en casos muy especiales pueden ser necesarios espesores de rodio superiores a  $15\mu\text{m}$ .

Algunas de sus propiedades características son:

<b>Número atómico</b>	45
<b>Valencia</b>	2
<b>Estado de oxidación</b>	+2

<b>Masa atómica (g/mol)</b>	102.9
<b>Densidad (g/ml)</b>	12.47
<b>Punto de ebullición (°C)</b>	4500
<b>Punto de fusión (°C)</b>	1966
<b>Descubridor</b>	William Wollaston en 1803

En la figura 3.2 se muestra de manera general el procedimiento para la electrodeposición de rodio.

**Descripción del proceso:**

**a) Preparación de las piezas**

Como los depósitos de rodio usados, son considerablemente delgados (de 0.1 y hasta 3µm), es preciso que los objetos que serán sometidos a este proceso estén completamente limpios y sin poros, es decir, deben ser colocados en un soporte y estar pulidos, desengrasados y decapados.

Para asegurar que la superficie de la pieza a ser rodinada este libre de cualquier tipo de contaminante (polvo, grasa, óxidos, etc.), esta se limpia por ultrasonido en una solución con las siguientes características:

<b>Componente</b>	<b>Porcentaje en volumen</b>
Agua	92
Amoniaco	2
Detergente	6

(Ver Ref. 19)

Cabe destacar, que si bien lo mas recomendable para esta etapa es la limpieza por ultrasonido, es bien sabido que el equipo necesario para este tipo de procedimiento es costoso; alternativamente, esta etapa puede realizarse (de no contar con equipo de ultrasonido) sumergiendo las piezas a limpiar en la solución antes mencionada e hirviéndolas por un periodo de 30 minutos, tomando las debidas precauciones, ya que por el efecto de calentamiento se desprenderán gases de amoniaco.

**b) Enjuague con agua**

El enjuague debe llevarse a cabo con agua limpia, en esta etapa, el gasto de agua es cuantioso si se desea un buen acabado, el enjuague se puede realizar ya sea por inmersión o rociado.

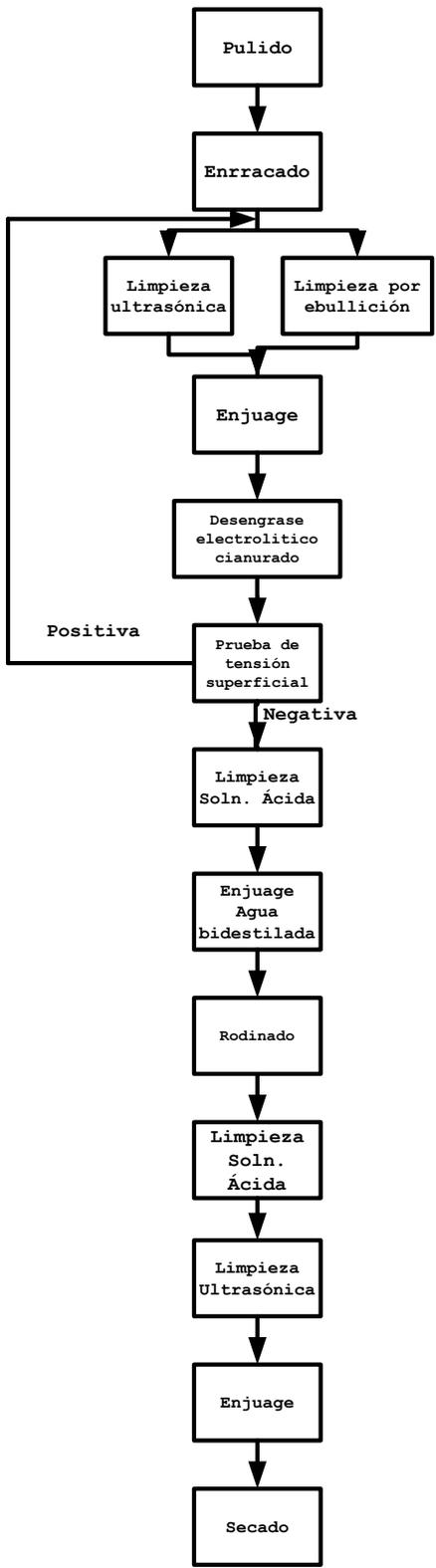


Figura 3.2 Diagrama de flujo del proceso para electrodeposición de rodio

### c) Desengrase electrolítico cianurado

Como los recubrimientos con rodio son muy delgados, es preciso asegurarse de que todas las impurezas en la superficie a ser recubierta sean removidas, se procede tratar las piezas con una solución desengrasante con las siguientes características:

Componente	Cantidad por litro de agua
Cianuro de potasio	5 gramos
Fosfato trisórico	30 gramos
Carbonato de sodio	30 gramos
Soda caústica	10 gramos

(Ver Ref. 19)

Cabe mencionar que es crítico que las piezas no presenten ningún tipo de impureza, ya que de estar presentes en el rodinado, estas, serán acentuadas por el recubrimiento.

El modo de operar recomendado es el siguiente:

Se sostiene la pieza a rodinar con un alambre preferentemente de cobre (por su alta conductividad) de no más de 60 micrones (ya que el alambre se rodina junto con la pieza y sería un desperdicio de rodio) se conecta al polo negativo y se sumerge en la solución desengrasante.

En el polo positivo se conecta una lámina de acero inoxidable cuyas dimensiones dependen, de las dimensiones de la cuba o baño de electrólisis y se le sumerge en la solución desengrasante.

Se aplica corriente de aproximadamente 5 volts por un periodo no superior a los 40-60 segundos (dependiendo de la superficie a desengrasar) ya que la pieza comenzaría a ennegrecerse.

Se saca la pieza del desengrasante con el extremo cuidado de no tocarla con los dedos, ya que cualquier residuo graso proveniente de la piel impediría la adherencia del rodio.

### d) Prueba de tensión superficial:

Aunque no es estricto, es recomendable la realización de esta prueba para tener la certeza de que la superficie de las piezas se encuentran libres de contaminantes; consiste en una vez desengrasadas electrolíticamente las piezas, seleccionar una al azar y rociarle agua destilada, si la capa de

agua que se forma sobre la superficie es homogénea, se continua con el proceso, pero, si por contrario se aprecian zonas no cubiertas es necesario realizar la limpieza y el desengrase nuevamente, ya que cualquier tipo de impureza implicaría que el rodio no se adhiriese correctamente o presentara manchas en el acabado.

**e) Limpieza en solución ácida**

Una vez que las piezas a ser chapadas han sido pulidas, enrracadas, limpiadas y desengrasadas, se procede a sumergirlas en un baño ácido (solución diluida de ácido sulfúrico al 10%), con la finalidad de eliminar el oxido que se pudiese haber formado en la superficie de la pieza debido a su contacto con el aire y el agua en los respectivos enjuagues, y así evitar que en la pieza se presenten zonas inactivas electroquímicamente, lo cual desencadenaría en un recubrimiento inadecuado.

**f) Enjuague en agua bidestilada:**

Este enjuague se realiza con la finalidad de mantener la pureza del baño de rodinado.

**g) Rodinado**

Actualmente los únicos baños empleados industrialmente son ácidos y llevan como componente fundamental el sulfato o el fosfato de rodio. Por dilución de soluciones concentradas de estas sales en ácido sulfúrico o fosfórico, se obtienen los baños de rodinado convencionales.

Al igual que la plata el rodio, tiene una de las reflectividades más altas de todos los metales, haciéndolo ideal para el uso como contrapunto para cortar diamantes en joyería y como un recubrimiento con propiedades antiempañantes y reflector para espejos. Su excelente resistencia al desgaste y su resistencia al desgaste por contacto puntual, lo hacen ideal para su uso frecuentemente en contactos eléctricos rotativos.

Los electrólitos para la deposición de rodio a partir de soluciones acuosas son similares a aquéllas usadas para rutenio ya que están basadas en sales simples de rodio o en complejos especiales de rodio. Ya que, en la mayoría de los casos, sólo los espesores de depósito de 1µm o menos son específicos, la mayoría de electrólitos comerciales han sido desarrollados para producir depósitos en este rango de espesor. Los depósitos tienen una concentración

alta de impurezas no metálicas, que causan durezas altas y tensiones internas, que fácilmente conducen a la formación de grietas. Este depósito delgado y altamente poroso de rodio, combinado con la alta nobleza electroquímica del metal, limita su uso como un chapado de alta efectividad para la protección de la corrosión. Por consiguiente, una base galvanizada debe ser usada. La plata y las aleaciones de plata y estaño (cantidades de estaño variable han demostrado excelentes condiciones de servicio y actualmente se usan tanto para fines decorativos como para propósitos ingenieriles).

Para usos decorativos, el color (con una reflectividad mayor) es muy importante.

El cambio de un electrolito a otro, puede hacerse con soluciones comerciales. Las condiciones de deposición deben ser controladas de manera muy cuidadosa para obtener mejores resultados.

El complejo de sales de rodio en las soluciones, son principalmente sulfatos, fosfatos, sulfato-fosfato, sulfato-sulfito, sulfanato, cloruro, nitrato, fluoborato o perclorato. Las propiedades de los depósitos son fuertemente influenciados por la química de estas sales así como por las impurezas presentes.

La formulación de tres baños para deposición de rodio se da en la tabla 3.3.

**Tabla 3.3 Baños para depósito de rodio decorativo**

Tipo de solución	Rodio		Ácido fosfórico (concentrado)		Ácido sulfúrico (concentrado)		Densidad de corriente		Voltaje V	Temperatura		Ánodos
	g/lt	oz/gal	ml/lt	oz/gal	ml/lt	oz/gal	Amp/dm <sup>2</sup>	Amp/ft <sup>2</sup>		°C	°F	
Fosfato	2 (α)	0.3 (α)	40-80	5-10	No aplica	No aplica	2-16	20-160	4-8	40-50	105-120	Platino o platino recubierto (β)
Fosfato sulfato	2 (Ω)	0.3 (Ω)	No aplica	No aplica	40-80	5-10	2-11	20-110	3-6	40-50	105-120	Platino o platino recubierto (β)
Sulfato	1.3-2 (Ω)	0.17-0.3 (Ω)	No aplica	No aplica	40-80	5-10	2-11	20-110	3-6	40-50	105-120	Platino

(Ver Ref. 12)

(α) Rodio como metal, complejo de fosfato en solución.

(β) Los productos recubiertos de platino son conocidos como titanio platinizado.

(Ω) Rodio como metal, complejo de fosfato en solución.

Típicamente se emplean baños basados en sulfato de rodio. Con el empleo de aditivos adecuados, especialmente compuestos que contienen azufre, se pueden obtener recubrimientos libres de grietas en el rango de 10µm y microdurezas de 800 a 1000 Vickers. La temperatura de operación de los baños es de aproximadamente 50°C, la densidad de corriente es de 1 a 10A/dm<sup>2</sup>, y la eficiencia es aproximadamente de un 80%. Usualmente se emplean ánodos insolubles.

Para aplicaciones electrónicas, donde recubrimientos inferiores son indeseables, se han desarrollado composiciones especiales. Un electrolito contiene ácido selénico y otro sulfato de magnesio (ver tabla 3.4).

El espesor de los depósitos obtenidos a partir de estas soluciones se encuentra en un rango de 25 a 100µm respectivamente. La solución de sulfamato es usada para depósito de rodio en sistemas de barril, ideal para partes electrónicas pequeñas. Las condiciones de operación para diversos espesores de depósito usando esta solución se muestran en la tabla 3.5.

**Tabla 3.4 Soluciones para electrodeposición de rodio con aplicaciones en ingeniería.**

Solución	Proceso de ácido selénico	Proceso de sulfamato de magnesio
Rodio (Sulfato como complejo)	10g/lt (1.3oz/gal)	2-10g/lt (0.3-1.3oz/gal)
Ácido sulfúrico (concentrado)	15-200ml/lt (2-26fl oz/gal)	5-50ml/lt (0.7-7fl oz/gal)
Ácido selénico	0.1-1.0g/lt (0.01-0.1oz/gal)	No aplica
Sulfamato de magnesio	No aplica	10-100g/lt (1.3-13oz/gal)
Sulfato de magnesio	No aplica	0-50g/lt (0-7oz/gal)
Densidad de corriente	1-2Amp/dm <sup>2</sup> (10-20Amp/ft <sup>2</sup> )	0.4-2Amp/dm <sup>2</sup> (4-22Amp/ft <sup>2</sup> )
Temperatura	50-75°C (120-165°F)	20-50°C (68-120°F)

\*fl oz= onza líquida = 28.413mL (Ver Ref. 12)

**Tabla 3.5 Condiciones de operación para obtención de depósitos de rodio a partir de sulfamato de rodio.**

Espesor requerido		Espesor del deposito		Densidad de corriente aparente <sup>(a)</sup>		Densidad de corriente calculada <sup>(a)</sup>		Tiempo de deposito
$\mu\text{m}$	mil	$\mu\text{m}$	mil	Amp/dm <sup>2</sup>	Amp/ft <sup>2</sup>	Amp/dm <sup>2</sup>	Amp/ft <sup>2</sup>	
1	0.04	0.5-1.5	0.02-0.06	0.55	5.5	1.6-2.2	16-22	35 min
2.5	0.1	1.75-3.25	0.07-0.127	0.55	5.5	1.6-2.2	16-22	75 min

\*mil es la mínima unidad de longitud en el sistema inglés (1 mil es aproximadamente igual a 25.4 $\mu\text{m}$ ) (Ver Ref. 12)

El rodio también puede ser electrodepositado de electrolitos de sales fundidas. Este proceso es interesante ya que los recubrimientos poseen una alta ductilidad a altas temperaturas (por ejemplo recubrimientos sobre molibdeno, empleadas en partes de motores).

La clasificación de los espesores para aplicaciones ingenieriles de rodio electrodepositado se pueden observar en la tabla 3.6.

**Tabla 3.6 Clasificación de espesores de depósitos de rodio para aplicaciones ingenieriles.**

Especificación	clase	Espesor mínimo	
		$\mu\text{m}$	mil
ASTM B 634-78	0.2	0.2	0.008
	0.5	0.5	0.02
	1	1	0.04
	2	2	0.08
	4	4	0.16
	5	6.25	0.25
MIL-R-46085A	1	0.05	0.002
	2	0.3	0.01
	3	0.5	0.02
	4	2.5	0.10
	5	6.4	0.25

(Ver Ref. 12)

De acuerdo a las normas listadas (las cuales son equivalentes) en la tabla 3.6 los espesores del recubrimiento de rodio para diversas aplicaciones se presentan en la tabla 3.7.

**Tabla 3.7. Espesores de rodio en diferentes aplicaciones**

<b>Aplicación</b>	<b>Espesor requerido <math>\mu\text{m}</math></b>
Reflectores, resistencia al rayado	0.05 a 0.25
Contactos eléctricos con poco desgaste	0.25 a 0.80
Protección anticorrosiva ligera	0.25
Condiciones corrosivas severas	2.5
Contactos eléctricos con alto desgaste	1 a 2.5
Aplicaciones especiales	Hasta 6.25

(Ver Ref. 17)

**a) Limpieza en solución ácida**

Después del rodinado, las piezas se sumergen en una solución ácida (10% volumen de ácido sulfúrico) con el fin de eliminar los residuos de las sales de sulfato, sulfamato o pirofosfato presentes en el baño.

**b) Limpieza ultrasónica**

Debido al alto precio del rodio, las piezas se someten a una limpieza ultrasónica para remover las trazas de rodio que no se encuentran firmemente adheridas a la superficie de la pieza, así como también para eliminar rebabas microscópicas de rodio, con la finalidad de recuperarlo y reutilizarlo.

**c) Enjuague final y secado**

Una vez realizado el rodinado, la pieza resultante se lava con agua caliente, se seca y se pule para abrillantar la superficie.

También es posible secar las piezas en una cámara con circulación de aire caliente.

## Capítulo IV. Formulaciones de los baños de cadmio y rodio [2,9,12,18,19,20]

El objetivo de este capítulo es presentar de forma simple y clara, los principales componentes de los baños para recubrimientos de Cadmio y Rodio que existen comercialmente y que como se ha mencionado anteriormente, la falta de información hace muy difícil conocer su importancia tanto en la industria como en la naturaleza, por lo que es necesario conocer con que tipo de sustancias reacciona para poder saber que manejo se puede dar.

### 4.1 Formulaciones de los baños de cadmio

El cadmio no era muy empleado antes porque era muy caro, porque no se obtenía a partir de minerales específicos, mientras que ahora se obtiene en grandes cantidades como subproducto de la metalurgia extractiva del zinc, por lo que sus características son comparadas con las del mismo. Su color se parece a la plata. Al mismo tiempo es menos alterable por los corrosivos químicos. Asimismo, las capas de cadmio son más resistentes contra abolladuras, aun cuando el cadmio sea algo más blando.

Es de fecha relativamente reciente la aplicación de este género de metalización. La mayoría de los electrolitos de cadmio son alcalinos cianurados. Estos son a base de óxido de cadmio (CdO) y de cianuro de sodio (NaCN). El hidróxido de sodio (NaOH) y carbonato de sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) se forman por descomposición de las sales mencionadas, además de formar parte de la solución como componentes.

La Tabla IV-I muestra algunas de las formulaciones más típicas, aplicables a distintos usos. La primer columna indica la relación NaCN/Cd (cianuro de sodio/cadmio metálico), y en las restantes, las cantidades de cada producto para dicho factor.

**TABLA 4.1 Baños cianurados de Cadmio**

Relación NaCN/Cd	Concentración (gr/lt)				
	Cd	CdO	NaCN	NaOH	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
4:0	19.40	22.39	77.61	14.18	30 a 75
4:1	19.40	22.39	77.61	59.70	30 a 45
4:5	35.82	41.05	161.20	25.37	30 a 45
5:0	20.15	22.39	100.75	14.18	30 a 60
7:2	19.40	22.39	135.82	14.18	30 a 45

(Ver Ref. 2)

Las características de los baños alcalinos cianurados, son fijadas mediante la relación entre el cianuro de sodio y el cadmio metálico en solución. El mantenimiento de esta relación es importante para que se conserven las características del baño durante su utilización.

El hidróxido de sodio (soda cáustica) se forma por reacción del óxido de cadmio, y es agregado a la solución para incrementar la conductividad, especialmente para los baños a tambor.

El carbonato de sodio se forma por descomposición del cianuro de sodio con el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) existente en el aire y, además, por baja eficiencia anódica. Normalmente se adicionan aditivos a la solución para mejorar las características de uniformidad y de grano fino del depósito a obtener.

La elección del tipo de baño a utilizar, dependerá del tamaño y forma de las piezas a procesar. Si se posee gran cantidad de piezas pequeñas es conveniente procesarlas a tambor con una solución que contenga una relación baja de NaCN/Cd, mientras que para piezas grandes o con formas intrincadas y partes internas, debe ser procesado con una solución que posea gran poder de cobertura y penetración. En la tabla 4.2 continuación se presentan algunos ejemplos de los baños mas comunes comercialmente para cadmio.

**TABLA 4.2 Baño de Cadmio Cianurado**

<b>Componentes y Condiciones</b>	<b>Cantidades y Datos</b>
Cadmio metálico	16.9gr/lt
Oxido de Cadmio	18.75gr/lt
Carbonato de Sodio	25 a 50gr/lt
Cianuro de Sodio	84.45gr/lt
Hidróxido de Sodio	12gr/lt
Densidad de Corriente	0.5 a 9.7Amp/dm <sup>2</sup>
Temperatura de Trabajo	15 a 38 °C

(Ver Ref. 2)

Cuando se utilizan jaulas o canastos de alambre de acero para contener las esferas o lápices de cadmio, se debe calcular un 50% más de superficie, para compensar la superficie de los canastos.

La temperatura de trabajo estará entre 24 y 33°C, pero el rango de trabajo de 27 a 30°C resulta el más apropiado.

El contenido de cadmio metálico debe mantenerse entre 16 y 29gr/lt, determinado dicho valor por el tipo de electrolito seleccionado.

El contenido de cianuro libre es normalmente de 50 a 62gr/lt. A mayor temperatura, se necesita una mayor proporción de cianuro libre para la obtención de depósitos uniformes.

El contenido de carbonato de sodio debe limitarse a 50gr/lt o menor en las soluciones de alto contenido metálico, ya que de estar elevadas las sales mencionadas (cadmio y carbonato), habrá poca conducción de corriente por una tendencia marcada a la polarización de los ánodos, limitando así la densidad de corriente y produciendo depósitos oscuros, de poco espesor y quebradizos.

Para obtener una solución bien estabilizada y con buenas características de penetración, debe contener 14gr/lt de cadmio, 106gr/lt de cianuro de sodio (relación Cd/NaCN = 7.7), y operando a una densidad de corriente de 1.1Amp/dm<sup>2</sup>.

Normalmente son adicionados a los electrolitos cianurados compuestos orgánicos y/o metálicos para mejorar las características de brillo y de grano fino, favoreciendo estos la electrodeposición de cristales de cadmio en forma orientada. Algunos aditivos comunes son los aldehídos, algunos ácidos y aceites sulfónicos (aceite rojo turco), dextrina, cumarina, glucosa, caseína, goma laca, etc. Dentro de los aditivos metálicos, están los compuestos de níquel, cobalto, molibdeno, manganeso, hierro, cobre y selenio.

Los mejores resultados se obtienen con un uso moderado de ambos. Según J. Ligier, la mejor electrodeposición se produce con un electrolito conteniendo aceite Rojo Turco (como máximo, un 1% del contenido de cadmio) y sulfato de níquel (0.2 a 0.4gr/lt). Con estas adiciones, el revestimiento resulta brillante, adherente y de buen color.

Excesiva cantidad de aditivos orgánicos provocarían la hidrolización, trayendo como consecuencia un depósito inconsistente. Los electrolitos que posean gran cantidad de agentes orgánicos, deben ser filtrados en forma periódica o continua. Los abrillantadores metálicos, no deben ser utilizados sin el asesoramiento técnico indispensable, el cual debe ser brindado por personal idóneo. Ellos provocan alteraciones en la composición del depósito, y en la mayoría de los casos, la adición es irreversible.

El cadmio es un metal pesado que produce efectos tóxicos en los organismos vivos, aun en concentraciones muy pequeñas. Por tal motivo, se debe de

manejar con gran cuidado y atención por todas las personas que realizan los recubrimientos con este material. Por lo tanto, mencionamos dos casos que son de riesgo y donde no se recomienda el uso de cadmio como recubrimiento: para cubiertos, el cadmio no puede emplearse, ya que la sal de cadmio que se forma con los jugos de fruta es venenosa y a una temperatura de 430°C, el cadmio desprende vapores venenosos, de modo que los objetos con una capa de cadmio no han de someterse a tan alta temperatura.

#### 4.2 Formulaciones de los baños de rodio

El rodio en su forma sólida es duro y resistente, es casi tan resistente al daño como el platino y el paladio. Sin embargo, por su aplicación limitada, bajo contenido en minerales, así como la especulación de mercado, es bastante más caro, limitando su uso de ingeniería.

Actualmente los únicos baños empleados industrialmente son ácidos y llevan como componente fundamental sulfato o fosfato de rodio. Por dilución de soluciones concentradas de estas sales en ácido sulfúrico o fosfórico, se obtienen los baños de rodinado convencionales. En la tabla 4.3 se presentan los principales baños para depósitos de rodio en la joyería.

**Tabla 4.3 Baños para depósitos de Rodio (principalmente joyería)**

Tipo de solución	Rodio (gr/lt)	Ácido fosfórico (concentrado) (ml/lt)	Ácido sulfúrico (concentrado) (ml/lt)	Densidad de corriente (A/dm <sup>2</sup> )	Voltaje (V)	Temperatura (°C)	Ánodos
Fosfato	2 (a)	40-80	. . .	2-16	4-8	40 - 50	Platino o platino recubierto (b)
Fosfato Sulfato	2 (c)	. . .	40-80	2-11	3-6	40 - 50	Platino o platino recubierto (b)
Sulfato	1.3-2 (c)	. . .	40-80	2-11	3-6	40 - 50	Platino

(a) Rodio como metal, complejo de fosfato en solución

(b) Los productos recubiertos de platino son conocidos como titanio platinizado

(c) Rodio como metal, complejo de fosfato en solución

(Ver Ref. 12)

La tabla 4.4 muestra el tipo de baño recomendado para espesores específicos.

**Tabla 4.4 Baños de Rodio para aplicaciones de joyería**

<b>Baño de rodio</b>	<b>Para espesores de hasta 0.508µm</b>	<b>Para espesores de hasta 1.27µm</b>
Sulfato de rodio	10 gramos	15 gramos
Ácido sulfúrico	100ml	100ml
Agua destilada	3800ml	3800ml
Densidad de corriente	1.07-5.38Amp/dm <sup>2</sup>	1.07-5.38Amp/dm <sup>2</sup>
<b>Baño de rodio</b>	<b>Para espesores de hasta 2.54µm</b>	<b>Para espesores de 7.62µm o mas</b>
Sulfato de rodio	20 gramos	40 gramos
Ácido sulfúrico	100ml	100ml
Agua destilada	3800ml	3800ml
Densidad de corriente	1.07-5.38Amp/dm <sup>2</sup>	1.07-4.30Amp/dm <sup>2</sup>

(Ver Ref. 16)

Para aplicaciones de chapado en barril e industrial, los baños de rodio recomendados se muestran en la tabla 4.5

**Tabla 4.5 Baños de Rodio para chapado en barril e industrial**

<b>Baño de rodio</b>	<b>Chapado en barril para espesores menores a 0.25µm</b>	<b>Chapado industrial</b>
Sulfato de rodio	4 gramos	10-30 gramos
Ácido sulfúrico	250 ml.	250 ml.
Agua destilada	3800 ml.	3800 ml.
Densidad de corriente	0.53-1.61 Amp/dm <sup>2</sup>	0.53-1.61 Amp/dm <sup>2</sup>
Temperatura	40-50°C	40-50°C

(Ver Ref. 16)

Condiciones de operación para los baños antes mencionados:

**Temperatura:** 40-50°C.

**Agitación:** Se recomienda agitación para las condiciones en que el espesor sea mayor a las 0.508µm.

**Densidad de corriente:** Ver tablas 4.4 y 4.5 para referencia.

NOTA: Picaduras provocadas por la generación de hidrógeno pueden ser impedidas por la adición de 5ml. De una solución de lauril sulfato de sodio al 1% por cada 3.8lt y con el uso de agitación mecánica.

Para aplicaciones electrónicas, se han desarrollado composiciones especiales. Un electrolito contiene ácido selénico y otro sulfato de magnesio (ver tabla 4.6).

**Tabla 4.6 Soluciones para electrodeposición de rodio con aplicaciones en ingeniería**

<b>Solución</b>	<b>Proceso de ácido selénico</b>	<b>Proceso de sulfamato de magnesio</b>
Rodio (Sulfato como complejo)	10gr/lt	2-10gr/lt
Ácido sulfúrico (concentrado)	15-200ml/lt	5-50ml/lt
Ácido selénico	0.1-1.0gr/lt	. . .
Sulfamato de magnesio	. . .	10-100gr/lt
Sulfato de magnesio	. . .	0-50gr/lt
Densidad de corriente	1-2Amp/dm <sup>2</sup>	0.4-2Amp/dm <sup>2</sup>
Temperatura	50-75°C	20-50°C

(Ver Ref. 12)

Estos compuestos no son productos químicos de pureza perfectamente definida y los resultados obtenidos varían sensiblemente según su origen. Ello afecta por una parte a la sensibilidad que presentan los baños de rodinado ante la presencia de pequeñas cantidades de ciertas impurezas y, por otra parte, al hecho de que el rodio puede encontrarse complejo de diferentes formas, lo cual dependerá del método de fabricación.

El rodio posee dos variedades de sulfatos: el rojo y el amarillo. El sulfato amarillo se transforma por calentamiento en sulfato rojo, el cual no da buenos resultados en galvanoplastia (lo cual se manifiesta en particular en bajos rendimientos). Por esta razón, cuando se calientan las soluciones con calentadores de cuarzo por inmersión, hay que tomar la precaución de evitar todo sobrecalentamiento, mediante una buena agitación, por la posible descomposición antes mencionada.

Es preciso hacer notar, de manera importante, que los baños de rodio no contienen grandes cantidades de ácido libre y, por tanto, no se pueden diluir más que en agua suficientemente acidificada ( $\text{pH} < 2$ ), para evitar la hidrólisis, pues a pesar de que el precipitado de sales básicas e hidróxidos que se forma puede ser redissuelto acidificando, los depósitos obtenidos a partir de tales baños no serían buenos. Este fenómeno de hidrólisis se produce más fácilmente con el sulfato que con el fosfato.

En el caso del rodio trivalente el rendimiento teórico máximo es de 21.5mg por Amp/min. En cuanto a la agitación, ésta aumenta el rendimiento, pero la diferencia entre un baño agitado y otro no agitado se hace menos perceptible a medida que crece la densidad de corriente, lo que se explica por el aumento de la turbulencia, debido al desprendimiento de hidrógeno. Este mayor desprendimiento de hidrógeno por incremento de la corriente, hace que la agitación pierda peso frente a los resultados obtenidos en el depósito de rodio, siendo estos de baja calidad, aún cuando se agite más enérgicamente.

La experimentación en laboratorio demuestra que a igualdad de condiciones, y en particular para concentraciones de rodio idénticas, el rendimiento de un baño al sulfato es netamente muy superior al de un baño al fosfato.

El rodio también puede ser electrodepositado de electrolitos de sales fundidas. Este proceso es interesante ya que los recubrimientos poseen una alta ductilidad a altas temperaturas (por ejemplo recubrimientos sobre molibdeno, empleadas en partes de motores).

Los baños de rodio trabajan con ánodos insolubles, efectuándose el mantenimiento mediante adición de soluciones metálicas concentradas de sulfato o fosfato. Hay que tener en cuenta la cantidad de ácido libre presente en estas soluciones, a la cual se añadirá el ácido liberado por la descomposición electrolítica de la sal de rodio, por ello, generalmente hace innecesaria la adición de ácido al electrolito.

Naturalmente, el sentido de la variación depende de la cantidad de ácido contenido en los baños y de la importancia de las pérdidas por arrastre. Generalmente, el contenido de ácido libre aumenta y no hay que olvidar la disminución de rendimiento por dicha causa. Según pruebas y observaciones realizadas, ésta disminución es mucho más acentuada en los baños al fosfato que en los de sulfato.

Los recubrimientos gruesos se efectúan con preferencia a partir de baños al sulfato, con la composición que se muestra en la tabla 4.7.

**Tabla 4.7 Baño de Rodio al Sulfato (baño de espesor)**

Componentes y Condiciones	Cantidades y Datos
Rodio metálico (como Sulfato)	3 gramos
Acido Sulfúrico al 98%	30ml
Agua Destilada	970ml
Temperatura de Trabajo	50°C (óptima)
Densidad de Corriente Catódica	De 1 a 2Amp/dm <sup>2</sup>
Agitación necesaria	Moderada a violenta

(Ver Ref. 2)

En joyería, los depósitos son a menudo muy delgados, del orden de una décima de micra (<0.1µm) como máximo. Para reducir la importancia de las pérdidas por arrastre, las soluciones empleadas no contienen más de 2gr/lt de metal (ver Tabla 4.3). Los baños al fosfato de rodio y ácido sulfúrico dan los depósitos más blancos, cualidad que se mantiene aun todavía, con el uso de elevadas densidades de corriente, pudiendo utilizar hasta 15Amp/dm<sup>2</sup>.

Los riesgos de picaduras debidas a las burbujas de hidrógeno que no se desprendan, pueden ser evidentemente disminuidos por la adición de un agente tensoactivo. Sin embargo, ello es extremadamente peligroso, pues los baños de rodinado son sumamente sensibles a la contaminación orgánica. Wiesner cita el laurilsulfato sódico como único agente humectante compatible con las soluciones de rodinado, a pesar de que este producto sea generalmente descompuesto por las soluciones fuertemente acidas.

La importante sobretensión que se necesita para la descarga de los iones rodio hace prever un depósito con fuertes tensiones internas, de forma que todos los revestimientos obtenidos a partir de los baños convencionales están fuertemente fisurados.

Teniendo en cuenta el lugar que ocupa el rodio en la escala de potenciales, la mayor parte de depósitos o metales base serán anódicos respecto al rodio, por lo que a través de cualquier grieta del revestimiento se producirá un ataque importante del metal base, por cuya razón un depósito espeso de rodio no protege.

Por tal motivo, recordaremos simplemente que todo lo que sea susceptible de alterar o de perturbar el ordenamiento de los cristales entre sí mismos, puede ser origen de tensiones internas.

En la práctica, aumentando la concentración en rodio, el contenido en ácido y la temperatura en los baños convencionales, se disminuyen las tensiones internas.

Tal como se indico, las soluciones de rodinado son particularmente sensibles a la contaminación orgánica, cuyas fuentes principales son las siguientes: arrastre de soluciones de desengrase o de recubrimientos anteriores, revestimientos de las cubas y productos de adición no adecuados. Los principales síntomas de este tipo de contaminación del baño son: depósitos negros con tendencia a la exfoliación o pelado, disminución del rendimiento y precipitación de rodio metálico sobre las paredes de la cuba o bajo forma de polvo marrón.

La aportación de cationes metálicos extraños es también perjudicial. Ello se traduce primeramente en cambios de coloración y una modificación en el estado superficial de los depósitos. En el caso de plata y cobre, las soluciones se oscurecen notablemente. La cantidad máxima admisible de cobre, cinc, cadmio, estaño o plomo es de unos 20mg por litro, de 1gr por litro de níquel y solamente 10mg por litro de la plata. El rendimiento no resulta afectado más que por cantidades netamente superiores, salvo en lo que concierne al oro, del cual unos 40mg por litro bastan para impedir prácticamente la deposición de rodio.

Las trazas de cobre (de 4 a 5mg) dan depósitos más brillantes pero también tensiones internas más elevadas. La mayor parte de las impurezas actúan en este sentido y ésta es la razón por la cual los baños destinados a la obtención de revestimientos gruesos quedan particularmente afectados por la presencia de impurezas. Los baños que contienen ácido selénico y están contaminados por cobre dan depósitos menos tensionados que los convencionales que hayan sufrido la misma contaminación.

Como podemos darnos cuenta, existen muchos factores que pueden alterar la calidad de los recubrimientos, por tal motivo, en el siguiente capítulo se presentan algunas técnicas para el control de los baños así como para poder controlar la contaminación presente en las mismas soluciones.

## **Capítulo V. Control y análisis de los baños electrolíticos de cadmio y rodio<sup>[1,2,5,6,9,10]</sup>**

Una de las condiciones necesarias para la obtención de recubrimientos electrolíticos de buena calidad, es el mantenimiento de la composición de las soluciones utilizadas dentro de sus límites óptimos de trabajo. En los últimos años se han logrado cambios en la manera de controlar las condiciones de los baños electrolíticos, a continuación mencionaremos las tres que hasta el día de hoy han sido utilizadas en la industria de la galvanotecnia.

### **5.1 Control por observación**

El primero de ellos consiste en la simple observación de los resultados obtenidos, y en efectuar las correcciones del baño de acuerdo con la experiencia adquirida. Como puede suponerse, a pesar de que este procedimiento pueda haber dado relativamente buenos resultados con los baños utilizados hasta hace algunos años, no puede ser aplicado en el control de las complejas soluciones empleadas en la actualidad.

### **5.2 Control por análisis químico**

El segundo procedimiento está basado en el control analítico de los baños, lo que requiere personal especializado y, además, no es fácil determinar las pequeñísimas cantidades de complejos orgánicos y/o metálicos utilizados como agentes de adición en los baños actuales. Es importante mencionar, que los análisis de un baño sirven para determinar no sólo su composición, sino también conocer que impurezas se encuentran en la solución, además de determinar si las concentraciones de algunas sustancias químicas presentes en las soluciones de desecho, se encuentran dentro de los límites o rangos permitidos por las normas establecidas.

La aplicación requerida de las pruebas, depende de la velocidad con la cual cambia la composición del baño, la cual depende principalmente de la corriente (Amp/hr) que pasa a través de un volumen dado de un baño dentro de un lapso específico de tiempo. Los cambios en la composición del baño pueden deberse por acarreo de agua o de ácido, por pérdidas por aspersion y por descomposición.

En todo proceso galvanotécnico, los análisis de los baños deben de realizarse para mantener las condiciones de operación y no para corregir

dificultades o problemas que hayan surgido. El análisis de la composición de los baños puede realizarse de manera cuantitativa y cualitativa a partir de un muestreo.

Es muy importante la manera de tomar la muestra para que el método de análisis funcione de forma adecuada. Se debe tener una muestra representativa del baño en estudio. El procedimiento general para procesos de electrodeposición consta de tres etapas:

- 1) Terminar el proceso de trabajo.
- 2) Mezclar a fondo la solución a analizar
- 3) Tomar la muestra con un instrumento adecuado. Si la solución se ve turbia se deberá de filtrar y posteriormente se podrá analizar.

El propósito del análisis cualitativo es determinar que sustancias están presentes en la composición del baño galvánico. Puede ser útil para determinar ciertas impurezas, sin embargo, si la impureza es nociva, es necesario conocer la concentración llegando al análisis cuantitativo.

El propósito del análisis cuantitativo es determinar la concentración de las sustancias presentes en una muestra de solución. Es útil para controlar las sustancias químicas del baño galvánico y determinar el porcentaje presente de ciertas impurezas.

Los métodos para análisis cuantitativo más utilizados son los siguientes:

- Gravimetría.
- Volumetría.
- Acidimetría.
- Oxidación y reducción.
- Precipitación.
- Métodos colorimétricos y espectrofotométricos.

Este capítulo esta enfocado a la identificación y determinación de cadmio y rodio con una frecuencia de una vez cada dos semanas en las soluciones para ambos baños, recordando que existen pérdidas y contaminación de los mismos.

### 5.2.1 Análisis cualitativo de cadmio

El cadmio, carece de buenos reactivos especiales; por eso se recurre a la identificación del  $\text{Cd}^{2+}$  por formación del sulfuro amarillo. Casi todos los compuestos de cadmio son incoloros o blancos. Se exceptúan el sulfuro, amarillo o amarillo naranja; el óxido, pardo y el seleniuro, rojo.

#### · Identificación de cadmio en el baño.

Como la precipitación con sulfhídrico no es nada selectiva, se requiere la separación previa de cationes interferentes. En un líquido clorhídrico, se efectúan los siguientes tratamientos consecutivos:

- Adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para oxidar  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  y para reducir  $\text{MnO}_4^-$  a  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  a  $\text{Cr}^{3+}$ , caso de que existiesen.
- Precipitación de óxidos a hidróxidos en medio  $\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$ . Si existen  $\text{Mn}^{2+}$  ó  $\text{Co}^{2+}$  se añade  $\text{H}_2\text{O}_2$  para oxidar a valencias superiores, precipitando  $\text{MnO}_2$  y, sólo en parte,  $\text{Co(OH)}_3$ . Quedan en solución los complejos aminados de Cd, Cu, Ni, Zn, Pd y parcialmente el de Co.
- Tratamiento con KCN para enmascarar Cu, Ni, Pd y Co si existen.
- Precipitación de CdS y ZnS con sulfuro sódico. Precipitado amarillo o amarillo naranja, indica cadmio; cinc origina un precipitado blanco que no interfiere.
- Los cianuros nunca deben usarse descuidadamente. Si se agregan a soluciones acidas, los iones cianuro forman HCN, un gas en extremo venenoso. Se recomienda que la solución de cianuro sea agregada por quien este perfectamente familiarizado con todos los procedimientos de seguridad.

### 5.2.2 Análisis cuantitativo de cadmio

#### · Determinación del contenido de cadmio por electrólisis

Tómense con una pipeta 10ml de la solución del baño a un vaso de precipitado de 150ml, añádanse 3g de cianuro sódico y 120ml de agua. Caliéntese a  $35^\circ\text{C}$  y hágase la electrólisis a 2-3Amp durante 30 minutos, después elévese gradualmente la corriente a 5-6Amp y continúese la electrólisis hasta que se esté seguro de que todo el cadmio ha sido

separado de la solución. Para hacer la comprobación tómense 5ml de la solución, añádase un poco de sulfuro amónico amarillo y caliéntese. La ausencia de un precipitado amarillo de sulfuro de cadmio demuestra que todo el cadmio ha sido separado. Lávese cuidadosamente el electrodo con agua fría, séquese por inmersión en alcohol y finalmente a 70° C en una estufa. Pésese como cadmio metal.

Si se usa un electrodo de platino para la electrólisis, se recomienda cubrirlo con cobre en una solución acida del mismo metal con objeto de prevenir el deterioro del platino por aleación con el cadmio.

$$\text{gr de Cd encontrados} * 100 = \text{gr/lt de Cd en el baño}$$

El principio del método es el de la electrólisis directa. No es necesario utilizar un cátodo de platino; son igualmente satisfactorios los electrodos de malla de níquel y al mismo tiempo se elimina el peligro de aleación del cadmio con el platino. Los electrodos de platino se limpian muy bien con ácido diluido y caliente; los fabricados con níquel, con ácido clorhídrico diluido y caliente. Otros metales capaces de depositarse, presentes en los electrólitos cianurados, tenderán a hacerlo junto al cadmio, aunque es raro encontrar una seria contaminación de una solución de cadminizar.

El cadmio es un metal un poco difícil de estimar químicamente a causa de la volatilidad de sus compuestos. No hay procedimientos gravimétricos típicos basados en la precipitación, y el método electrolítico antes mencionado es el más seguro conocido. El método volumétrico con EDTA es seguro y rápido.

#### · **Determinación de cadmio por valoración con EDTA**

Tómense con una pipeta 5ml de la solución del baño a un vaso de precipitado. Añádanse 10ml de ácido clorhídrico concentrado y 5ml de peróxido de hidrógeno. Hiérvase para destruir los cianuros y evapórese casi a sequedad, pero no completamente. Mientras se enfría, dilúyase a 100ml aproximadamente con agua destilada, después añadir 2ml de solución patrón de cloruro cúprico, 20ml de amoníaco concentrado y complétese a 400ml. Añádanse 6 gotas del indicador F Sulfón negro fijo y valórese con EDTA 0.2 N hasta el punto final verde. El número de mililitros usados se designan como x.

Con una pipeta o mediante una bureta se vierten 2ml de la solución patrón de cloruro cúprico en un matraz de 500ml, agregando 20ml de amoníaco concentrado y diluyendo a 400ml. Añádanse 6 gotas del indicador F Sulfón

negro fijo y valórese el cobre hasta el punto final verde con EDTA 0.2 N. El número de mililitros gastados es y.

$$1 \text{ ml de EDTA } 0.2 \text{ N} = 0.0112 \text{ g de Cd}$$

$$(x - y) * 2.240 = \text{gramos/litro de Cd}$$

El cobre y el cadmio reaccionan con el EDTA, pero el cadmio se separa primero, por lo que el punto final señalado por el indicador corresponderá al término de la valoración del cobre. Si el EDTA equivalente al cobre añadido se resta del valor obtenido para la mezcla de metales, puede calcularse el cadmio por diferencia. Otros metales divalentes que reaccionan con el EDTA se incluirán también como cadmio. Parecidas observaciones, sin embargo, se aplicarán al método analítico.

Si sucede que están presentes cinc o cobre, ambos metales se depositarán con el cadmio en mayor o menor proporción, según las condiciones. Para eliminar esta interferencia utilizando cualquier método se deberá llevar a cabo una total separación, pero ello raramente está justificado.

El ion sulfato debe estar ausente, a la vez que grandes cantidades de cloruro amónico tienden a hacer que el indicador se vuelva verde aun sin adición de EDTA. Se recomienda el uso de una bureta de 10ml con espita fina tanto para la valoración como para la adición del cloruro cúprico patrón. La muestra de 5ml es adecuada para contenidos de hasta 20g/litro de cadmio; para mayores concentraciones tómese una cantidad proporcionalmente más pequeña.

· **Determinación de cadmio por valoración con ferrocianuro.**

Llevar con una pipeta 10ml de la solución a un vaso de 400ml y añádanse 100ml de agua hirviendo. Se adicionan, con agitación constante, 30ml de solución al 15% de sulfuro sódico y se deja que el precipitado amarillo de sulfuro de cadmio sedimente durante 5 minutos. Fíltrese a través de papel Whatman núm. 540 y lávese bien el precipitado con agua caliente que contenga un poco de sulfuro sódico.

El precipitado se lava en el vaso original, usando un frasco y añadiendo 30ml de ácido clorhídrico concentrado y 30ml de agua. Se hierve suavemente hasta que el sulfuro de cadmio se haya disuelto y el olor de sulfhídrico haya desaparecido, luego adicione 200ml de agua destilada y amoníaco hasta

que el líquido esté exactamente alcalino al papel de tornasol; finalmente se añaden 3ml de exceso de amoniaco.

Caliente casi hasta ebullición y valore con ferrocianuro potásico normalizado con cadmio puro metálico, empleando acetato de uranilo como indicador externo.

Este indicador no se añade al frasco de valoración, sino que se coloca en pequeñas gotas sobre una placa de porcelana o placa de gotas. Procédase muy cuidadosamente en la valoración, y cuando se aproxime el punto final, extraígase una gota de líquido del frasco con una varilla de vidrio después de la adición de cada mililitro de ferrocianuro y mézclese con una gota del indicador. En el punto final, la gota de solución de acetato de uranilo se volverá pardo clara. El líquido debe conservarse caliente en el vaso mientras dura la valoración. La experiencia con una solución conocida de cadmio facilitará la estimación del número aproximado de mililitros de reactivo que deben añadirse, de suerte que no se precise extraer solución aproximadamente hasta el punto final.

Por lo tanto, 1 ml de solución de ferrocianuro = 0.0100g de Cd, luego:

**ml de ferrocianuro usados = gr/lt de Cd en el baño**

El sulfuro sódico precipita el cadmio del electrólito como sulfuro de cadmio juntamente con todo el zinc que pueda existir. El cobre permanece en solución, ya que el sulfuro de este metal es soluble en el exceso de cianuro presente. Los sulfuros de zinc y cadmio se disuelven rápidamente en el ácido clorhídrico añadido, con producción de cloruros de zinc y de cadmio, que reaccionan con la solución de ferrocianuro para dar precipitados de ferrocianuros de zinc y de cadmio. Después de alcanzar el punto final, el exceso de ferrocianuro reacciona con el acetato de uranilo, dando el color pardo de ferrocianuro de uranio. Todo el zinc presente es, estimado como cadmio.

Un indicador que se recomienda algunas veces es la difenilbencidina, que se puede añadir a la solución mientras se valora por el método usual y que vira de púrpura a verde pálido en el punto final. Desgraciadamente, el punto final es inseguro si hay presente algo de cobre o de hierro (por formarse ferrocianuro de cobre o azul de Prusia, que enmascara el color del indicador), y como las soluciones cianuradas contienen invariablemente hierro, se prefiere siempre el indicador externo de acetato de uranilo en

esta valoración. En ausencia de hierro y cobre, la difenilbencidina es perfectamente satisfactoria y, de hecho, se recomienda para la normalización de soluciones de ferrocianuros.

### **5.2.3 análisis de impurezas en baños de cadmio**

#### **· Determinación de cianuro libre por valoración con sulfato de níquel**

Filtre aproximadamente 50ml de la solución del baño a través de doble papel filtro Whatman núm. 40 con objeto de eliminar toda traza de materia en suspensión. Lleve con una pipeta 10ml de la solución filtrada a una probeta Nessler de 100ml o una probeta graduada y valore cuidadosamente con sulfato de níquel patrón; es muy importante que el líquido de la bureta caiga directamente dentro de la probeta Nessler y no por las paredes de vidrio, porque esto evita que se formen coágulos de cianuro de níquel originando turbidez difícil de dispersar y que puede confundirse con el punto final de la valoración que se logra cuando se forma una turbidez persistente en el líquido.

Durante la valoración se debe agitar continuamente la probeta para disolver cualquier precipitado formado momentáneamente.

El sulfato de níquel empleado en esta valoración no tiene otra aplicación en análisis, por ello específicamente para esta determinación una muestra de 10ml de sulfato de níquel es equivalente a 6.25g/lt de cianuro sódico.

**ml de solución de  $\text{NiSO}_4$  gastados X 0.625 = gr/lt de NaCN en el baño.**

El método no es del todo satisfactorio, pero con una manipulación cuidadosa y conveniente se obtendrán resultados comparativos.

#### **· Determinación de sosa caustica por valoración con ácido sulfúrico**

Tome dos probetas de Nessler de 50ml de capacidad y márkelas con una A y una B, respectivamente. En la probeta A introduzca 1g de cianuro sódico y 10ml de agua. En la B coloque 1g de cianuro sódico y 10ml de la solución del baño sometido a ensayo. A ambas probetas añada 6 a 8 gotas del indicador sulfo-orange, el cambio de color está en la región del amarillo-naranja.

En el tubo B vierta cuidadosamente ácido sulfúrico 1 N desde una bureta, agitando el tubo suavemente durante la valoración y no añadiendo más de

0.3ml de una vez. Añada agua al tubo A para mantener un volumen igual de líquido en cada tubo, conforme progresa la valoración. El punto final se alcanza cuando el color del líquido en los dos tubos es el mismo. Donde 1 ml de  $H_2SO_4$  1 N = 0.0400g de NaOH, por lo tanto:

**ml de  $H_2SO_4$  1 N gastados X 4,00 = gr/lt de NaOH en el baño.**

Cuando se intenta valorar una mezcla de álcalis, tales como los existentes en una solución de cadmiar, la dificultad estriba en encontrar un indicador que registre el exacto punto en que la sosa cáustica es neutralizada. El indicador escogido tiene una gama de pH de 11.0 a 12.6 y permite valorar la sosa cáustica con seguridad, bajo las condiciones dadas.

Asimismo, si se adiciona demasiado ácido sulfúrico de una vez, la alta concentración local de ácido puede destruir algo de cianuro. De aquí la necesidad de pequeñas adiciones de ácido y de la constante agitación.

#### **5.2.4 Análisis cualitativo de rodio**

Los reactivos que permiten la identificación del rodio son relativamente pocos. Efectivamente, si se examina el "Primer Informe de Reactivos Analíticos", editado por la Sección de Química Analítica de la Unión Internacional de Química, en el que se agrupan todos los reactivos existentes, no constan en dicho listado más que ocho reacciones específicas para el rodio. Además, estas reacciones son casi todas cristalizaciones que necesitan el empleo de un microscopio, técnica muy delicada y a menudo poco selectiva, y la mayoría de las veces, imposible de llevar a cabo en el ámbito de una planta de galvanoplastia y mucho menos en un taller de galvanoplastia.

Sin embargo, en su "Quinto Informe" (publicado durante 1962) la Unión Internacional, propone para el rodio, dos nuevas reacciones, características y fáciles de ejecutar, que se describen a continuación:

##### **· Identificación mediante la p-nitrosodifenilamina**

En un matraz conteniendo la solución a analizar ligeramente acida, se añade el reactivo (solución de p-nitrosodifenilamina al 0.05% en una mezcla de agua y alcohol etílico 1:1). Se calienta en agua hirviendo durante 5 minutos. Una coloración rojo-anaranjada indica la presencia de rodio. Limite de identificación: 0.5 microgramos.

Con el platino (IV) reacciona de igual manera. El osmio da un precipitado verde negruzco, el cerio (IV) un precipitado negro y el hierro (III) una coloración amarillo-verdosa.

· **Identificación mediante hipoclorito sódico:**

Se depositan en una pequeña cápsula de porcelana: una gota de solución a analizar y dos gotas de reactivo (solución al 5.25% en agua). Una coloración azul indica la presencia del rodio. El límite de identificación es 0.6 microgramos.

La reacción no puede efectuarse en presencia de cobre, cerio (III), talio (I), plomo, níquel, cromo (III), manganeso, hierro (II) y (III), cobalto y vanadio.

**5.2.5 Análisis cuantitativo de rodio.**

Cuando se trata de valorar el rodio, el analista tiene a su disposición diferentes métodos, los cuales se mencionan brevemente antes de describir un procedimiento fácilmente aplicable a la determinación del contenido de rodio en los baños. Los métodos son:

· **Determinación por gravimetría.**

Los métodos efectuados por gravimetría son los más comúnmente utilizados, puede decirse que son los métodos clásicos por su fácil aplicación. Se puede determinar el rodio bajo forma de hexanitrito 3, sulfuro 4, de complejo con la thionalida y el mercapto-2-benzotiazol; sin embargo, prefiere generalmente proceder por reducción y pesada del rodio metálico precipitado. Los principales reductores utilizados son: el magnesio, la hidracina 7.8 y el ácido fórmico.

· **Determinación por colorimetría y espectrofotometría:**

Estos métodos son adecuados en particular para la determinación de pequeñas cantidades de rodio. Se han propuesto numerosos reactivos:

a) *El cloruro de estaño (II)*. Este método puede utilizarse en contenidos de rodio de 3 a 29ppm. El ensayo se realiza en medio ácido, con el uso de ácido clorhídrico 2 N, dando una coloración roja. Sin embargo, cuando el contenido de rodio es débil, es preferible efectuar la reacción en medio menos ácido; se forma entonces una coloración amarilla. De esta forma

la sensibilidad es mejor, aunque por otra parte la precisión es menor y es necesario controlar muy cuidadosamente la concentración en cloruro, así como el tiempo de reposo antes de la medición.

- b) *El mercapto-2-dimetil-4,5-tiazol* (para contenidos de 1 a 8ppm). **Se** obtiene mediante este reactivo, después de ebullición durante una hora en medio ácido (ácido clorhídrico concentrado), una coloración de ámbar a rojo muy estable.
- c) *El mercaptobenzoxazol-4* (para contenidos de 2 a 10ppm). El precipitado obtenido con este reactivo se disuelve en acetona dando una solución estable que va del amarillo al rojo.
- d) *El hipoclorito sódico* (para contenidos de 3.4 a 3.5 ppm). Este reactivo da una coloración azul con el rodio en soluciones de pH comprendido entre 4.7 y 7.2.
- e) *La p-nitrosodimetilanilina* da con el rodio en medio ácido, después de ser calentado, una coloración rojo cereza que podría ser utilizada para una valoración colorimétrica sensible de este elemento.

Por último podemos señalar el estudio crítico publicado por Beamish y McBryde en 1953. Ellos completaron los métodos de identificación del rodio mediante los siguientes sistemas de análisis, a continuación presentados:

· **Determinación por polarografía:**

Ciertos complejos de rodio dan una onda polarográfica que es susceptible de ser utilizada para su identificación. Según trabajos ya publicados parece que es el complejo piridínico, el más adecuado para la valoración.

· **Determinación por espectrografía:**

Para la determinación cuantitativa de pequeños contenidos en rodio (0.005 a 1gr/lt) el análisis espectrografía) es muy adecuado. Este método tiene la ventaja de ser específico y la de evitar la preparación de disoluciones a menudo muy laboriosas. No entraremos en detalles de esta técnica, remitiendo al lector a las publicaciones generales de espectrografía.

Se hace mención, igualmente, de las posibilidades de valoración con la ayuda de los rayos catódicos y de los Rayos X, así como los métodos basados en la medición de la radioactividad producida por irradiación del rodio.

Cuando el galvanoplasta se propone efectuar un análisis de rodio tiene a su disposición por consiguiente, tal como se ha visto, un número considerable de métodos y reactivos, y le podría resultar problemática la elección de alguno de ellos. Además depende del tipo de requisitos que se soliciten o para que tipo de ámbito se necesiten, porque no son iguales las especificaciones que se tienen que cumplir en un laboratorio de cualquier empresa comparado con el trabajo que se realiza en un taller de galvanoplastia.

Creemos conveniente describir un procedimiento gravimétrico, simple, de fácil acceso y calidad para cualquier lector, que además todos los laboratorios pueden aplicar con facilidad. Consiste en reducir el rodio al estado metálico mediante la hidracina, es decir, una valoración de rodio mediante hidracina. Es un procedimiento que se ha aplicado a numerosos baños de rodinado y que siempre ha dado resultados satisfactorios.

· **Modo de operar en la valoración de rodio con hidracina.**

Se introduce en un matraz Erlenmeyer de 250ml, una muestra de forma que contenga de 30 a 50mg de rodio. Se añaden 30ml de una solución saturada de sulfato de hidracina, luego potasa cáustica (solución del 20 al 40% de hidróxido de potasio) en exceso hasta obtener una solución muy alcalina.

Se calienta a fuego lento durante una hora y se añaden nuevamente 10ml de solución saturada de sulfato de hidracina y, si es necesario, potasa cáustica hasta que se observa un desprendimiento gaseoso.

Se deja reposar a continuación durante algunas horas (si es posible durante toda la noche). El precipitado que se obtenga será más grueso y el filtrado más fácil, cuanto mayor sea el tiempo de reposo.

Después se decanta con precaución sobre un papel filtro gravimétrico el líquido que sobrenada de forma que la mayor parte del precipitado de rodio quede en el Erlenmeyer. Cuando el líquido se ha eliminado casi en su totalidad, se agregan 10ml de ácido nítrico concentrado sobre el precipitado del Erlenmeyer. Se calienta con cuidado y filtra (sobre el mismo papel).

Después de filtrado, el papel se introduce en un pequeño crisol de porcelana y se calcina. Finalmente se pesa el rodio así obtenido.

### 5.2.6 Análisis de impurezas en baños de rodio

Tal como ya se ha indicado en el capítulo anterior, las soluciones de rodinado son sensibles a la contaminación orgánica, cuyas fuentes principales son: arrastre de soluciones de desengrase o de recubrimientos anteriores, revestimientos de las cubas y productos de adición no adecuados.

La aportación de cationes metálicos es perjudicial y se traduce en cambios de coloración y modificación del estado superficial de los depósitos, los más comunes son: cobre, cinc, cadmio, estaño o plomo.

Los procedimientos descritos aquí para cobre y cromo se aplican con ligeras modificaciones en el análisis de la mayor parte de las soluciones electrolíticas y por medio de una selección apropiada del tamaño de la muestra dan resultados de más o menos 2ppm que son lo suficiente precisos para la mayor parte de las operaciones de recubrimientos electrolíticos. Con excepción de los análisis para trazas de cinc, todos los análisis necesitan el uso de un colorímetro fotoeléctrico. Sin embargo, cuando no se dispone de tal instrumento, se puede obtener un grado de exactitud bastante aceptable confrontando el color de la muestra con el de una serie de estándares en los tubos de Nessler.

#### · **Determinación de cobre**

Tomar una muestra de 20ml o una muestra representativa conteniendo 0.1-0.2 mg de cobre y añadir los reactivos siguientes: 5ml de hidrocloreuro de hidroxilamina al 10%, 10ml de citrato de sodio, 10ml de neocuproina, 5 ml de fluoruro de sodio y ajustar el pH a 4-6 con hidróxido de amonio o ácido clorhídrico.

Transferir la solución a un separador de 125ml y extraer el compuesto cobre-neocuproina con 10 de cloroformo sacudiendo bien por unos 30 segundos, cambiar la capa de cloroformo a un frasco aforado de 50ml lavando el tubo con 2ml de cloroformo, extraer de nuevo como se indicó con 6ml de cloroformo usando 2ml de cloroformo para enjuagar el tubo y mezclar los extractos lavados.

Diluir el extracto de cloroformo a 50ml con etanol y medir la absorbencia usando un filtro azul de 425 $\mu$ m o equivalente contra una mezcla de etanol-cloroformo 3 a 2. Hacer una determinación teórica de los reactivos empleados siguiendo el mismo procedimiento. Restar el valor determinado del

valor de la muestra y determinar el contenido de cobre de una curva estándar predeterminada.

**Cálculos: mg/lt de cobre = mg de cobre en grafica x 1000 ÷ ml de la muestra**

Tanto la solución como el compuesto coloreado cobre-cuproina son muy estables y se pueden guardar por tiempos relativamente prolongados. Puesto que la cuproina es un reactivo específico para el cobre, este procedimiento se puede adaptar a la mayor parte de las soluciones electrolíticas siempre que la muestra sea descompuesta antes de la prueba con ácido sulfúrico concentrado.

#### · **Determinación de cromo hexavalente**

Tomar con la pipeta una muestra de 1ml de la solución del baño y ponerla dentro de un frasco aforado de 100ml, añadir 3ml de ácido sulfúrico 6 N y diluir hasta casi el volumen con agua destilada, adicionar 2ml de reactivo difenilcarbocida y diluir con agua destilada a 100ml, medir el porcentaje de la emisión contra un reactivo negro diluido a 100ml sobre un electrofotómetro usando un filtro verde de 525 $\mu$ m o su equivalente.

Leer los miligramos de cromo presentes de una grafica previamente preparada para soluciones estándar de níquel conteniendo de 1 a 20mg de cromo hexavalente presente.

**Cálculos: mg/lt de cromo = mg cromo en la carta x 1000 ÷ ml de la muestra**

Este procedimiento solo mide el cromo hexavalente. El cromo total se puede obtener, en la mayor parte de los baños, extrayendo los humos de cianuro y oxidando los iones de cromo por la adición de persulfato amónico [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>] a la muestra, la cual es 0.5 N respecto al ácido sulfúrico, hirviendo a continuación por 10 min ante la presencia de iones de plata. Las soluciones de cobre acidas se pueden tratar directamente.

Además, los que han tenido que resolver problemas relacionados con soluciones electrolíticas, basándose en el análisis de la solución, saben que juega mucho la interpretación del mismo en la resolución del problema.

### **5.3 Control por celda de Hull**

Finalmente, se impuso en el campo industrial un tercer procedimiento, que consiste, básicamente, en la obtención de depósitos electrolíticos en

condiciones perfectamente delimitadas. Para este método se emplean pequeñas cubas electrolíticas de las cuales la Célula o Celda de Hull es la que ha alcanzado mayor utilización, debido principalmente a su fácil manejo y gran campo de aplicación.

Básicamente, una vez que los electrolitos están en estado óptimo, se debe realizar un examen sobre la película obtenida, en función de tener la seguridad que se esta aplicando el espesor necesario para determinada resistencia a la corrosión.

Una de las características más notables de la Celda de Hull, es que realizando un solo ensayo a intensidad de corriente constante, se logre que a lo largo del cátodo exista una variación progresiva de la densidad de corriente. De esta manera, se obtienen sobre un mismo cátodo, muestras en las que se ha trabajado simultáneamente con densidades de corriente distintas. Ello reduce el número de ensayos necesarios y permite obtener al mismo tiempo una clara idea del poder de penetración de la solución.

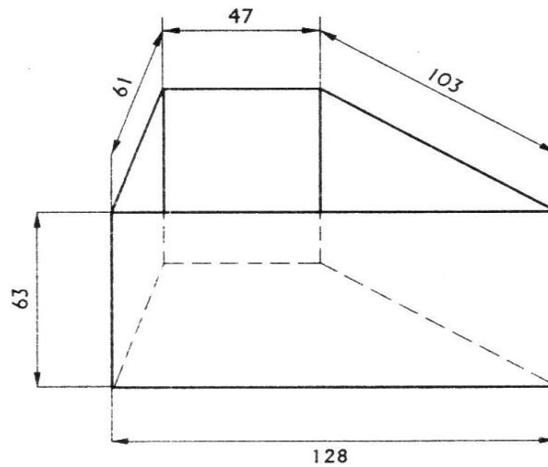
Así pues, mediante la Celda de Hull, puede reproducirse sobre una pequeña plancha metálica, la influencia que en la deposición electrolítica ejercerán distintas condiciones de trabajo perfectamente delimitadas, como son, por ejemplo, la densidad de corriente y la temperatura.

Además, se determinan los límites de la densidad de corriente de trabajo, factor importante en la obtención de depósitos brillantes, y también, el efecto de los principales componentes del baño, sus concentraciones, los abrillantadores, las impurezas, etc.

Actualmente, es común que en los laboratorios de las firmas dedicadas a galvanoplastia, existan celdas de Hull de distintos tamaños, funcionando simultáneamente.

La celda propiamente dicha consiste en un recipiente de base trapezoidal, donde el cátodo se coloca sobre el lado inclinado y, por lo tanto, con un ángulo fijo y conocido respecto al ánodo, que se sitúa sobre el lado opuesto. (En la Fig. 5.1 se observa una Celda de Hull de 267cm<sup>3</sup> de capacidad).

Sugerimos al lector interesado en el desarrollo matemático, remitirse al artículo original de R. O. Hull y F. H. Mac Intere, citado en la bibliografía, en el que encontrará las aclaraciones pertinentes.



**Figura 5.1 Celda de Hull**

Sugerimos al lector interesado en el desarrollo matemático, remitirse al artículo original de R. O. Hull y F. H. Mac Intere, citado en la bibliografía, en el que encontrará las aclaraciones pertinentes.

La Celda de Hull, puede ser construida generalmente con material plástico transparente, resistente a las soluciones a emplear (puede ser de PVC, PRFV, etc.). En la práctica, se emplean generalmente dos tipos de celdas de Hull, con capacidades de 1 litro y 267cm<sup>3</sup> respectivamente, siendo la más utilizada la de 267cm<sup>3</sup>, si bien la de 1 Litro presenta ciertas ventajas cuando se opera, como en nuestro caso, con el sistema decimal.

Los ánodos, de composición adecuada al electrolito a utilizar, se colocan sobre la cara perpendicular no paralela de la celda, y los cátodos sobre la inclinada. Para los cátodos se emplea plancha lisa, a poder ser pulida por la cara a recubrir, siendo los materiales más utilizados el acero laminado en frío y el cobre.

La corriente continua a emplear en las pruebas, se obtiene de un rectificador especial, dotado de filtro y con una tensión de salida de 12 a 18 voltios y una corriente entre 6 y 12Amp; el circuito debe incluir un voltímetro y amperímetro de bobina móvil, así como un reóstato de gran sensibilidad.

Las firmas especializadas en galvanoplastia, preparan equipos y celdas de Hull, en los que se incluye, además del rectificador, calentadores de inmersión, termómetros, ánodos y cátodos de diversos materiales y, en fin, todos los accesorios necesarios para el empleo correcto de la celda en sus respectivos ensayos.

Normalmente, las celdas fabricadas con los materiales mencionados, resisten bien temperaturas de hasta 75°C, pero es recomendable para su utilización a temperaturas más elevadas, sumergirlas en un baño de agua caliente controlado termostáticamente.

Al tomar la muestra del baño a ensayar, debe procurarse que aquella refleje con la mayor exactitud posible, la composición química del baño, para, así evitar resultados erróneos.

Seguidamente se inicia el ensayo procediendo como sigue:

- Se lleva a la célula cuidadosamente limpia, la cantidad correcta de baño calentado a unos 2 a 4°C por encima de su temperatura de empleo.
- Se sitúa el ánodo en su posición de trabajo y se conecta al polo positivo. El cátodo, previamente pulido, se desengrasa con cuidado y, conectado al polo negativo, se sumerge en la solución ajustando a continuación la intensidad de corriente al valor deseado.
- Se deja el cátodo trabajando en la solución durante el tiempo previsto, que generalmente es de unos 4-5 minutos; después se retira, se enjuaga y se seca.
- Se examina el cátodo a lo largo de una línea central horizontal; la densidad de corriente existente en el punto en que se advierta alguna variación del depósito podrá determinarse rápidamente consultando la Tabla 5.1.

**Tabla 5.1 Densidad de Corriente de la placa de prueba**

Distancia (cm)	Corriente Total en la Celda (Amperes)					
	1	2	3	4	5	6
1	5.00	10.10	15.00	20.70	25.10	32.00
2	3.61	7.20	10.65	14.00	17.80	21.26
3	2.60	5.20	7.80	10.35	13.00	15.55
4	1.90	3.80	5.75	7.80	9.80	11.70
5	1.40	2.90	4.40	5.65	7.15	8.55
6	1.00	2.10	3.10	4.15	5.10	6.10
7	0.65	1.40	2.05	2.65	3.38	4.15
8	0.45	0.75	1.05	1.40	1.76	2.25
<b>Densidad de Corriente en Amp/dm<sup>2</sup></b>						

(Ver Ref. 2)

En la columna izquierda, se detalla la distancia en centímetros del extremo de máxima densidad de corriente. En los cuadros internos de la tabla, se indican las distintas densidades de corriente en Amp/dm<sup>2</sup>, en función de las dos variables antes mencionadas. La temperatura durante el ensayo será la normal de trabajo del baño.

Según Hull, cuando se utilizan en los ensayos ánodos solubles, puede emplearse la muestra de baño para la obtención de unas 6 a 8 placas, pero si se utilizan ánodos insolubles, como es necesario con algunos electrolitos, es conveniente no usar la muestra para más de 2 ó 3 placas. Existen variaciones sobre la celda de Hull detallada. Una de ellas es utilizar una celda perforada, la cual se introduce en la cuba electrolítica. Esto permite realizar los ensayos con la temperatura real de trabajo y con una concentración del electrolito perfectamente estable. La agitación del electrolito, cuando sea necesaria, puede llevarse a cabo mediante una varilla de cristal movida a mano o mecánicamente.

La intensidad de corriente que se debe aplicar para cada tipo de baño se especifica en la tabla 5.2, donde además se detallan los tiempos de cada ensayo y los materiales de los ánodos a utilizar.

**Tabla 5.2 Corrientes y ánodos para diferentes soluciones**

<b>Tipo de Baño Electrolítico</b>	<b>Ánodo (Metal)</b>	<b>Corriente (Amperes)</b>	<b>Tiempo (min.)</b>
Cadmio	Cadmio	3	3
Cinc	Cinc	3	3
Cobre alcalino/Rochelle	Cobre	2	5
Cromo	Plomo	5	5
Estaño ácido y alcalino	Estaño	2	5
Latón	Latón	1	5
Níquel quieto	Níquel	1	5 a 10
Plata	Plata	1	3

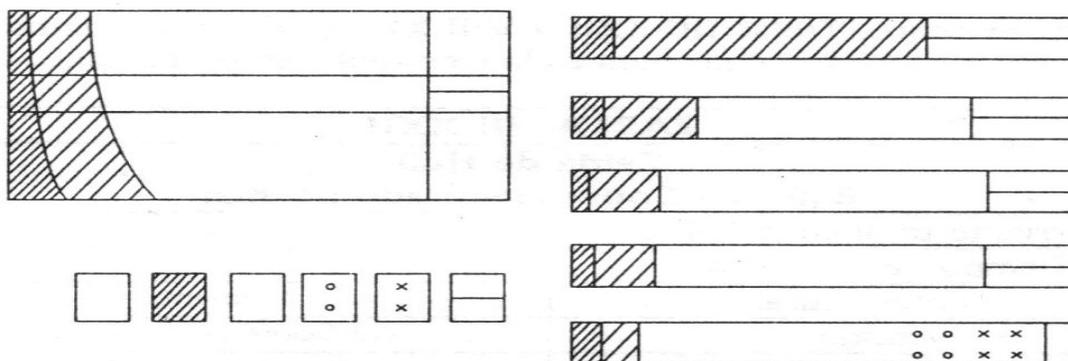
(Ver Ref. 2)

Ante todo, debe tenerse en cuenta que los datos que se obtienen en los cátodos de la Celda de Hull no son cuantitativos. Debido a la sensibilidad que aquellos muestran a las variaciones en función de la composición del electrolito, pueden indicarnos rápidamente el desequilibrio producido en el mismo. Esto, unido a la experiencia que el operador habrá adquirido en el manejo de la celda, permitirá conocer rápidamente la causa de la alteración

observada. El problema podrá subsanarse en la misma celda, mediante pequeñas adiciones de los productos necesarios para restablecer el equilibrio de la solución y multiplicando las cantidades añadidas de cada producto por 3.72 obtendremos los gr/lt de cada producto que es preciso añadirle al baño.

Para la interpretación de los resultados se considerará apta solamente la zona comprendida entre la mitad del cátodo y los 3/4 de la altura de la celda. Las placas obtenidas en la Célula Hull son útiles no solo como medio rutinario de comprobación para facilitar el mantenimiento de las soluciones, sino que presentan un gran interés para ayudar a conocer el efecto de las impurezas en los electrolitos, así como la eficacia de los métodos de purificación que se adopten.

La interpretación de los cátodos obtenidos luego del ensayo en la Celda de Hull, deberán ser realizados teniendo en cuenta la figura 5.2, donde se describen todas las posibilidades.



**Figura 5.2** En esta figura se muestra, en forma esquemática, el aspecto que tomarán los cátodos en función del estado del electrolito que se estudie en la Celda de Hull.

En los rectángulos pequeños de la izquierda, se muestran las claves para interpretar los esquemas. De izquierda a derecha, significan: depósito oscuro; depósito grisáceo; depósito brillante; depósito picado; depósito foliado o no adherente, y sin depósito.

En la parte superior izquierda, se representa un cátodo, el cual fue ensayado en la Celda de Hull con baño de níquel brillante. Con una corriente total de 2Amp, con una concentración óptima de abrillantadores. El depósito varía ligeramente de arriba hacia abajo, y se toma como

referencia de estudio la parte central de este cátodo. En los rectángulos de la derecha, de arriba hacia abajo, corresponden a (Fig. 5.2):

- Baño sin agentes de adición.
- Baño con faltante de agentes de adición. Aproximadamente al 50% de su valor óptimo.
- Baño con un equilibrio de aditivos óptimo.
- Baño excedido de aditivos en aproximadamente un 50%.
- Baño excedido de agentes de adición en un 100%.

Para cada tipo de baño, las condiciones del ensayo varían, ya sea en tiempo, temperatura, tipos de materiales anódicos y catódicos y corriente aplicada. En la tabla 5.3, se dan los datos del ensayo que se debe realizar para baño de cadmio brillante.

**Tabla 5.3 Baño de Cadmio brillante**

Corriente Total en la Celda	3Amp
Tiempo de exposición	2 minutos
Temperatura de Trabajo	25 a 30°C
Ánodo	De Cadmio puro
Cátodo	De Hierro pulido

(Ver Ref. 2)

Como puede suponerse, nuestro ejemplo que acabamos de exponer deberá ser considerado como mero ejemplo gráfico, debiendo ser el mismo interesado quien se dedique a obtener placas patrón con cada uno de los baños comerciales que vaya a emplear, con los que obtendrá sin duda alguna, una cierta divergencia respecto a las placas que nosotros hemos expuesto.

En función de lo expuesto, se puede afirmar que la Celda de Hull es un método sencillo para controlar muchas de las principales variantes que influyen sobre el comportamiento industrial de un electrolito, ya sea en contenido de sales o de los aditivos. Al mismo tiempo, es un equipo de suma utilidad en las investigaciones a realizar en un laboratorio galvanotécnico.

Desde un punto de vista práctico, quizás la mayor utilidad de la celda de Hull reside en la enorme simplificación que proporciona para controlar los agentes de adición de las soluciones empleadas en la actualidad.

Antes de terminar es importante poner atención sobre la complejidad para poder identificar los componentes de las soluciones de los baños de rodio y cadmio, sobre todo porque no existen muchos reactivos para estas determinaciones además de la cantidad de variables antes mencionadas que provocan un cambio en la composición de los mismos baños. Si se quiere obtener resultados reproducibles y satisfactorios se deben seguir las operaciones descritas anteriormente. De esta forma se evitara grandes errores debidos al hecho de que principalmente el rodio, a pesar de su apariencia, a menudo no está completamente ionizado y no puede entrar en reacción más que parcialmente.

## Capítulo VI Pruebas de los recubrimientos electrolíticos de cadmio y rodio<sup>[2,3,4,7,9,10,12,13,15,21,22,23]</sup>

Las pruebas para la determinación de las propiedades químicas, físicas o mecánicas de los electrodepositos pueden hacerse durante las investigaciones iniciales, o para propósitos de control en el desarrollo de la producción.

Aunque hasta cierto punto se emplean pruebas y técnicas parecidas para los tres propósitos, la mayor del trabajo rutinario sobre pruebas hace énfasis en los campos del desarrollo de la producción.

Las pruebas que se pueden necesitar para recopilar datos específicos son con frecuencia muy especializadas, asignadas en particular para el problema a la mano. Además de la dificultad para cubrir esta materia en forma adecuada y en un tratamiento razonablemente breve, tales pruebas tienen poco o nada que hacer en el manual dedicado principalmente a materias de ingeniería. Es por esta razón que en el presente trabajo se presentarán solo aquellas pruebas que tienen una aplicación extendida en la industria.

En general, los diversos métodos de prueba de los recubrimientos electrolíticos se pueden dividir en las siguientes categorías:

- Aspecto
- Composición
- Espesor
- Porosidad
- Adherencia
- Resistencia a la corrosión

### 6.1 Prueba de Aspecto:

De todas las cualidades de los acabados electrolíticos, medibles y de cualquier otro tipo, el más ampliamente reconocido por el último consumidor es la apariencia. El comprador o usuario de un objeto recubierto, o de un objeto que contenga este tipo de componentes, juzga la calidad del recubrimiento primeramente por su apariencia de acabado. Un grado elevado

de lustre, reflectividad de espejo, y carencia de defectos en la superficie tendrán un fuerte efecto sobre la opinión del probable comprador sobre la calidad y valor del producto.

Son necesarios métodos adecuados de inspección visual para mantener productos vendibles y satisfacer al comprador cuando vaya a adquirir partes electrorrecubiertas que formarán parte de un ensamble.

- **Clases de inspección**

Hay tres clases de inspección que usualmente nos afecta. Aunque de técnica parecida, se diferencian en su propósito.

- **Inspección durante el proceso.** Esto se conecta íntimamente con el control de calidad de fabricación.
- **Inspección final por el fabricante.** Con frecuencia combinada con el empaqueo para embarque.
- **Inspección de recibo por el cliente.** Este tipo se utiliza cuando el cliente es un revendedor y también con el cliente compra partes que deberán ser ensambladas en un producto final.

- **Factores en la inspección visual**

La inspección visual se emplea principalmente con recubrimientos o acabados decorativos. La especificación estándar más frecuente sobre acabados decorativos en la brillantez reflectiva en donde los electrodepósitos son abrillantados por bruñido o por naturaleza del recubrimiento. Esto incluye:

- Níquel
- Bronce
- Plata
- Oro
- Rodio

En la inspección de los tipos anteriores de acabados brillantes el factor principal es el lustre. El grado y uniformidad del lustre es ocasionalmente

un factor en la inspección de piezas con recubrimiento de cadmio, cinc o estaño, principalmente por la resistencia a la corrosión.

- **Grado de acabado**

El grado de acabado requerido en cualquier producto depende de factores como los siguientes:

- Uso: si el producto es puramente decorativo o completamente funcional, o una combinación de ambos.
- La distancia a que el objeto será visto bajo uso normal
- clase de precios del producto en el cual se utiliza el recubrimiento.
- Comparación con productos de la competencia.
- Establecimiento de estándares sobre la práctica del cliente en el pasado, incluyendo estándares aceptados asociados con un campo determinado tal como el de la plomería o el de la construcción.

## **6.2 Composición del recubrimiento**

### **Análisis cualitativo**

Si la composición del recubrimiento a examinar es desconocida, lo primero que debe hacerse es un análisis cualitativo, el cual puede incluir la identificación del metal base después de la remoción del recubrimiento. Para empezar, un magneto puede ser usado para determinar si un metal ferroso o no ferroso está presente.

Es importante recordar, que los aceros al cromo-níquel son no magnéticos. Una idea general puede ser proveniente por la gravedad específica.

### **Análisis en solución**

Los recubrimientos pueden ser identificados por reacciones cualitativas una vez que el recubrimiento ha sido disuelto en ácido.

La tabla 6.1 puede servir para la identificación del comportamiento de recubrimientos metálicos comunes en ácidos y álcalis.

### Prueba con tornasol

Una identificación no destructiva de muchos de los recubrimientos metálicos más comunes puede realizarse con la prueba del papel tornasol, el cual es empapado con una solución ácida y después aplicado sobre la superficie del recubrimiento.

**Tabla 6.1 Identificación de metales por solubilidad en ácidos**

Metal	Acido sulfúrico diluido	Acido clorhídrico	Acido nítrico concentrado	Agua regia	Sosa Caustica
Aluminio	±	+	-	+	+
Plomo	-	-	+	+	+
Cromo	-	+	-	+	-
Acero	+	+	+	+	-
Oro	-	-	-	+	-
Cadmio	+	+	+	+	-
Cobre	±	±	+	+	-
Níquel	-	±	+	+	-
Rodio	-	-	-	+	-
Plata	-	-	+	-	-
Zinc	+	+	+	+	+
Estaño	±	+	-	+	+

Nota: (+) Indica que el recubrimiento es atacado, (-) Indica que no hay ataque, (±) Indica un ataque ligero

(Ver Ref. 21)

Tiras de papel filtro son sumergidas en una solución con un agente apropiado de acuerdo al metal a ser identificado, y después son secadas. Para preparar estas tiras, primeramente son sumergidas en agua, amoníaco diluido, una solución diluida o un solvente orgánico, de venir de la naturaleza del metal, y después son aplicadas sobre la superficie de su engrasada del recubrimiento.

Una vez que ocurre un cambio de color después de unos minutos, se está en posibilidades de determinar la naturaleza del metal. Las pequeñas del metal son los alimentos suficientes para causar este cambio de coloración, esta prueba es prácticamente no destructiva. Cuando se trabaja con aleaciones gracias a este método es posible identificar diferentes constituyentes, por ejemplo: cobre, níquel y cinc en plata alemana.

### Prueba de tornasol para cadmio

**Preparación:** la solución requerida para esta prueba se prepara disolviendo 0.1g ditizona en 10ml de tetracloruro de carbono y filtrando la solución

resultante. Esta solución presenta un color verde intenso. Se recomienda que esta solución preparada justo en el momento a ser usada.

**Color:** verde a gris marrón.

**Uso:** la tira de papel de sumergida en ciclohexanona, con lo cual el color verde original es restaurado; entonces se aplica sobre la superficie deseada. Si el recubrimiento tiene cadmio presente, un color naranja se presenta después de nomás cinco minutos.

**Nota:** la prueba con ditizona es extremadamente sensible, por lo cual se debe ser muy cuidadoso en cuanto a la limpieza se refiere. Por ejemplo, la superficie del recubrimiento y la tira de papel no deben ser tocados con los dedos, ya que esto provoca una reacción parecida a la del zinc. Es necesario tomar precauciones ya que la reacción del de interferencia es extremadamente clara. Confusión con el plomo o zinc, que dan lugar a un color rojo ladrillo y un color rojo cereza, respectivamente, se pueden evitar mediante la realización de una prueba de comparación. La prueba también puede ser utilizada para la identificación de superficies de cadmio tratadas con cromatos.

El papel sumergido en ditizona no debe ser almacenado por un tiempo muy prolongado ya que el agente que se impregna en la tira se pierde gradualmente por sublimación. Si cuando el papel tornasol va a ser usado y se sumerge en ciclohexanona, no se presenta un color verde oscuro, se deberá preparar un nuevo lote de papel para pruebas.

#### **Análisis cuantitativo**

El análisis cuantitativo de un recubrimiento es necesario para revisar la composición de aleaciones (cobre zinc, cobre y estaño, estaño zinc, níquel estaño). Un análisis químico convencional puede ser usado.

El recubrimiento disuelto ya sea por tratamiento anódico o en ácido que contiene un inhibidor, garantizando que el metal base no sea atacado. Alternativamente se puede emplear un solvente que ataque al metal base si este se tome en cuenta dentro del análisis.

Otro procedimiento consiste en depositar el recubrimiento de tal manera que éste sea subsecuentemente removido del metal base en forma de placa. Para este propósito el metal base de sumergido en una gente que produce una

barrera intermedia con el recubrimiento, por ejemplo una solución del dicromato de potasio.

### **6.3 Prueba de espesor**

En vista de que la resistencia a la corrosión ha mostrado estar únicamente relacionada con el espesor del depósito, es obvia la utilidad de estimar espesores mínimos en las especificaciones para producción. A través de los años se han sugerido muchos métodos para determinar el espesor y muchos de ellos son de uso corriente. Debido a la variedad de metales electrodepositados y metales base a los cuales se aplican, no es sorprendente que un método sencillo para probar los espesores no haya ganado preferencia sobre los demás. Las pruebas de espesores que son lo suficientemente útiles para ser presentadas aquí se pueden dividir en las siguientes categorías:

- Prueba por método microscópico.
- Prueba por método químico.
- Prueba por método electrolítico.
- Prueba por método magnético.
- Prueba por método mecánico.
- Otros métodos de prueba.

#### **➤ Métodos microscópicos**

Si la sección transversal del depósito se prepara por técnicas metalográficas, parece ser que su medición con una lente articulada de aumento apropiado será un medio extremadamente confiable para determinar espesores.

Actualmente, la normatividad mexicana considera la norma NMX-W-116, como el método adecuado para la realización de un análisis por método microscópico; que consiste en preparar una sección de la muestra por corte y pulimento, después se mide el espesor bajo una observación microscópica. Aunque el valor de la prueba microscópica parece ser dudoso para recubrimientos de menos de 1.27 centésimas de milímetro de espesor.

### ➤ Método químico

Muchas técnicas individuales caen bajo este encabezado. Entre los que más destacan están los métodos de eliminación de los depósitos.

**Desprendimiento:** la técnica del desprendimiento de los depósitos es, en general, el método más preciso para la determinación de los espesores. En esta prueba se pesa una muestra de área conocida y se quita el recubrimiento electrolítico por medio de un disolvente apropiado, dejando el metal base que es vuelto a pesar. De la diferencia entre el peso, área y densidad del recubrimiento electrolítico, se puede calcular el espesor con facilidad. En algunos casos, tales como el niquelado sobre cobre, se disuelve el metal base, dejando el depósito que se puede pensar directamente. En la tabla 1 se proporcionan multiplicadores que serán de gran utilidad al calcular el promedio de espesores partiendo de los datos obtenidos por la eliminación del depósito. En los casos donde no es práctico o posible eliminar el recubrimiento electrolítico sin disolver algo del metal base, debe contarse con recursos para analizar la solución obtenida del recubrimiento. Obviamente, el metal base debe quitarse del metal usado para el electrodeposito. Aunque se prefieren simples separaciones químicas en interés de su sencillez, a menudo es necesario usar métodos electroquímicos para quitar los recubrimientos. El trabajo se hace anódico en un electrólito apropiado, y se hace pasar corriente hasta que se haya quitado el recubrimiento.

Para pruebas ordinarias por el método de separación, es deseable fijar un área específica, particularmente si se trata con alambre o láminas delgadas, simplificándose los cálculos requeridos, como se muestra en la tabla 6.2.

En la norma NMX-W-116, podemos encontrar diversas maneras para disolver distintos tipos de recubrimientos en diferentes tipos de metal base.

**Prueba de Chorro:** la prueba de chorro y la prueba de toque dependen del hecho de que muchas reacciones químicas se producen a una velocidad notablemente constante, procurando mantener razonablemente constantes la concentración del reactivo y la temperatura. Diferentes datos de esta prueba se presentan en la tabla 6.3.

En el ensayo por chorro se deja correr una solución sobre la muestra desde una boquilla de tamaño especificado, esta solución quitara el depósito. La

cabeza hidrostática de la solución en el aparato se mantiene un nivel tal que proporcione un volumen constante de solución desde la boquilla.

**Tabla 6.2 Cálculo de espesores de las pruebas de separación**

<b>Metal</b>	<b>Para convertir gr/in<sup>2</sup> a espesor en in multiplicar por</b>
Cadmio	0.00706
Cromo	0.00850
Cobre	0.00682
Oro	0.00316
Hierro	0.00776
Plomo	0.00539
Níquel	0.00687
Rodio	0.00491
Plata	0.00582
Estaño	0.00837
Zinc	0.00856

(Ver Ref. 9)

**Tabla 6.3 Tiempo requerido para disolver 0.0025mm de zinc o cadmio en el ensayo por toque**

<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tiempo (seg)</b>	
	<b>Zinc</b>	<b>Cadmio</b>
15.6	115	82
21.1	105	75
26.7	93	69
32.2	88	64
37.8	80	60

(Ver Ref. 9)

El tiempo que se requiere para que la solución penetre el recubrimiento es una medida del espesor, y el factor relacionando el tiempo con el espesor se determina para diversas temperaturas por chorros calibrados sobre depósitos de espesor conocido. Es necesario, por supuesto, contar con algunos medios para determinar cuándo se alcanza el punto final. En el punto final ocurre, generalmente un cambio en la apariencia de la reacción y se detecta deteniendo el chorro momentáneamente para observar el punto del ataque. Este comienzo y detención alternativa de chorro conducía ciertas dificultades para mantener la pista del tiempo, pero con alguna experiencia no se encuentra demasiada dificultad en operación.

Es probable que las impurezas en los depósitos influyan en la velocidad de la reacción. Para evitar tal fuente de dificultad es deseable que la prueba sea calibrada contra espesores estándar que hayan sido preparados en la

solución electrolítica de trabajo y bajo las mismas condiciones que serán empleados para recubrir las piezas bajo prueba.

La prueba de goteo es muy parecida a la de chorro excepto que la solución se deja gotear desde una boquilla el lugar de descender en corriente continua. El método de prueba ASTM-58 explica los detalles del aparato, soluciones y procedimiento que deben seguirse para la prueba. Puesto que el método debe seguirse con cuidadosa atención en todos sus detalles, se recomienda consultar las publicaciones pertinentes de la norma mencionada. La solución para prueba se deja gotear sobre la muestra a una velocidad de 100 gotas por minuto, y el espesor se determina por el tiempo requerido para descubrir el metal base. El método de prueba de la ASTM se proporciona las curvas relacionando el tiempo de penetración con el espesor a diversas temperaturas. La tabla 2 presenta datos que se pueden usar para calcular el espesor por los tiempos de penetración. No es necesario interrumpir la prueba para observar el punto final. A este respecto, el método por goteo es mucho más preferible que el método por chorro.

#### ➤ **Método electrolítico**

El principio fundamental es sencillo, si la muestra a probar se coloca en un disolvente apropiado y se hace anódica, se producirá un potencial definitivo entre el recubrimiento y la solución. Este potencial persistirá en tanto el recubrimiento se esté disolviendo, pero cuando el metal base queda expuesto, se desarrollará un nuevo potencial entre el metal base y la solución, aun si el metal base queda en la solución anódicamente. El cambio de potencial cuando el metal base queda expuesto ofreció un medio de detectar el punto final de la operación separadora. Si se escoge un electrólito tal que la eficiencia anódica durante la operación separadora sea de 100%, el número de culombios requeridos para separar el recubrimiento de un área determinada será una medida de la cantidad de recubrimiento que ha sido quitada. Es un asunto comparativamente sencillo trasladar culombios por unidad de área a espesor. Después de que se haya adoptado una corriente estándar y un área también estándar, el tiempo de la electrólisis llega a ser la única variable que se debe medir para determinar el espesor del depósito. Para mayor simplicidad, sería preferible tener una solución que pudiese usarse con cualquier material de recubrimiento cuyo espesor fuese posible determinar. Aunque actualmente esto no es posible, se dispone de equipos comerciales con soluciones para

los metales de recubrimiento electrolítico más comunes. En el equipo comercial, un cabezal medidor que se presiona contra la muestra deja sólo un área circular muy pequeña expuesta al electrólito contenido por una probeta. Debido a la pequeñez del área de prueba, se pueden hacer mediciones seguras de espesores locales en áreas importantes. La probeta electroquímica puede utilizarse para hacer varias pruebas duplicadas sobre el área comparativamente pequeña de una muestra.

Es obvio por supuesto, que el empleo de la prueba electroquímica es destructivo en el sentido de que el recubrimiento quede inutilizado. Sin embargo, el metal base no es afectado seriamente y la parte que ha sido probada puede ser despojada del recubrimiento, como se hace con el material rechazado, y vuelta a electrorrecubrir, un procedimiento que no es posible con la mayor parte de las técnicas químicas separadoras. El método es tan sensitivo que puede incluso emplearse para determinar la cantidad de aleación entre la capa y el metal base en muestras tratadas térmicamente.

#### ➤ **Métodos magnéticos**

Los métodos magnéticos para la medición de espesores de los electrodepositos son extremadamente populares, debido al hecho de que la prueba, que puede hacerse en forma económica, no es destructiva y se adapta bien a mediciones sumamente localizadas. Hay varias técnicas que están basadas en los principios magnéticos. Las dos más importantes son:

- La medición de la fuerza requerida para separar un pequeño imán de la superficie recubierta de la muestra
- La medición del cambio en la resistencia magnética ocasionada al interponer un material no magnético entre un solenoide energizado y un metal base ferromagnético

El primer método pueda adaptarse a la medición de espesores de las siguientes combinaciones:

- un recubrimiento no magnético sobre un metal base magnético
- un recubrimiento magnético sobre un metal base no magnético
- un recubrimiento magnético sobre un metal base magnético

El método basado sobre el cambio en la reluctancia está, en la práctica, limitado a la medición del espesor de recubrimientos no magnéticos sobre acero.

El instrumento mejor conocido basado en el principio de la separación de un imán de la pieza de muestra a medir, es el calibre magnético (MAGNE-GAGE). Éste instrumento se compone de un brazo de balanza torsional a cuyo extremo va colocado un pequeño imán permanente en forma de aguja. Las mediciones se hacen disminuyendo la atención en el resorte de presión hasta que el imán descienda sobre la muestra. Entonces, se enrolla el resorte hasta que la fuerza sea suficiente para separar el imán de la muestra, y la fuerza requerida se indica unidades arbitrarias sobre un cuadrante.

#### ➤ **Métodos mecánicos**

Hay varios métodos mecánicos para la medición de espesores de los electrodepositos, puede que el más sencillo y más directo se efectuó disolviendo selectivamente el metal base del recubrimiento y usaron micrómetros para medir el espesor de este último. Si se reconociese con exactitud el espesor del metal base, se pueden utilizar las mediciones micrométricas sin remover el metal base, su espesor se deduce simplemente de la lectura total. Pero en estos dos casos, se tiene la carencia de precisión para medir recubrimientos delgados, ya que los extremos del micrómetro pueden descansar sobre los puntos altos de los recubrimientos rocosos y dar una lectura inexacta.

El método de la cuerda de Mesle ha sido utilizado con cierta extensión. Las muestras curvadas se liman con una lima plana hasta que justamente se penetre el recubrimiento. Las muestras planas se esmerilan. En cada caso se mide el ancho del corte. Esto es, por supuesto, la cuerda del arco hecho por la lima o por el esmerilado, y la flecha de este sistema es el espesor del recubrimiento. El espesor se calcula dividiendo el cuadrado del ancho del corte por ocho veces el radio de la curvatura de la muestra o de la rueda de esmeril (según sea el caso).

Para ambos casos tenemos que el espesor del recubrimiento se calcula de la siguiente manera:

$$T = \frac{C^2}{8R}$$

Donde:

T=Espesor del recubrimiento

C=Longitud de la cuerda que se ha producido con la herramienta de corte.

R=Radio de la curvatura o de la rueda de esmeril.

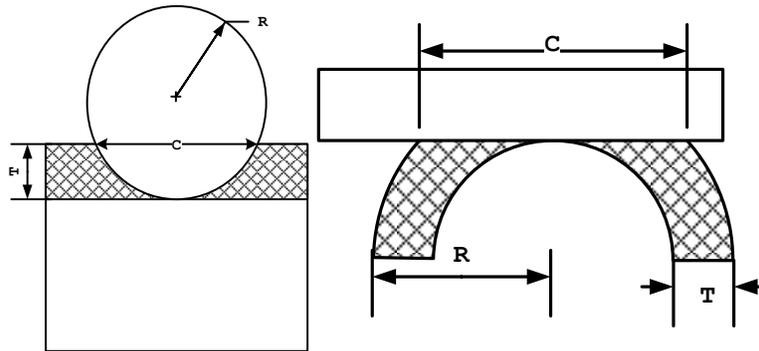


Figura 6.1 Método de la cuerda de Mesle

➤ **Otros métodos de prueba**

**Método de rayos X:** hay muchos métodos muy especializados para determinar el espesor que dependen del uso de equipo elaborado y costoso; a la cabeza de los cuales están los métodos que utilizan rayos X. la prueba es no destructiva y rápida, e independiente de las reacciones químicas, efectos magnéticos y otras interferencias.

**Variante del método electrolítico:** el promedio del espesor del recubrimiento puede ser calculado por una determinación de diferencia de peso ( $w$ ) en una balanza analítica y dividiendo por el producto del área de superficie ( $a$ ) y la gravedad específica ( $s$ ). La precisión del método es del 1%, pero esto es frecuentemente ignorado, ya que el área de superficie real es siempre más grande que el área de superficie medida ( $a$ ). El espesor del recubrimiento se calcula usando la fórmula:

$$d = \frac{G}{F\rho}$$

Donde:

d=Espesor del recubrimiento en  $\mu\text{m}$

G=diferencia de peso antes y después de la deposición

$F$ =Area de la superficie en  $\text{cm}^2$

$\rho$ =Gravedad específica del recubrimiento

Por lo cual, el resultado será siempre un poco alto. El error será menor, cuanto menor sea la rugosidad de la superficie, es decir, con menos perfil irregular de la superficie, pero estarán presentes incluso en el caso de una superficie pulida. El hecho de que el verdadero espesor de un recubrimiento en una superficie, por ejemplo, arenosa, la superficie es mucho menor que la calculada sobre la base de la Ley de Faraday es muy a menudo pasado por alto en la práctica. El método de diferencia de peso es limitado, por un lado, por la capacidad de una balanza analítica, es decir, 200g, y por otro lado, por la dificultad de medir la superficie de las piezas que tengan una forma complicada. En este último caso es posible superar la dificultad de extraer las porciones de la superficie de un papel delgado y flexible, cortar el dibujo, y con un peso de ella. La superficie puede ser determinada al dividir el peso de la estructura por el peso por unidad de superficie del papel.

La determinación del espesor del recubrimiento también requiere conocer la gravedad específica. La gravedad específica de varios recubrimientos comunes se muestran en la tabla 6.4.

**Tabla 6.4 Gravedad específica de recubrimientos metálicos**

<b>Recubrimiento</b>	<b>Gravedad específica</b>
Aluminio	2.7
Cromo	8.64
Cobalto	6.95
Cobre	8.93
Oro	19.3
Acero	7.86
Plomo	11.34
MS-63	8.44
MS-85	8.74
Niquel	8.5
Paladio	11.97
Rodio	12.4
Plata	10.5
Estaño	7.28
Titanio	4.54
Zinc	7.1
Cadmio	6.49
MS-70	8.54
Zirconio	6.49

(Ver Ref. 21)

En algunos casos está comprobado que la gravedad específica de metales electrodepositados, por ejemplo, cobre y cadmio, es ligeramente superior, el valor normal sólo se alcanza después de una hora de calentamiento a 150°C. La gravedad específica de recubrimientos depositados por aspersión es menor debido a la estructura porosa de estos depósitos. Los siguientes valores se presentan en la tabla 6.5.

**Tabla 6.5 Gravedad específica de recubrimientos depositados por aspersión**

<b>Recubrimiento</b>	<b>Gravedad específica</b>
Estaño	6.40 - 6.62
Zinc	5.52 - 6.20
Plomo	9.61 - 9.80
Cobre	6.82 - 7.60
Aluminio	2.22 - 2.45

(Ver Ref. 21)

· **Espesor del recubrimiento por diferencia antes y después de la aplicación**

El espesor del recubrimiento puede, generalmente, ser medido con una precisión adecuada con el empleo de instrumentos de medición, el punto de determinación sobre la superficie es el mismo antes y después de la deposición del recubrimiento; la temperatura debe mantenerse constante. Para evitar deformación permanente en recubrimientos de estaño y cadmio el instrumento de medición no debe ejercer una fuerza mayor a 100g. Una carga de 250g no produce errores en el caso de níquel, cobre, cinc y cromo.

· **Medición del espesor por diferencia en la gravedad específica**

Este método puede usarse cuando las gravedades específicas del metal base y del recubrimiento son conocidas y cuando difieren por lo menos de 1.0, además el recubrimiento no debe ser demasiado delgado y las partes recubiertas demasiado pequeñas. Una parte recubierta, y si es posible una parte de metal base no cubierta, es primero pesada en el aire y después en agua, usando una balanza de gravedad específica. El espesor del recubrimiento puede ser calculado con la siguiente fórmula:

$$d = \frac{G_z - V_{\rho_1}}{(\rho_3 - \rho_1)F} \times 10000$$

Donde:

d=Espesor en micras

$G_2$ =Peso de la pieza base con recubrimiento en gramos

V=Volumen de la pieza recubierta (peso de la pieza en aire - peso de la pieza en agua) en centímetros cúbicos.

$\rho_1$ =Gravedad específica del metal base

$\rho_3$ =Gravedad específica del metal del depósito

F=Área en  $\text{cm}^2$

Este método puede ser usado satisfactoriamente para las siguientes combinaciones: aluminio, magnesio, titanio, zirconio, por un lado y cobre, cinc, níquel, en el otro; o para cobre o níquel sobre zinc; plata, oro, rodio o plomo sobre cobre.

#### **6.4 Prueba de porosidad**

La elección de un método para determinar la porosidad depende, en su totalidad del tipo de poro a ser determinado. Existe una diversidad de métodos para este propósito, entre estos destacan:

##### **Método físico**

La porosidad de un recubrimiento que ha sido desprendido del metal base en forma de una placa puede determinarse al observar la placa del recubrimiento, mientras esta se expone a una fuente luminosa por la parte contraria a la que se está observando.

Actualmente, este método está en desuso, y es por ello que se emplea el método de autoradiografiado, el cual consiste, sin separar el recubrimiento del metal base, en cubrir la superficie con un material radioactivo, por ejemplo un isótopo de hierro, antes de proceder a realizar la prueba. La radiación desprendida por el isótopo, pasa a través de los poros en el recubrimiento, y esta luz se capta con una placa fotosensible para ser examinada con más detalle después de realizada la prueba.

##### **Método químico**

El principio de estos métodos, se basa en el hecho de que ocurre una reacción con el metal base, la cual da como resultado la formación de un producto colorido el cual es expulsado a través de los poros del recubrimiento. El principal requerimiento para poder llevar a cabo este

tipo de métodos, es, que el recubrimiento no sea atacado por el agente que reacciona con el metal base. En general, este tipo de método se restringe a recubrimientos que son catódicos a el metal base, ya que los recubrimientos anódicos al metal base, presentan un efecto de protección contra el ataque y por ende a la reacción.

#### **Ensayo en agua caliente**

Los poros aparecen como pequeñas manchas cuando una pieza es expuesta a agua muy caliente (casi tan caliente como para empieza a ebulir, pero sin llegar a este punto) por un largo periodo, por lo general, seis horas a una temperatura de 90 a 95°C. El agua debe presentar un pH de entre 6 y 7 unidades. Al finalizar el periodo de exposición, las piezas sometidas a esta prueba se enjuagan, se secan y el número de manchas se cuenta, para posteriormente decidir si se acepta o rechaza el producto.

#### **6.5 Prueba de adherencia**

La adhesión del electrodeposito al metal base al igual que la resistencia a la corrosión es sumamente importante, ya que si la adhesión es relativamente baja, el recubrimiento se desprenderá del metal base, provocando que este quede expuesto, con lo cual, se pierde el objetivo fundamental de este tipo de procesos, proteger al metal base. Por lo general, las principales causas de una baja adhesión son las siguientes:

- Limpieza inadecuada del metal base.
- Baños electrolíticos contaminados.
- Enrracado incorrecto.

Es por ello, que se han desarrollado métodos de prueba para determinar la capacidad del recubrimiento para permanecer adherido al metal base. Actualmente, se acepta la norma ASTM D3359 como método de prueba de adherencia de recubrimientos, dicha norma muestra los siguientes procedimientos:

#### **Método de prueba de corte A-X**

Para este procedimiento se toma una pieza muestra y con ayuda de una guía de corte (generalmente una barra de acero u otro metal duro en forma de regla) y una herramienta de corte (con una punta fina y al igual que la

guía de corte hecha de un material resistente) se trazan primeramente dos líneas de aproximadamente 40mm de largo, las cuales se intersectan cerca del centro en un ángulo de 30 a 45° para posteriormente limpiar cuidadosamente los residuos causados por la operación, hecho esto, se coloca un trozo de cinta adhesiva en la intersección de los cortes, y se pasa sobre esta una goma suave para procurar la mejor adhesión posible.

Después de 90 segundos, se retira de una manera rápida y firme la cinta adhesiva y se inspecciona el área de corte de la X trazada; la capacidad de adhesión se determina como se muestra en la tabla 6.6.

**Tabla 6.6 Clasificación de adherencia de recubrimientos de acuerdo a la norma ASTM D3359**

<b>Clasificación</b>	<b>Características</b>
5A	No hay desprendimiento del recubrimiento
4A	Desprendimiento leve en los cortes o la intersección de estos
3A	Desprendimiento cerca de los corte mayores a 1.6 mm
2A	Desprendimiento cerca de los corte mayores a 3.2 mm
1A	Remoción de la mayoría del área de la X debajo de la cinta adhesiva
0A	Remoción más allá del área de la X

(Ver Ref. 23)

Este método de prueba, es aplicable para recubrimientos con espesores mayores de 125µm.

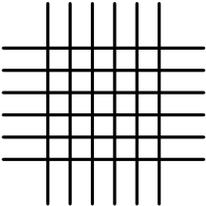
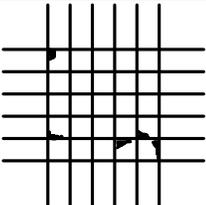
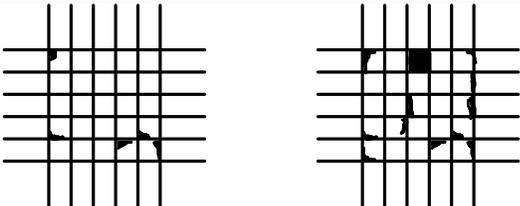
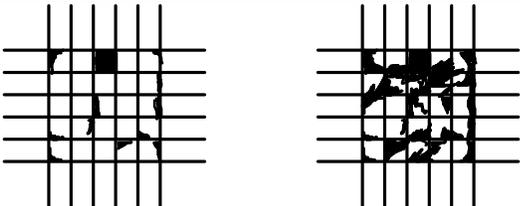
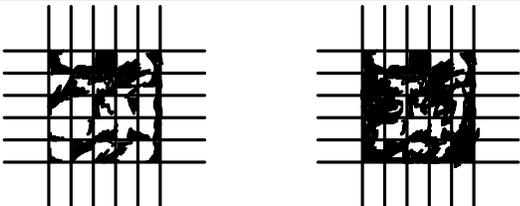
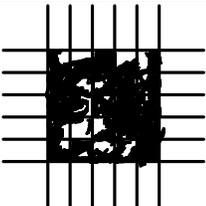
#### **Método de prueba B-corte perpendicular**

Al igual que en el método anterior, se emplea la guía y la herramienta de corte; se inicia el procedimiento haciendo primeramente 6 cortes horizontales (a 1mm de separación para recubrimientos no mayores de 50µm y a 2mm de separación para recubrimientos de 50 y hasta 125µm) y posteriormente hacer 6 cortes perpendiculares igualmente espaciados. Todos los cortes deben tener una longitud de aproximadamente 7cm.

Una vez realizada esta operación se procede a colocar un trozo de cinta adhesiva sobre los cortes realizados, asegurar la adhesión al frotarla suavemente con una goma suave.

Después de 90 segundos, se retira de una manera rápida y firme la cinta adhesiva y se inspecciona el área, la capacidad de adhesión se determina de acuerdo a la información presentada en la tabla 6.7.

**Tabla 6.7 Determinación de capacidad de adhesión**

Clasificación	Porcentaje de área removido	Ejemplo grafico
5B	0	
4B	Menos del 5	
3B	5-15	
2B	15-35	
1B	35-65	
0B	Mayor del 65	

(Ver Ref. 23)

## **6.6 Prueba de corrosión**

Las pruebas de corrosión de los recubrimientos electrodepositados han experimentado un estudio intensivo y un gran desarrollo en los últimos años. De acuerdo con la mayoría de los expertos, la característica más importante de un recubrimiento electrolítico es la de permanecer sustancialmente inatacado mientras impide la corrosión de otros metales. En consecuencia, no es difícil comprender por qué las pruebas de corrosión han jugado un papel tan grande en el desarrollo de la industria de los electrorrecubrimientos y en el mejoramiento de los recubrimientos electrodepositados. La prueba de corrosión es complicada por muchos factores. Uno es la acción Galvánica que involucra al metal, o metales, en el recubrimiento y al metal que está debajo del mismo. Otro es la corrosión del metal base según pueda debilitar al recubrimiento o deteriorar su apariencia por la exudación de los productos de corrosión. Ha sido una práctica común evaluar el valor protector del recubrimiento exponiéndolo a un ambiente seleccionado que represente al ambiente en el cual el recubrimiento estará en funcionamiento. La utilidad de este tipo de pruebas para inspección, y en particular para investigación debe descansar sobre la extensión con que se logre una relación reproducible irracional entre la forma y la velocidad del ataque en la prueba y la forma y velocidad del ataque bajo condiciones de un uso crucial o común.

### **Pruebas en ambientes naturales**

Se define a los ambientes naturales empleados en la prueba de recubrimientos electrolíticos como las atmósferas encontradas en lugares seleccionados donde se cuente con facilidades para la exposición de las muestras seleccionadas. Las bases para la selección de un lugar de prueba incluyen una mezcla del deseo de encontrar una atmósfera razonablemente representativa de donde las partes electrodepositadas van a ser empleadas, y cierto número de otros factores determinados por la experiencia, como son: disponibilidad para ese propósito, protección contra robo o daño intencional, proximidad con el grupo técnico o de mantenimiento, etc.

Es preferible utilizar un lugar donde se hayan probado metales por largos períodos, para que exista una idea en cuanto a la severidad de las condiciones corrosivas de la atmósfera en el lugar de la prueba comparada con la atmósfera en general. La corrosividad de una atmósfera se determina en gran parte por la naturaleza y extensión de los contaminantes presentes.

Sobre esta base, la presencia de sales procedentes del océano conducen a la clasificación de una atmósfera marina. Las atmósferas industriales se identifican por la presencia de compuestos de azufre, partículas y cenizas de carbón, mezcladas algunas veces con sales utilizadas para descongelar. La clasificación rural se caracteriza no tanto por la proximidad a las granjas y a los animales domésticos como por la ausencia relativa de contaminantes marinos e industriales.

No todos los metales son afectados el mismo grado, ni incluso en la misma dirección, por las variaciones en la naturaleza o extensión de los contaminantes atmosféricos, esto es algo que se debe tener en cuenta cuando se selecciona este tipo de método. La mayor ventaja de una prueba consistente en la exposición a una atmósfera natural es:

- Se puede exponer un mayor número de muestras a la vez y por el mismo tiempo para sustancialmente las mismas condiciones, de manera que las diferencias en comportamiento pueden relacionarse las diferencias en la resistencia a la corrosión, más que a las diferencias en las condiciones de la prueba.
- Las pruebas se pueden continuar por largos periodos con un mínimo de atención.
- Los progresos de la corrosión se pueden observar rápidamente por examen visual y registrarlos fotográficamente. Es posible también estudiar tales progresos cuantitativamente por el examen detallado de grupos de muestras que se retiren para tal propósito después de seleccionar periodos de exposición.
- El lugar utilizado para la prueba puede ser representativo, aunque no sea ideal, de la clase de atmósfera que pueda requerirse para que la soporte el material.

Las limitaciones de una prueba de exposición a una atmósfera natural son:

- la severidad de los efectos de la corrosión no permanecen constantes de manera que pueden introducirse complicaciones al comparar los resultados de las pruebas que cobren diferentes periodos de exposición o comiencen a diferente tiempo.

- La exposición a los simples efectos del sol, lluvia, rocío y viento, más los constituyentes naturales de la atmósfera concurrentes a la corrosión no pueden reproducir todos los factores que pueden afectar la corrosión en un uso particular.
- Las pruebas bajo condiciones naturales requieren, por lo general, demasiado tiempo para ser de utilidad en la inspección y control de la calidad.
- Las variaciones en el comportamiento de una atmósfera natural no se pueden duplicar en una atmósfera diferente.
- Una atmósfera industrial con fuerte contaminación puede depositar demasiado hollín sobre la pieza bajo prueba de manera que haga difícil el progreso del deterioro debajo del hollín.

### **Pruebas aceleradas**

Las limitaciones de las pruebas en ambientes naturales proporcionan un amplio estímulo y justificación para el desarrollo de pruebas aceleradas. Tales pruebas son necesarias para inspección y control de calidad y son ayudas valiosas en la investigación, suponiendo que la prueba se pueda hacer en unas cuantas horas o en unos cuantos días lo que será equivalente al efecto del uso normal del recubrimiento por varios meses, por un año, o más.

El propósito de las pruebas aceleradas es el siguiente:

- Medir la continuidad de un recubrimiento.
- Reflejar el espesor, uniformidad y valor protector del recubrimiento como la formación de poros u otras discontinuidades en una forma sistemática y a una velocidad que se pueda duplicar de prueba a prueba y que se pueda relacionar con un ambiente práctico y ampliamente representativo.
- Observar los efectos galvánicos entre el recubrimiento y el metal base, entre diferentes metales y el recubrimiento, y entre el metal del recubrimiento y algún otro metal con el que pueda quedar en contacto.

- Medir los efectos de los cambios en la naturaleza del recubrimiento sobre su durabilidad en la prueba y, de manera ideal, para que se pueda relacionar esta durabilidad con la que se pueda obtener en el uso común.
- Para reproducir formas de ataque encontradas en servicio de manera que las pueda estudiar y eliminar por cambios en el recubrimiento.

### 6.7 Defectos más comunes en los recubrimientos.

La mayor parte de las superficies recubiertas por electrodeposición presentan cierto número de defectos diferentes en varios grados. Los defectos que afectan la apariencia se pueden dividir en dos clases:

- defectos del metal base
- defectos en el electrorrecubrimiento

La tabla 6.8 muestra los defectos más comunes debidos al metal base o preparación de las piezas.

**Tabla 6.8 Defectos debido al metal base o a la preparación.**

<b>Defecto</b>	<b>Principales causas</b>
Juntas y pliegues	Debido al llenado irregular de los moldes en las piezas fundidas. En material forjado, oquedades debidas al laminado o forjado de una superficie irregular.
Porosidad	Debido a la presencia de gas o líneas de contracción
Incrustaciones de escoria	Escoria dentro de las hojas de metal o en las barras se presentan como líneas de picadura.
Rebaba, que no ha sido removida por completo	Defecto común de piezas fundidas
Marcas del troquel	Rayado de la pieza que ocurre Algunas veces en operaciones de estampado.
Marcas del desbarbado	Rayado y roturas de la pieza fundida en matriz durante la operación de prensa para quitar las rebabas.
Salpicaduras de soldadura	En general el resultado de la soldadura por arco o por resistencia
Mal bruñido	Apariencia rugosa o granulosa como si el trabajo hubiese sido sacudido contra un tambor de limpieza

(Ver Ref. 9)

(Continuación de la tabla 6.8)

<b>Defecto</b>	<b>Principales causas</b>
Marca de ruedas	Debido a la remoción incompleta de las rayas del pulido
Marcas y golpes de manejo	Rayas y mellas recibidas durante el manejo en el almacén y el transporte
Piel de naranja	Granosidad de la superficie del metal. Ocurre con frecuencia en el doblado
Rugosidad de la superficie	Formación peculiar en forma de pluma sobre la superficie.
Rotura transversal	Marcas en relieve de líneas paralelas que se producen en material formado en prensa como resultado de ciertos fenómenos de envejecimiento y enderezado en rodillos.

(Ver Ref. 9)

**Tabla 6.9 Defectos debidos al proceso de recubrimiento.**

<b>Defectos</b>	<b>Características</b>
Quemadura	Recubrimiento rugoso u opaco debido a elevadas densidades de corriente o formación de arcos en zonas localizadas
Estrías	Formación de líneas realizadas del recubrimiento, de espesor variable.
Picadura	Producidas por el gas o dejadas por módulos desalojados
Altiplano	Área de recubrimiento grueso rodeado por arias más delgadas
Cráteres	Picaduras grandes con área del fondo plano.
Polvo de estrellas	fina rugosidad que ocurre en recubrimientos brillantes
Rugosidad	Nodulación gruesa o inclusión de suciedad en la superficie
Exudación	Evidencia de soluciones extrañas saliendo de las rajaduras o arias porosas.
Grietas	Se presentan en muchas formas
Opacidad	Falta de brillo, evidenciada por una claridad azulada sobre la superficie.
Despellejamiento	Pérdida de recubrimiento en trozos relativamente grandes
Brillo del bruñido	Brillantez direccional causada por rayas muy finas producidas por la rueda de bruñido
Bordes recrecidos	Recubrimiento grueso o nodulación en los bordes.

(Ver Ref. 9)

## Capítulo VII. Área de trabajo, equipos y accesorios empleados <sup>[2,3,8,9]</sup>

### 7.1 descripción del área de trabajo

En toda instalación de galvanoplastia debe tenerse en cuenta las distintas operaciones a realizarse, debe ser diseñada para facilitar el desarrollo del proceso y así poder reducir al mínimo el movimiento innecesario del personal y de los materiales. Ello obliga a disponer de zonas independientes dentro de la instalación, para que las distintas operaciones que se realicen no interfieran entre sí.

Los requisitos o exigencias de las instalaciones de galvanoplastia son muy especiales en cuanto a la elección de materiales, a causa de la naturaleza corrosiva de las soluciones que se utilizan y de las condiciones generales del servicio a que está sujeta la instalación.

La organización de las secciones facilita las operaciones sucesivas de todo el proceso y también debe de proveer la manera de compensar el trabajo defectuoso, reduciéndolo lo más posible.

Cada una de estas secciones pueden ser perjudiciales en forma recíproca, pues las emanaciones de los baños atacan corrosivamente a todos los elementos metálicos presentes, y el polvo generado por las operaciones de pulido, desbaste, etc., ensucia y contamina los electrolitos, por mencionar algunos ejemplos.

El sistema de ventilación constituye un aspecto esencial de las instalaciones de trabajo, con ventilación forzada para todos los tipos de baños especialmente donde se haga uso de baños cianurados, pero garantizando la introducción del aire necesario para compensar el eliminado en todos los procesos.

Para la sección de baños electrolíticos, es recomendable que las paredes estén protegidas con algún revestimiento hasta una altura por lo menos 50 centímetros superior a la de las cubas, el revestimiento debe ser anticorrosivo, y debe permitir conservar el lugar lo más limpio posible, por lo cual se sugiere que no sea rugoso.

Con los pisos, el tratamiento a seguir es similar al de las paredes, teniendo en cuenta que deben existir gran cantidad de coladeras (desagües), ante una eventual pérdida de líquido tóxico o corrosivo, por la rotura o

picadura de alguna cuba electrolítica ó por algunas salpicaduras de los propios baños o enjuagues; de modo tal que el operario trabaje en los baños, transitando sobre piso seco y no se vea expuesto a caídas.

En la actualidad, se utilizan tarimas de materiales plásticos no degradables con este tipo de agentes corrosivos, las cuales tiene un grabado superficial conocido como "panal de abeja", para conferirle características antideslizantes, y que a su vez, puedan escurrir los residuos líquidos sin problema.

La ubicación del equipo rectificador, debe ser cercana a los baños electrolíticos, ya que tendidos demasiado largos, provocarán caídas de tensión que aumentarán los costos del proceso por pérdida de potencia.

La disposición de las cubas, debe estudiarse en función del trabajo a ejecutarse, con una economía de movimientos en el proceso electrolítico, evitando el acarreo inútil, especialmente en las piezas de gran tamaño.

Por lo antes mencionado, es conveniente que el laboratorio de pruebas este cerca del proceso de operación para evitar mayor trabajo innecesario. Además es de suma importancia disponer de los medios adecuados para la conservación y reparación de equipos o accesorios utilizados en los baños.

## **7.2 Descripción de equipos y accesorios utilizados en las etapas del proceso**

### **· Cubas electrolíticas**

Las cubas, deben reunir ciertas condiciones que son fundamentales: deben resistir el ataque de los ácidos; no contaminar el electrolito; no ser conductoras de la corriente eléctrica y, además, deberán quedar separadas del piso para no sufrir los efectos corrosivos de los líquidos derramados.

En general son utilizadas cubas confeccionadas de chapa de hierro revestida interiormente con ebonita (goma vulcanizada), o cubas de polietileno o polipropileno, o de resina poliéster o epoxi con fibra de vidrio. También suelen utilizarse, con buenos resultados en función de su aplicación, las cubas de hierro recubiertas con PVC, o con pinturas antiácidas.

Antiguamente, era muy común el uso de cubas de madera y posteriormente de hierro con una funda de polietileno. Las cubas de madera, eran muy aceptadas por razones de economía. Se empleaban cubas de madera revestida,

siempre que no estuvieran destinadas a contener soluciones cianuradas, y no trabajaran con calefacción. Como medida de seguridad se acostumbraba revestir interiormente a la cuba con un forro de plomo en plancha, recubierto con brea o barniz aislante.

Actualmente, se utiliza en muchos casos la cuba metálica, construida con chapa de hierro, soldada o plegada. En su parte superior lleva un labio de refuerzo, el cual se utiliza, aislado, como soporte de barras anódicas y catódicas. Estas cubas van siempre recubiertas interiormente, excepto en los baños de desplaque, que generalmente se usan desnudas. Los forros metálicos están formados generalmente por plomo en plancha, soldadas las uniones con autógena pero empleando plomo sin estaño como liga.

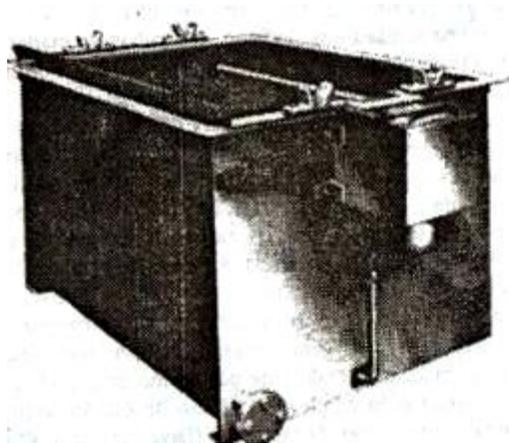
En general las dimensiones de las cubas (largo, ancho y altura), obedecen a razones de orden práctico, ya que debe tenerse en cuenta todos los implementos que deberán ir necesariamente sumergidos, como ser calentadores, ánodos, intercambiadores de calor, ánodos auxiliares, etc. También se debe considerar el tamaño de las piezas a procesar, como así también la producción que se desea obtener. Es un dato a tener muy en cuenta en el diseño, el hecho de prever una zona libre en el fondo de la cuba, para que se asienten los posibles residuos del electrolito.

La resistencia del plomo a los ácidos impuso, en el pasado, su uso en el revestimiento de cubas para un gran número de baños electrolíticos.



**Figura 7.1 Vista de una cuba de madera, revestida en plomo, en la cual se observan las barras anódicas con sus ánodos y la catódica.**

Los revestimientos de goma vulcanizada, han sido usados en cubas para electrólisis. Este proceso de engomado es conocido normalmente como "ebonitado". Si bien es cierto que su preparación exige mano de obra especializada, la larga duración de los baños protegidos con goma, compensa el elevado costo relativo de los mismos.



**Figura VII-2 Vista de una cuba de hierro interiormente ebonitada. Se puede observar la salida (parte baja de la cuba) del intercambiador de calor, el que funciona con una serpentina interna.**

Su uso no es general, y por eso se recomienda informarse antes de encarar la construcción de una cuba para su posterior ebonitado.

La experiencia sobre este tipo de recubrimiento para cubas galvánicas es muy satisfactoria, ya que si bien el ebonitado se degrada con excesiva temperatura, las reparaciones que se han hecho sobre cubas en funcionamiento, han sido luego de por lo menos 5 años de uso permanente. La precaución que se debe tener con los recubrimientos de ebonita, es la de efectuar un correcto curado superficial antes de su utilización. Esto se realiza llenando el interior de la cuba con una solución diluida al 5-10% de ácido sulfúrico o clorhídrico, y dejándolo reaccionar durante 12 a 24 horas. Esta acción le produce un curado a nivel superficial, retirándole a la misma, restos de impurezas orgánicas y/o metálicas, que podrían llegar a provocar contaminaciones.

Otros tipos de recubrimiento, como la resina poliéster o epoxi con fibra de vidrio, se utilizan habitualmente en cubas que no trabajen con demasiada temperatura. También se pueden confeccionar totalmente en ese material, debiéndose tener en cuenta los refuerzos externos necesarios para evitar roturas por presión del líquido contenido. La desventaja de estos polímeros, es el envejecimiento natural que tienen, incrementado por la acción de los electrolitos. Para este tipo de uso, se nota una mayor resistencia y duración por parte de las resinas epoxi, respecto a las de poliéster. Se debe trabajar con espesores no menores a 3 mm, con refuerzos externos de hierro, formando una jaula o bastidor de contención. Deberá tenerse en

cuenta que hay soluciones electrolíticas en las que se especifica la no utilización de este tipo de cubas, ya que se produce un envejecimiento prematuro del material.

· **Calentamiento de las soluciones.**

La instalación eléctrica debe ser sobredimensionada en función del consumo eléctrico del rectificador y de los calentadores de inmersión, en caso de que los mismos sean eléctricos.

La mayoría de las cubas con temperatura, eran calentadas por quemadores de queroseno o gas, mediante un sistema de baño María. Estos sistemas tenían una gran inercia térmica. Esto quiere decir que se demoraba mucho en llevar a los electrolitos a la temperatura de trabajo, pero también, una vez alcanzada la misma, demoraban mucho en enfriarse. Con ellos, no se obtenía mucha precisión con respecto a la temperatura de trabajo, ya que el agua del baño María debía estar hirviendo para transferir un gradiente al líquido alojado en la cuba interior.

Actualmente estos sistemas de calentamiento solo se utilizan en algunas aplicaciones donde el control de temperatura no es crítico.

La calefacción eléctrica, es el sistema que ha sido ampliamente adoptado como método más práctico, aún sin ser el más económico.

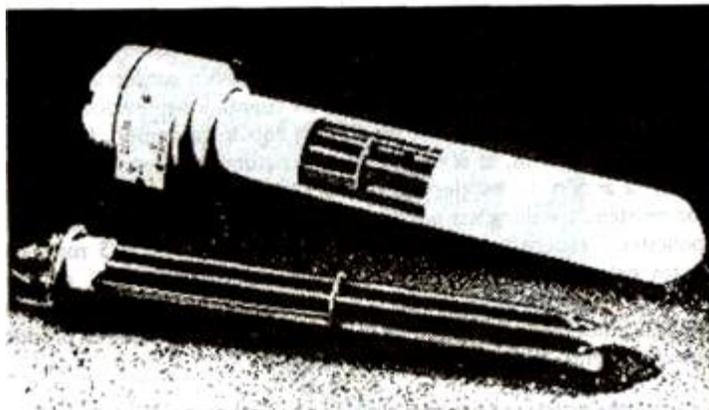
La gran ventaja de este sistema es la precisión en alcanzar una temperatura predeterminada, con un margen de tolerancia muy reducido, del orden de  $\pm 3^{\circ}\text{C}$ , mediante un simple sistema termostático mecánico o electrónico.

Los calefactores eléctricos son resistencias, construidas con fundas metálicas, de cuarzo o vidrio térmico. Su uso se ha generalizado por ser fácil su montaje en cualquier zona de la cuba, como también por su relación costo-beneficio relativamente baja.

El primer cálculo a tener en cuenta para un equipamiento de calefactores eléctricos en función del volumen de la cuba y de su contenido, es la potencia (watts) de las resistencias para calentamiento del sistema, necesaria para su correcto funcionamiento.

El primer cálculo a tener en cuenta para un equipamiento de calefactores eléctricos en función del volumen de la cuba y de su contenido, es la

potencia (watts) de las resistencias para calentamiento del sistema, necesaria para su correcto funcionamiento.



**Figura 7.3 Vista de calentadores de inmersión confeccionados con fundas de cuarzo y de acero inoxidable.**

Los factores que afectan a este valor de potencia son:

- a) Calor requerido para hacer subir la temperatura hasta la de trabajo.
- b) Pérdidas de temperatura por la disipación a nivel superficial del electrolito.
- c) Pérdidas de temperatura por falta de aislamiento térmico de las cubas.
- d) Pérdidas de calor por inmersión de piezas a una temperatura inferior a la del electrolito.
- e) Perdidas adicionales por ventilación o aspiración del aire de trabajo.
- f) Enfriamiento de la solución por sistemas de bombeo, agitación mecánica o por aire.

Las pérdidas de temperatura en un ambiente sin ventilación, generadas por simple disipación de calor a través de la superficie abierta de la cuba, se presentan en la Tabla 7.1.

**Tabla 7.1 Pérdidas de Potencia**

<b>Temperatura</b>	<b>Potencia</b>
50 °C	135 Watt/m <sup>2</sup>
65 °C	270 Watt/m <sup>2</sup>
80 °C	450 Watt/m <sup>2</sup>
95 °C	680 Watt/m <sup>2</sup>

(Ver Ref. 2)

La potencia necesaria para calentar una solución, además de lo anterior, dependerá también del calor específico del electrolito. Debe tenerse en cuenta que a mayor concentración de sales, mayor será la potencia necesaria para elevar la temperatura de la misma.

La transferencia de calor al electrolito variará, dependiendo fundamentalmente del formato que el calentador tenga, su ubicación y de la relación potencia/superficie que este posea. Al mencionar ésta relación, nos referimos a que si el calentador es de gran potencia, pero de dimensiones reducidas, se producirá un calentamiento exagerado en la zona de contacto, pero seguramente no se unificará la temperatura en el resto de la solución. Si la superficie es mayor, se logrará un calentamiento mucho más eficiente y parejo, evitando zonas de sobrecalentamiento. A su vez, si el calentamiento se realiza desde la parte baja de la cuba, se producirá en la misma una circulación por convección, que naturalmente tenderá a unificar la temperatura, y aumentará el rendimiento de la transferencia calórica.

Es recomendable encargar la fabricación de estos calentadores a personas especializadas en la materia, y que puedan llegar a darle más datos que los que se expresan aquí, que son meramente orientativos en el cálculo de los dispositivos de calentamiento eléctrico.

En la actualidad, son muy utilizados los intercambiadores de calor independientes para cada baño. Los mismos pueden ser utilizados para incrementar o para bajar la temperatura, según las características del líquido que circule por su serpentina.

Para implementar este sistema, es necesario contar con una bomba de recirculación y con un tanque o depósito. Las serpentinas deberán ser de un material inatacable y resistente a la temperatura, como ser nylon, teflón, etc.

Es muy importante para los baños que funcionan a temperatura ambiente, que la misma no sea inferior a 17°C, ya que en algunos baños alcalinos, se producen efectos de cristalización y, por ende, disminución de la densidad.

Para solucionar este inconveniente, se puede calentar una porción del electrolito retirándolo de la cuba, para elevar así, la temperatura de todo el conjunto, o bien disponer de un calentador eléctrico auxiliar, para compensar en forma rápida un enfriamiento anormal de los baños.

#### · **Sistema de agua corriente para enjuague**

El taller o planta debe contar con una instalación completa de agua corriente, para enjuague de piezas y limpieza en general.

Es muy importante estudiar la ubicación de los baños siguiendo el orden operativo del trabajo. Se deben disponer los distintos tipos de cubas (desengrase, decapado, enjuague, secado, etc.), de tal forma que no impliquen un trastorno operativo.

Cerca de cada baño, electrolítico o no, se deberá colocar un recipiente de enjuague, normalmente denominado enjuague de recuperación, ya que en él se concentrarán los restos de la solución de la cual provienen las piezas, y pudiendo utilizarse esta, para suplir el electrolito evaporado del correspondiente baño. Además de los enjuagues mencionados, se deberá disponer de cubas de enjuague con agua circulante o corriente, la cual deberá renovarse continuamente, para evitar posibles contaminaciones por transporte de residuos de distintos electrolitos o soluciones.

Este podrá ser ideado con un sistema de desborde o cascada de tres cubas, las que se montarán a distinta altura, formando una escalera. La cuba superior, será alimentada por agua corriente, y las inferiores, recogerán el desborde de la primera. Los enjuagues se realizarán partiendo de la cuba inferior hasta llegar a la más alta, la que contendrá agua totalmente limpia y libre de residuos, por mencionar un sistema de enjuague.

#### · **Ánodos**

En todos los baños galvánicos se deben utilizar ánodos, los cuales pueden ser según la aplicación: solubles, insolubles inertes o insolubles catalizables. En la gran mayoría de los baños, el metal depositado proviene de ánodos solubles, que aportan a la solución el material necesario para que las sales disociadas en la misma se vuelvan a formar luego de haberse adherido sobre el cátodo sus iones metálicos.

El rendimiento catódico óptimo es del 100%, lo que quiere decir que por una cantidad determinada de metal depositado, la misma cantidad será disuelta de los ánodos. Generalmente, el rendimiento anódico no es el óptimo, sino que posee valores inferiores, dependiendo esto de las condiciones de trabajo, del electrolito, de la agitación catódica y de la solución.

En el caso de ánodos insolubles, estos cumplen la función de cerrar el circuito eléctrico a través de la solución con el cátodo, pero al no disolverse, no aportan metal al electrolito, provocando una merma de dicho contenido en el baño a medida que se incrementa el espesor del depósito. Esto genera, problemas adicionales respecto a la concentración y degradación de sales que el mismo contenga.

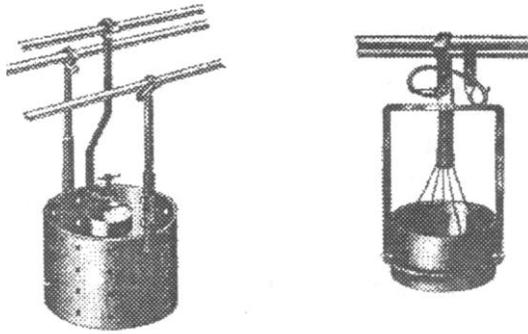
Los ánodos insolubles son el único recurso para que se pueda llevar adelante determinados procesos electrolíticos. Como se mencionó anteriormente, existen ánodos insolubles inertes y catalizables. En los baños de cromo, por ejemplo, no existe otro recurso posible para que el depósito se concrete, ya que en ellos, el ánodo insoluble actúa como catalizante del cromo trivalente, convirtiéndolo en hexavalente.

En determinados procesos electrolíticos de oro ácido, son indispensables los ánodos de titanio recubiertos de platino, los cuales no intervienen con el proceso galvánico. Estos son totalmente inatacables, y se consideran inertes por tal motivo.

En los baños electrolíticos, los ánodos deben estar recubiertos con fundas de tela resistente a los distintos productos químicos utilizados en galvanoplastia. La razón es evitar en la solución partículas metálicas en suspensión, producto del ataque de los ánodos. De esta forma, estos sólidos quedan retenidos en las fundas, sin perjuicio de la solución ni de su depósito. En casos muy específicos, es necesario recurrir al uso de ánodos auxiliares, los que son muy útiles para realizar recubrimientos electrolíticos en interiores, para la obtención de una buena distribución del depósito, incrementando las características de penetración del baño utilizado. Es común el uso de estos ánodos auxiliares (Fig. 7.4) en los procesos de gran espesor de distintos metales, como en el electroformado.

Es común el empleo de canastos de titanio (Fig. 7.5) y de contenedores de acero al carbono y de acero inoxidable para alojar en su interior recortes metálicos.

El titanio, si bien resulta costoso inicialmente, es inatacable con los electrolitos convencionales, y se mantendrá sin alteraciones con el paso del tiempo. La principal ventaja de trabajar con canastos de titanio es el total aprovechamiento de los ánodos, ya que se pueden aprovechar la totalidad de los recortes y sobrantes de las barras o planchas originales.



**Figura 7.4 Soportes conteniendo ánodos auxiliares**



**Figura 7.5 Vista de dos canastos de titanio con distintos tamaños y formato.**

Los contenedores de acero, se utilizan normalmente para contener esferas (cinc, cadmio, estaño, etc.). Estos bastidores se degradan con el tiempo y producen algún tipo de compuesto metálico que se incorpora a la solución, lo cual resulta perjudicial para ciertos baños.

#### · **Procesamiento a tambor**

Cuando existe la necesidad de procesar piezas de tamaños reducidos en grandes cantidades, se torna problemático el hecho de disponerlas en bastidores o gancheras, o bien el atarlas una por una con alambre de cobre fino, para suspenderlas de la barra catódica. Inclusive, en ciertas oportunidades, tampoco es viable realizar esto, por el formato de las piezas.

El procesado a tambor rotativo, consiste en colocar un lote de piezas dentro de él, y realizar el baño galvánico transfiriéndolo de una cuba a la siguiente. El tambor posee rotación, generada por un motor eléctrico, la cual es transferida a la estructura hexagonal mediante un sistema de

engranajes o correas, confeccionadas en un material inatacable y resistente a la temperatura.

La gran cantidad de piezas tendrá contacto eléctrico entre sí, y se provee la corriente eléctrica a través de un contacto móvil dentro del tambor. Esto favorece el empleo de corrientes elevadas, ya que existe muy buen contacto eléctrico entre las piezas y el cátodo en casi todo momento. En la actualidad, el giro del tambor es de  $360^\circ$ , aunque en el pasado, era común la aplicación de tambores sin tapa, los cuales realizaban un giro de  $180^\circ$ . Esto producía un manejo más delicado de las piezas, pero limitando muy seriamente la producción, ya que no se podía trabajar a plena carga por carecer estos tambores de tapa. En la actualidad, para el tratamiento de piezas delicadas, se prefiere utilizar los tambores estándar con una velocidad de giro más lenta.

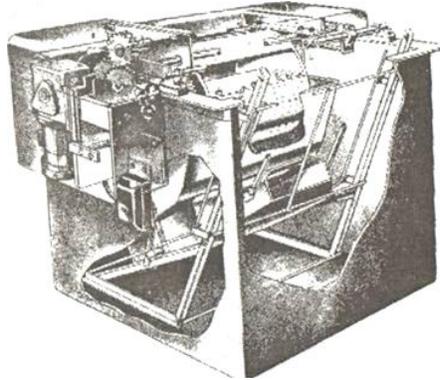
El mismo funciona sumergido en una cuba electrolítica, y se obtiene un depósito de características similares a los convencionales, pero debe trabajarse con condiciones distintas que en los baños con ganchara o pieza atada. La principal ventaja consiste en la eliminación casi total del manipuleo individual de las piezas.



**Figura 7.6 Tambor de acrílico para electrodeposición de metales por inmersión. En la vista se aprecia la tapa de carga, el sistema motor y los contactos del mismo.**

El movimiento de rotación del tambor hace que el electrolito se mantenga agitado, mejorando la homogeneidad de concentración y de temperatura en el mismo. Por lo general no es necesario algún sistema adicional de agitación.

Los primeros tambores de inmersión se construyeron en madera, los cuales fueron desplazados por los innumerables materiales plásticos de alta tecnología desarrollados en los últimos 50 años.

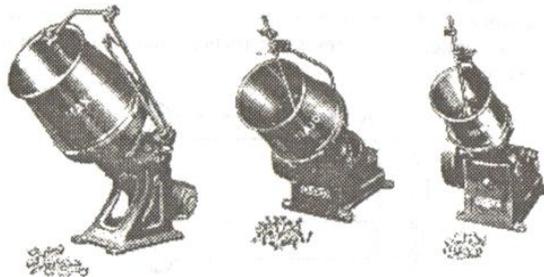


**Figura 7.7 Conjunto de tambor y cuba de electrometalizado por inmersión en la posición de trabajo. Este sistema trabaja sobre guías oblicuas para subir y/o bajar el tambor. El sistema de rotación y transmisión (a engranajes) está montado sobre la cuba externa.**

Un claro ejemplo de los tambores oblicuos son las campanas para electrodeposición (ilustradas en la Figura 7.8), las cuales están confeccionadas en hierro con un recubrimiento interno de goma vulcanizada.

El contacto eléctrico se logra mediante un contacto interno en la campana (cátodo), el cual está en contacto con el lote de piezas, y el ánodo, que queda parcialmente sumergido en el electrolito contenido en la campana. El ánodo es sostenido mediante un soporte externo, el cual deberá estar eléctricamente aislado de toda la estructura del sistema.

La corriente eléctrica se provee desde un equipo rectificador de corriente continua.



**Figura 7.8 Campanas para electrodeposición de metales en tres diferentes tamaños. Las mismas poseen un tratamiento de ebonita interno. Se observan los soportes anódicos, la palanca para volteo de la carga y el sistema de rotación.**

## · **Filtrado**

La mayor parte de los técnicos u operarios en galvanoplastia conocen lo necesario que resulta el filtrado de la mayoría de las soluciones electrolíticas. A pesar de esto, en la mayoría de los casos, las soluciones son filtradas solamente cuando surgen problemas importantes.

Los sistemas de filtrado deben tener la característica de ser inatacables en las zonas por donde circulará la solución galvánica. Deben contar con cartuchos o unidades filtrantes de gran superficie y, además, estar preparados para poder trabajar con una presión suficiente sin disminuir el caudal, aún utilizando carbón activado.

En la actualidad, es imprescindible la incorporación de un sistema de filtrado continuo, debido al uso de electrolitos con elevada velocidad de depósito.

El filtrado favorece:

- a) la estructura fina de los depósitos obtenidos;
- b) el incremento de la densidad de corriente, y
- c) la corrosión anódica.

Los filtros de tipo bobina, son capaces de retener partículas de 1 a 150  $\mu\text{m}$ . Estos son los más versátiles, debido a que se puede seleccionar el tamaño de partículas a retener variando la porosidad del cartucho. Esto se utiliza normalmente en los baños de cinc, cadmio y cromo, donde normalmente no es aconsejable el filtrado con carbón activado.

La construcción del cartucho filtrante se realiza bobinando un hilo trenzado de poliamida sobre un tubo, formando con las distintas hiladas aberturas con forma de rombos.

Las fibras, junto con el tamaño de los rombos, funcionan como malla filtrante, reteniendo las partículas de tamaño mayor al de las aberturas. Al ir quedando retenidas las partículas de mayor tamaño, también se obtiene un filtrado más eficiente, ya que se reducen las dimensiones de las aberturas, pudiendo captar así, partículas pequeñas o de menor tamaño. Todos los residuos retenidos externamente, pueden ser eliminados lavando el cartucho con agua a presión y cepillo de cerdas.

Cuando el sistema de filtrado no recupera el caudal habitual, aun después de haber limpiado el cartucho, el mismo debe ser reemplazado.

En la Tabla 7.2, se detallan los distintos baños galvánicos con sus respectivas recomendaciones para el filtrado. La cantidad de horas especificadas (\*), corresponden a los períodos de limpieza de los cartuchos o unidades filtrantes.

En caso de electrolitos con excesiva suciedad, los períodos deben reducirse a la mitad.

La capacidad de retención de este tipo de cartucho filtrante se mide en decímetros cuadrados de superficie de filtrado. Por ejemplo, un cartucho estándar de 75mm de diámetro y 250mm de largo, posee una superficie de filtrado de 4 a 6dm<sup>2</sup>. Trabajando con bajo caudal de líquido, se ve favorecida la retención de partículas de menor tamaño.

En estas condiciones, las partículas que se retendrán serán de un tamaño de 0,5 a 5µm. Igualmente, se puede seleccionar el tamaño de partículas a retener en función de una buena elección del cartucho filtrante a utilizar.

**TABLA 7.2 Filtrado recomendado de las diferentes soluciones electrolíticas**

Proceso Electrolítico	pH (rango)	Temp. (°C)	Filtrado Sugerido	Horas (*)	Retención (µm)	Carbón Activado
Anodizado	1	15 a 33	Opcional	1	15	No
Cadmizado	12	38	Si es necesario	2	30	No
Cinc (Alcalino)	14	23 a 38	Si es necesario	3	30 a 50	Opcional
Cinc (Cianurado)	14	23 a 27	Continuo	3	30 a 100	No
Cobre "Electroless"	14	38 a 60	Continuo	1 a 2	3	No
Cobre (Acido)	1	24 a 50	Continuo	2 a 3	15	Periódico

(Ver Ref. 2)

(Continuación de la tabla 7.2)

<b>Proceso Electrolítico</b>	<b>pH (rango)</b>	<b>Temp. (°C)</b>	<b>Filtrado Sugerido</b>	<b>Horas (* )</b>	<b>Retención (µm)</b>	<b>Carbón Activado</b>
Cobre (al Fluoborato)	1	20 a 50	Si es necesario	1	15	Si es necesario
Cromo (Hexavalente)	1	43 a 54	Opcional	1 a 2	15	No
Cromo (Trivalente)	2 a 3,5	24	Continuo	2	1 a 5	No
Estaño (Acido)	0,5	20	Si es necesario	1	15	Si es necesario
Estaño (Alcalino)	12	60 a 82	Si es necesario	3	30	No
Hierro (al Cloruro)	1	15 a 33	Opcional	1	15	No
Níquel Semibrillante	1	24 a 50	Continuo	2 a 3	15	Periódico
Níquel-Hierro	1	20 a 50	Si es necesario	1	15	Si es necesario
Oro (Acido)	8 a 9	43 a 54	Continuo	2 a 3	10 a 20	Si es necesario
Plata (Cianurada)	1	43 a 54	Opcional	1 a 2	15	No
Rodio (Acido)	0,5	20	Si es necesario	1	15	Si es necesario
(*) Es el lapso cada cuanto debe ser lavado el cartucho o unidad filtrante. En caso de que la solución este muy sucia, deben reducirse los tiempos entre un lavado y otro a la mitad.						

(Ver Ref. 2)

Otro tipo de unidad filtrante es la que posee una superficie precubierta. Estos operan de la misma forma que los antes descritos, y poseen la ventaja de recoger las partículas de suciedad sólo a nivel superficial, y se facilita el lavado de los mismos simplemente invirtiendo el sentido de circulación del líquido. Esto agiliza mucho el trabajo de filtrado, cuando se requiere un uso permanente, principalmente porque no es necesario abrir la bomba para la limpieza de la unidad filtrante

En forma frecuente, las soluciones requieren una purificación con carbón activado para absorber impurezas orgánicas. Cuando las soluciones poseen humectantes, es muy difícil de filtrar grasas o aceites que se hallen en suspensión, ya que el mismo funciona como dispersante.

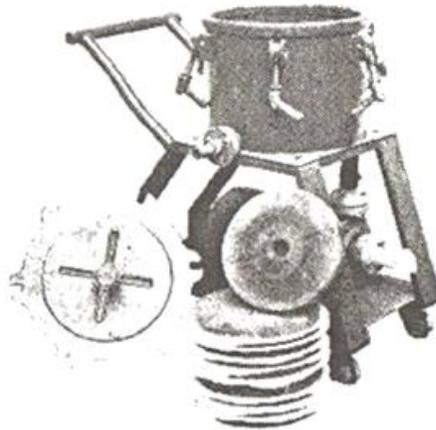
Cuando se utiliza carbón muy fino, se recomienda realizar una cobertura superficial previa del cartucho con algún tipo de tierra filtrante (diatomea, cuarzo, etc.), siempre y cuando la composición del electrolito no contenga ácido fluorhídrico o sus sales.

En ese caso, es indispensable la filtración con carbón activado, ya que de no eliminarse estos residuos, se obtendrán depósitos ampollados, foliados o negruzcos. En algunas oportunidades, el carbón se mezcla con tierra filtrante, y se hace una cobertura previa del filtro.

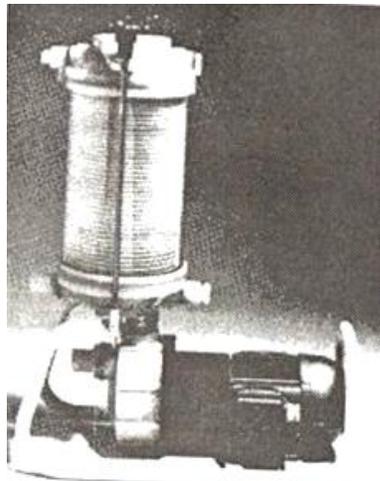
La unidad filtrante estará recubierta por esta mezcla, la que fijara el tamaño de partícula retenida.

Cada vez que haya que lavar el filtro, se debe reponer esta película. Para estos casos, se recomienda el uso de carbón activado en gránulos. El mismo debe ser de la mejor calidad, ya que de no ser así, el poder de retención de sustancias orgánicas será inferior y, por consiguiente, demorará más tiempo la operación de filtrado.

Otro sistema de unidad filtrante es el tipo prensa. Este consiste en un conjunto de discos de material inatacable, los cuales están perforados y/o ranurados. Entre los discos, se ubican tejidos acrílicos de trama cerrada por los que circulará la solución, reteniéndose en ellos todas las partículas indeseables. Se ensamblan los discos con las telas intercaladas, y se presionan mediante los anclajes que posee la bomba de filtro. Este sistema fue y sigue siendo muy utilizado, ya que resulta de operación simple, y da excelentes resultados respecto al filtrado obtenido.



**Figura 7.9 Vista de una bomba de filtrado del tipo prensa.**

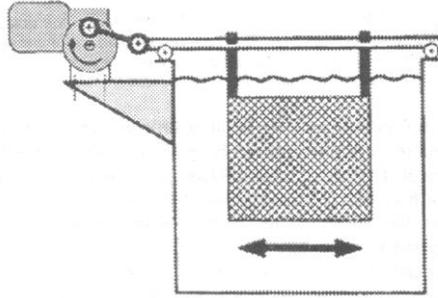


**Figura 7.10 Vista de una bomba de filtro completa, con unidad filtrante del tipo prensa, en la cual se observan todos sus elementos montados firmemente sobre un armazón móvil. (Firma Société Siebec, Francia)**

#### **· Sistema de agitación**

Es necesario, en la mayoría de los casos, aplicar una agitación sobre la pieza o sobre el electrolito para obtener depósitos libres de picaduras (pitting), o simplemente para trabajar con densidades de corriente más elevadas.

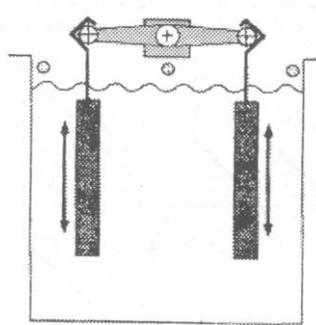
Existen varias formas de lograr este fin. La más usada y sencilla consiste en un movimiento mecánico de oscilación horizontal (vaivén) o vertical (sube y baja) sobre la barra catódica, o también, como método alternativo, producir rotación sobre las piezas.



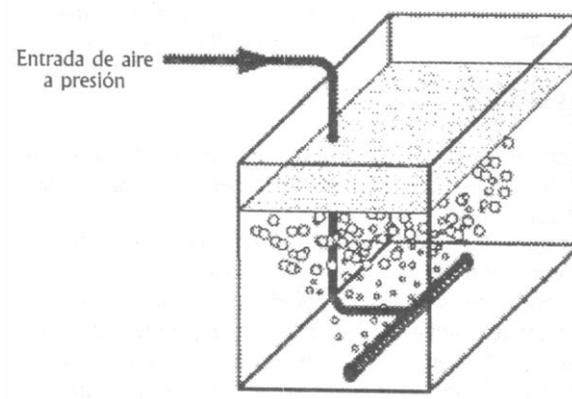
**Figura 7.11 Esquema de un agitador catódico mecánico horizontal.**

Un sistema también adoptado por su sencillez, es el de agitación del electrolito por inyección de aire a presión. Este se lleva a cabo inyectando aire comprimido perfectamente limpio a través de cañerías confeccionadas en material inatacable y resistente a la temperatura, con lo cual se obtiene una agitación muy considerable sobre la solución.

Esto favorece la homogeneidad de temperatura en todo el electrolito, además de las ventajas mencionadas anteriormente.



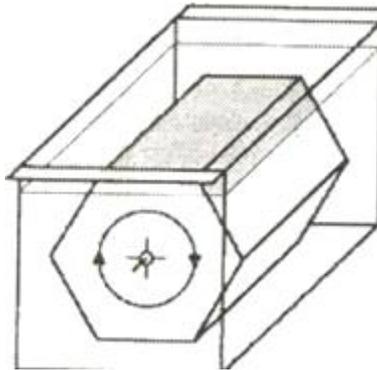
**Figura 7.12 Esquema de un agitador catódico de oscilación vertical**



**Figura 7.13 Esquema de un sistema de agitación por aire**

Cuando se trabaja con tambores para electrodeposición por inmersión, la rotación de los mismos genera un efecto de mezclado de la solución, el cual básicamente, en forma indirecta logra el mismo efecto obtenido con el aire a presión pero en menor escala.

Si los sistemas electrolíticos deben trabajar con bomba de filtrado en forma permanente, la agitación que esta produce en la solución, siempre que sea enérgica, puede tenerse en cuenta como un sistema de agitación primario, sin necesidad de adicionar algún otro sistema accesorio.



**Figura 7.14 Esquema de un tambor electrolítico sumergido. La agitación externa de la solución es considerablemente mayor que en el interior del mismo.**

#### · Fuentes de corriente continua

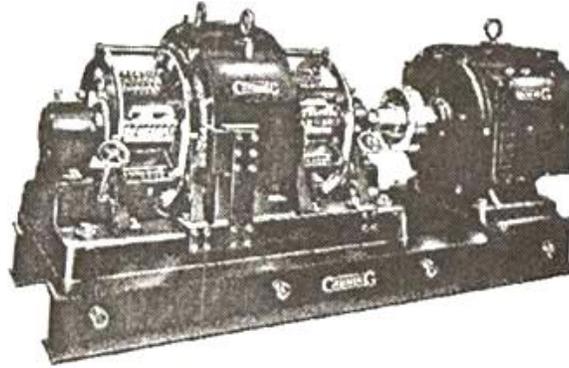
Se denominan comúnmente rectificadores a las fuentes de corriente continua encargadas de proveer la energía eléctrica necesaria para realizar los diversos procesos galvánicos.

Existen diferentes tipos, los cuales deberán ser estudiados en virtud de hallar la más conveniente solución para el proceso a realizar.

La corriente continua se obtenía de conjuntos dínamo-motor, en los cuales se variaba la diferencia de potencial elevando o disminuyendo la velocidad de giro. Si bien estos sistemas entregaban una corriente muy pura, poseían un gran tamaño y un muy bajo rendimiento de potencia.

También era muy común obtener la corriente continua de acumuladores eléctricos o baterías, las cuales estaban interconectadas entre sí en serie y paralelo, para obtener tensiones y corrientes acordes a los requerimientos. Las dos desventajas que este sistema poseía radicaban en la variación del voltaje (se producía a medida que las baterías se

descargaban) y en la necesidad de regular la corriente por medio de reóstatos o tableros de resistencias (lo que evidentemente provocaba una gran pérdida de potencia por disipación de temperatura).



**Figura 7.15 Conjunto dínamo-motor de 5.000 Amperes de uso corriente hace 50 años**

Los equipos rectificadores están constituidos básicamente por un transformador y un puente rectificador. El transformador cumple la función de separar la línea de entrada de la salida de baja tensión. El puente rectificador, convierte la corriente alterna en corriente continua. Dependiendo del tipo de puente rectificador, la corriente continua será de mayor o menor calidad. La variación que pueda quedar sobre la corriente continua así obtenida se denomina "ripple". A mayor valor de "ripple", la calidad de corriente continua disminuye. La corriente continua obtenida de un equipo trifásico es mucho más pura que la de uno monofásico.

En los equipos antiguos, el rectificado de la corriente alterna se efectuaba por medio de diodos de selenio. Estos tenían muy bajo rendimiento, ya que provocaban grandes caídas de tensión por su elevada resistencia interna. Además, se degradaban con el paso de corriente y con el ambiente corrosivo de un taller de galvanoplastia, haciendo disminuir aún más su eficiencia.

Con el paso del tiempo, se desarrollaron diodos de germanio, los cuales tenían un rendimiento muy superior al selenio y permitían la construcción de equipos mucho más compactos, pero resultaban muy costosos para las aplicaciones de altas corrientes necesarias en los electrodepósitos.

Cuando los desarrollos de la industria electrónica incorporaron al silicio como elemento semiconductor, se obtuvieron importantes avances respecto a

la fabricación de componentes capaces de manejar altas corrientes (diodos, tiristores y triacs de silicio), además de reducirse considerablemente el costo de los mismos.

Las formas de poder variar la diferencia de potencial a la salida de los equipos rectificadores son múltiples, pero normalmente se adoptan solo algunas para no convertir potencia en calor, como sería el caso de interponer un reóstato entre el equipo y la cuba electrolítica.

Una de las más comunes es la regulación por puntos, la cual varía la cantidad de vueltas del secundario del transformador, cambiando así la relación de transformación y, por consiguiente, variando el voltaje de salida. La desventaja de este sistema es que se posee una cantidad limitada de ajustes, y normalmente en baños sensibles a los pequeños cambios de densidad de corriente, esta regulación es insuficiente.

Un sistema que soluciona este inconveniente, es la regulación por auto-transformador variable o "variac", el cual posee un ajuste continuo del voltaje del transformador de 0 al 100% sin pérdidas de potencia. Este, al ser un sistema electromagnético, no genera ruido o perturbaciones sobre la corriente continua obtenida como sucede con los sistemas, o controles electrónicos.

Los rectificadores de corriente reversible en forma periódica (del inglés Periodic Reversal Current, o P.R.C.), permiten realizar tareas de depósito y pulido electrolítico respondiendo a una programación de tiempos de deposición y de extracción preestablecida. El uso de estos equipos permite obtener depósitos de muy alta lisura y brillo, aún con espesores muy elevados y sin la necesidad de recurrir a agentes de adición en la solución electrolítica.

Uno de los adelantos más importantes en equipos modernos para electrodeposición, ha sido el reciente uso de la modulación de corriente controlada por microprocesador. El método ha encontrado múltiples aplicaciones a nivel industrial, ya que se puede procesar cualquier tipo de metales, sean preciosos o no. Su uso se ha difundido en los trabajos de electrodeposición continua de bobina a bobina, en el sistema de "Selective Plating" o lápiz catódico, en "Electroforming" o formado electrolítico, y también en algunos procesos específicos de anodizado y limpieza electrolítica. Los resultados obtenidos con este sistema PRC, además de

aumentar las velocidades de depósito, mejora la distribución del metal sobre la pieza, disminuye la tensión del depósito, favorece la estructura de grano más fina, incrementa la ductilidad y mejora la adherencia. Por otra parte, la cantidad de hidrógeno absorbido mediante este sistema, es notablemente inferior que con los sistemas convencionales, y se observa una sensible disminución en la necesidad de agregar abrillantadores o agentes de adición a los baños.

El rendimiento se modificará en función del ajuste que tenga cada una de las variables. Sobre el tren de pulsos que estos equipos entregan, se puede ajustar su amplitud, la frecuencia, su duración y polaridad.

También existen desarrollos recientes para ser aplicados específicamente en baños de muy alta velocidad, o cuando los tiempos disponibles para realizar la electrodeposición son muy cortos. En estos casos, los equipos de corriente pulsante son los ideales. Estos entregan una corriente muy elevada durante su tiempo de encendido (período activo), y luego se mantienen apagados durante un tiempo (período de reposo). El tiempo de apagado, generalmente es cinco veces el de encendido. Estos tiempos están en el orden de los 20 a los 100 milisegundos, y a pesar de trabajar intermitentemente, la velocidad de depósito de este sistema llega a triplicar la de los sistemas convencionales.

· **Ganchos, gancheras, canastos y bastidores.**

Estos sistemas se utilizan con frecuencia para sujetar y mantener las piezas dentro del electrolito. Son usualmente utilizados cuando se deben procesar grandes lotes de piezas con el mismo formato.

Existen diferencias de diseño y construcción, las cuales deberán ajustarse al formato y tamaño de las piezas, y a la producción que se deba obtener de ellas.

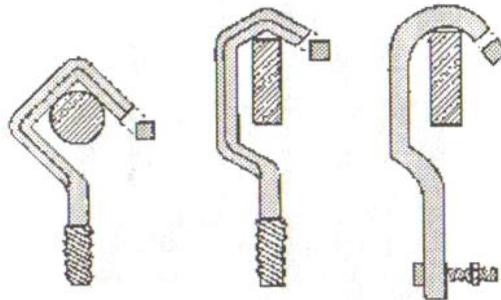
Es importante tener en cuenta en el momento del diseño, que se debe respetar la distancia entre las piezas y los electrodos, y se deben contemplar también los sistemas de agitación catódica, los cuales reducen el largo útil total de la barra.

Básicamente, las gancheras están confeccionadas en diversos metales líos que se recubren con una pintura aislante y resistente a los productos

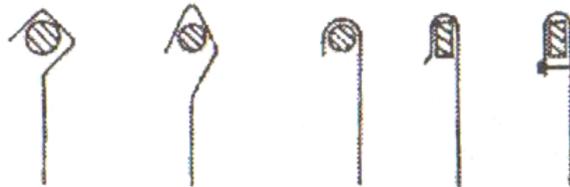
químicos utilizados en las soluciones galvánicas. Por lo general los bastidores son utilizados en procesos anódicos o catódicos indistintamente.

En los procesos anódicos, se prefiere la utilización de soportes de titanio, ya que si bien es más costoso que cualquier otro material, resulta inatacable con los productos químicos. Además, pueden utilizarse como ganchos para ánodos, ya que este material, si bien no posee gran conductividad, no se ataca con los productos químicos accionando electrolíticamente, o si lo hace, es en forma mínima e imperceptible.

En las figuras 7.16 a 7.18, se detallan algunos tipos y formatos diferentes de gancheras y ganchos para procesos anódicos y/o catódicos.



**Figura 7.16** Diseño de ganchos de titanio con distintos formatos para la realización de procesos anódicos y/o para sostener las planchas o barras anódicas, pudiendo así, sumergir totalmente las mismas.

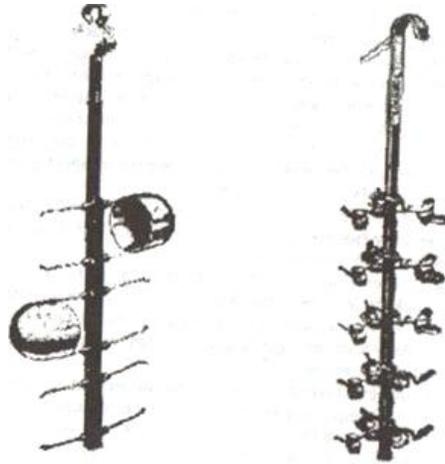


**Figura 7.17** Esquema de los posibles formatos de contactos eléctricos para gancheras, los cuales son formatos de V y U invertidas.

Los bastidores utilizados para electrodeposición, suelen acumular metal sobre los contactos, por lo que es necesario en forma periódica, realizar una operación de desplaque electrolítico para eliminar dicha capa metálica.

#### · **Sistemas de secado de las piezas**

La mayoría de los artículos se secan mediante el uso de aire caliente a 70-120°C, o con solventes orgánicos.



**Figura 7.18 Vista de dos gancheras para procesos de electrólisis, realizadas en cobre con baño de Plastisol. Se observan algunas piezas montadas sobre ellas a título de muestra. Observar la disposición y la separación existente entre ellas.**

Un método muy sencillo y divulgado, quizás el más antiguo desde el comienzo de las técnicas de galvanoplastia, consiste en secar con aserrín caliente luego de un último enjuague en agua caliente. Esto resulta efectivo en piezas con formatos sencillos, sin cavidades internas o roscas.

Los secadores de aire caliente son lentos, tienen una tendencia a dejar gotas en los bordes y esquinas, y por lo general, resultan deficientes al secar áreas inaccesibles como agujeros ciegos.

Por lo general, en plantas de alta producción, las piezas se secan con aire caliente, mejorándolo mediante la utilización de sistemas centrífugos. Este sistema resulta versátil preferentemente para piezas de tamaño pequeño a mediano. En algunos casos, quedan restos de humedad en pequeñas cavidades o sectores.

Un sistema que está cayendo en desuso consiste en la utilización de solventes volátiles para desplazar y evaporar al agua a nivel superficial. El uso de solventes está restringido por ahora, por cuestiones ecológicas, proponiéndose su prohibición total en un futuro muy cercano.

Un desarrollo más reciente es el secado por Pulsos de Aire, que produjo una alternativa con bajos costos y alta eficacia.

Teóricamente, este sistema se basa en el uso de pulsos de aire intensos y rápidos, para quitar el volumen de la película de agua superficial,

quedando sólo una delgada capa de adsorción que se evaporará rápidamente incluso a temperaturas relativamente bajas.

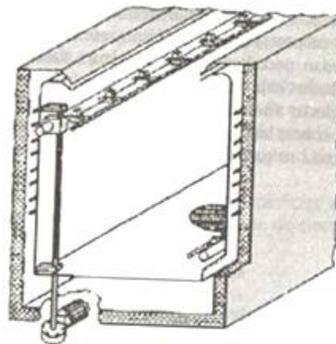
Una unidad de secado por pulsos de aire, consiste en un recipiente similar al de un secador por aire convencional. Además posee una serie de boquillas, que están montadas en un armazón móvil, a lo largo de ambos lados del recipiente de secado.

Un microprocesador electrónico controla la apertura y cierre de boquillas, abriéndose distintos grupos de boquillas secuencialmente en periodos de entre 20 y 100 milisegundos. Al mismo tiempo las boquillas se mueven de arriba hacia abajo, en una frecuencia controlada y ajustable. La velocidad del movimiento y número de veces que se repite el barrido de arriba hacia abajo puede variarse.

Las olas de presión establecidas por esta combinación de movimiento y pulsos de aire, son sumamente eficaces quitando agua de los agujeros ciegos. El efecto es tan intenso que incluso deja desnudas las partes sin tratamiento. El uso de controles programables, a través de un microprocesador, permite variar muchos parámetros.

Estas variaciones incluyen frecuencia y duración del pulso, velocidad del movimiento de la boquilla, número de identificación de cada boquilla o grupo de ellas, programación de apertura en cualquier momento, temperatura de secado, y la duración global del proceso.

Pueden asignarse diversos programas individuales, ajustado a los componentes específicos a secar, tanto como el proceso lo requiera.



**Figura 7.19** Vista en corte de una secadora por pulsos de aire. Obsérvese la disposición de las boquillas sobre los laterales.

Dentro de cualquier programa dado, la velocidad de movimiento y frecuencia del pulso puede variarse separadamente para cada golpe. Por ejemplo, esto permite que en componentes grandes con mucha retención de agua, se les saque el mayor volumen de gotas soplando muy enérgicamente durante el primer ciclo, mediante pulsos cortos de aire. La velocidad de los subsecuentes ciclos se reduce, y la duración del pulso y frecuencia se extienden. Estas variaciones de pulsos más fuertes y de mayor duración, producen un efecto de succión considerable mayor que el secado convencional, quitando el agua de todo agujero ciego o cavidad alguna. Como el volumen mayor de agua ha sido soplado fuera de los componentes, sólo permanece en el ámbito superficial una capa de adsorción muy delgada. Se necesitan tiempos de secado más cortos, de sólo dos a tres minutos, y las temperaturas pueden llegar a reducirse drásticamente, trabajando a lo sumo con 50-70°C. El ciclo de secado puede reducirse mucho, ya que es mayor la energía aplicada en forma pulsante que en los sistemas de secado tradicionales.

La producción de un secador por pulsos puede reemplazar a dos o tres secadores por aire convencionales. No se ha encontrado virtualmente ninguna restricción hasta ahora al tipo y configuración de componentes a ser secados. Se han tratado con éxito componentes de tamaños pequeños de sólo unos milímetros, equipos sanitarios que pesan varios kilogramos, calipers y discos de freno, etc.

#### · **Extracción y ventilación.**

La ventilación es necesaria en las empresas o talleres de electrodeposición, porque no sólo en las operaciones de electrorrecubrimiento, sino también en las que se hacen en todas las etapas del proceso, con frecuencia pueden dar lugar a contaminación atmosférica y requerir una ventilación apropiada y adecuada para evitar interferencia con la visión, la creación de molestias, problemas de manejo doméstico, o riesgos para la salud.

Puesto que la ventilación adecuada, raramente es poco costosa, es aconsejable mantener a un mínimo la cantidad y capacidad de tal equipo requerido empleando otros medios de controlar la contaminación del aire hasta un punto de que tales medidas sean disponibles y practicables.

La ventilación industrial, tiene como propósito principal el control de la contaminación atmosférica, la cual es de dos tipos principales; general o

de dilución, y extracción local. El primer tipo funciona haciendo que pase aire suficiente a través del local o taller para diluir el aire contaminante o contaminado a un nivel seguro, mezclándolo con el aire relativamente incontaminado que penetra al espacio bajo consideración desde el exterior. En esta forma, ventiladores de ventana, ventiladores de techo y sistemas centrales de ventilación, etc., realizan la ventilación general.

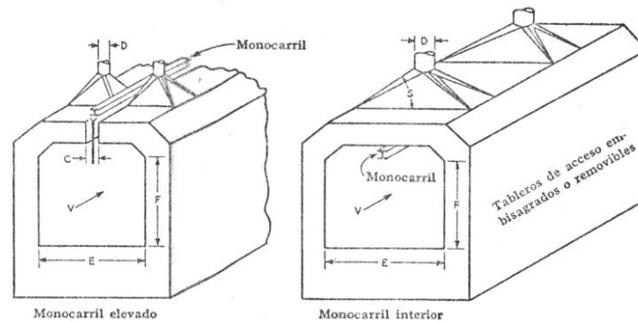
La ventilación por extracción local, por otra parte, funciona captando el aire contaminado o muy contaminado tan cerca de su fuente o punto de desprendimiento, como es posible, y transportándolo al exterior. Las campanas extractoras del tipo de ranura en los tanques, las campanas en los esmeriles y ruedas pulidoras, y campanas tipo de techo colocadas sobre los tanques, son ejemplos de campanas extractoras locales. Aunque el diseño, construcción, y disposición del equipo de ventilación indique generalmente si el efecto producido es de ventilación general o de extracción local, el criterio determinado es la relación entre la concentración de aire contaminante en el aire del local y la del aire extraído. Así, si la concentración de contaminante en el aire extraído es esencialmente la misma o sólo ligeramente mayor que en el aire del local, la ventilación es general; mientras que, si la concentración del contaminante en el aire exhaustado es mucho mayor que la del aire del local en general, la ventilación es extractora local.

Como regla general, se prefiere la ventilación extractora local a la ventilación general en el control de la contaminación del aire. De hecho, hay muchas operaciones en la industria del electrorrecubrimiento, en donde debe usarse la extracción local para prevenir la creación de peligro para la salud.

La extracción local se puede aplicar a los tanques y tinas en tres maneras diferentes, y la velocidad de ventilación para lograr el adecuado control de la contaminación varía en forma considerable de uno a otro. Estos tipos diferentes de campanas son campanas cerradas, campanas extractoras laterales, y campanas de techo. Las características de estas diferentes campanas son como sigue:

*Campanas cerradas.* Tales campanas no necesitan encerrar al tanque por completo. Cualquier campana que se proyecte sobre todo el tanque y lo encierre o lo haga con dos lados al menos, cae dentro de esta categoría. En la figura 7.20 se ilustran ejemplos representativos de campanas cerradas.

Cuando se utilizan campanas de esta clase se intenta que los operarios mantengan sus cabezas fuera de las campanas todo el tiempo, excepto, posiblemente, cuando sean necesarias reparaciones o ajustes.



**Figura 7.20 Campanas cerradas.**

*Campanas de extracción lateral.* Este tipo de campana es más común que cualquier otro en los tanques de superficie descubierta de electrodeposición y operaciones afines. Puede tomar la forma de campanas de ranura situadas a lo largo de uno o ambos bordes superiores del tanque, como se ilustra en la figura 7.21, o campanas de tipo cola de pescado, de ordinario a lo largo de un lado del tanque como se ilustra en la figura 7.22, aunque se puede colocar a lo largo del centro como se muestra en la figura 7.23, o a lo largo de ambos lados si las condiciones de operación lo permiten.

Es realmente innecesario e impracticable prevenir que el más pequeño vestigio de contaminante escape al aire del local, puesto que una cantidad limitada se diluirá a una concentración que no será peligrosa por la ventilación general del local y por el aire que fluye dentro del sistema extractor local en el tanque. Sin embargo, si se emplease un líquido muy tóxico en el tanque en cuestión, la cantidad que se pueda permitir escapar con impunidad es mucho más pequeña que si el tanque contuviese un líquido relativamente poco peligroso.

*Campanas de techo.* Las campanas de esta clase fueron muy comunes en el pasado, pero no en la actualidad. En la figura 7.24 se ilustra el tipo usual y también variaciones en la disposición de las campanas de techo para acomodar ciertos dispositivos de trabajo. Tales campanas deben extenderse más allá de los bordes de los tanques en todas direcciones. No se recomiendan para operaciones que requieran la atención de trabajadores en

uno o más lados del tanque, porque el aire contaminado que se eleva hacia la campana pasa a través de las zonas de respiración de los obreros. Debe evitarse que la neblina y el gas se escapen dentro del aire del área de trabajo, manteniendo una cortina de aire fluyendo dentro de la campana a través de las aberturas o de toda el área abierta entre los bordes superiores del tanque y los bordes inferiores de la campana.

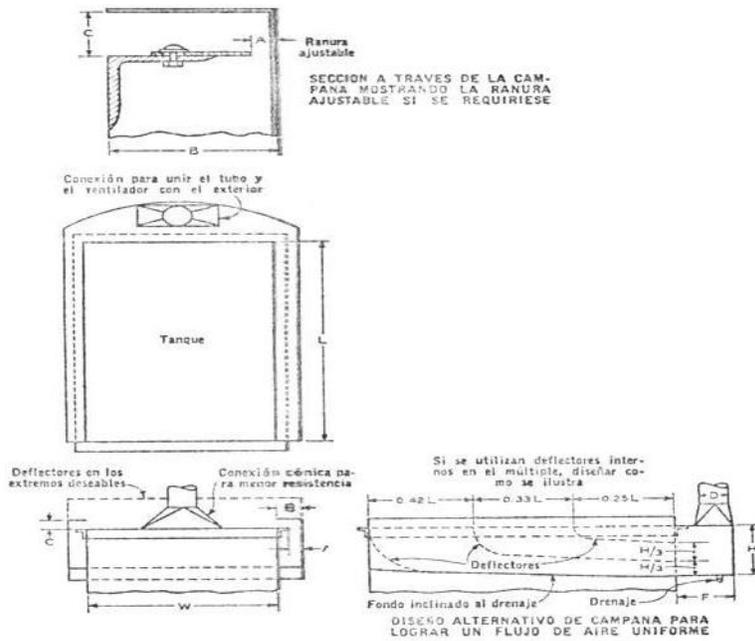


Figura 7.21 Campanas extractoras laterales de tipo de ranura.

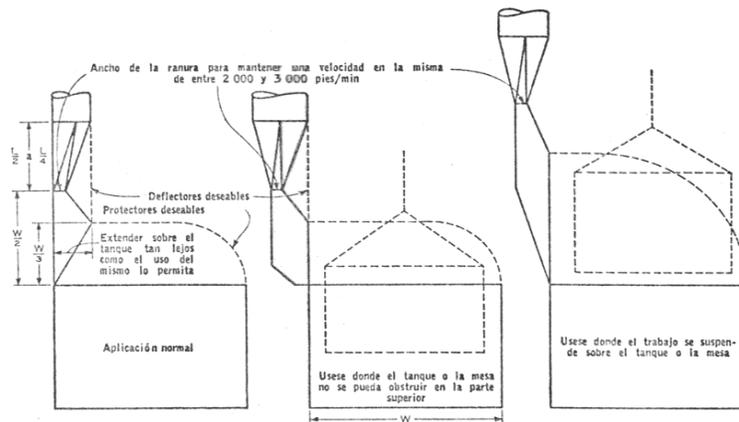


Figura 7.22 Campanas laterales extractoras de tipo cola de pescado.

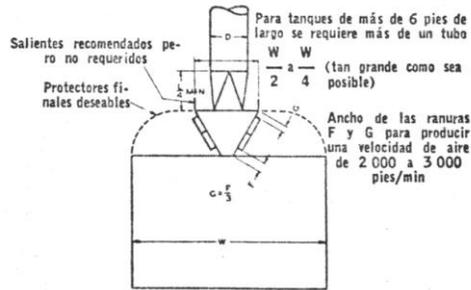


Figura 7.23 Campana extractora lateral a lo largo del centro del tanque.

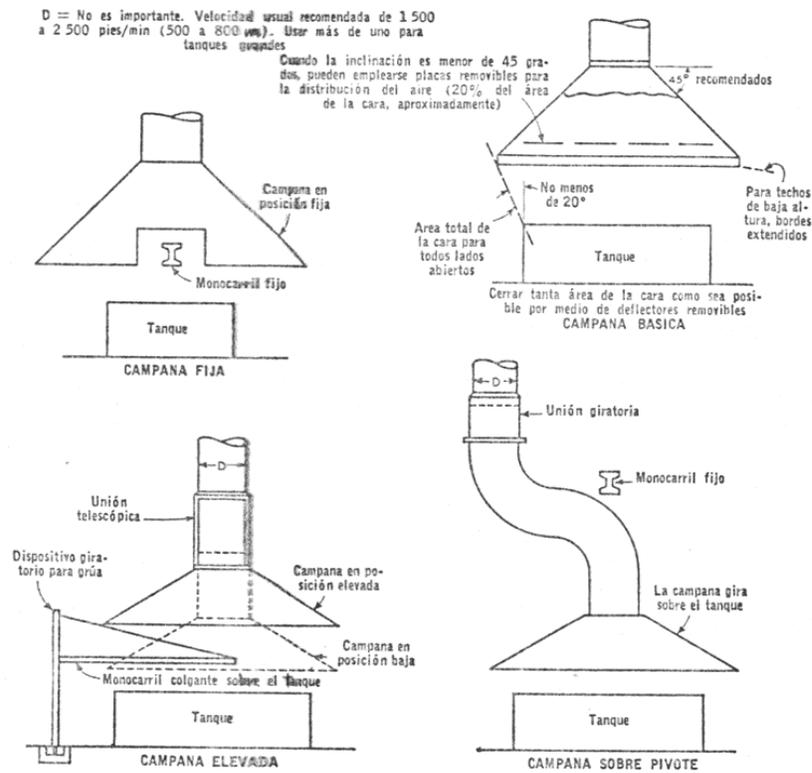


Figura 7.24 Campanas tipo de techo.

## Capítulo VIII. Alternativas para la sustitución de cianuro en los baños y etapas de pretratamiento<sup>[2,12,14,15,24,25]</sup>

### 8.1 Baños alternativos para Cadmizado

Hasta hace algunos años, la electrodeposición de cadmio se realizaba exclusivamente empleando baños formulados a base de sales cianuradas, pero esta tendencia se ha visto ampliamente reducida sobretodo en países desarrollados, principalmente por:

- Alta toxicidad, la cual implica un alto riesgo para la salud de las personas involucradas en el proceso.
- Normatividades más estrictas en cuanto a límites máximos permisibles de cianuro en aguas residuales así como el control de los baños.
- Mayor empleo de recursos para limpieza y enjuague de las piezas de trabajo durante el proceso (ya que se tiene que reducir lo más posible la cantidad de cianuro arrastrado).

Es por ello, que se han efectuado diversas investigaciones, las cuales han dado como resultado el desarrollo de baños libres de cianuro, con los cuales se han obtenido muy buenos resultados, tanto en la calidad del recubrimiento, como en la disminución de los factores de riesgo, así mismo han facilitado la aplicación y seguimiento de las normatividades vigentes, ayudando a disminuir los costos que representarían los tratamientos, equipos y precauciones que serian mas altos si de un baño a base de cianuro se tratara.

En los últimos tiempos, se han desarrollado electrolitos que produzcan la menor cantidad de hidrógeno en soluciones de cadmio no cianuradas. Estos electrolitos son a base de sulfato con pH neutro o ácido, o bien, basados en fluoboratos.

Las composiciones y condiciones de operación se detallan en las tablas 8.1 y 8.2.

Por lo general, necesitan trabajarse con aditivos abrillantadores, y es requisito fundamental para obtener resultados óptimos, tener ánodos de una pureza de por lo menos 99,95%.

**Tabla 8.1 Baño Neutro al Sulfato**

<b>Componentes y Condiciones</b>	<b>Cantidades y Datos</b>
Cloruro de Amonio	9.4 a 19gr/lt
Sulfato de Amonio	62 a 94gr/lt
Cadmio metálico	3.1 a 9.4gr/lt
Densidad de Corriente Catódica	Desde 0.2 a 1.6Amp/dm <sup>2</sup>
Rango de Temperatura	De 15 a 38°C

(Ver Ref.2)

**Tabla 8.2 Baños al fluoborato y al sulfato**

<b>Componentes y Condiciones</b>	<b>Al Fluoborato</b>	<b>Al Sulfato</b>
Fluoborato de Amonio	50gr/lt	No aplica
Acido Bórico	22.5gr/lt	No aplica
Cadmio metálico	78.75gr/lt	No aplica
Fluoborato de Cadmio	20.1 a 25gr/lt	No aplica
Oxido de Cadmio	No aplica	6.3 a 9.4gr/lt
Acido sulfúrico puro 98%	No aplica	28.1 a 31.2gr/lt
Densidad de Corriente	3.2 a 6.5Amp/dm <sup>2</sup>	1.1 a 6.5Amp/dm <sup>2</sup>
Temperatura de Trabajo	21 a 38°C	15 a 32°C

(Ver Ref. 2)

De los tres electrolitos detallados en las Tablas VIII-1 y VIII-2, el baño al fluoborato es el que puede lograr una mayor eficiencia catódica a densidades de corriente elevadas, pero a pesar de ello, no se logra con este baño la uniformidad de cobertura que se obtiene con los baños alcalinos.

La gran ventaja de los baños exentos de cianuro es la baja liberación de hidrógeno, por consiguiente, los objetos cadmizados con estos electrolitos, Incorporarán menos hidrógeno que su similar cianurado.

Generalmente, luego del proceso de cadmizado, las piezas de alta dureza o con tratamientos térmicos son deshidrogenadas en un horno a 190°C, durante un lapso de 30 minutos a 23 horas, dependiendo este de las especificaciones técnicas del depósito electrolítico, el grado de dureza del material de

base sobre el cual se efectúa el depósito y de la sección de máximo espesor del mismo objeto. Los datos expresados están basados en un proceso de cadmizado de 4 horas.

El depósito de cadmio admite, al igual que otros depósitos de protección, el cromatizado. Este proceso de conversión superficial, favorece el incremento de la resistencia del depósito frente a los agentes de corrosión.

### **Baños para Rodiado**

Actualmente los únicos baños empleados industrialmente son ácidos y llevan como componente fundamental el sulfato o el fosfato de rodio. Por dilución de soluciones concentradas de estas sales en ácido sulfúrico o fosfórico, se obtienen los baños de rodado convencionales.

Hay que señalar que los concentrados de rodio no son realmente baños de rodado, sino solamente la forma comercial del sulfato y fosfato de rodio para aplicaciones de galvanoplastia. Estos concentrados no son productos químicos de pureza perfectamente definida y los resultados obtenidos varían sensiblemente según su origen. Ello afecta por una parte a la sensibilidad que presentan los baños de rodado ante la presencia de pequeñas cantidades de ciertas impurezas y, por otra parte, al hecho de que el rodio puede encontrarse acompañado de diferentes formas, lo cual dependerá del método de fabricación.

La elaboración más corriente de concentrados, se efectúa por cloración del rodio en esponja, precipitando el monohidróxido de rodio y disolviendo en ácido. En el caso del sulfato, es posible, después de la cloración, efectuar una fusión con bisulfato. Tanto en el caso del sulfato como del fosfato, el rodio es trivalente. De hecho se trata de una mezcla de fosfatos complejos y posiblemente ocurre lo mismo en el caso de los sulfatos, aunque no sea absolutamente seguro.

El rodio posee dos variedades de sulfatos: el rojo y el amarillo. El sulfato amarillo se transforma por calentamiento en sulfato rojo, el cual no da buenos resultados en electrodepositos (lo cual se manifiesta en particular en bajos rendimientos). Por esta razón, cuando se calientan las soluciones con calentadores de cuarzo por inmersión, hay que tomar la precaución de evitar todo sobrecalentamiento local, mediante una buena agitación, por la posible descomposición antes mencionada.

Es preciso hacer notar, que los concentrados de rodio no contienen grandes cantidades de ácido libre y, por tanto, no se pueden diluir más que en agua suficientemente acidificada ( $\text{pH} < 2$ ), para evitar la hidrólisis, pues a pesar de que el precipitado de sales básicas e hidróxidos que se forma pueden ser redisolto acidificando, los depósitos obtenidos a partir de tales baños no serían buenos. Este fenómeno de hidrólisis se produce más fácilmente con el sulfato que con el fosfato. En el caso del rodio trivalente el rendimiento teórico máximo es de 21.5mg por Amp/min. En cuanto a la agitación, ésta aumenta el rendimiento, pero la diferencia entre un baño agitado y otro no agitado se hace menos perceptible a medida que crece la densidad de corriente, lo que se explica por el aumento de la turbulencia, debido al desprendimiento de hidrógeno. Este mayor desprendimiento de hidrógeno por incremento de la corriente, hace que la agitación pierda peso frente a los resultados obtenidos en el depósito de rodio, siendo estos de baja calidad, aún cuando se agite más enérgicamente.

La experimentación en laboratorio demuestra que a igualdad de condiciones, y en particular para concentraciones de rodio idénticas, el rendimiento de un baño al sulfato es netamente muy superior al de un baño al fosfato.

Los baños de rodio trabajan con ánodos insolubles, efectuándose el mantenimiento mediante adición de soluciones metálicas concentradas de sulfato o fosfato. Hay que tener en cuenta la cantidad de ácido libre presente en estas soluciones, a la cual se añadirá el ácido liberado por la des-composición electrolítica de la sal de rodio, por ello, generalmente hace innecesaria la adición de ácido al electrolito. Naturalmente, el sentido de la variación depende de la cantidad de ácido contenido en los concentrados y de la importancia de las pérdidas por arrastre. Generalmente, el contenido de ácido libre aumenta y no hay que olvidar la disminución de rendimiento por dicha causa.

Según pruebas y observaciones realizadas, ésta disminución es mucho más acentuada en los baños al fosfato que en los de sulfato.

Es preciso indicar, además, que las curvas de rendimiento son sensiblemente lineales en la zona de densidad de corriente utilizada normalmente. Su pendiente negativa bastante fuerte hace prever un buen poder de penetración. De hecho, la distribución de metal es comparable a la que da un baño de plata cianurado.

## **8.2 Alternativas para sustitución de cianuro en etapas de pretratamiento de los procesos de rodado y cadmizado**

Como ya se ha mencionado, la presencia de cianuro en los procesos de electrodeposición de cadmio y rodio, conlleva un alto riesgo tanto para el personal implicado en dichos procesos como para el medio ambiente, es por ello (sin olvidar el aspecto económico, además de las normatividades presentes, las cuales son cada vez más estrictas), que se ha buscado la manera de reducir el empleo de sustancias químicas cianuradas en la formulación de los baños de electrodeposición y etapas de pretratamiento.

En el caso del cadmio, cuando se emplea un baño de electrodeposición cianurado (ver capítulo III), es usada una solución cianurada en la cual se sumergen las piezas antes de ser sometidas al proceso de electrodeposición, dicha solución presenta una alta concentración de cianuro (30 a 45 gramos de NaCN por litro), pero, si se emplea un baño basado en sulfato o fluoborato (ver capítulo VI), dicha solución cianurada ya no es necesaria, en su lugar, se emplea un enjuague con agua, el cual, si bien exige un consumo mayor de dicho recurso y un monitoreo del baño de electrodeposito (para asegurar la concentración de las especies químicas y compensar posibles desviaciones debidas al arrastre de agua del enjuague), reduce en gran medida el tratamiento de los efluentes, haciéndolo mucho más sencillo, efectivo y económico, ya que los contaminantes son más fácilmente degradables o removibles.

En el caso del rodio, la situación es más compleja, debido a que la limpieza de las piezas es un factor crítico debido principalmente a:

- Los recubrimientos son generalmente muy delgados.
- Cualquier resto de suciedad o impureza presente en la superficie de la pieza, será resaltada como una mancha oscura después del proceso de rodado, derivando en piezas defectuosas.

Una alternativa al empleo de sales cianuradas en el enjuague de este proceso, es el uso de soluciones desengrasantes especiales en conjunto con un equipo ultrasónico, el mersol 3270 (producido por la empresa argentina CIMA) es un ejemplo, este, es una mezcla de tensoactivos biodegradables, que está diseñado para ser utilizado en lavadoras por ultrasonido, esta alternativa si bien implica una modificación en el proceso (ya que debe ser

implementado un equipo ultrasónico y un enjuague con agua caliente adicional), es menos contaminante; el mersol 3270 presenta las siguientes características:

- Su preparación se realiza diluyendo 30ml/lt de "Mersol 3270" concentrado en agua tibia (aproximadamente 30 a 40°C).
- Apto para ser usado sobre todo tipo de metales, aún en aleaciones o metales muy reactivos tales como zinc, aluminio, zamak o peltre.
- Luego del lavado con "Mersol 3270", los artículos deberán ser lavados con agua caliente.
- Esta solución no puede ser regenerada. Deberá ser renovada periódicamente (a diario, semanal o mensualmente) dependiendo ello de la frecuencia con que se use.
- Puede descartarse la solución desengrasante desgastada, sin requerir tratamiento de neutralización y/o eliminación de elementos contaminantes.\*\*
- La solución resultante es biodegradable.

\*\*sin olvidar aquellos tratamientos que se realicen para recuperación de rodio y remoción de sólidos presentes en la solución.

## Capítulo IX. Manejo de residuos industriales en baños de cadmio y rodio<sup>[26,27,28,29,30,31,32,33,34,35,36]</sup>

La industria de recubrimientos metálicos enfrenta uno de los más serios problemas en lo que se refiere a la contaminación de sus aguas residuales. El manejo de metales tóxicos como cromo, cadmio, plomo, etc. y de compuestos venenosos como el cianuro, genera la necesidad de proteger a las personas y al medio ambiente del envenenamiento por los mismos.

Aunque el volumen del agua residual producida por la industria de los electrorrecubrimientos no es grande comparada con algunas otras industrias, los desperdicios contienen cantidades intolerables de materiales que son muy tóxicos, corrosivos para los drenajes, y perjudiciales para los procesos biológicos en las plantas de recuperación de las aguas residuales cuando no se someten a ningún tipo de tratamiento previo a su descarga.

La mayoría de las empresas tratan sus aguas residuales, mediante tratamientos fisicoquímicos, sin embargo anteriormente era una práctica común el descargar las aguas residuales directamente a la red de drenaje municipal, aunque por fortuna actualmente un pequeño porcentaje de empresas continúa con este tipo de manejo.

Sin embargo, la práctica de "descarga directa" anteriormente descrita no es recomendable pues generalmente son descargadas y mezcladas soluciones de sales cianuradas, soluciones alcalinas y soluciones ácidas (generalmente conteniendo ácido crómico), para provocar la neutralización. Siendo esta mezcla peligrosa, debido a que por simple neutralización no es posible reducir las formas tóxicas de especies químicas como el cromo hexavalente, contenido en corrientes ácidas, a su forma trivalente menos tóxica.

Por otra parte, la corriente alcalina cianurada al ser mezclada con una corriente ácida para su neutralización, no logra la descomposición de los cianuros y en cambio, si es muy posible pasar al rango ácido de la mezcla que favorece la formación de gas cianhídrico sumamente tóxico, así como ocurre con este ejemplo, tenemos un sinfín de combinaciones para cualquier baño electrolítico.

La forma más conveniente para tratar este tipo de efluentes es procesar las corrientes por separado. En caso de no llevar a cabo esta forma de tratamiento de los efluentes, los elementos contaminantes únicamente se diluyen disminuyendo su concentración, lo cual no les resta peligrosidad

por la forma tóxica y acumulativa en los organismos vivos; propiedades características de los cianuros como tóxicos y de los metales pesados.

Aunado a esto, la simple neutralización de las aguas residuales también representa un riesgo para el personal de operación y mantenimiento.

En función de ello, deben ser tratados todos los residuos, antes de desecharlos, ya sea neutralizándolos, eliminando los sólidos hasta los márgenes permitidos, y descomponiendo las cadenas de sales tóxicas mediante reducción u oxidación.

En la figura 9.1 se presenta un esquema general de las etapas de tratamiento fisicoquímico de aguas residuales en empresas de recubrimientos electrolíticos.

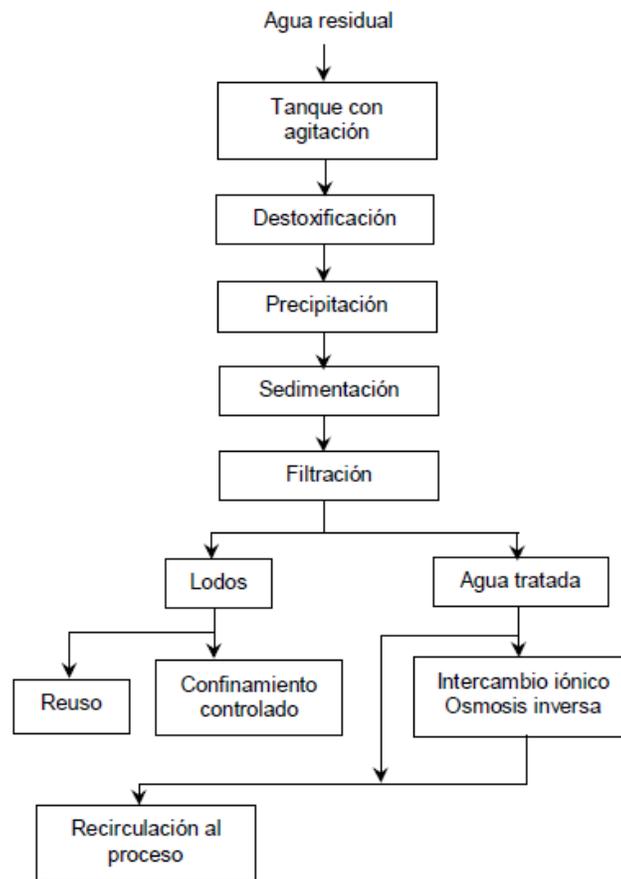


Figura 9.1 Operaciones más importantes de un proceso fisicoquímico para tratamiento de aguas residuales de una empresa con líneas de recubrimientos electrolíticos.

El objeto de este capítulo es el de proporcionar al lector la información básica para controlar las practicas de industrias o talleres de galvanotecnia que involucre procesos de cadmizado o rodiado, con un entendimiento del manejo de las aguas residuales, sin olvidar en todo lo antes mencionado que el factor económico es el de mayor peso por las pérdidas que sufren los procesos.

Hay varios pasos importantes a seguir en secuencia adecuada:

- Estudiar los límites de descarga deseables.
- Identificar los límites de descarga compatibles con la naturaleza de los efluentes, las limitaciones impuestas por los procedimientos de tratamiento de acuerdo a las normas vigentes.
- Minimizar la contaminación por examen cuidadoso de la planta industrial, con introducción de las modificaciones que la práctica aconseje y haga posibles.
- Investigar todos los medios que puedan favorecer a la conservación o recuperación del agua y de todo otro material residual valioso.
- Elegir las técnicas de tratamiento más económicas, compatibles con la naturaleza del efluente, los límites de descarga a aplicar y las consideraciones determinadas por el párrafo anterior.

### **9.1 Bases legales aplicables para el manejo de los residuos de los procesos de cadmizado y rodiado**

Existen artículos constitucionales, leyes, reglamentos, acuerdos y normas en nuestro país que rigen desde las condiciones de cómo realizar un muestreo para análisis, las características de los compuestos para poder considerarlos como tóxicos, hasta los límites pertinentes de las descargas. A continuación se enlistan una serie de documentos aplicables a los procesos de interés:

#### **La Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente**

Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente (LGEEPA), es el marco legal que fija las condiciones para la protección al ambiente, así como la preservación y restauración del equilibrio ecológico, hace especial énfasis en reforzar el carácter preventivo de la política ambiental, con el

propósito de orientarla hacia un desarrollo sustentable. En materia de residuos, materiales y riesgo ambiental, tiene el propósito de promover las políticas de minimización, reciclaje y recuperación de materiales secundarios o de energía, así como propiciar una gestión administrativa más eficiente.

A continuación se mencionan algunos aspectos relevantes de la LGEEPA que requieren de importante consideración por parte de la industria de la galvanoplastia.

El Artículo 3, en su fracción XXXI, del Título Primero "Disposiciones Generales" define residuo como "cualquier material generado en los procesos de extracción, beneficio, transformación, producción, consumo, utilización, control o tratamiento cuya calidad no permita usarlo nuevamente en el proceso que lo generó". Asimismo la fracción XXXII define residuos peligrosos como "todos aquellos residuos, en cualquier estado físico, que por sus características corrosivas, reactivas, explosivas, tóxicas, inflamables o biológico-infecciosas, representen un peligro para el equilibrio ecológico o el ambiente."

Por medio de los artículos 120, 121, 122 y 139, quedan sujetos a regulación federal o local y requieren de un tratamiento previo adecuado, las descargas de origen industrial, el vertimiento de residuos sólidos, materiales peligrosos y lodos provenientes del tratamiento de aguas residuales, así como las aguas residuales con contaminantes, a cualquier cuerpo y corriente de agua o en el suelo o subsuelo. Toda descarga deberá satisfacer las Normas Oficiales Mexicanas correspondientes.

El manejo de materiales y residuos peligrosos, incluyendo su uso, recolección, almacenamiento, transporte, reutilización, reciclaje, tratamiento y disposición queda sujeto a lo establecido en: la presente Ley, el Reglamento en Materia de Residuos Peligrosos y las Normas Oficiales Mexicanas correspondientes.

De la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente se desprenden asimismo leyes y reglamentos, algunos de los cuales son aplicables a este giro industrial:

- Ley Federal de Derechos en Materia de Agua.
- Ley de Aguas Nacionales.

- Reglamento para la Prevención y Control de la Contaminación de Aguas.
- Reglamento de la Ley de Aguas Nacionales.
- Reglamento en Materia de Residuos Peligrosos.

### **Normas Oficiales Mexicanas y Normas Mexicanas aplicables al giro de la galvanoplastia**

Las Normas Oficiales Mexicanas (NOM) y las Normas Mexicanas (NMX) en materia ambiental, además de permitir a las autoridades el establecer límites máximos permisibles de emisión de contaminantes a diferentes medios y de las condiciones para su verificación, permiten crear una atmósfera de certidumbre jurídica tanto para los generadores de contaminantes, como para los prestadores de servicios involucrados, de la misma forma permiten promover el cambio tecnológico.

A continuación se presentan las Normas Oficiales Mexicanas en materia ambiental más importantes para la industria de la galvanoplastia. Estas Normas se encuentran en un proceso de activa revisión y complemento con el fin de conformar un marco normativo más definido, que abarque un mayor número de actividades que impacten de manera negativa al medio ambiente o representen un riesgo a la salud humana.

**NOM-052-SEMARNAT-2005**, que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y listados de los residuos peligrosos.

Esta Norma Oficial Mexicana establece el procedimiento para identificar si un residuo es peligroso, el cual incluye los listados de los residuos peligrosos y las características que hacen que se consideren como tales.

Es de observancia obligatoria en lo conducente para los responsables de identificar la peligrosidad de un residuo.

**NOM-053-SEMARNAT-1993**, que establece el procedimiento para llevar a cabo la prueba de extracción para determinar los constituyentes que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente.

**NOM-054-SEMARNAT-1993**, que establece el procedimiento para determinar la incompatibilidad entre dos o más residuos considerados como peligrosos por la norma oficial NOM-052-SEMARNAT-2005.

**NOM-001-SEMARNAT-1996**, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.

**NOM-002-SEMARNAT-1996**, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal.

**NOM-031-ECOL-1993**, establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales provenientes de la industria, actividades agroindustriales, de servicios y el tratamiento de aguas residuales a los sistemas de drenaje y alcantarillado urbano o municipal.

Esta norma oficial mexicana es de observancia obligatoria para los responsables de las descargas de aguas residuales a los sistemas de drenaje y alcantarillado urbano o municipal.

Las descargas de aguas residuales a que se refiere esta norma deben cumplir con las especificaciones que se indican en la tabla 9.1.

**NMX-AA-003-1980**, "Aguas residuales-Muestreo"

**NMX-AA-007-SCFI-2000**, "Análisis de agua-Determinación de temperatura en aguas naturales, residuales y residuales tratadas-Método de prueba"

**NMX-AA-008-SCFI-2000**, "Análisis de agua-Determinación del pH-Método de prueba"

**NMX-AA-034-SCFI-2001**, "Análisis de agua-Determinación de sólidos y sales disueltas en aguas naturales, residuales y residuales tratadas-Método de prueba"

Y las siguientes normas que se mencionaran son específicas para el tema desarrollado en este trabajo.

**NMX-K-442-1978**, "Procesos electrolíticos-Soluciones de sulfato y/o fosfato de rodio"

**NMX-AA-060-1981**, "Análisis de agua-Determinación de cadmio-Método colorimétrico de la ditizona"

**Tabla 9.1 Límites máximos permisibles**

PARAMETROS	LIMITES MAXIMOS PERMISIBLES	
	PROMEDIO DIARIO	INSTANTANEO
Temperatura (°C)	No aplica	40°C (313°K)
pH (unidades de pH)	6 a 9	6 a 9
Grasas y aceites (mg/lt)	60	100
Conductividad eléctrica (micromhos/cm)	5000	8000
Aluminio (mg/lt)	10	20
Arsénico (mg/lt)	0.5	1.0
Cadmio (mg/lt)	0.5	1.0
Cianuros (mg/lt)	1.0	2.0
Cobre (mg/lt)	5	10
Cromo hexavalente (mg/lt)	0.5	1.0
Cromo total (mg/lt)	2.5	5.0
Fluoruros (mg/lt))	3	6
Mercurio (mg/lt)	0.01	0.02
Níquel (mg/lt)	4	8
Plata (mg/lt)	1.0	2.0
Plomo (mg/lt)	1.0	2.0
Zinc (mg/lt)	6	12

Nota: Actualmente no se cuenta con legislación aplicable a rodio para los criterios antes mencionados. (Ver Ref. 35)

El método se basa en la reacción del cadmio presente en el agua con la ditizona para dar un complejo de ditizonato de cadmio de color rojo el cual se extrae con cloroformo y se cuantifica colorimétricamente a una longitud de onda de 515 nm.

Este método es aplicable en aguas naturales y residuales, para un límite de detección de 0.01mg/lt (mg/dm<sup>3</sup>).

**NMX-AA-051-SCFI-2001**, "Análisis de agua-Determinación de metales por absorción atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas-Método de prueba"

Esta norma mexicana establece el método de espectrofotometría de absorción atómica para la determinación de metales disueltos, totales, suspendidos y recuperables en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas.

El método se basa en la generación de átomos en estado basal y en la medición de la cantidad de energía absorbida por estos, la cual es directamente proporcional a la concentración de ese elemento en la muestra analizada.

**NMX-AA-058-SCFI-2001**, "Análisis de aguas-Determinación de cianuros totales en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas-Método de prueba"

Esta norma mexicana establece dos métodos de análisis para la determinación de cianuros en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas.

#### **Método potenciométrico**

Los cianuros son determinados potenciométricamente usando un electrodo selectivo de ion específico para cianuros, en combinación con un electrodo de referencia de doble junta y un potenciómetro que cuenta con una escala expandida en milivoltios o un medidor específico de iones.

#### **Método espectrofotométrico**

El método espectrofotométrico es utilizado para determinar la concentración de cianuros inorgánicos. Este método detecta cianuros inorgánicos que están presentes tanto en forma de sales simples solubles como de radicales complejos.

Los cianuros, como ácido cianhídrico (HCN), son liberados por el reflujo de la muestra con un ácido fuerte, el ácido cianhídrico se adsorbe en una disolución de hidróxido de sodio (NaOH). El ion cianuro en la disolución adsorbente se determina entonces por espectrofotometría.

## **9.2 límites de descarga**

Existen muchas opiniones sobre los límites que han de considerarse razonables para la descarga de aguas residuales provenientes de los procesos de cadmizado y rodiado. La tendencia de las autoridades es naturalmente la de aplicar los límites más estrictos posibles para que el equilibrio ecológico de un curso natural de agua no sea afectado en absoluto o para reducir la contaminación en una red de alcantarillado.

Tres puntos importantes se suscitan en cuanto a los límites de descarga en relación con el tratamiento de un efluente.

En primer lugar se tienen los límites máximos permisibles, cuanto más rigurosos son dichos límites más complicado (y económicamente más costoso) resulta el tratamiento residual.

En segundo lugar, las características propias del proceso de electrodeposición, ya que las posibilidades de cumplir con los límites máximos sin efectuar una dilución dependen de las propiedades químicas del contaminante.

El tercer punto a considerar, es la atención que debe prestarse a la definición de "descarga". Se reconoce generalmente que si bien la concentración del contaminante es de importancia, merece igual consideración para ríos y alcantarillados la descarga total que se realiza a los mismos, es decir, caudal por concentración.

Cabe destacar, que los límites de descarga permisibles son, en el caso de México, establecidos por la SEMARNAT (Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales); de acuerdo con la norma NOM-001-SEMARNAT-1996 (ECOL-1996) emitida por dicho organismo y actualmente vigente, los límites máximos de descarga para metales pesados (incluido el cadmio) y cianuros en aguas y bienes nacionales se presenta en la tabla 9.2.

**TABLA 9.2 LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES PARA METALES PESADOS Y CIANUROS EN AGUAS Y BIENES NACIONALES**

Parámetro (*)	Ríos						Embalses naturales y artificiales				Aguas costeras						Suelo							
	Uso en riego agrícola (A)		Uso público urbano (B)		Protección de vida acuática (C)		Uso en riego agrícola (B)		Uso público urbano (C)		Explotación pesquera, navegación y otros usos (A)		Recreación (B)		Estuarios (B)		Uso en riego agrícola (A)		Humedales naturales (B)					
	PM	PD	PM	PD	PM	PD	PM	PD	PM	PD	PM	PD	PM	PD	PM	PD	PM	PD	PM	PD	PM	PD		
<b>Arsénico</b>	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2
<b>Cadmio</b>	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.05	0.1	0.1	0.2	0.05	0.1	0.1	0.2
<b>Cianuros</b>	1.0	3.0	1.0	2.0	1.0	2.0	2.0	3.0	1.0	2.0	1.0	2.0	2.0	3.0	1.0	2.0	2.0	3.0	1.0	2.0	2.0	3.0	1.0	2.0
<b>Cobre</b>	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4	6.0	4	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4	6.0	4.0	6.0	4	6.0	4.0	6.0
<b>Cromo</b>	1	1.5	0.5	1.0	0.5	1.0	1	1.5	0.5	1.0	0.5	1.0	1	1.5	0.5	1.0	0.5	1.0	0.5	1.0	0.5	1.0	0.5	1.0
<b>Mercurio</b>	0.01	0.02	0.005	0.01	0.005	0.01	0.01	0.02	0.005	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.005	0.01	0.005	0.01	0.005	0.01	0.005	0.01
<b>Níquel</b>	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4
<b>Plomo</b>	0.5	1	0.2	0.4	0.2	0.4	0.5	1	0.2	0.4	0.2	0.4	0.5	1	0.2	0.4	5	10	0.2	0.4	5	10	0.2	0.4
<b>Zinc</b>	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20

(Ver Ref. 35)

(\*) Medidos de manera total.

P.D. = Promedio Diario P.M. = Promedio Mensual N.A. = No es aplicable

(A), (B) y (C): Tipo de Cuerpo Receptor según la Ley Federal de Derechos.

Nota: Actualmente no se cuenta con legislación aplicable a rodio para los criterios antes mencionados.

Así mismo, la norma NOM-002-SEMARNAT-1996 los límites máximos de descarga para metales pesados (incluido el cadmio) y cianuros en alcantarillado urbano y municipal que se muestran en la tabla 9.3.

**Tabla 9.3 Límites máximos permisibles para metales pesados y cianuros en alcantarillado urbano y municipal**

<b>PARÁMETROS (miligramos por litro, excepto cuando se especifique otra)</b>	<b>Promedio Mensual</b>	<b>Promedio Diario</b>	<b>Instantáneo</b>
Grasas y Aceites	50	75	100
Sólidos Sedimentables (mililitros por litro)	5	7.5	10
Arsénico total	0.5	0.75	1
Cadmio total	0.5	0.75	1
Cianuro total	1	1.5	2
Cobre total	10	15	20
Cromo hexavalente	0.5	0.75	1
Mercurio total	0.01	0.015	0.02
Níquel total	4	6	8
Plomo total	1	1.5	2
Zinc total	6	9	12

Nota: Actualmente no se cuenta con legislación aplicable a rodio para los criterios antes mencionados. (Ver Ref. 35)

### **9.3 Técnicas para el tratamiento de aguas residuales**

Un porcentaje importante de la generación de los residuos en la industria de galvanoplastia, son las aguas residuales de los enjuagues contaminadas con los químicos de los baños de proceso, y los lodos de neutralización y precipitación de la planta de tratamiento de aguas residuales donde sea el caso. Son varias las técnicas de que se dispone para minimizar los problemas, pero todas ellas dependen esencialmente de la concentración del efluente tratado, con agua que no contenga el contaminante de que se trate.

El principio de la separación de corrientes es el de mayor importancia. Separando las corrientes de manera que cada una de ellas contenga la totalidad de un tipo de contaminante y aplicando entonces el tratamiento completo de cada una de las corrientes separadas, al mezclar finalmente los caudales antes del vertido, cada una de las corrientes diluye a la otra, y así las concentraciones de la descarga final son más bajas de lo que lo habrían sido sin la separación.

Lo que tiene importancia para la reducción, mediante un efecto de dilución mutua, de las concentraciones de descarga por debajo de los mínimos de tratamiento es, por tanto, la proporción existente entre el caudal de la corriente de que se trate, y el caudal de la mezcla total.

Al considerar cualquier problema de tratamiento residual, es esencial aplicar la técnica que resulte más adecuada a los requerimientos exigidos. No es posible generalizar hasta el extremo de afirmar que un método determinado es en todos los casos el mejor. El sistema a utilizar debe escoger según el efluente del que se trate.

Existen diferentes métodos para tratar los efluentes, a continuación se mencionan los métodos recomendados para los procesos de la industria de la galvanoplastia.

#### · **Neutralización y precipitación de metales**

El principio de la precipitación de metales como proceso de separación, se basa en diferentes grados de solubilidad de los mismos en función del pH de la solución. La mayoría de los metales pesados son solubles en medios ácidos y precipitan en medios alcalinos, la tabla IX.4 es un ejemplo de lo anterior.

**Tabla 9.4 Rango de pH al cual se presenta una solubilidad mínima en agua**

<b>Elemento</b>	<b>pH</b>
Cadmio	10.5
Níquel	10.5
Cobre	7.5
Cromo	7-8
Aluminio	6-8

(Ver Ref. 33)

Si el agua residual contiene varios metales el pH debe ajustarse a un valor pH medio de aproximadamente 8.5, sin embargo, a este valor de pH aún están en solución aproximadamente 10mg/lt de níquel o cadmio.

Si la precipitación de agua residual que contiene varios metales se realiza a valores de pH de alrededor de 10, se encontrarán todavía aproximadamente 10mg/lt de cromo III en solución.

A continuación se dan algunas recomendaciones para optimizar la neutralización y precipitación de los metales pesados, empleando principalmente sosa (hidróxido de sodio), lechada de cal u otros reactivos.

La precipitación de los metales pesados como compuestos hidróxidos de baja solubilidad mediante sosa, es el proceso más sencillo y económico. Este tratamiento es adecuado para talleres que trabajan con pasivados. Cuando se utiliza sosa para la precipitación de los metales, el volumen de lodos que se genera corresponde sólo al contenido metálico del agua antes de ser tratada. Debido a esto la posibilidad de aprovechar los lodos aumenta en comparación con la precipitación con cal.

La precipitación mixta con sosa (NaOH) y lechada de cal ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) incrementa la eficacia del proceso, puesto que la cal mejora la precipitación y floculación, aún y cuando contribuye a generar mayores cantidades de lodo. Por lo general se dosifica la sosa y la lechada conjuntamente o se dosifica primero  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  hasta pH 6 y se afina aportando NaOH.

El empleo de sulfuros (como  $\text{Na}_2\text{S}$  u organosulfurados) es necesario si no se cumplen con los límites mínimos de descarga, por la presencia de complejos. Después de realizar la precipitación con lechada de cal y sosa y pasar por el filtro prensa se realiza la precipitación con sulfuros y una filtración final.

En una instalación de precipitación que opera por lotes se puede optimizar el consumo de químicos auxiliares, en comparación con una instalación que opera en continuo. También se puede tener un mayor control de los parámetros de entrada y de los del efluente tratado, con lo que además puede monitorearse la eficiencia del tratamiento. La operación por lotes también facilita la corrección de fallas de operación.

Durante la precipitación pueden presentarse fallas, pese a que se haya ajustado el pH al valor óptimo, debido a que existe una mayor concentración de agentes tensoactivos, abrillantadores, aceites, grasas y sales neutras, con lo cual puede afectarse la formación de los flóculos de hidróxido; de igual manera, la precipitación de hidróxidos se obstaculiza por la presencia de formadores de complejos.

Para evitar estos problemas una opción es la separación de los flujos de aguas residuales como se menciono anteriormente, de acuerdo a su composición, en flujos parciales: aguas residuales ácidas, aguas residuales

alcalinas, aguas residuales con cianuro, aguas residuales del desengrase, etc. La ventaja de no mezclar los distintos flujos parciales es la posibilidad de un tratamiento específico de las aguas residuales y la generación de lodos monometálicos que pueden ser recuperados más fácilmente.

Por los requerimientos y normas cada vez más estrictos en el área de las aguas residuales se puede utilizar un intercambiador iónico con el cual se pueden recuperar las sales metálicas y para controlar la calidad del agua residual. Con un intercambiador iónico se mejora el tratamiento de las aguas residuales de manera que estas pueden ser reutilizadas en el proceso.

Para tratar y reutilizar aguas de enjuague, los metales pesados que contienen pueden eliminarse de manera electrolítica. De este modo, se evitan los lodos y sales que se forman con el tratamiento típico.

#### · **Eliminación de cianuro**

Los cianuros contenidos en el agua residual deben destruirse a través de métodos de oxidación. La oxidación controlada mediante hipoclorito de sodio es muy común, pero en el caso de existir materia orgánica, se puede llegar a la formación de sustancias. De manera alternativa, se sugieren los siguientes procedimientos para optimizar la oxidación de cianuros:

La forma más conveniente para procesar este tipo de efluentes es tratarlas por separado, sobre todo si hay operaciones de níquelado en la planta.

Evitar al máximo la mezcla de aguas residuales cianuradas con aguas alcalinas de altos contenidos de materia orgánica (DQO) para prevenir la generación de compuestos organoclorados peligrosos (AOX).

El método más común para la destrucción de los cianuros es mediante la adición de hipoclorito de sodio a un pH controlado, para formar en una primera fase cianatos y en una segunda fase de reacción por oxidación, descomponer los cianatos en carbonatos con desprendimiento de nitrógeno.

A partir de una concentración mayor de 10 g/l de cianuro, debe dosificarse el hipoclorito con precaución para evitar un repentino incremento de temperatura.

Oxidación de cianuros con peróxido de hidrógeno (agua oxigenada), con este método se oxidan los cianuros a cianatos y con una oxidación adicional se

puede formar agua, ya que no se introducen iones. Actualmente este proceso se limita al tratamiento de cianuro de sodio.

Los cianatos, generados a partir de la oxidación del cianuro mediante peróxido de hidrógeno, pueden continuar oxidándose hasta agua por medio de radiación ultravioleta o permosulfatos.

Otro medio para oxidar los cianuros es el ozono a altas concentraciones, con el cual se generan cianatos en primera etapa, con el ozono sobrante se puede continuar la oxidación hasta obtener bióxido de carbono y nitrógeno.

Otro método de oxidación de los cianuros es por vía electrolítica.

#### · **Tratamiento electrolítico**

En este caso el tratamiento se realiza mediante reacciones electrolíticas. A diferencia de un tratamiento fisicoquímico, en un tratamiento electrolítico de las aguas residuales de procesos de electrodeposición, los metales pesados pueden recuperarse en forma de elementos y se evita la producción de lodos.

Este tratamiento generalmente se puede realizar mediante módulos de recuperación o celdas electrolíticas. En una celda electrolítica la eficiencia catódica es directamente proporcional al área de la unidad electrolítica, al coeficiente de transporte del material y a la concentración del electrolito en el residuo. Por lo tanto si la concentración del metal en el agua residual es pequeña o se requieren obtener concentraciones del efluente muy pequeñas, entonces es necesaria un área muy grande de electrodo y relaciones hidrodinámicas que faciliten un alto coeficiente de recuperación del material, para que el proceso sea rentable.

De acuerdo al tipo de agua a tratar y a los requerimientos de descarga o a las necesidades de recuperación, existen diferentes tipos de unidades de electrólisis. La unidad de cama fija consta de una cama de partículas conductivas lo que proporciona una gran área para corrientes con concentraciones bajas. También se pueden usar varias camas. En este tipo de módulo el flujo es ascendente y permite gran contacto entre el líquido y las partículas conductivas. El cátodo de cama fija puede ser regenerado por medio ácido para separar los metales o renovarlo.

Si las concentraciones son muy altas (líquidos concentrados), es necesario trabajar con superficies de electrodos pequeñas para obtener resultados óptimos. En este caso se puede emplear un electrolito de placa. Las unidades de placas en serie permiten además de la precipitación catódica de iones metálicos, efectuar reacciones anódicas de oxidación (p. ej. cianuro), dentro de la misma corriente electrolítica.

El electrodo de placa se puede emplear para tratar o pretratar concentrados o efluentes con cargas mayores y para reciclaje de soluciones en procesos industriales. Si se requiere reducir la concentración al mínimo se puede usar a continuación de un sistema de placa un sistema de cama fija.

Cuando se requiere tratar electrolíticamente soluciones en las que pueden ocurrir reacciones redox, o en las cuales no es deseable la reducción y oxidación de estas soluciones, es necesario separar el área catódica de la anódica; para lo cual se puede emplear una serie modular de celdas cilíndricas que las separe.

Este tipo de celda se puede emplear tanto para impedir las reacciones redox como llevar a cabo reducciones (por ejemplo para la precipitación de metales) y oxidaciones (por ejemplo de cianuro), en soluciones diferentes. También se puede emplear para la precipitación de iones metálicos en soluciones con cloruros, sin generación de  $\text{Cl}^-$ . Debido a su construcción, este sistema puede operar a altas tasas de flujo y además permite reducciones de la concentración desde algunos g/l hasta 50ppm.

Sistema bipolar, en los casos en que se requiere altos niveles de tratamiento (por ejemplo desintoxicación de soluciones puras de cianuros), se pueden emplear unidades modulares de elementos bipolares. En estas unidades todos los electrodos operan por un lado como cátodo y por el otro como ánodo, sólo los electrodos ubicados en los extremos requieren alimentación de corriente.

La solución se alimenta en el lado del ánodo con un flujo ascendente y pasa a través de la serie de electrodos, las reacciones se realizan en el electrodo correspondiente, y finalmente la solución tratada sale a través del cátodo del extremo.

Con el sistema bipolar es posible trabajar a altas intensidades de corriente, con pocas pérdidas de voltaje.

Según las características del agua residual a tratar y los requerimientos de descarga o de recuperación de metales, los sistemas de celdas electrolíticas pueden combinarse para tratar desde flujos pequeños a bajas concentraciones, hasta concentrados de plantas grandes.

#### **9.4 Recomendaciones referentes a buenas prácticas operativas del tratamiento de aguas residuales provenientes de los procesos de rodado y cadmizado**

Analizando y monitoreando el agua tratada, es factible que esta pueda ser utilizada nuevamente, si cumple con los requerimientos para el proceso.

Se debe utilizar un filtro prensa para secar los lodos generados en el tratamiento de aguas residuales, con lo que se reduce el volumen de lodos que se envíen a disposición final y los costos disminuyen.

Después de un filtro prensa los lodos aún conservan cierto porcentaje de humedad, se recomienda que los lodos filtrados sean secados (por ejemplo al aire libre) para reducir al mínimo el contenido de agua y el volumen de los lodos a enviar a confinamiento.

Debe asignarse a una persona como responsable del tratamiento de las aguas residuales.

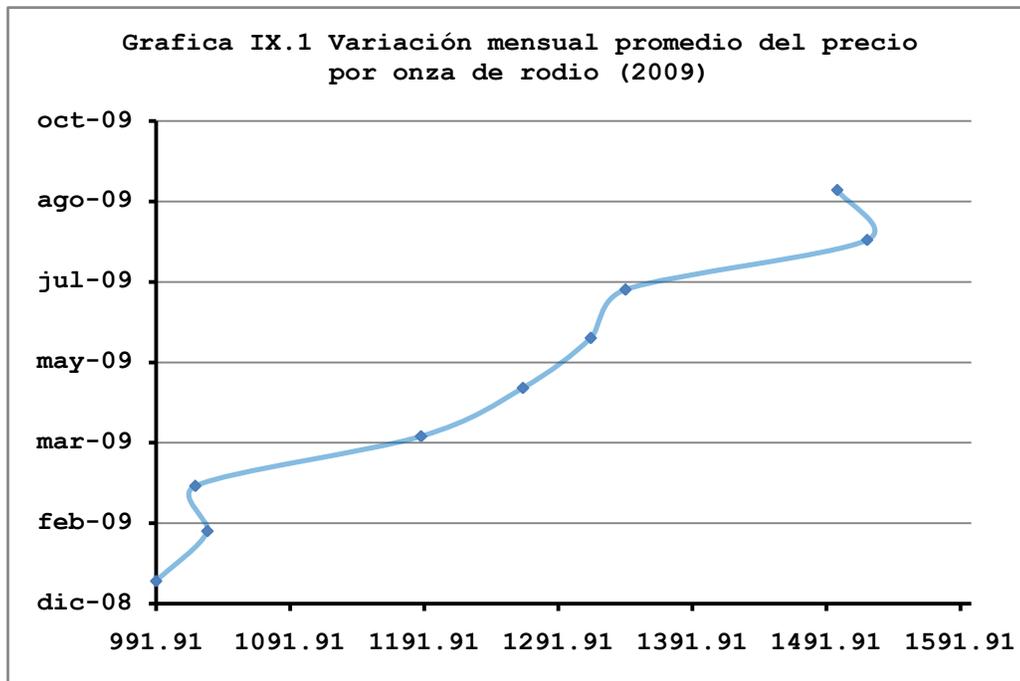
El objeto del tratamiento de las aguas residuales, es el de producir un efluente satisfactorio y disponer de cualquier lodo o sólidos resultantes del tratamiento, con una instalación que se pueda operar a un costo mínimo general y cumpliendo de esta manera con todos los requerimientos oficiales del ámbito legal y ambiental.

Considerando que en las reglamentaciones vigentes, sancionan severamente el desecho de sólidos en suspensión y metales pesados disueltos en las aguas residuales industriales, ocasionando grandes pérdidas económicas en estos negocios, además, en el caso del rodio las pérdidas económicas (ver figura 9.1 y tabla 9.5), son mucho más elevadas, debido al alto precio de este metal, lo cual resulta en que las empresas involucradas en este proceso, presenten un interés en recuperar y reutilizar el metal presente en los efluentes del mismo, y desarrollar nuevos métodos para reducir en el mayor grado posible las pérdidas de rodio, lo cual además conllevará a mejorar de manera importante el aspecto ambiental.

**Tabla 9.5 Variación mensual promedio del precio por onza de rodio\***

Precio por onza (\$ USA)	Mes
991.91	ene-09
1030.25	feb-09
1021.18	mar-09
1189.66	abr-09
1265.71	may-09
1316.14	jun-09
1341.96	jul-09
1522.38	ago-09
1500	sep-09

(Ver Ref. 36)



Todo lo expuesto anteriormente esta basado en la generación de una conciencia ambiental en todos los individuos involucrados en los procesos electroquímicos, sabemos que el mayor impedimento para aplicar estos métodos es el costo económico, pero si tomamos en cuenta que con la aplicación de algunas de las recomendaciones mencionadas siempre y cuando sea factible en nuestro lugar de trabajo, podemos reducir gastos por perdidas de materiales cuyos valores son muy altos en el mercado y propiciaremos a una mejora continua de nuestro proceso facilitando la posibilidad de entrar en un sistema de gestión ambiental basado en la norma ambiental ISO:14001, generando una posible apertura de nuestro mercado.

### 10.1 Medidas generales.

Debe tenerse absoluta conciencia de que las sustancias que normalmente se utilizan en galvanoplastia son peligrosas, ya sea por su grado de toxicidad o bien, por ser corrosivas o fumantes.

Se debe disponer de ambientes perfectamente ventilados además de sistemas de aspiración y venteo eficientes. Es indispensable estar equipado con un buen botiquín, en el cual no deben faltar los elementos indispensables para una atención rápida ante cualquier eventualidad o accidente.

Estas sustancias no deben operarse con temor, sino con mucha atención y precaución. Por lo general, los accidentes ocurren por exceso de confianza en uno mismo o por la negligencia generalizada que se observa en casos de accidente. Tómese en cuenta que los productos con que cada uno de nosotros está trabajando son peligrosos. Su salud y la de sus compañeros de trabajo corren serio riesgo si no se toman las precauciones mínimas indispensables.

Además, considere como norma el tratamiento de las aguas residuales, ya que los líquidos que se eliminan sin tratar, pueden ocasionarle serios riesgos no solo al ecosistema, sino a muchas otras personas que ocupan ese espacio para vivir.

Mencionando por ejemplo el caso de quemaduras con ácidos, se debe lavar con abundante agua la zona afectada, y luego neutralizar el residuo absorbido por la piel con algún álcali, preferentemente con bicarbonato de sodio. En caso de salpicaduras en los ojos, lavar con abundante agua. En todos los casos, se debe recurrir a algún centro de asistencia médica con la mayor prontitud posible.

En el caso de sustancias tóxicas, como el cianuro, debe evitarse el uso de este en ambientes que tengan una atmósfera acida, ya que se formaría ácido cianhídrico, cuyos vapores son mortales.

Otro tipo de sustancias tóxicas existentes en un taller de galvanoplastia, como el arsénico, el ácido oxálico, los compuestos fluorados o clorados, etc. deben ser operados con mucho cuidado y con las medidas de seguridad personal adecuadas (botas, guantes, antiparras, máscaras respiradoras con carbón activado, etc.).

## 10.2 Hojas de Datos de Seguridad.

La Hojas de Datos de Seguridad (HDS), son documentos por escrito acerca de la información sobre las condiciones de seguridad e higiene necesarias, relativa a cada una de las sustancias químicas peligrosas, que sirve como base para programas escritos de comunicación de peligros y riesgos en el centro de trabajo.

En la Norma Oficial Mexicana 018 de la Secretaria del Trabajo y Previsión Social (NOM-018-STPS-2000), en su punto 5.4. requiere al patrón para: "Conocer el grado de peligrosidad y los riesgos de las sustancias químicas peligrosas que se utilizan en el centro de trabajo, por lo que se debe: Contar con las HDS para todas las sustancias químicas peligrosas que se utilicen en el centro de trabajo". Todos los centros de trabajo deben tener las hojas de datos de seguridad (HSD) de las sustancias químicas que manejen o produzcan.

Los fabricantes, importadores o distribuidores tienen la obligación de proporcionar una hoja de datos de seguridad por cada una de las sustancias químicas o mezcla riesgosas que produzca o importe, a fin de que estén disponibles a los trabajadores y encargados de seguridad, y puedan contar con información inmediata para instrumentar medidas preventivas y/o correctivas en el centro de trabajo. El formato puede variar de una empresa a otra, sin embargo debe contener como mínimo la información indicada como a continuación se expone:

Título: Hoja de datos de seguridad (HDS) y el nombre de la sustancia. En todas las páginas de la HDS debe aparecer, arriba a la derecha, el nombre de la sustancia.

Sección I. Datos generales de las HDS:

- a) fecha de elaboración
- b) fecha de actualización
- c) nombre o razón social de quien elabora la HDS

Sección II. Datos de la sustancia química peligrosa, contemplando al menos:

- a) nombre químico o código
- b) nombre comercial

- c) familia química
- d) sinónimos
- e) otros datos relevantes

Sección III. Identificación de la sustancia química peligrosa:

#### III.1 Identificación

- a) No. CAS
- b) No. ONU

#### III.2 Clasificación de los grados de riesgo

- a) a la salud
- b) de inflamabilidad
- c) de reactividad
- d) especial

III.3 Componentes riesgosos: nombre y porcentaje de los componentes, incluyendo identificación y clasificación de los grados de riesgo.

A continuación se proporcionan resúmenes de las Hojas de Datos de Seguridad de las sustancias empleadas en los procesos de electrodeposición de cadmio y rodio presentados en este trabajo de recopilación, en caso de requerir mayor información puede consultarse el anexo.

##### **10.2.1 Cianuro de hidrogeno (HCN)**

- a) Propiedades físicas y químicas
  - Forma: sólido
  - Color: blanco
  - Olor: característico
  - Punto de fusión: 562°C
  - Punto de ebullición: 1.497°C

- Punto de inflamación: no aplicable
- Inflamabilidad: no aplicable
- Temperatura de ignición: no aplicable
- Presión de vapor: 0.10KPa (con 800°C)
- Densidad: 1.60g/cm<sup>3</sup> (a 20°C)
- Densidad aparente: aprox. 800kg/m<sup>3</sup>
- Solubilidad en agua: 37%pp (a 20°C), y aproximadamente 45%pp (>35°C)
- Valor pH: 11 a 12 (solución acuosa con 20gr/lt de cianuro)
- Neutralización: se puede llevar a cabo con peróxido de hidrogeno

b) Estabilidad y reactividad

- Sal estable hasta 1500°C
- Bajo la influencia de ácidos (incluso CO<sub>2</sub>) se produce ácido cianhídrico que es combustible y puede formar con el aire mezclas de gas explosivas
- Productos de descomposición peligrosos: ácido cianhídrico

c) Toxicología

- Valores DL/CL 50 relativos de la clasificación
- Toxicidad oral aguda: LD 50 8.35 mg/kg
- Muy tóxico por inhalación y por ingestión. La inhalación (ya en presencia de unos 200 ppm HCN en el aire respirado) o la ingestión (de unos 200 a 300 mg de NaCN) pueden provocar la pérdida del conocimiento o la muerte instantánea
- Puede ser absorbido por la piel. Irrita los ojos, la piel, las vías respiratorias
- Las intoxicaciones actúan sobre el sistema nervioso central

d) Neutralización

La neutralización se puede llevar a cabo con peróxido de hidrogeno.

#### **10.2.2 Acido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)**

##### a) Propiedades físicas y químicas

- Forma: liquido claro
- Color: incoloro a nebuloso
- Olor: inodoro
- Punto de fusión: 10.38°C
- Punto de ebullición: 335.5°C
- Punto de inflamación: no es combustible
- Volatilidad: no aplica
- Temperatura de autoignición: no aplica
- Presión de vapor: 1.0mmHg a 20°C
- Densidad: 1.83g/cm<sup>3</sup> (a 20°C)
- Solubilidad en agua: completamente miscible

##### b) Estabilidad y reactividad

- Sustancia estable
- Cuando se diluya, el acido debe ser agregado al diluyente y nunca al contrario
- Las reacciones liberan gases inflamables y/o venenosos
- Es incompatible con sulfuros, fosfatos, cianuros, acetilenos, fluoruros, oxidantes fuertes y bases

##### c) Toxicología

- Por ingestión accidental causa quemaduras y ulceraciones del tractogastrointestinal, puede causar lesiones severas como perforación gástrica y peritonitis

- El contacto con los ojos causa daños irreversibles y posiblemente ceguera, los vapores o nieblas son extremadamente irritables a los ojos
- Este producto es extremadamente irritante para la piel, causa quemaduras y carbonización de la piel y una fuerte y dolorosa reacción exotérmica
- La inhalación irrita las vías tractorespiratorias y puede causar bronconeumonía y edema pulmonar
- No está considerada como una sustancia cancerígena por la STPS

### **10.2.3 Oxido de cadmio (CdO)**

#### a) Propiedades físicas y químicas

- Forma: solido
- Color: café-rojizo
- Olor: inodoro
- Temperatura de fusión: sublima a 1559°C
- Temperatura de ebullición: no se dispone información
- Punto de inflamación: no aplica
- Volatilidad: no se dispone de información
- Temperatura de autoignición: no aplica
- Presión de vapor: no se dispone de información
- Densidad: 8.15g/cm<sup>3</sup> (a 20°C)
- Solubilidad en agua: insoluble en agua fría

#### b) Estabilidad y reactividad

- Sustancia estable
- Es incompatible con ácidos inorgánicos, ácidos orgánicos, amidas, aminos alifáticos y aromáticos

#### c) Toxicología

- Es peligroso si es ingerido, puede causar irritación gastrointestinal con náuseas, vómito y diarrea
- Produce irritación y ardor en los ojos
- El contacto con la piel causa irritación y enrojecimiento
- La inhalación de humos puede causar la fiebre de humos metálicos, con síntomas de dolor muscular, incremento de glóbulos blancos en la sangre y síntomas de ingestión
- No está considerada como una sustancia cancerígena por la STPS

#### **10.2.4 Hidróxido de sodio (NaOH)**

##### a) Propiedades físicas y químicas

- Forma: sólido no volátil en hojuelas
- Color: blanco
- Olor: aroma ligero
- Temperatura de fusión: 318.4°C
- Temperatura de ebullición: 1390°C
- Punto de inflamación: no disponible
- Volatilidad: no aplica
- Temperatura de autoignición: no aplica
- Presión de vapor: 10mmHg a 20°C
- Densidad: 2.13g/cm<sup>3</sup> (a 20°C)
- Solubilidad en agua: 42g en 100ml a 0°C, 347g en 100°C

##### b) Estabilidad y reactividad

- Sustancia estable

- Es incompatible con ácidos fuertes, agua, metales, compuestos orgánicos-halógenos, cloruros y nitratos
- Se debe evitar su almacenaje sin ventilación

#### c) Toxicología

- La ingestión causa quemaduras en los tejidos gastrointestinales, boca y esófago. Provoca náuseas, vómito, dolor abdominal y diarrea
- El contacto con la piel ocasiona conjuntivitis y severas lesiones en corneas
- Ocasiona profundas quemaduras de la piel siendo muy dolorosas
- Se combina con los tejidos formando albuminatos alcalinos
- La inhalación ocasiona irritación en las vías tractorespiratorias y neumonitis
- No está considerada como una sustancia cancerígena por la STPS

#### **10.2.5 Acido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)**

##### a) Propiedades físicas y químicas

- Forma: líquido claro
- Color: incoloro
- Olor: inodoro
- Temperatura de fusión: 21°C (punto de congelamiento Sol. 85%)
- Temperatura de ebullición: 158°C (Sol. 85%) el agua se consume
- Punto de inflamación: no es combustible
- Volatilidad: no aplica
- Temperatura de autoignición: no aplica
- Presión de vapor: no aplica

- Densidad: 1.685g/cm<sup>3</sup> (a 20°C)

- Solubilidad en agua: completamente soluble

b) Estabilidad y reactividad

- Sustancia estable

- Es incompatible con sulfuros, fosfatos, cianuros, acetilenos, fluoruros, silicatos y carburos

- Se debe evitar su almacenaje junto a materiales incompatibles

- Las reacciones liberan gases inflamables y/o venenosos

c) Toxicología

- La ingestión causa quemaduras y ulceraciones del tracto gastrointestinal, provoca vomito de sangre y daño al riñón

- Este producto es extremadamente irritante para la piel y los ojos, altas concentraciones pueden causar severas quemaduras

- Ocasiona profundas quemaduras de la piel siendo muy dolorosas

- La inhalación ocasiona irritación en las vías tractorespiratorias provocando bronconeumonía y edema pulmonar

- No se dispone de datos específicos para ser considerada como una sustancia cancerígena por la STPS

**10.2.6 Carbonato de sodio anhidro. (N<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)**

a) Propiedades físicas y químicas

- Forma: solido en polvo, higroscópico 15% humedad

- Color: blanco-gris

- Olor: inodoro

- Temperatura de fusión: 851°C

- Temperatura de ebullición: no se descompone, no forma vapor

- Punto de inflamación: no es combustible (no se quema)
- Volatilidad: no aplica
- Temperatura de autoignición: no aplica
- Presión de vapor: cero
- Densidad: 2.53g/cm<sup>3</sup> (a 20°C)
- Solubilidad en agua: 7.1g/100ml a 0°C, 45.5g/100ml a 100°C

b) Estabilidad y reactividad

- Sustancia estable
- Es incompatible con ácido sulfúrico, flúor, magnesio, aluminio, ácidos
- Se debe evitar su almacenaje junto a materiales incompatibles, porque genera reacciones explosivas

c) Toxicología

- La ingestión causa irritación de la boca, garganta y estomago. Las soluciones pueden ser corrosivas, causando retorcijones y posible colapso nervioso.
- El contacto directo con una solución sólida o concentrada puede dar como resultado daño permanente de los ojos si no se lava con agua.
- Ocasiona irritación y enrojecimiento de la piel. Las soluciones concentradas pueden ser corrosivas causando quemaduras.
- La inhalación ocasiona irritación en las vías tractorespiratorias. Los síntomas pueden incluir tos, estornudos y dificultad de respiración.
- No se dispone de datos específicos para ser considerada como una sustancia cancerígena por la STPS.

**10.2.7 Fluoborato de amonio (BF<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N)**

a) Propiedades físicas y químicas

- Forma: sólido en polvo, cristales

- Color: blanco
- Olor: inodoro
- Temperatura de fusión: 510°C
- Densidad: 1.87g/cm<sup>3</sup> (a 20°C)
- Solubilidad en agua: 97g/100ml

b) Estabilidad y reactividad

- Sustancia estable
- Su almacenaje debe ser en un lugar seco y en un recipiente sellado

c) Toxicología

- Las propiedades toxicológicas de esta sustancia no han sido completamente investigadas, la inhalación del polvo, provoca irritación en el tracto respiratorio
- Para contacto directo con la piel, ojos e ingestión, no se han realizado estudios o investigaciones

**10.2.8 Fluoborato de cadmio (B<sub>2</sub>CdF<sub>8</sub>)**

a) Propiedades físicas y químicas

- Forma: Solido o solución acuosa
- Color: incoloro
- Olor: inodoro
- Densidad: 1.6g/cm<sup>3</sup> (a 20°C)
- Solubilidad en agua: muy soluble

b) Estabilidad y reactividad

- Sustancia estable
- Su almacenaje debe ser en un cuarto ventilado y a temperatura ambiente

- El contacto con metales produce hidrogeno gaseoso, el cual es muy inflamable
- Reacciona como acido para neutralizar bases

c) Toxicología

- La inhalación prolongada de vapores puede causar tos, disnea y opresión en el pecho, que es similar a la fiebre causada por la inhalación de humos metálicos, pero que puede evolucionar a neumonía, edema pulmonar y muerte por insuficiencia respiratoria en los casos graves. La exposición aguda puede causar enfisema y fibrosis
- Cuando tiene contacto con la piel, causa erupciones y/o prurito
- Su ingestión causa náuseas, vómitos, dolor abdominal y cólico, diarrea, salivación, boca seca y dolor retroesternal
- Para contacto directo con la piel, ojos e ingestión, no se han realizado estudios o investigaciones

**10.2.9 Sulfato de rodio ( $O_{12}Rh_2S_3$ )**

a) Propiedades físicas y químicas.

- Forma: Solido
- Color: Rojo-amarillo
- Olor: Característico
- Densidad:  $1.21g/cm^3$  (a  $25^{\circ}C$ )
- Solubilidad en agua: Ligeramente soluble

b) Estabilidad y reactividad

- Incompatible con agua, oxidantes fuertes, materiales orgánicos, metales en forma de polvo
- Su descomposición produce monóxido de carbono, dióxido de carbono y oxido de azufre

- Cuando se quema, desprende vapores tóxicos, que pueden acelerar la combustión

c) Toxicología

- La inhalación de los vapores pueden causar lesiones, quemaduras, muerte
- Cuando tiene contacto con la piel, puede resultar en lesiones, quemaduras y la muerte
- Su ingestión puede ser fatal

**10.2.10 Sulfato de amonio.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$**

a) Propiedades físicas y químicas

- Forma: Gránulos o cristales finos
- Color: blanco
- Olor: olor a amoniac
- Temperatura de fusión: 235°C
- Temperatura de ebullición: se descompone a 280°C
- Punto de inflamación: no aplica
- Volatilidad: no disponible
- Temperatura de autoignición: no aplica
- Presión de vapor: no disponible
- Densidad: 1.77g/cm<sup>3</sup> (a 20°C)
- Solubilidad en agua: 41.2g/100g a 253°C

b) Estabilidad y reactividad

- Sustancia estable
- Se descompone en humos de amoniac, óxidos de azufre y óxidos nitrosos

- Puede estallar si se mezcla con oxidantes, tales como nitrato de potasio, nitrito de potasio y clorato de potasio
- Se debe evitar su almacenaje junto a materiales incompatibles y altas temperaturas

c) Toxicología

- La ingestión puede provocar trastornos gastrointestinales. Los síntomas incluyen dolor abdominal, náuseas y vómito
- El contacto directo con los ojos puede dar como resultado irritación y ardor, además de visión borrosa
- Ocasiona irritación y enrojecimiento de la piel
- La inhalación ocasiona irritación en las vías tractorespiratorias
- No está considerada como una sustancia cancerígena por la STPS

**10.2.11 Cloruro de amonio. (NH<sub>4</sub>Cl)**

a) Propiedades físicas y químicas

- Forma: cristal e higroscópico
- Color: incoloro
- Olor: inodoro
- Temperatura de fusión: se sublima a 338°C
- Temperatura de ebullición: 520°C
- Punto de inflamación: no aplica (no se quema)
- Volatilidad: no se dispone de información
- Temperatura de autoignición: no aplica
- Presión de vapor: 1mmHg a 160°C
- Densidad: 1.5274g/cm<sup>3</sup> (a 20°C)

- Solubilidad en agua: 374g/lt

b) Estabilidad y reactividad

- Sustancia estable

- Se debe evitar su almacenaje junto a ácidos fuertes, bases fuertes, oxidantes fuertes, clorato de potasio y sales de plata

- Con los ácidos se puede desprender cloruro de hidrogeno, con bases fuertes puede desprender gas de amoniaco, con el clorato de potasio puede ocasionar una explosión

c) Toxicología

- La ingestión puede provocar nauseas y vomito, además de acidez estomacal

- El contacto directo con los ojos puede dar como resultado irritación y ardor, llegando a causar daño

- Ocasiona irritación y enrojecimiento de la piel

- La inhalación ocasiona irritación en las vías tractorespiratorias

- No está considerada como una sustancia cancerígena por la STPS

**10.2.12 Acido bórico. ( $H_3BO_3$ )**

a) Propiedades físicas y químicas

- Forma: cristal o polvo

- Color: blanco

- Olor: sin olor

- Temperatura de fusión: 169°C

- Temperatura de ebullición: no se dispone de información

- Punto de inflamación: no se dispone de información

- Volatilidad: no se dispone de información

- Temperatura de autoignición: no se dispone de información

- Presión de vapor: no aplica
- Densidad: 1.435g/cm<sup>3</sup> (a 20°C)
- Solubilidad en agua: parcialmente soluble en agua

b) Estabilidad y reactividad

- Sustancia estable
- Se debe evitar su almacenaje junto a potasio porque reacciona violentamente

c) Toxicología

- La ingestión puede provocar baja de presión sanguínea, diarrea y vomito
- El contacto directo con los ojos puede dar como resultado irritación y ardor
- Ocasiona irritación y enrojecimiento de la piel
- La inhalación ocasiona irritación en las vías tractorespiratorias
- No esta considerada como una sustancia cancerígena por la STPS

**10.2.13 Cianuro de potasio. (KCN)**

a) Propiedades físicas y químicas

- Forma: terrones amorfos higroscópicos
- Color: blanco
- Olor: sin olor cuando esta seco
- Temperatura de fusión: 634°C
- Temperatura de ebullición: 1625°C
- Punto de inflamación: no se dispone de información
- Volatilidad: no aplica
- Temperatura de autoignición: no se dispone de información

- Presión de vapor: no aplica
- Densidad: 1.52g/cm<sup>3</sup> (a 16°C)
- Solubilidad en agua: 71.6g/100g, soluble en alcohol y glicerina

b) Estabilidad y reactividad

- Sustancia estable si está seco. En presencia de aire o humedad descompone para formar cianuro de hidrogeno
- Reacciona violentamente con agentes oxidantes fuertes como nitritos, nitratos, cloratos, peróxidos. Hay liberación de cianuro de hidrogeno en contacto con ácidos y sales acidas
- Se debe evitar su almacenaje con productos incompatibles y en condiciones de calor y humedad

c) Toxicología.

- La ingestión puede provocar sensación de quemadura en el tracto digestivo, salivación, nauseas, vomito, dificultad respiratoria y muerte
- El contacto directo con los ojos puede dar como resultado irritación, lagrimeo excesivo, enrojecimiento y dolor. La exposición a altas concentraciones del vapor de cianuro de hidrogeno podría dañar la retina y los nervios
- Ocasiona irritación y posibles quemaduras en la piel, especialmente si esta mojada o húmeda. Si es absorbido, causa síntomas similares a los de la ingestión
- El polvo o neblina pueden ser muy irritantes para la nariz y la garganta por inhalación. La inhalación de 20 a 40 ppm puede resultar en ligeros síntomas de envenenamiento. Una concentración de 270 ppm puede ser fatal en un minuto

**10.2.14 Acido selénico.**

a) Propiedades físicas y químicas

- Forma: líquida

- Color: incoloro
- Olor: inodoro
- Temperatura de fusión: indeterminado
- Temperatura de ebullición: indeterminado
- Punto de inflamación: >109°C
- Volatilidad: no se dispone de información
- Presión de vapor: sin determinar
- Densidad: 1.4g/cm<sup>3</sup> (a 20°C)
- Solubilidad en agua: completamente soluble

b) Estabilidad y reactividad

- No se descompone con almacenaje y manejo adecuado
- Es incompatible con los metales alcalinos y alcalinotérreos y con muchos productos químicos orgánicos e inorgánicos reactivos
- Se debe evitar su almacenaje junto a materiales incompatibles

**10.2.15 Fosfato trisórico. (SO<sub>4</sub>Mg)**

a) Propiedades físicas y químicas

- Forma: cristales
- Color: blanco
- Olor: inodoro
- Temperatura de fusión: se descompone a 75°C
- Temperatura de ebullición: indeterminado
- Volatilidad: no se dispone de información
- Presión de vapor: sin determinar

- Densidad: 2.5g/cm<sup>3</sup> (a 20°C)

- Solubilidad en agua: 14.5g/100g agua a 25°C

b) Estabilidad y reactividad

- No se descompone con almacenaje y manejo adecuado

- Se debe evitar su almacenaje junto a ácidos fuertes, mantener en lugar seco y bien cerrado

c) Toxicología

- La ingestión puede provocar dolor abdominal, sensación de quemazón, shock o colapso

- El contacto directo con los ojos puede dar como resultado enrojecimiento, dolor, quemaduras profundas graves

- El contacto con la piel causa quemaduras cutáneas, dolor y ampollas

- La inhalación provoca sensación de quemazón, tos, jadeo y dolor de garganta

### **10.3 Medidas en el tratamiento de las sustancias empleadas.**

La forma de manejo de cada una de las sustancias mencionadas es de gran importancia pero el de mayor riesgo es para los cianuros, dado que, es de los compuestos de mayor utilización en pequeños talleres o grandes empresas dedicadas a la electrodeposición de recubrimientos metálicos también es uno de los más peligrosos debido a sus características físicas y químicas.

A continuación se detallan las recomendaciones necesarias en el manejo de cianuros y los demás compuestos ya mencionados, en casos de intoxicación, incendios, derrames, etc., y la manera en que deben tratarse estos materiales en forma normal y ante condiciones de emergencia.

Resulta indispensable que se cuente con los elementos de seguridad así como también los elementos citados para poder realizar una atención al accidentado en forma inmediata.

### **10.3.1 Primeros auxilios.**

Las siguientes recomendaciones de los primeros auxilios y terapia deben ser puestas a disposición de todos los socorristas voluntarios que pueden ser llamados a prestar los primeros socorros. La calidad de las medidas inmediatas y socorros elementales practicados en el lugar del accidente es decisiva para el destino posterior del intoxicado. Actúe rápidamente y mantenga la calma.

Se recomienda seguir con las indicaciones siguientes:

- Retirar al accidentado de la zona de peligro, sin olvidar la seguridad personal propia máscara y guantes protectores.
- Quitarle inmediatamente la ropa contaminada y alejarla.
- Lavar intensamente con agua la piel húmeda así como la conjuntiva de los ojos y las quemaduras.
- Procurar el reposo absoluto del cuerpo protegiéndole contra la pérdida de calor (manta de salvación).
- Llamar al médico precisándole el estado del accidentado, inmediatamente después de todas las indicaciones anteriores.

En caso de intoxicación seguir las siguientes recomendaciones para cada uno de los casos que se mencionan a continuación (se mencionan solo aquellos agentes químicos considerados de alto riesgo).

#### **a) Intoxicación por cianuro**

Si respira y está consciente, sentarlo y esperar a que se recupere. Si está inconsciente y respira, se le da a respirar una tela impregnada con nitrito de amilo (estimulante cardiaco poderoso) por 15 segundos y repetirlo por 5 o 6 veces, cambiar el antídoto cada 3 minutos y continuar hasta que la víctima recobre la conciencia. Si no respira, dar respiración artificial, con una bolsa de resucitación, NUNCA HACERLO BOCA A BOCA, y después usar el nitrito de amilo.

Lavar inmediatamente con agua corriente por lo menos durante 15 minutos la zona afectada, no provocar el vomito y darle a beber agua inmediatamente,

en todos los casos de exposición, el paciente debe ser transportado al hospital tan pronto como sea posible.

**b) Intoxicación por ácido sulfúrico**

Traslade a un lugar con ventilación adecuada, si respira con dificultad suministrar oxígeno o si no respira inicie la respiración artificial. Lavar con agua corriente durante 15 minutos el área afectada y si existió contacto con los ojos lavar suavemente abriendo ocasionalmente los párpados, para ingestión de a beber agua seguida con leche de magnesia y no induzca el vomito. Solicite atención médica de inmediato.

**c) Intoxicación por óxido de cadmio**

Traslade a un lugar con ventilación adecuada, si respira con dificultad suministrar oxígeno, lave la zona afectada con agua corriente durante 15 minutos y en caso de contacto en los ojos hágalo suavemente abriendo ocasionalmente los párpados, si fuera ingestión de a beber agua o leche, nunca de nada por la boca a una persona que se encuentre inconsciente. Solicite atención médica de inmediato.

**d) Intoxicación por hidróxido de sodio**

Mueva a la persona afectada a un lugar con ventilación adecuada, si respira con dificultad suministrar oxígeno, lave la parte del cuerpo afectada con agua corriente durante 15 minutos y en caso de contacto con los ojos lave suavemente abriendo ocasionalmente los párpados, si existiera ingestión de a beber agua seguida de leche de magnesia, nunca induzca el vomito. Solicite atención médica de inmediato.

**e) Intoxicación por ácido fosfórico**

Dirija a la persona afectada a un lugar con ventilación adecuada, si respira con dificultad suministrar oxígeno pero si no respira inicie la respiración artificial, lavar las áreas del cuerpo afectadas con agua corriente durante 15 minutos y en caso de contacto con los ojos lave suavemente abriendo ocasionalmente los párpados, si existiera ingestión de a beber inmediatamente agua, nunca induzca el vomito. Si persisten las molestias solicite atención médica de inmediato.

#### **f) Intoxicación por carbonato de sodio**

Traslade a la persona afectada a un lugar ventilado, si respira con dificultad suministre oxígeno y si no respira inicie la respiración artificial. Lavar suavemente los ojos con agua abriendo ocasionalmente los párpados y lave por 15 minutos las partes del cuerpo dañadas, no provoque el vomito y de a beber agua seguido de leche y repita la administración de agua. Solicite la atención médica inmediatamente.

#### **10.3.2 Medidas contra incendios.**

En todo tipo de actividades existe un peligro inminente pero existe un riesgo mayor en lugares donde se manejan reactivos químicos, sus productos de combustión o a los gases que se forman. En caso de incendio puede haber liberación de ácido cianhídrico. Deben tomarse las medidas habituales en casos de incendio por productos químicos, siempre y cuando no se arriesgue la integridad física de ninguno de los empleados.

El personal que combata el incendio debe mantenerse de frente al fuego y a favor del viento (viento en la espalda), en áreas altas y usar equipo de respiración y ropa de protección especiales. Si es posible, mover los contenedores cercanos al fuego sin que se moje el material pues pueden generarse gases venenosos o las disoluciones pueden contaminar fuentes de agua.

Los residuos del incendio deben ser debidamente eliminados usando un agente de extinción adecuado como polvo extintor alcalino. El agua y todo el material contaminado debe almacenarse y evitar, lo más posible, que estos lleguen a las alcantarillas y mucho menos al subsuelo.

Además, se deben utilizar equipos de respiración independientes del aire ambiente y vestirse con el equipo protector.

#### **10.3.3 Medidas a tomar en caso de derrame accidental.**

· *Medidas de precaución relativas a personas:* evacuar el área inmediatamente, evitar cualquier punto de ignición. evitar la formación de polvo. El personal encargado de hacerlo debe portar el equipo de seguridad adecuado como bata, guantes, lentes de seguridad, botas y equipo de respiración autónoma. Si la fuga es grande, debe portarse equipo de protección que cubra todo el cuerpo. Procurar ventilación

suficiente. A causa del peligro de absorción por la piel, evitar todo contacto con ella.

- *Medidas de protección ambiental:* debe evitarse que lleguen a la tierra y a las alcantarillas las aguas canalizadas. Las aguas residuales y soluciones cianuradas deben ser descontaminadas antes de ser introducidos en una red de alcantarillado o aguas públicas, basándose en el uso e implementación de las siguientes normas: Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-2005 que establece las características, procedimiento de identificación, clasificación y los listados de residuos peligrosos; Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996 que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas residuales en aguas y bienes nacionales; y Reglamento de la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos, etc.
- *Procedimientos de limpieza/absorción:* recoger mecánicamente toda la sustancia derramada y colocarla en un recipiente adecuado. Remitirse al fabricante o proveedor para obtener información sobre su reciclado y/o recuperación.

#### **10.3.4 Manipulación y almacenamiento**

Este tipo de materiales o reactivos deben mantenerse bajo llave o de modo que solamente tengan permitido expertos o personas delegadas por ellos el acceso para la manipulación del mismo.

En seguida se presentan algunas indicaciones básicas:

- *Para un manejo seguro:* al proceder a abrirlo, procurar siempre una buena ventilación, debido a que vestigios de gases o vapores venenosos o tóxicos pueden quedar adheridos al recipiente. Tras su utilización, cerrar el envase nuevamente en forma hermética.
- *Para un almacenamiento seguro:* se debe siempre mantener el recipiente o contenedor cerrado, debidamente etiquetado y que contenga nombre del producto, identificación del transporte y color de almacenaje. Debe ser depositado en un lugar seco y bien ventilado diseñado especialmente para su resguardo de acuerdo a ciertos requerimientos establecidos por disposiciones oficiales en cada localidad.

Algunos de los requerimientos para lugares de almacenamiento son: buena ventilación, suficientes instalaciones para la retención del agua de extinción, suficientes extintores y una adecuada distribución del espacio. Además de que no se deben almacenar cianuros conjuntamente con ningún tipo de ácidos, por supuesto de la advertencia básica de mantenerse alejado de alimentos y bebidas.

También tenemos requerimientos para los recipientes de almacenamiento de cianuro, entre los cuales se encuentran, no utilizar como materiales para la fabricación de los envases aluminio ni acero, claro que lo más importante es tener en cuenta las disposiciones vigentes en cada norma establecida.

Debemos recordar que todas estas medidas o indicaciones son preventivas porque en realidad algunas no deberían ser de tanta importancia debido a que si todos los involucrados en el desarrollo de los procesos de galvanoplastia realizan su trabajo de la forma adecuada y sin excesos de confianza, no se presentaran accidentes de ninguna índole o serán los menos posibles.

## **Conclusiones**

En este manual se proporciona la mayor información posible acerca de procesos actualmente en uso de electrodeposición de cadmio y rodio, sin establecer que sea toda la que pueda existir; incluyendo desde conceptos teóricos, descripción de las etapas, áreas e instrumentación utilizada en los mismos hasta por una pequeña introducción de la legislación que existe en México para esta rama de la industria. Tratando de cumplir con los objetivos planteados presentando una recopilación que no se limita a ser informativa sino propositiva porque utilizando un lenguaje sencillo de fácil acceso a los lectores busca la divulgación de métodos alternativos en el pretratamiento o proceso de electrodeposición con menor impacto ambiental ya existentes en la literatura y manteniendo parámetros de suficiente calidad, teniendo en cuenta que existe mucho por realizar en la recuperación de reactivos o control de contaminantes en los efluentes de cada uno de estos procesos para su futuro desarrollo.

Para la realización de este manual, fue necesaria la consulta de información poco accesible, por lo cual, se tuvo que recurrir a todo tipo de recursos proporcionados por nuestra facultad como fueron manuales, libros, artículos, tesis y por supuesto Internet, así como a personas especializadas en esta área; además de las habilidades adquiridas durante los años de educación impartida por todos y cada uno de los profesores que día a día tratan de generar en esta escuela profesionistas que ya no solo buscan un desarrollo personal sino que fomentan la preocupación de crear procesos con una visión hacia la mejora de nuestro medio ambiente y calidad de vida.

## **Bibliografía**

1. Chang, R., W. College, "Química", 7ª ed., McGraw-Hill, Colombia, 2002.
2. Claudio, P., "Galvanoplastia aplicada teoría y práctica", Librería y editorial Alsina, Buenos Aires, Argentina, 1998.
3. Rodríguez, G., M. E., "Manual de galvanotecnia de los procesos de dorado y plateado", Tesis de Licenciatura en Ingeniería química, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM, 2002.
4. Vallejo, F. J. "Galvanostegia. Electroquímica aplicada". Editorial Hobby, Buenos Aires, 1962.
5. Vogel, A. I., "Química analítica cualitativa", Editorial Kapelusz, Buenos Aires.
6. Burriel, F., J. Hernández, F. Lucena, "Química analítica cualitativa", 18ª ed., Thomson.
7. Lesur, L., "Manual de recubrimientos metálicos", Editorial Trillas, México, 1995.
8. Blum, W., G. B. Hogaboom, "Galvanotecnia y galvanoplastia", Compañía Editorial Continental, Distrito Federal, México, 1982.
9. Graham, A. K., H.L. Pinkerton, "Manual de ingeniería de los recubrimientos electrolíticos", Compañía Editorial Continental, México D.F., 1967.
10. Machu, W., "Galvanotecnia moderna", Aguilar, Madrid, 1959.
11. <http://www.istas.net/fittema/att/di8.htm>
12. Cotell, C., J. Sprage, F. Smidt, "ASM Metals handbook, Vol. 5", ASM International, Estados Unidos de América, 1994.
13. Ullmann, F., Gerhartz, W., "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1985.
14. Glayman, J., G. Farkas, "Galvanotecnia. Técnica y procedimientos", Editorial Cedel, España, 1980.
15. General Plating Procedure Instructions for Nickel, Gold, Silver and Rhodium, <http://shorinternational.com/PlatingInstrGen.htm>
16. "Rhodium Sulphate T.P. Technical Data", Technic Inc., California U.S.A., 2009.
17. ASTM B634
18. Langford, K. E., "Análisis de baños electrolíticos", 2ª ed., Aguilar, España, 1963.

19. Kirk, R., "Enciclopedia de tecnología química", Editorial John Wiley & Son, New York, 1992.
20. Formulación de baño de electrodeposición de rodio para joyería, [http://www.raulybarra.com/notijoya/archivosnotijoya6/6rodio\\_rodado\\_rodizado.htm](http://www.raulybarra.com/notijoya/archivosnotijoya6/6rodio_rodado_rodizado.htm)
21. "Soluciones para el control de calidad de recubrimientos y plásticos", BYK Gardner Instruments, Columbia, U. S. A., 2006.
22. Kutzelnigg, A., "Prueba de los recubrimientos metálicos". Robert Draper LTD, Inglaterra, 1963.
23. ASTM D3359
24. "Solución desengrasante mersol 3270". CIMA. Buenos Aires, Argentina, 2009.
25. Second kin - Testing Rhodium Plating Technique <http://www.ganoksin.com/borisat/nenam/ajm-rhodium-plating-technique.htm>
26. Comisión Ambiental Metropolitana, Secretaria de Comercio y Fomento Industrial; "Concepto de manejo de residuos peligrosos e industriales para el giro de la galvanoplastia", Distrito Federal, México, 2000
27. "Prevención de la contaminación en la pequeña y mediana industria. La minimización de residuos en la industria del acabado de metales. Centro panamericano de ingeniería sanitaria y ciencias del ambiente (CEPIS)". OMS, Desarrollado por US EPA/SEDECOL Grupo de trabajo sobre la prevención de la contaminación, U. S. A., 1993.
28. "Manual de minimización, tratamiento y disposición. Concepto de manejo de residuos peligrosos e industriales para el giro de la galvanoplastia". Comisión Ambiental Metropolitana en colaboración con GTZ - Sociedad Alemana de Cooperación Técnica TÜV ARGE - MEX. México D.F., 1998.
29. "Libro Blanco para la Minimización de Residuos y Emisiones, Recubrimientos Electrolíticos". IHOBE S.A, Gobierno Vasco. 1997.
30. Fuchs, M., Riedel, F., "Sistema de tratamiento electrolítico para aguas residuales con contenido de metales", GTW, 1995.
31. Mehta, Suresh and Thomas Besore, "Alternatives to Organic Solvents in Metal-Cleaning Operations". Illinois Hazardous Waste Research & Information Center, 1989.
32. "Guía de Buenas Prácticas para el Sector Galvanotecnia". Ministerio del Medio Ambiente y FUNDES Colombia. Colombia. 1998

33. "Guías de producción más limpia. Producción más limpia en el sector de galvanoplastia". Centro Mexicano para la Producción más limpia, Instituto politécnico Nacional. México, 1997.
34. Normas Mexicanas, <http://www.economia-nmx.gob.mx/>
35. Normas Oficiales Mexicanas vigentes, reglamentos y leyes federales, <http://www.semarnat.gob.mx/leyesynormas/Pages/inicio.aspx>
36. Paridad del precio de rodio del año 2009, [http://www.kitco.com/scripts/hist\\_charts/yearly\\_graphs.cgi](http://www.kitco.com/scripts/hist_charts/yearly_graphs.cgi)
37. Asfahl, R., "Seguridad Industrial y Salud", 4ª ed., Editorial Pearson, México, 2000.
38. Kirk, R. y Othmer D., "Encyclopedia of Chemical Technology", John Wiley & Sons, New York, 1991.
39. Recopilación de hojas de datos de seguridad para reactivos, [http://www.chemicalbook.com/ProductIndex\\_EN.aspx](http://www.chemicalbook.com/ProductIndex_EN.aspx),  
<http://www.itson.mx/laboratorios/indicehojasseguridad.htm>,<http://www.insht.es/portal/site/Insht/menuitem.a82abc159115c8090128ca10060961ca/?vgnextoid=4458908b51593110VgnVCM100000dc0ca8c0RCRD>