

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

**EVALUACIÓN Y CONTROL DE BAÑOS
DE DEPÓSITO COMERCIALES DE
ALEACIONES ZINC-COBALTO**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO FARMACÉUTICO BIÓLOGO

PRESENTA

ALEJANDRO ALTAMIRANO GUTIÉRREZ

SANTIAGO DE QUERÉTARO; QRO. SEPTIEMBRE 1999

No Adq. H61252
No. Título _____
Clas. 541.37 _____
A265a _____

EL PRESENTE TRABAJO SE REALIZÓ EN LAS INSTALACIONES DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN ELECTROQUÍMICA, S.C. (CIDETEQ, S.C.) EN EL LABORATORIO DE ELECTROQUÍMICA BAJO LA DIRECCIÓN DEL DR. RAÚL ORTEGA BORGES, GERENTE DEL DEPARTAMENTO DE ELECTROQUÍMICA.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

**EVALUACIÓN Y CONTROL DE BAÑOS
DE DEPÓSITO COMERCIALES DE
ALEACIONES ZINC-COBALTO**

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el título de

QUÍMICO FARMACÉUTICO BIÓLOGO

Presenta:

ALEJANDRO ALTAMIRANO GUTIÉRREZ

Dirigido por:

Dr. RAÚL ORTEGA BORGES

SINODALES

Dr. RAÚL ORTEGA BORGES

Presidente

Firma

M. en I. LUIS ANTONIO ACEVEDO ARREGUÍN

Propietario

Firma

M. en C. GUSTAVO PEDRAZA ABOYTES

Propietario

Firma

M. en C. JOSÉ LUIS GALLEGOS PÉREZ

Suplente

Firma

Q.M. JOSÉ MERCED ESPARZA GARCÍA

Director de la Facultad de Química

ÍNDICE GENERAL

	Página
<i>Índice general</i>	i
<i>Lista de tablas</i>	iv
<i>Lista de figuras</i>	viii
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I. ANTECEDENTES	3
CAPÍTULO II. OBJETIVOS	7
2.1. Objetivo general.	7
2.2. Objetivos específicos.	7
CAPÍTULO III. GENERALIDADES SOBRE EL PROCESO DE OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS POR VÍA ELECTROQUÍMICA	8
3.1. Recubrimientos por vía electroquímica.	8
3.2. Reacciones que ocurren en un proceso de electrodeposición	11
3.3. Condiciones de electrodeposición.	14
CAPÍTULO IV. RECUBRIMIENTOS DE SACRIFICIO PARA LA PROTECCIÓN CONTRA LA CORROSIÓN DE ACEROS AL CARBÓN	18
4.1. Recubrimientos de protección de zinc sobre acero.	18
4.2. Procesos de depósito de zinc.	19

4.2.1. Procesos de inmersión en caliente.	20
4.2.2. Procesos de aspersion	21
4.2.3. Procesos de electrodeposito.	21
4.3. Tipos de baños de depósito de aleaciones Zn-Co.	23

CAPÍTULO V.

MÉTODOS DE CONTROL Y ANÁLISIS DE BAÑOS DE DEPÓSITO.	31
5.1. Control de régimen de trabajo durante el proceso de operación de baños de depósito.	31
5.2. Control de los baños de depósito y métodos de análisis.	34
5.2.1. Control mediante la celda Hull.	34
5.2.1.1. Antecedentes.	35
5.2.1.2. Características físicas.	35
5.2.1.3. Equipo básico requerido para la celda Hull en el control de baños de depósito de zinc y aleaciones de zinc.	38
5.2.1.4. Uso de la celda Hull.	39
5.2.1.5. Características de funcionamiento de la celda Hull.	43
5.2.2. Métodos analíticos para control de la composición de baños de depósito.	44
5.2.2.1. Métodos principales de análisis químico.	45

CAPÍTULO VI.

DESARROLLO EXPERIMENTAL.	50
6.1. Evaluación y control de baños ácidos de depósito comerciales de aleaciones Zn-Co a base de cloruros.	50
6.1.1. Materiales y equipo necesario.	50
6.2. Control analítico de baños de depósito de aleaciones Zn-Co.	53
6.2.1. Técnicas utilizadas para el análisis químico de los componentes básicos del baño ácido de depósito de aleaciones Zn-Co.	54

6.3. Análisis de los aditivos utilizados en la composición de los baños de depósito de zinc y de aleaciones Zn-Co.	76
6.3.1. Procedimiento.	76
6.3.2. Resultados y discusiones.	77
6.4. Control con la celda Hull.	82
6.4.1. Procedimiento para la prueba en la celda Hull.	82
6.4.2. Resultados de los electrodepósitos de aleaciones Zn-Co.	85

CAPÍTULO VII.

CONCLUSIONES GENERALES.	111
7.1 Sugerencias.	112
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	113

ANEXO I.

Preparación de soluciones para el análisis de baños ácidos de depósito de aleaciones Zn-Co a base de cloruros, y factores para reportar en gramos por litro los componentes básicos.	I
A) Soluciones para el análisis.	II
B) Procedimiento de la obtención de los factores para reportar en g/L.	VI

LISTA DE TABLAS

		Página
TABLA I.	Conductividad relativa de diferentes soluciones acuosas.	11
TABLA II.	Reacciones catódicas que ocurren en una solución de electrodepósito de zinc.	11
TABLA III.	Reacciones anódicas que ocurren en una solución de electrodepósito de zinc.	12
TABLA IV.	Serie de fuerza electromotriz de algunos metales.	16
TABLA V.	Formulaciones de los baños de depósito de aleaciones Zn-Co.	24
TABLA VI.	Características típicas de los procesos de obtención de aleaciones Zn-Co y Zn-Ni.	28
TABLA VII.	Características de las aleaciones de zinc más importantes desde el punto de vista comercial.	29
TABLA VIII.	Composición de la solución inicial para baños de depósito comerciales de aleaciones Zn-Co a base de cloruros.	53
TABLA IX.	Composición de las soluciones preparadas para la determinación de zinc "metálico".	58
TABLA X.	Resultados de la determinación de zinc "metálico".	58
TABLA XI.	Composición de las soluciones preparadas para la determinación de cobalto "metálico".	59
TABLA XII.	Resultados de la determinación de cobalto "metálico".	60
TABLA XIII.	Composición de las soluciones preparadas para la determinación del ácido bórico.	62
TABLA XIV.	Resultados de la determinación del ácido bórico.	62
TABLA XV.	Resultados obtenidos en la determinación del ácido bórico de las muestras de la solución 5AB.	64
TABLA XVI.	Composición de las soluciones preparadas para la determinación de zinc "metálico", cobalto "metálico" y ácido bórico.	67

TABLA XVII.	Resultados de la determinación de zinc “metálico” en tres concentraciones diferentes.	68
TABLA XVIII.	Resultados de la determinación de cobalto “metálico” en tres concentraciones diferentes.	69
TABLA XIX.	Resultados de la determinación del ácido bórico en tres concentraciones diferentes.	69
TABLA XX.	Composición de las soluciones preparadas para la determinación de cloruros.	71
TABLA XXI.	Resultados de la determinación de cloruros en dos concentraciones diferentes.	71
TABLA XXII.	Resultados obtenidos de la determinación de cloruros de las muestras de la solución 6Cl.	73
TABLA XXIII.	Nombre comercial de los aditivos utilizados en los baños de depósito de zinc y de aleaciones Zn-Co.	76
TABLA XXIV.	Descripción de los grupos funcionales y posibles compuestos orgánicos de los aditivos comerciales.	79
TABLA XXV.	Determinación de algunos elementos químicos en los aditivos comerciales utilizados en los baños de depósito de zinc.	80
TABLA XXVI.	Determinación de algunos elementos químicos en los aditivos comerciales utilizados en los baños de depósito de aleaciones Zn-Co.	81
TABLA XXVII.	Composición de las soluciones del baño de depósito de aleaciones Zn-Co sometidas a las pruebas en celda Hull.	86
TABLA XXVIII.	Regla de distribución de densidades de corriente catódica en A/dm^2 , sobre un panel de celda Hull de 267 mL como una función del amperaje aplicado.	87
TABLA XXIX.	Intervalos de densidad de corriente catódica correspondientes a los electrodepositos de aleaciones Zn-Co obtenidos sobre el cátodo panel, de la solución A.	89

TABLA XXX.	Intervalos de densidad de corriente catódica correspondientes a los electrodepósitos de aleaciones Zn-Co obtenidos sobre el cátodo panel, de la solución B.	90
TABLA XXXI.	Intervalos de densidad de corriente catódica correspondientes a los electrodepósitos de aleaciones Zn-Co obtenidos sobre el cátodo panel, de la solución C.	91
TABLA XXXII.	Intervalos de densidad de corriente catódica correspondientes a los electrodepósitos de aleaciones Zn-Co obtenidos sobre el cátodo panel, de la solución D.	92
TABLA XXXIII.	Intervalos de densidad de corriente catódica correspondientes a los electrodepósitos de aleaciones Zn-Co obtenidos sobre el cátodo panel, de la solución E.	93
TABLA XXXIV.	Intervalos de densidad de corriente catódica correspondientes a los electrodepósitos de aleaciones Zn-Co obtenidos sobre el cátodo panel, de la solución F.	94
TABLA XXXV.	Intervalos de densidad de corriente catódica correspondientes a los electrodepósitos de aleaciones Zn-Co obtenidos sobre el cátodo panel, de la solución G.	95
TABLA XXXVI.	Intervalos de densidad de corriente catódica correspondientes a los electrodepósitos de aleaciones Zn-Co obtenidos sobre el cátodo panel, de la solución H.	96
TABLA XXXVII.	Intervalos de densidad de corriente catódica correspondientes a los electrodepósitos de aleaciones Zn-Co obtenidos sobre el cátodo panel, de la solución I.	97
TABLA XXXVIII.	Intervalos de densidad de corriente catódica correspondientes a los electrodepósitos de aleaciones Zn-Co obtenidos sobre el cátodo panel, de la solución J.	98
TABLA XXXIX.	Intervalos de densidad de corriente catódica correspondientes a los electrodepósitos de aleaciones Zn-Co obtenidos sobre el cátodo panel, de la solución K.	99

TABLA XL.	Intervalos de densidad de corriente catódica correspondientes a los electrodepósitos de aleaciones Zn-Co obtenidos sobre el cátodo panel, de la solución L.	100
TABLA XLI.	Intervalos de densidad de corriente catódica correspondientes a los electrodepósitos de aleaciones Zn-Co obtenidos sobre el cátodo panel, de la solución M.	101
TABLA XLII.	Intervalos de densidad de corriente catódica correspondientes a los electrodepósitos de aleaciones Zn-Co obtenidos sobre el cátodo panel, de la solución N.	102
TABLA XLIII.	Intervalos de densidad de corriente catódica correspondientes a los electrodepósitos de aleaciones Zn-Co obtenidos sobre el cátodo panel, de la solución Y.	103

LISTA DE FIGURAS

	Página	
FIGURA 1.	Celda electroquímica donde se muestran los componentes principales y sus reacciones.	9
FIGURA 2.	Esquema de corrosión de un recubrimiento de sacrificio: zinc sobre hierro con discontinuidad en el recubrimiento.	19
FIGURA 3.	Evolución observada en la utilización de los diferentes procesos para la obtención de electrodepositos de zinc.	22
FIGURA 4.	La celda Hull de 267 mL de capacidad.	36
FIGURA 5.	Dimensiones de la celda Hull en milímetros; donde se observa la distribución del flujo de corriente y de las líneas equipotenciales.	37
FIGURA 6.	Equipo sencillo para el control de los baños de depósito por medio de la celda Hull.	39
FIGURA 7.	Distribución de corriente en función de la distancia para un cátodo de la celda Hull.	41
FIGURA 8.	Escala de celda Hull y pruebas establecidas de diferentes tipos de baños de depósito.	42
FIGURA 9.	Gráficas de titulación en la determinación del ácido bórico de la solución 5AB.	65
FIGURA 10.	Gráficas de titulación donde se representa la segunda derivada de la curva en la determinación del ácido bórico de la solución 5AB.	66
FIGURA 11.	Gráficas de titulación en la determinación de cloruros de la solución 6Cl.	74
FIGURA 12.	Gráficas de titulación donde se representa la segunda derivada de la curva en la determinación de cloruros de la solución 6Cl.	75
FIGURA 13.	Espectro de infrarrojo y el cromatograma del aditivo 7, usado en el baño ácido de depósito de aleación Zn-Co.	78
FIGURA 14.	Esquema representativo del ciclo de procesos que se realiza para una prueba en celda Hull sobre el cátodo.	83

FIGURA 15.	Equipo utilizado en el que se realizó las pruebas en celda Hull de los baños de depósito de aleaciones Zn-Co.	85
FIGURA 16.	Efectos de la concentración óptima de los componentes del baño de depósito comercial de aleación Zn-Co (Tabla XXVII).	89
FIGURA 17.	Efectos de la concentración de zinc "metálico" al 75% (19.79 g/L) menor a la óptima y todos los demás componentes se prepararon a concentración óptima (Tabla XXVII).	90
FIGURA 18.	Efectos de la concentración de zinc "metálico" al 50% (13.19 g/L) menor a la óptima y todos los demás componentes se prepararon a concentración óptima (Tabla XXVII).	91
FIGURA 19.	Efectos de la concentración de cobalto "metálico" al 75% (2.79 g/L) menor a la óptima y todos los demás componentes se prepararon a concentración óptima (Tabla XXVII).	92
FIGURA 20.	Efectos de la concentración de cobalto "metálico" al 50% (1.85 g/L) menor a la óptima y todos los demás componentes se prepararon a concentración óptima (Tabla XXVII).	93
FIGURA 21.	Efectos de la concentración del ácido bórico al 75% (17.25 g/L) menor a la óptima y todos los demás componentes se prepararon a concentración óptima (Tabla XXVII).	94
FIGURA 22.	Efectos de la concentración del ácido bórico al 50% (11.5 g/L) menor a la óptima y todos los demás componentes se prepararon a concentración óptima (Tabla XXVII).	95
FIGURA 23.	Efectos de la concentración de los componentes básicos a concentración óptima en ausencia de aditivos (Tabla XXVII).	96
FIGURA 24.	Efectos de un aditivo comercial (Carrier Zincrolyte CZ) a la concentración óptima, bajo la influencia de los componentes básicos preparados a concentración óptima (Tabla XXVII).	97
FIGURA 25.	Efectos de un aditivo comercial (Carrier Zincrolyte CZ) a la doble concentración óptima, bajo la influencia de los componentes básicos preparados a concentración óptima (Tabla XXVII).	98

FIGURA 26.	Efectos de un aditivo comercial (Abrillantador Zincrolyte CZ) a la concentración óptima, bajo la influencia de los componentes básicos preparados a concentración óptima (Tabla XXVII).	99
FIGURA 27.	Efectos de dos aditivos comerciales (Carrier Zincrolyte CZ y Abrillantador Zincrolyte CZ) a la concentración óptima, bajo la influencia de los componentes básicos preparados a concentración óptima (Tabla XXVII).	100
FIGURA 28.	Efectos de un aditivo comercial (Líquido de Mantenimiento Zincrolyte CZ) a la concentración óptima, bajo la influencia de los componentes básicos preparados a concentración óptima (Tabla XXVII).	101
FIGURA 29.	Efectos de dos aditivos comerciales (Carrier Zincrolyte CZ y Líquido de Mantenimiento Zincrolyte CZ) a la concentración óptima, bajo la influencia de los componentes básicos preparados a concentración óptima (Tabla XXVII).	102
FIGURA 30.	Efectos de la concentración óptima de los componentes del baño de depósito comercial de aleación Zn-Co, en la condición de agitación (Tabla XXVII).	103
FIGURA 31.	Esquema donde se muestra la caracterización de los electrodepositos de aleaciones Zn-Co; en condiciones de: $i = 0.50$ A a corriente fija, $t = 5.0$ min., y a temperatura ambiente.	106
FIGURA 32.	Esquema donde se muestra la caracterización de los electrodepositos de aleaciones Zn-Co; en condiciones de: $i = 1.00$ A a corriente fija, $t = 5.0$ min., y a temperatura ambiente.	107
FIGURA 33.	Esquema donde se muestra la caracterización de los electrodepositos de aleaciones Zn-Co; en condiciones de: $i = 1.50$ A a corriente fija, $t = 5.0$ min., y a temperatura ambiente.	108
FIGURA 34.	Esquema donde se muestra la caracterización de los electrodepositos de aleaciones Zn-Co; en condiciones de: $i = 1.80$ A a corriente fija, $t = 5.0$ min., y a temperatura ambiente.	109

INTRODUCCIÓN

Debido a la demanda de contar con recubrimientos metálicos para proteger las piezas de acero de bajo carbón contra la acción de la corrosión, surge la necesidad de incrementar el nivel de protección de los materiales utilizados para este fin, por lo que se requiere de alternativas para sustituir los electrodepósitos actualmente usados, principalmente de zinc puro. Con el avance de la ciencia y la tecnología, más estudios son dedicados a los electrodepósitos de aleaciones, especialmente al estudio de depósito de aleaciones de zinc por la gran variedad de aplicaciones que presentan como recubrimientos protectores.

Las aleaciones de Zn-Fe, Zn-Co y Zn-Ni son usadas para mejorar la resistencia a la corrosión de una amplia variedad de artículos de acero, comparado con el depósito convencional de zinc sin aleantes. La función fundamental del hierro, cobalto o níquel como aleantes es modificar el potencial de corrosión del depósito. La aleación es ligeramente más noble que el zinc, por esta razón, la velocidad de corrosión del depósito es más lenta, conservando sus propiedades de protección con respecto al sustrato de acero, como recubrimiento de sacrificio. De las aleaciones de zinc que se pueden electrodepositar, las aleaciones de Zn-Co presentan características interesantes para su aplicación industrial, como recubrimientos protectores en la industria automotriz.

La industria de la galvanoplastia en México no cuenta con tecnología propia para el depósito de aleaciones Zn-Co, actualmente está restringida al uso de tecnología importada para este tipo de baños de depósito, tanto en procesos en *barril* como en *colgado*. De esta manera, es evidente la necesidad de desarrollar la tecnología que permita la obtención de estos recubrimientos lo que implica desarrollar también una metodología para el control, evaluación y mantenimiento de la solución de depósito. Un conocimiento preciso del proceso de formación del depósito es necesario para controlar sus características y sus propiedades, y por lo tanto, definir

las condiciones óptimas para la preparación de aleaciones con características adecuadas como recubrimientos protectores (composición, estructura, espesor, homogeneidad, resistencia a la corrosión, resistencia mecánica). Por otra parte, además se debe contar con medios que permitan el monitoreo y control de las soluciones de depósito y del proceso.

Este trabajo forma parte de un proyecto de desarrollo de baños de depósito de aleaciones Zn-Co; el desarrollo de baños permite una reducción de la dependencia tecnológica de la industria de la galvanoplastia, al contar con baños de depósito propios, diseñados "ad-hoc", y con métodos para el control de los mismos y una diversificación de mercados de la industria de la galvanoplastia al poder proporcionar nuevos materiales usando su infraestructura actual.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

Dentro de la problemática que presenta la corrosión tanto desde el punto de vista práctico como económico, la inhibición de la corrosión y el desarrollo de recubrimientos protectores ha sido y sigue siendo un importante campo de estudio. El impacto económico de la corrosión puede ser considerable sobre todo en países en desarrollo; por ejemplo en México, las pérdidas económicas por corrosión son de aproximadamente el 4% del producto interno bruto (Tejeda *et al.*, 1995). Dentro del campo de los recubrimientos protectores, la aplicación de recubrimientos de sacrificio sobre acero y otros sustratos ferrosos se ha establecido como un estándar efectivo y confiable de la industria para la protección de la corrosión. Debido a su bajo costo y a que proporciona protección adecuada en condiciones atmosféricas normales, el zinc ha sido el recubrimiento predominante, junto con el cadmio, que es utilizado en los casos en que el zinc no puede proporcionar la protección necesaria contra la corrosión para ciertas aplicaciones (Natorski., 1992).

Recientes demandas de acabados de mejor calidad y, más específicamente, de acabados más durables, han llevado al uso de recubrimientos alternativos, entre los que destacan las aleaciones de zinc obtenidas por electrodeposición que presentan mayor resistencia a la corrosión, a espesores menores o iguales que los depósitos convencionales de zinc (Zaki., 1994). La sustitución de zinc por sus aleaciones presenta la ventaja de permitir utilizar para su preparación el equipo industrial ya existente para el electrodeposición de zinc; además, las aleaciones de zinc presentan también ventajas adicionales (menor toxicidad) con respecto a los recubrimientos protectores de cadmio, cuyo uso se encuentra en disminución o, incluso, no permitido.

Generalmente, las aleaciones utilizadas con fines de protección son una combinación de zinc con un metal del grupo del hierro. Entre ellas, las aleaciones Zn-Fe, Zn-Ni y Zn-Co, son las más ampliamente utilizadas, principalmente en la industria

automotriz debido a su alta resistencia térmica, bajo coeficiente de fricción y alta resistencia mecánica (Safranek., 1990; Wilcox y Gabe., 1993; Sard., 1987). En estas aleaciones el contenido de zinc es generalmente de entre 85 y 99%; a estas composiciones, el zinc mantiene el acero a un potencial anódico con respecto al acero, y permanece además menos activo que el zinc puro. Así, las aleaciones de zinc se comportarán como recubrimientos de sacrificio aplicados sobre componentes de acero pero se corroerán más lentamente que el zinc al ser expuestas a un ambiente corrosivo.

La posibilidad de aplicación industrial de las aleaciones de zinc depende en gran medida de su composición y de su estructura. Dichos parámetros pueden ser algunas veces difíciles de controlar, debido a la naturaleza anómala del proceso de formación de aleaciones de zinc con metales del grupo del hierro (Fe, Co, Ni). Esto consiste en que el zinc, el metal menos noble, se deposita de manera preferencial que el otro metal, más noble. El mecanismo más aceptado para explicar este fenómeno es el mecanismo de supresión de hidróxido, según el cual, el codepósito anómalo ocurre debido a la formación y adsorción de una película de hidróxido de zinc que favorece la reducción de zinc, inhibiendo la reducción del otro metal; la formación de hidróxido es posible gracias al aumento local del pH que ocurre a nivel de la doble capa, como resultado de la evolución de hidrógeno en el cátodo (Landolt., 1994). El hecho de que el depósito ocurra de manera anómala, depende de las condiciones de depósito de la aleación (temperatura, relación de concentraciones en el baño de depósito, etc.) (Alcalá *et al.*, 1994; Karwas y Hepel., 1989).

A pesar del uso creciente que presentan las aleaciones de zinc a nivel mundial, en nuestro país prácticamente no se encuentran desarrolladas o se dispone únicamente de formulaciones comerciales de importación. Este hecho constituye un problema para la industria de la galvanoplastia, debido a la tendencia de sustitución de recubrimientos de zinc por recubrimientos a base de aleaciones de Zn-Ni o Zn-Co, por no contar con procesos nacionales lo que incrementa los costos de producción.

Es por ello que resulta importante el desarrollo de baños para la obtención de depósitos de aleaciones de zinc a nivel industrial, particularmente de aleaciones de Zn-Co, que son las aleaciones de zinc de mayor uso industrial. Estas aleaciones presentan las siguientes ventajas con respecto al resto de las aleaciones de zinc:

- El hecho de que proporcionen protección equivalente a la del zinc con menores espesores de depósito y, debido al bajo contenido de cobalto en la aleación (generalmente entre 0.3 y 0.8%) su costo de preparación es bajo, por lo que pueden ser ampliamente utilizadas para piezas metálicas de acero de bajo carbón cuya aplicación requiere una mejor resistencia a la abrasión y a la corrosión.
- Su particular resistencia a la corrosión, lo que no poseen las otras aleaciones de zinc al dióxido de azufre en pruebas de corrosión acelerada, lo que hace que puedan ser utilizadas en ambientes corrosivos conteniendo (SO_2) (Natorski., 1992; Zaki., 1994).
- Los baños de depósito utilizados para su preparación no contienen quelatantes, ni complejantes tóxicos (por ejemplo; cianuros) o grandes cantidades de amonio, lo que facilita el tratamiento de efluentes.
- La posibilidad de utilizar la infraestructura industrial empleada actualmente para la obtención de recubrimientos de zinc.

Estas aleaciones pueden ser preparadas a partir de baños de depósito ácidos o alcalinos (Swarhirajan., 1986; Higashi *et al.*, 1981; Wang y O'keefe., 1994). Los baños ácidos son similares a los baños convencionales de zinc, sin amonio o con bajo contenido de amonio, a base principalmente de ácido bórico, cloruro de potasio o cloruro de sodio, sales de zinc, con la adición de pequeñas cantidades de cobalto. Los baños alcalinos son baños a base de óxido de zinc y sosa cáustica (Zaki., 1994). Este trabajo forma parte de un proyecto global de desarrollo de aleaciones de zinc y corresponde al desarrollo de técnicas de análisis y control de un baño ácido comercial a base de cloruros, que corresponde al tipo de baño de depósito más ampliamente

utilizado en la industria (Natorski., 1992), debido a que permite un control del proceso relativamente sencillo, esto hace posible la producción de partes en barril o en colgado a eficiencias similares a las obtenidas con zinc puro. Además, éste tiene una alta eficiencia catódica y altas velocidades de depósito, con menos penetración de hidrógeno que los baños alcalinos.

Para la obtención de resultados óptimos, es necesario contar con un proceso operando en condiciones adecuadas, tanto en lo que respecta a los parámetros de proceso, como en cuanto a las concentraciones adecuadas en el baño. Es por esto último que se requiere la implementación de técnicas de análisis y control que permitan evaluar el estado del baño de depósito y hacer los ajustes adecuados para asegurar el buen funcionamiento.

CAPÍTULO II

OBJETIVOS

2.1. Objetivo general.

- Implementar una metodología para la evaluación y el control de los baños ácidos comerciales, para el electrodeposición de aleaciones Zn-Co; resistentes a la corrosión, como alternativas a los depósitos de zinc de la industria de la galvanoplastia.

2.2. Objetivos específicos.

1. Desarrollo de técnicas analíticas para el seguimiento de concentraciones de los componentes del baño ácido comercial de aleaciones Zn-Co.
2. Conocer los posibles compuestos orgánicos que se encuentran en los aditivos comerciales en baños de depósito de zinc y de aleaciones Zn-Co.
3. Un control que permita evaluar el estado del baño de depósito de aleaciones Zn-Co por medio de pruebas en celda Hull.

CAPÍTULO III

GENERALIDADES SOBRE EL PROCESO DE OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS POR VÍA ELECTROQUÍMICA

La forma más común de obtener un recubrimiento metálico es a través de soluciones que contienen el metal disuelto. Los dos procesos que generan un recubrimiento metálico a partir de una solución acuosa son el **electrodepósito** y el **depósito sin electricidad**. El primero genera un recubrimiento por vía electroquímica y se caracteriza por requerir de electrodos y de una fuente externa de corriente para depositar el metal; el segundo, llamado también recubrimiento sin electricidad (electroless), se diferencia del primero por el hecho de que los electrones usados para la reducción son proporcionados por la oxidación de un agente químico reductor presente en la solución (Trejo y Ortega., 1998). Los métodos electroquímicos para la obtención de recubrimientos presentan las siguientes ventajas:

- Posibilidad de obtener electrodepósitos de la mayoría de los elementos metálicos.
- Es posible realizar la electrodeposición de diferentes tipos de aleaciones.
- Posibilidad de obtención de depósitos con una superficie uniforme.
- Posibilidad de obtención de depósitos de espesor controlado.
- Facilidad en el mantenimiento y control del proceso.
- Posibilidad de obtención de recubrimientos sobre base (sustrato) no metálica, por ejemplo, en plástico después de un previo tratamiento químico.
- Es más económico y la temperatura es menor a la del proceso de galvanizado por inmersión en caliente.

3.1. Recubrimientos por vía electroquímica.

La **electrodeposición** es el proceso de formación de un depósito de una sustancia sobre un electrodo como resultado de un proceso de electrólisis. Se usa particularmente para designar el depósito de un metal sobre otro, como por ejemplo,

en la obtención electrolítica de recubrimientos, donde el cátodo es el objeto a ser recubierto. En Estados Unidos de Norteamérica (USA por sus siglas en inglés) se define como la obtención de un recubrimiento metálico adherente sobre un electrodo con objeto de obtener una superficie con propiedades o dimensiones diferentes a las del metal base (sustrato) (Veleva *et al.*, 1998). Desde el punto de vista electroquímico, el proceso es un fenómeno de electrólisis que se lleva a cabo en una celda compuesta por el ánodo, el cátodo, la solución electrolítica y una fuente externa de corriente como se muestra en la Figura 1 (Ozil., 1997). En dicha figura se representan las reacciones implicadas en la formación de un electrodeposición.

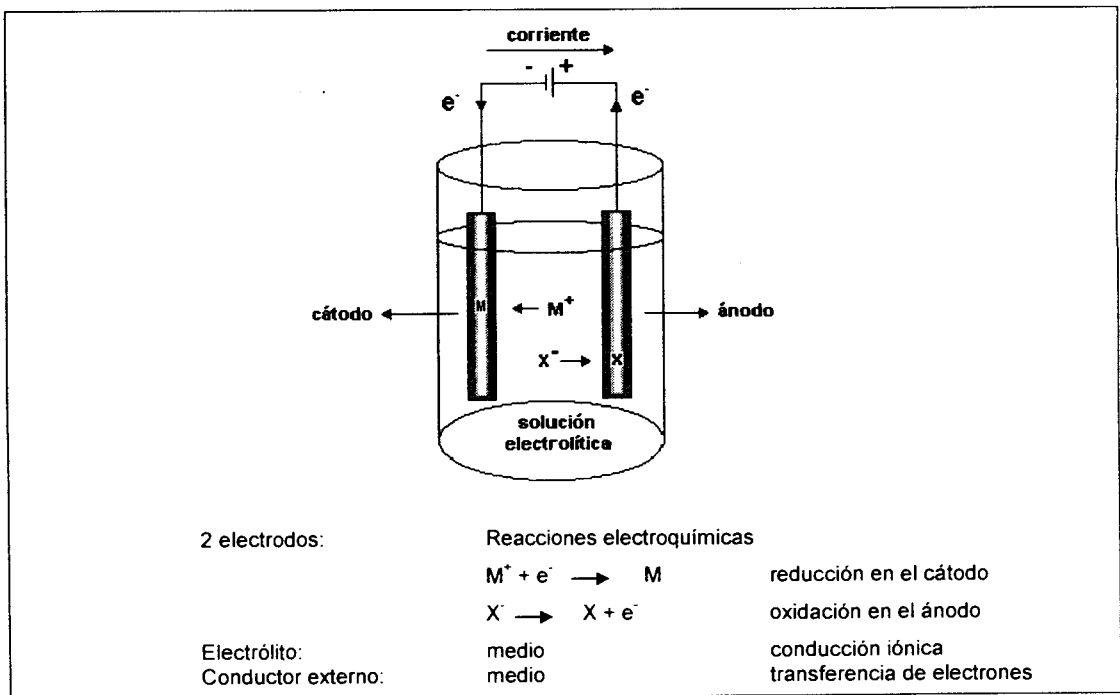


FIGURA 1. Celda electroquímica donde se muestran los componentes principales y sus reacciones.

El electrodeposición es un caso particular de electrólisis. La **electrólisis** es la producción de cambios químicos como consecuencia del paso de una corriente eléctrica a través de un electrólito, utilizando un ánodo y un cátodo. El **ánodo** en el proceso de electrólisis, es el electrodo en el que ocurren reacciones de oxidación. El material del ánodo usualmente está constituido del metal que se desea depositar sobre el cátodo, las reacciones que tienen lugar en el ánodo son diferentes de las

reacciones que ocurren en el cátodo. Al aplicar una corriente en la celda electroquímica, el área del ánodo está relacionada con la densidad de corriente anódica y el área del cátodo está relacionada con la densidad de corriente catódica. El **cátodo** en la electrólisis, es el electrodo en el cual ocurren las reacciones de reducción, tal como la deposición del metal a partir de sus iones. En la formación de electrodepositos, es el electrodo que se recubre con el depósito deseado. El **electrólito o solución electrolítica** es el medio conductor en el cual la corriente eléctrica es transportada por iones. Generalmente, se consideran como electrólitos las soluciones de compuestos que se disocian en un solvente determinado incluyendo soluciones acuosas, las sales fundidas, los gases ionizados, algunos sólidos, etc. En términos específicos de galvanoplastia se puede considerar como electrólito cualquier solución conductora que se utiliza para la obtención de un recubrimiento (Veleza *et al.*, 1998).

En los procesos de electrodepositos es importante que el electrólito tenga una buena conductividad, debido a que la corriente eléctrica requerida para depositar un metal depende de la conductividad de la solución. En general, las sales de todos los metales son compuestos iónicos que se disocian en agua por lo que sus soluciones son buenas conductoras de la corriente eléctrica. En Tabla I se muestran las diferencias relativas de conductividad de diferentes soluciones de sales. En algunos casos, la conductividad depende de la concentración en solución de los iones; por ejemplo, la solución de ácido sulfúrico es un buen conductor o un mal conductor de la corriente dependiendo de su concentración; en una solución concentrada, el grado de disociación es relativamente bajo y la solución puede ser definida como poca conductora, mientras que en una solución diluida la disociación es completa, por lo que la solución es buena conductora de la corriente.

TABLA I. Conductividad relativa de diferentes soluciones acuosas.

Conductividad Relativa	
Buenos conductores	Poco conductores
NaCl H ₂ SO ₄ NaOH ZnCl ₂	H ₂ O NH ₄ OH CH ₃ COOH H ₂ SO ₄ conc.

3.2. Reacciones que ocurren en un proceso de electrodeposición.

De la misma manera que en todos los procesos electroquímicos, durante la obtención de un electrodeposito se llevarán simultáneamente reacciones de reducción en el cátodo y reacciones de oxidación en el ánodo. Primero consideremos las reacciones que ocurren en el cátodo. Este electrodo representa la pieza que va a ser recubierta, por reducción de los iones metálicos en solución. En la Tabla II se muestran las reacciones que ocurren en el cátodo, considerando el electrodeposito de zinc.

TABLA II. Reacciones catódicas que ocurren en una solución de electrodeposito de zinc.

Reacciones Catódicas
Cátodo Reducción de Zn ²⁺ , H ⁺ o H ₂ O
Reacciones típicas
$Zn^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Zn^{\circ}$
$2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2 \uparrow$
$4H_2O + 4e^{-} \rightarrow 2H_2 \uparrow + 4OH^{-}$

Como se expresa en la primera reacción, los electrones sobre la superficie de la pieza que va a ser recubierta, reducen los iones metálicos (Zn²⁺) en solución sobre la superficie del metal formando un depósito de zinc metálico. Simultáneamente, algunos de los electrones son también utilizados para reducir protones o el agua del medio formando hidrógeno (H₂) sobre la superficie del cátodo; este segundo proceso disminuye la eficiencia del proceso de reducción de los iones Zn²⁺.

Reacciones en el ánodo. Debido a que existe un flujo de electrones al cátodo (sobre la pieza que va a ser recubierta), debe de haber un número igual de electrones perdidos en el ánodo, por lo que una fuente externa de corriente puede ser vista como una bomba que transfiere electrones al cátodo. En la Tabla III se muestran las reacciones que ocurren en el ánodo, durante el proceso de electrodeposición de zinc.

TABLA III. Reacciones anódicas que ocurren en una solución de electrodeposición de zinc.

Reacciones Anódicas	
Ánodo Oxidación de Zn ⁰ , H ₂ O o OH ⁻	
Reacciones típicas	
Zn ⁰	→ Zn ²⁺ + 2e ⁻
4OH ⁻	→ O ₂ ↑ + 2H ₂ O + 4e ⁻
2H ₂ O	→ O ₂ ↑ + 4H ⁺ + 4e ⁻

La primera reacción en la Tabla III corresponde a la oxidación del propio ánodo de zinc, para el ejemplo considerado. Aunque las otras dos reacciones no ocurren en una apreciable extensión en los procesos de depósito de zinc, pueden ocurrir si se trabaja a una corriente excesiva. En este caso, se observa liberación de oxígeno y formación de agua o un incremento en la concentración de protones, resultando en una disminución en el pH sobre la superficie del ánodo. En conclusión, se puede establecer que la reacción secundaria en el ánodo de zinc (considerado por su posibilidad de oxidarse como un ánodo soluble), involucra la liberación de oxígeno. En el cátodo, la reacción secundaria involucra la liberación de hidrógeno. En el recubrimiento de metales preciosos, donde son usados ánodos insolubles, la oxidación del ion hidróxido (OH⁻), agua u otro componente del baño de depósito es la reacción primaria (Trejo y Ortega., 1998).

La cantidad de materia transformada durante las reacciones catódica y anódica puede determinarse utilizando las leyes de Faraday. De manera cuantitativa, las leyes de Faraday establecen que 96,500 culombios depositan un equivalente gramo en

peso del metal. El peso equivalente, es la cantidad de metal transformada por cada mol de electrones que atraviesan el circuito. Dado que muchos metales exhiben más de un estado de oxidación, es necesario considerarlo para el cálculo del peso equivalente. Durante el proceso de electrodeposición, la cantidad de metal depositado puede calcularse a partir de las leyes de Faraday que nos dicen que:

- La cantidad de producto formado por electrólisis es proporcional a la carga eléctrica, expresada en culombios.
- Para una cantidad dada de carga, las masas de los productos formados son proporcionales a las masas de sus equivalentes estequiométricos.

Para un electrodeposición a corriente constante, en ausencia de reacciones secundarias, la cantidad de metal depositado puede calcularse a partir de la siguiente expresión.

$$m = \frac{sMt}{nF}$$

Donde:

m = masa de producto formado por la reacción electroquímica (en gramos, g).

s = coeficiente estequiométrico de producto formado.

M = peso atómico o molecular del producto formado (en gramos por mol, g mol^{-1}).

I = intensidad de corriente (en amperios, A).

t = duración de electrólisis (en segundos, s).

n = número de electrones requeridos por la reacción.

F = constante de Faraday = 96,485 culombios/equivalentes (número de cargas requeridas para oxidar o reducir 1 mol de un proceso con 1 electrón).

$$F = \frac{6.023 \times 10^{23} \text{ electrones / equivalente}}{6.028 \times 10^{28} \text{ electrones / culombios}}$$

Estos cálculos proveen información acerca del peso de metal depositado, pero no acerca del espesor del recubrimiento obtenido (Ozil., 1997). El cálculo del espesor del depósito es relativamente fácil, si se conoce el área recubierta, y si el depósito es homogéneo en toda la superficie. El espesor es igual al peso del metal depositado, dividido por su densidad y el área.

$$\text{Espesor}(cm) = \frac{\text{peso}(g)}{\text{densidad}(gcm^{-3}) \times \text{área}(cm^2)}$$

3.3. Condiciones de electrodepósito.

Cuando se tiene un metal inmerso en una solución, una condición de equilibrio entre la tendencia del metal a ir a la solución y la tendencia de los iones del metal en solución a depositarse, es establecida por la siguiente ecuación: $M^0 \leftrightarrow M^{n+} + ne^-$. Al potencial resultante de la interacción entre el metal y la solución, se conoce como potencial de equilibrio. Cuando la solución tiene una concentración (en M^{n+}) 1.0 M (o llamada como solución molar), el potencial de equilibrio se conoce como potencial normal de electrodo.

Para medir el potencial de electrodo se requiere un electrodo de referencia, el electrodo normal de hidrógeno (ENH) que es el electrodo tomado para definir un potencial de cero. Usualmente se utilizan otros electrodos de referencia, tales como: electrodo calomel (Hg/Hg_2Cl_2), con correcciones apropiadas al electrodo de hidrógeno, debido a su simplicidad de manejo. Generalmente en los baños de depósito se agregan agentes complejantes para obtener depósitos de mejor calidad, debido a que modifican el potencial de electrodo. En los procesos de electrodepósito, el potencial en el que la deposición del metal (M) tiene lugar es llamado potencial de deposición de M. Dicho potencial varía con la concentración de los componentes químicos del

baño y es afectado seriamente por la densidad de corriente. A medida que la densidad de corriente aumenta, la polarización en el electrodo aumenta.

La **polarización** es el cambio en el potencial de un electrodo durante la electrólisis, de tal forma, que el potencial de un ánodo siempre se vuelve más noble (positivo) y el del cátodo menos noble (más negativo) que el de sus respectivos potenciales de equilibrio. En la práctica, un electrodeposición puede obtenerse a corriente o a potencial constante. Si el proceso se lleva a cabo a potencial controlado, el valor de potencial necesario a imponer al circuito puede determinarse a partir de los valores de potenciales normales correspondientes a los procesos anódico y catódico involucrados. Estos valores pueden calcularse a partir de los valores reportados en tablas, algunas veces referidas como serie de fuerza electromotriz (fem). La Tabla IV muestra un ejemplo de serie de fuerza electromotriz. La fem representa el potencial de equilibrio de los elementos en una solución de concentración 1.0 M de sus iones y está referida al potencial del electrodo de hidrógeno (ENH). Por ejemplo, si se mide la diferencia de potencial entre un electrodo de zinc y un electrodo de cobre en sulfato de cobre, la celda produce un voltaje de cerca de 1.10 V que es la diferencia entre los valores para cobre y zinc mostrados en la Tabla IV [$0.337\text{V} - (-0.763\text{V}) = 1.10\text{V}$].

Los metales que tienen una fem arriba de la de hidrógeno (potencial más negativo en la Tabla IV) son llamados comúnmente como **metales activos** ya que son atacados por los protones de los ácidos, mientras que aquellos que están por abajo del potencial de hidrógeno (potencial más positivo en la Tabla IV) son conocidos como **metales nobles**. Así, un *metal noble* es un metal que posee un potencial de electrodo positivo de valor elevado, con respecto al electrodo normal de hidrógeno (ENH). Se dice que un metal es más noble que otro si puede ser desplazado de sus soluciones por este último. Por ejemplo, el cobalto es más noble que el zinc; el oro es más noble que el cobalto o el zinc. En general, un metal más noble presenta una resistencia más elevada a la corrosión y al ataque químico que un metal menos noble. Con el fin de evitar cualquier confusión relativa al signo de los

potenciales de electrodo, los calificativos *noble* y *común* se utilizan frecuentemente porque no son ambiguos. En la práctica, *metal noble* se utiliza frecuentemente como sinónimo de *metal precioso* (Veleva et al., 1998).

TABLA IV. Serie de fuerza electromotriz de algunos metales.

Sistema	Semirreacción	Potencial, E°, V a 25°C
Li ⁺ / Li	Li ⁺ + 1e ⁻ ⇌ Li	-3.045
K ⁺ / K	K ⁺ + 1e ⁻ ⇌ K	-2.925
Cs ⁺ / Cs	Cs ⁺ + 1e ⁻ ⇌ Cs	-2.923
Ba ²⁺ / Ba	Ba ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Ba	-2.900
Sr ²⁺ / Sr	Sr ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Sr	-2.890
Ca ²⁺ / Ca	Ca ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Ca	-2.870
Na ⁺ / Na	Na ⁺ + 1e ⁻ ⇌ Na	-2.714
Mg ²⁺ / Mg	Mg ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Mg	-2.370
Al ³⁺ / Al	Al ³⁺ + 3e ⁻ ⇌ Al	-1.660
Mn ²⁺ / Mn	Mn ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Mn	-1.180
Cr ²⁺ / Cr	Cr ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Cr	-0.913
V ³⁺ / V	V ³⁺ + 3e ⁻ ⇌ V	-0.876
Zn²⁺ / Zn	Zn²⁺ + 2e⁻ ⇌ Zn	-0.763
Cr ³⁺ / Cr	Cr ³⁺ + 3e ⁻ ⇌ Cr	-0.740
Fe²⁺ / Fe	Fe²⁺ + 2e⁻ ⇌ Fe	-0.440
Cd ²⁺ / Cd	Cd ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Cd	-0.403
In ³⁺ / In	In ³⁺ + 3e ⁻ ⇌ In	-0.342
Co²⁺ / Co	Co²⁺ + 2e⁻ ⇌ Co	-0.277
Ni ²⁺ / Ni	Ni ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Ni	-0.250
Sn ²⁺ / Sn	Sn ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Sn	-0.136
Pb ²⁺ / Pb	Pb ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Pb	-0.126
Fe ³⁺ / Fe	Fe ³⁺ + 3e ⁻ ⇌ Fe	-0.036
Cu ²⁺ / Cu	Cu ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Cu	0.337
Ag ⁺ / Ag	Ag ⁺ + 2e ⁻ ⇌ Ag	0.799
Pd ²⁺ / Pd	Pd ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Pd	0.987
Pt ²⁺ / Pt	Pt ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Pt	1.190
Au ³⁺ / Au	Au ³⁺ + 3e ⁻ ⇌ Au	1.50

La fem sirve para determinar el comportamiento de los metales en la electrodeposición. Así, de los valores de la Tabla IV el zinc se disuelve en el ánodo más rápidamente que el cobre, plata u oro. Contrariamente, el cobre, plata y oro se

depositan más fácilmente, a potenciales más positivos que el zinc (Avila y Genescá., 1997). Los valores de η dependen de la composición del medio, lo que hay que tener en cuenta al elegir las condiciones de electrodeposición. Por otra parte, al trabajar a corriente constante hay que elegir su valor de tal manera que la velocidad de depósito permita la obtención de depósitos homogéneos y compactos, tratando de minimizar la interferencia de las reacciones paralelas para mantener la eficiencia al máximo.

CAPÍTULO IV

RECUBRIMIENTOS DE SACRIFICIO PARA LA PROTECCIÓN CONTRA LA CORROSIÓN DE ACEROS AL CARBÓN

4.1. Recubrimientos de protección de zinc sobre acero.

El zinc ha sido siempre el material anódico clásico, y es el pionero en el desarrollo de la protección catódica. Tomando en cuenta la serie electroquímica de los metales (Tabla IV), un metal tendrá carácter anódico respecto de otro si se encuentra arriba de él en dicha serie. Así, por ejemplo, el hierro será anódico con relación al cobre y catódico con respecto al zinc. El metal que actúa como ánodo se “sacrifica” (se disuelve) en favor del metal que actúa como cátodo (Avila y Genescá., 1997). Los recubrimientos de sacrificio son recubrimientos de un metal o aleación menos noble que el sustrato a proteger. Al ser menos noble que el sustrato, el recubrimiento protector se corroerá preferencialmente, asegurando la protección catódica del sustrato, bajo el mismo principio que la protección catódica por ánodo consumible (Natorski., 1992).

Los recubrimientos de protección de zinc sobre acero representan el mercado más grande del zinc y éstos pueden ser obtenidos por diversas técnicas (galvanizado por inmersión en caliente, por aspersion y electrodeposición). El principio de protección del zinc se ilustra en la Figura 2. Cuando hay poros o fisuras en el recubrimiento de zinc sobre hierro y si el medio ambiente en que se encuentra hay humedad o sustancias agresivas, causará el inicio del proceso de oxidación del recubrimiento de zinc con formación de sales de zinc. De esta manera, se formará un electrolito entre la capa de zinc y el sustrato de hierro descubierto, por lo que se generará una celda electroquímica en la que se llevará a cabo el mecanismo de protección catódica, donde el hierro (cuyo potencial $E^{\circ} = -0.440 \text{ V}$) actuará como cátodo con respecto al zinc (cuyo potencial $E^{\circ} = -0.763 \text{ V}$) de acuerdo a los valores de potencial estándar de electrodo.

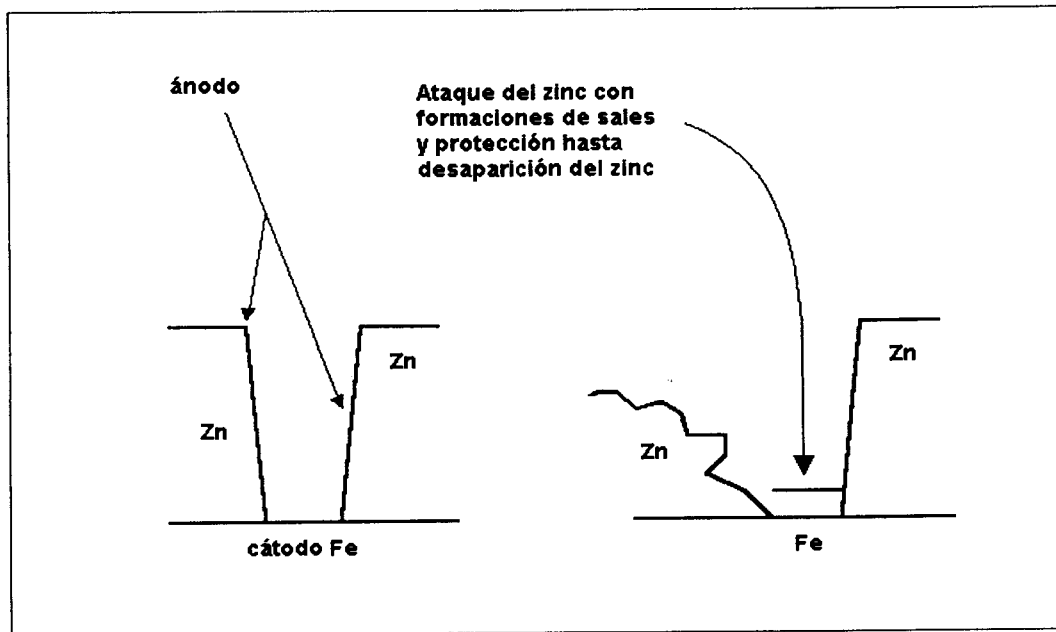


FIGURA 2. Esquema de corrosión de un recubrimiento de sacrificio: zinc sobre hierro con discontinuidad en el recubrimiento.

Una ventaja que representa este tipo de recubrimientos es el hecho de que la protección está asegurada, aún en caso de discontinuidad del recubrimiento (espesor pequeño, fisuras o porosidad); por el contrario, la duración de la protección es limitada y depende directamente del espesor, o de manera más general, de la cantidad de zinc sobre el sustrato a proteger. La resistencia a la corrosión de los recubrimientos de sacrificio puede mejorarse notablemente mediante la aplicación de recubrimientos de conversión (por ejemplo, cromatizados) que son obtenidos mediante procedimientos rápidos, de bajo costo y fáciles de implementar por inmersión de los recubrimientos de zinc recién obtenidos, en soluciones ácidas a base de CrO_3 (trióxido de cromo).

4.2. Procesos de depósito de zinc.

Aunque existen muchos procesos para la obtención de recubrimientos de zinc, los más importantes son la inmersión en caliente, las técnicas de aspersión y el electrodeposito.

4.2.1. Procesos de inmersión en caliente.

El galvanizado por inmersión en caliente es un proceso por el cual una capa protectora adherente de zinc y de aleación Zn-Fe es producida sobre la superficie del hierro o acero, los productos a tratar son inmersos en un baño de zinc fundido. Este es el proceso más viejo y el más usado para producir recubrimientos de zinc.

El galvanizado por inmersión en caliente puede ser dividido en dos procesos principales. El galvanizado en lote (batch) y el galvanizado continuo. En general, una pieza metálica a ser galvanizada es limpiada, decapada y sometida en los procesos en lote o de galvanizado continuo donde se usa tratamiento térmico en una atmósfera reducida para remover el óxido de la superficie y la pieza metálica se introduce en un baño de zinc fundido durante un tiempo suficiente para ser empapado y aleado con zinc, después es retirado y enfriado. alguna de estas etapas puede ser crítica para la calidad del recubrimiento. El recubrimiento así producido sobre el acero está constituido por una serie de capas de aleación Zn-Fe con una capa de zinc más o menos puro sobre la superficie. La calidad funcional del recubrimiento depende de las características físicas y químicas naturales de la capa intermetálica formada de Zn-Fe. El espesor y composición de las aleaciones depende si se forman en procesos en lote o continuos, principalmente a causa de las diferencias en el tiempo de inmersión en el baño de zinc fundido y la composición del baño empleada en los dos tipos de procesos.

El recubrimiento producido por un proceso en lote es más grueso y se distingue claramente de las capas de la interfase (aleación Zn-Fe) del recubrimiento por observación al microscopio en un corte transversal, mientras que el producido por un proceso continuo es más delgado y tiene solamente una capa de aleación muy delgada, y algunas veces no visible en la interface recubrimiento/acero. Los factores que influyen en el proceso de galvanizado por inmersión en caliente son los siguientes: el baño de zinc fundido generalmente opera a una temperatura en el intervalo de 445-454°C; la temperatura del baño afecta la fluidez del zinc fundido, la

velocidad de formación de óxidos sobre la superficie del baño, la velocidad de solidificación del recubrimiento, el espesor del recubrimiento y la estructura de la capa de aleación Zn-Fe. El tiempo de inmersión es usualmente de 3 a 6 minutos. Las velocidades de inmersión y de retiro influye en la uniformidad del recubrimiento, particularmente con los artículos grandes (Zhang., 1996).

4.2.2. Procesos de aspersion.

La metalización con zinc es un proceso versátil en el que se derrite el zinc o aleaciones de zinc metálico y entonces rápidamente se impulsan las partículas de zinc fundido sobre un sustrato preparado, creando una lámina o capa recubierta. La metalización o pulverizado térmico (Thermal Spraying), es altamente efectivo y provee un método de prevención a la corrosión dando protección galvánica, así como una barrera de recubrimiento protector para el hierro y acero. El pulverizado de zinc se logra usando pistolas como son: 1) la pistola pulverizadora por arco eléctrico, sobre las tiras de alambre dúctiles de zinc en donde la compresión de aire es utilizada por el sistema de aspersion, de esta manera se chapotea de zinc fundido sobre la pieza metálica a recubrir, y 2) la pistola pulverizadora por flama, funciona similarmente fundiendo alambre de zinc el cual es atomizado y depositado sobre la superficie de la pieza metálica. Las aplicaciones pueden ser fáciles de controlar para proveer algún espesor, de 0.05 a 0.51 milímetros. Esto es importante desde el punto de vista de las aplicaciones de protección atmosférica. Por lo que el espesor del recubrimiento es importante, para una vida larga o una alta condición corrosiva (FHWA U.S.A., 1982).

4.2.3. Procesos de electrodeposito.

De la misma manera, que para todos los procesos de la galvanoplastia, pueden obtenerse recubrimientos de zinc brillante (requerimiento que existe para muchas aplicaciones) de muy buena calidad, con cualquiera de los procesos que se mencionan a continuación, si los baños de depósito se operan adecuadamente.

- * Proceso alcalino cianurado.
- * Proceso alcalino sin cianuros.
- * Proceso ácido con cloruros.

En los últimos años, particularmente en los países desarrollados existe una marcada tendencia para sustituir los baños de depósito cianurados por los otros tipos de baños, siendo los baños a base de cloruros los de mayor aplicación por las ventajas que presentan (procesos de depósito más rápido, depósitos más brillantes, etc.). La evolución observada en USA relativa al uso de los diferentes procesos se muestra en la Figura 3 (Natorski., 1992).

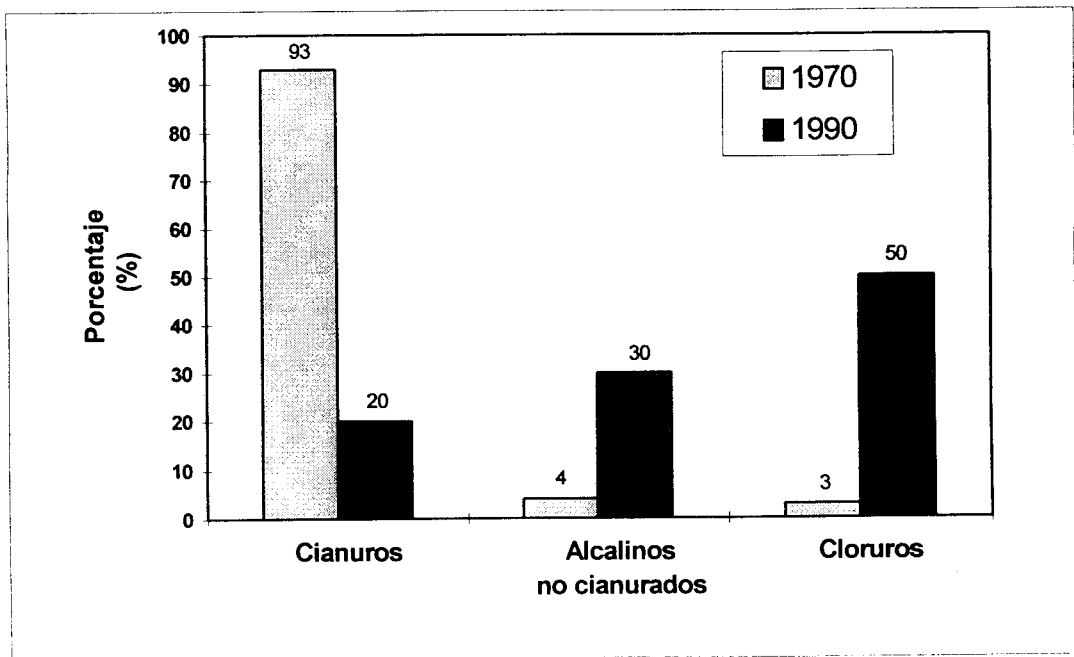


FIGURA 3. Evolución observada en la utilización de los diferentes procesos para la obtención de electrodepósitos de zinc.

Lo anterior se debe a que una de las industrias que ha sido más supervisada en cuanto al control estricto en sus efluentes y seguridad laboral es la industria de la galvanoplastia. La preocupación ambiental y los programas de seguridad en el lugar de trabajo han forzado a las plantas de galvanizado electrolítico a dejar de usar cianuros en sus operaciones, optando por encontrar alternativas adecuadas.

Está claro que una de las preocupaciones en nuestro país es el impacto ecológico y contaminante producido por los desechos urbanos e industriales. El cianuro es una sustancia venenosa mortal. El vertido en las aguas de los sobrantes de los baños electrolíticos que contienen cianuro, contribuye a incrementar este problema. El cianuro a concentraciones de 0.5 mg/L es fatal para muchas especies acuáticas.

Dos posibles alternativas en vez de los procesos de cianuro son: 1) proceso ácido basado en cloruro de zinc y 2) proceso alcalino sin cianuros. Algunas personas y empresas alrededor del mundo consideran con escepticismo que cualquiera de las dos alternativas pueda efectivamente reemplazar el proceso de zinc cianurado; saben que este proceso otorga las ventajas que se obtienen respecto a la ductilidad y brillantez de los depósitos con mínima prelimpieza, magnífica protección y poder de recubrimiento, además, que la propia solución cianurada no ataca al acero evitando así la corrosión del equipo. Sin embargo, con los continuos desarrollos a través del tiempo, hay opciones que poco a poco han introducido ventajas con el uso de baños electrolíticos basados en cloruros y en sales alcalinas sin cianuros, obteniendo resultados similares a las soluciones con cianuros, incluyendo además mayor atención al área de prelimpieza, la cual ayuda a la vez a obtener mejores resultados en el acabado final (Rosenberg., 1995).

4.3. Tipos de baños de depósito de aleaciones Zn-Co.

El depósito de aleaciones de zinc sigue las mismas tendencias que el zinc en cuanto al tipo de baño de depósito a utilizar. Existen dos tipos de baños de depósito de aleaciones de zinc utilizados actualmente de manera predominante en la industria de la galvanoplastia: los baños ácidos y los alcalinos no cianurados. Para el electrodepósito de aleaciones de zinc, estos baños tienen la misma composición base que los baños de depósito de zinc, pudiendo contener además de la sal del metal aleante, aditivos y complejantes adicionales. En la Tabla V se muestran algunas formulaciones reportadas en la bibliografía acerca de los baños de depósito de

aleaciones Zn-Co y en la cual se indican los principales componentes químicos, sus concentraciones, condiciones de operación y el porcentaje del metal aleante obtenido en el depósito de la aleación.

TABLA V. Formulaciones de los baños de depósito de aleaciones Zn-Co.

Referencia	Tipo de baño	Componentes químicos e Intervalo de concentración	Condiciones de operación	Aleación depositada
U.S. Patente No. 4,439,283 (Verberne <i>et al.</i> , 1984)	- ácido, a base de cloruros [Cl ⁻] o sulfatos [SO ₄ ²⁻]	- ZnCl ₂ , 40-120 g/L - CoSO ₄ .7H ₂ O o CoCl ₂ .7H ₂ O, 20-60 g/L - NaCl o KCl, 85-245 g/L - H ₃ BO ₃ , 15-45 g/L - Benzoato de sodio, 2-12 g/L - Benciliden acetona, 0.05-0.5 g/L - Trietanolamina, 0.5-5 mL/L [Cl ⁻] o N-aril tiourea, 0.1-1.0 g/L [SO ₄ ²⁻]. - Etoxilado de tetrametil decindiol -EO 25-35:1 o Etoxilado (C ₈ -C ₂₀ alquil) amina -EO 40-60:1 o, polietilenglicol (PEG) PM 2500-4500	- pH, 4-5 - Temperatura, 15-30°C - Densidad de corriente catódica, 1-5 A/dm ² - Agitación, con aire o mecánica - Sustrato, acero - Ánodos, zinc puro	- Zn-Co brillante, composición de 0.1-1.0% en peso de Co
U.S. Patente No. 4,515,663 (Strom <i>et al.</i> , 1985)	- ácido, a base de cloruros [Cl ⁻] o sulfatos [SO ₄ ²⁻]	- Iones Zn, 7-50 g/L [Cl ⁻] o 30-110 g/L [SO ₄ ²⁻] - Iones metálicos del aleante; Co, 1-40 g/L o iones Ni, 1-60 g/L - NaCl o KCl o, NH ₄ Cl, 20-450 g/L - H ₃ BO ₃ , 2.5-25 g/L - Agente abrillantador primario [U.S. Pat. No. 4,252,619], 0.001-10 g/L - Agente abrillantador secundario (poliéteres, ácidos carboxílicos aromáticos y sales de éstos, ej. aldehídos o cetonas (aromáticos o alifáticos) [Cl ⁻] o, poli(acrilamidas, tiourea, nicotinato cuaternario [SO ₄ ²⁻]), 0.1-10 g/L - Agente aditivo polihidroxil, 3-30 g/L	- pH, 4.5-6.2 [Cl ⁻] o, 3.5-5.2 [SO ₄ ²⁻] - Temperatura, 60-120°F (15.5-48.8°C) - Densidad de corriente catódica, 1-80 A/ft ² (0.1-8.6 A/dm ²) - Agitación, con aire o mecánica - Sustrato, hierro y acero - Ánodos, zinc solubles	- Zn-Co brillante, composición de 0.05-5.0% en peso de Co - Zn-Ni brillante, composición de 0.05-20% en peso de Ni - Zn-Ni-Co brillante, composición variable
U.S. Patente No. 4,543,166 (Lash., 1985)	- ácido, a base de cloruros	- Iones Zn, 10 g/L hasta máxima solubilidad en el baño de depósito - Iones metálicos del aleante Co y/o Ni, 0.5-60 g/L - KCl o NaCl o, NH ₄ Cl, 120-200 g/L - H ₃ BO ₃ , 0.25-45 g/L - Abrillantador primario (aril cetonas, alquil, heterocíclicos de cetonas o aldehídos), 0.001-10 g/L - Aditivo carrier (polímeros alcoxilados, polímeros bloque, poliglicoles, acetilénicos alcoxilados, fenoles y naftoles alcoxilados), 0.5-10 g/L - Abrillantador auxiliar (ácidos aromáticos, ej. ácido benzoico, ácido salicílico, ácido nicotínico), 0.6-10 g/L - Agente ductilizante (sulfonatos de aldehído o cetona), 0.001-10g/L	- pH, 3-6.9 - Temperatura, 60-120°F (15.5-48.8°C) - Densidad de corriente catódica, 0.5-80 A/ft ² (0.05-8.64 A/dm ²) - Agitación, con aire o mecánica - Sustrato, hierro y acero - Ánodos, zinc puro	- Zn-Co brillante, composición de 0.1-5.0% en peso de Co - Zn-Ni brillante, composición de 0.25-9.0% en peso de Ni - Zn-Ni-Co brillante, composición variable

TABLA V. Formulaciones de los baños de depósito de aleaciones Zn-Co (Continuación).

Referencia	Tipo de baño	Componentes químicos e intervalo de concentración	Condiciones de operación	Aleación depositada
U.S. patente No. 4,643,805 (Propescu., 1987)	- ácido	<ul style="list-style-type: none"> - Sales de zinc (cloruro o sulfato o sulfamato o acetato o, fluoroborato), 10-200 g/L - Sales de cobalto (cloruro o sulfato o sulfamato o acetato o, fluoroborato), 1-50 g/L - Sal conductora (NaCl o KCl o LiCl o, NH₄Cl), 10-200 g/L - Sal actuando como buffer (ácido bórico o ácido cítrico o, ácido glicerbórico) - Agentes dispersantes (polímeros tensoactivos), 0.1-30 g/L - Abrillantador (ácidos aromáticos monocarboxílicos o sus sales, ej. ácido benzoico, ácido anísico, ácido salicílico, ácido teraftálico, ácido vainillínico, 0.05-2 g/L 	<ul style="list-style-type: none"> - pH, 4.5-5.5 - Temperatura, 18-25°C - Densidad de corriente catódica, 0.5-4 A/dm² - Agitación, con aire o mecánica - Sustrato, acero - Ánodos, zinc puro 	- Zn-Co brillante, composición de 0.09-0.5% en peso de Co
U.S. Patente No. 5,194,140 (Dobrovolskis <i>et al.</i> , 1993)	- alcalino no cianurado	<ul style="list-style-type: none"> - Iones Zn (cloruro o sulfato o citrato o tartato o, acetato de zinc), 6-12 g/L - Iones Co (como complejo de copolímero de anhídrido maleico, etilen diamina y epiclorohidrin), 0.5-2 g/L - Abrillantadores en combinación de uno o más (aldehídos aromáticos, ej. o-clorobenzaldehído, anisaldehído, tiofen aldehído, aldehído cinámico, vainilla, piperonal, benciliden acetona), 0.01-0.1 g/L - Polímeros solubles (polietileno poliamidas, policondensados de haluros de diaquil diarilamonio con dióxido sulfuroso, condensación de etilendiamino, epiclorohidrin y dicloroetano), 0.5-3 g/L 	<ul style="list-style-type: none"> - pH, 8-9 - Temperatura, 15-30°C - Densidad de corriente catódica, 0.5-10 A/dm² - Agitación, con aire o mecánica - Sustrato, acero - Ánodos, zinc o acero inoxidable 	- Zn-Co brillante, composición de 0.5-0.8% en peso de Co
U.S. Patente No. 5,582,709 (Oshima <i>et al.</i> , 1996)	- alcalino no cianurado	<ul style="list-style-type: none"> - Iones Zn (cloruro o sulfato o, mezclas de ambos), 2-40 g/L - Iones Co (cloruro o sulfato o, mezclas de ambos), 0.01-10 g/L - NaOH o KOH, 30-200 g/L - Abrillantadores (producto de reacción de alquilenamina con óxido de alquileo, dietilentriamina con epiclorohidrin; aldehídos aromáticos), 0.05-100 g/L - Agentes quelatantes (aminoalcoholes; poliaminas; ácidos aminocarboxílicos; ácidos oxicarboxílicos; polihidroalcoholes), 1-200 g/L 	<ul style="list-style-type: none"> - pH, >13 - Temperatura, 15-35°C - Densidad de corriente catódica, 0.1-10 A/dm² - Agitación, con aire o mecánica - Sustrato, hierro, cobre y aleaciones de cobre - Ánodos, zinc o acero inoxidable 	- Zn-Co brillante, composición de 0.5-5.0% en peso de Co
ASM Handbook Vol. 5 (Zaki., 1994)	- ácido a base de cloruros	<ul style="list-style-type: none"> - ZnCl₂, 80-90 g/L (10.7-12.0 oz/gal) - CoCl₂·6H₂O, 1-20 g/L (0.13-2.7 oz/gal) - KCl, 150-200 g/L (20-26.7 oz/gal) - NH₄Cl^(a), 50-70 g/L (6.7-9.3 oz/gal) - H₃BO₃, 20-30 g/L (2.7-4.0 oz/gal) - Aditivos orgánicos, 5.0-20 g/L (0.66-2.7 oz/gal) <p>(a) Usado solamente en algunas composiciones</p>	<ul style="list-style-type: none"> - pH, 5.0-6.0 - Temperatura, 20-40°C (68-104°F) - Agitación, con aire o mecánica - Sustrato, acero - Ánodos, zinc 	- Zn-Co brillante, composición de 0.6-2.0% en peso de Co
	- alcalino no cianurado	<ul style="list-style-type: none"> - ZnO, 10-20 g/L (1.3-2.7 oz/gal) - NaOH, 80-150 g/L (10.7-20 oz/gal) - Sal de complejo de cobalto, 1.0-2.0 g/L (0.13-0.27 oz/gal) - Aditivos orgánicos, 5.0-10 g/L (0.67-1.34 oz/gal) 	<ul style="list-style-type: none"> - Temperatura, 25-40°C (77-104°F) - Agitación con aire o mecánica - Sustrato, acero - Ánodos, zinc 	- Zn-Co brillante, composición de 0.6-2.0% en peso de Co

TABLA V. Formulaciones de los baños de depósito de aleaciones Zn-Co (Continuación).

Referencia	Tipo de baño	Componentes químicos e intervalo de concentración	Condiciones de operación	Aleación depositada
U.S. Patente No. 4,488,942 (Martin <i>et al.</i> , 1984)	- ácido o neutro o, alcalino	<ul style="list-style-type: none"> - Iones Zn (cloruro, sulfato, fluoroborato, sulfamato, acetato o mezclas de estos), 15-225 g/L - Iones metálicos del aleante Co y/o Ni y/o Fe (cloruro, sulfato, fluoroborato, sulfamato, acetato o mezclas de estos), 0.5-120 g/L - (NH₄)₂SO₄, NH₄Cl, NH₄Br, NaCl, KCl, MgSO₄, Na₂SO₄ - Buffer; ácido bórico, ácido acético, ácido salicílico, sulfato de amonio, acetato de sodio - NaOH o KOH [para baño alcalino] - Abrillantador tipo AB poliamida, 0.01mg/L-10 g/L - Carrier (éteres polioxilados, ej. alcoholes, fenoles, naftoles o glicoles acetilénicos. Compuestos carbonil aromáticos ej. clorobenzaldehído, ácido cinámico, ácido benzoico, ácido nicotínico) - Agentes complejantes (ej. ácido cítrico, ácido glucónico, ácido glucoheptónico, ácido tartárico; para baño neutro) 	<ul style="list-style-type: none"> - pH, 0.5-5.5 [baño ácido] o 6-8.9 [baño neutro] o, 9-14 [baño alcalino] - Temperatura, 65-160°F (18.3-71.1°C) - Densidad de corriente catódica, 10-5000 A/ft² (1.08-540 A/dm²) - Agitación, con aire o mecánica - Sustrato, acero - Ánodos, zinc puro 	<ul style="list-style-type: none"> - Zn-Co - Zn-Ni - Zn-Ni-Co - Zn-Fe - Zn-Fe-Co - Zn-Fe-Ni <p>Todas las aleaciones con apariencia brillante y sus composiciones se obtienen desde 0.1-20% en peso del aleante</p>
U.S. Patente No. 4,717,458 (Martin <i>et al.</i> , 1988)	- ácido o neutro o, alcalino	<ul style="list-style-type: none"> - Iones Zn (cloruro, sulfato, fluoroborato, sulfamato, acetato o mezclas de estos) 15-225 g/L - Iones metálicos del aleante Co y/o Ni y/o Fe (cloruro, sulfato, fluoroborato, sulfamato, acetato o mezclas de estos), 0.5-120 g/L - (NH₄)₂SO₄, NH₄Cl, NH₄Br, NaCl, KCl, MgSO₄, Na₂SO₄ - Buffer; ácido bórico, ácido acético, ácido salicílico, sulfato de amonio, acetato de sodio - NaOH o KOH [para baño alcalino] - Abrillantador tipo AABB poliamida, 0.01 mg/L-10 g/L - Carrier (éteres polioxilados, ej. alcoholes, fenoles, naftoles o glicoles acetilénicos. Compuestos carbonil aromáticos ej. clorobenzaldehído, ácido cinámico, ácido benzoico, ácido nicotínico) - Agentes complejantes (ej. ácido cítrico, ácido glucónico, ácido glucoheptónico, ácido tartárico; para baño neutro) 	<ul style="list-style-type: none"> - pH, 0.5-5.5 [baño ácido] o 6-8.9 [baño neutro] o, 9-14 [baño alcalino] - Temperatura, 65-160°F (18.3-71.1°C) - Densidad de corriente catódica, 3-5000 A/ft² (0.32-540 A/dm²) - Agitación, con aire o mecánica - Sustrato, acero - Ánodos, zinc puro 	<ul style="list-style-type: none"> - Zn-Co - Zn-Ni - Zn-Ni-Co - Zn-Fe - Zn-Fe-Co - Zn-Fe-Ni <p>Todas las aleaciones con apariencia brillante y sus composiciones se obtienen desde 0.1-20% en peso del aleante</p>
Plating and Surface Finishing (Lay y Eckles., 1990)	- ácido a base de cloruros	<ul style="list-style-type: none"> - Zinc metálico, 5.0-6.0 oz/gal (37.5-45 g/L) - ZnCl₂, 10.4-12.5 oz/gal (78-93.75 g/L) - KCl, 26.8-32.6 oz/gal (201-244.5 g/L) - Cloruro total, 16-20 oz/gal (120-150 g/L) - Cobalto metálico, 0.26-0.53 oz/gal (1.95-3.98 g/L) - Aditivo con cobalto, 1.0-2.1 oz/gal (7.5-15.75 g/L) - H₃BO₃, 3.0-4.0 oz/gal (22.5-30 g/L) - Aditivo Make-up, 5.0-6.0% en Vol. - Aditivo Mantenimiento, 0.05-0.075% en Vol. 	<ul style="list-style-type: none"> - pH, 5.0-6.0 - Temperatura, 65-95°F (18.3-35°C) - Densidad de corriente catódica, 0.5-40.0 A/ft² (0.05-4.32 A/dm²) - Densidad de corriente anódica, 15.0-35.0 A/ft² (2.0-4.7 A/dm²) - Voltaje, 2.0-15.0 V - Agitación, con aire o mecánica - Sustrato, acero - Ánodos, zinc 	<ul style="list-style-type: none"> - Zn-Co brillante, composición de 0.2-0.6% en peso de Co

TABLA V. Formulaciones de los baños de depósito de aleaciones Zn-Co (Continuación).

Referencia	Tipo de baño	Componentes químicos e Intervalo de concentración	Condiciones de operación	Aleación depositada
Plating and Surface Finishing (Kalantary., 1994)	- ácido a base de cloruros	- ZnCl ₂ , 78 g/L - KCl, 200 g/L - Iones Co, 1.0-4.0 g/L - H ₃ BO ₃ , 20 g/L - Posibles aditivos, compuestos de mojado o carrier (benzoato de sodio, polietilenglicol (PEG), etoxilados de cadena larga de alcoholes acetilénicos)	- pH, 5.0-5.5 - Temperatura, 20-32°C - Densidad de corriente catódica, 50 A/dm ² - Agitación, con aire o mecánica - Sustrato, acero - Ánodos, zinc	- Zn-Co brillante, composición de 0.1-1.0% en peso de Co
	- alcalino no cianurado	- ZnO, 10.0 g/L - NaOH, 117.3 g/L - CoSO ₄ .7H ₂ O, 33.7 g/L - Tetren, 0.06 g/L - Aditivos (piridina con epíclorohidrin, vainillina/heliotropina adicionado como abrillantador)	- Temperatura, 10-50°C - Densidad de corriente catódica, 0.5-10 A/dm ² - Agitación, con aire o mecánica - Sustrato, acero - Ánodos, zinc	- Zn-Co brillante, composición de 0.1-1.0% en peso de Co
Plating and Surface Finishing (Crotty., 1997)	- ácido a base de cloruros	- Zinc metálico, 4-6 oz/gal (30-45 g/L) - Cobalto metálico, 0.9-1.3 oz/gal (6.75-9.75 g/L) - KCl, 18-25 oz/gal (135-187.5 g/L) - H ₃ BO ₃ , 2.5-3.0 oz/gal (18.8-22.5 g/L)	- pH, 4.8-5.3 - Temperatura, 90-110°F (32.2-43.3°C) - Agitación, con aire o mecánica - Sustrato, acero - Ánodos, zinc en canastillas de titanio	- Zn-Co brillante, composición de 0.4-1.0% en peso de Co
	- alcalino sin cianuros	- Zinc metálico, 1.2-1.6 oz/gal (9-12 g/L) - Cobalto metálico, 3-6 g/L - Relación Zn/Co, 200-260:1 - Sosa cáustica, 16 oz/gal (120 g/L)	- Temperatura, 70-90°F (21.1-32.2°C) - Agitación, con aire o mecánica - Ánodos, acero inoxidable	- Zn-Co brillante, composición de 0.4-1.0% en peso de Co
(Boletín técnico Enthone OMI., 1996)	- ácido a base de cloruros	- Zinc metálico, 22.5-38 g/L - ZnCl ₂ , 47-78 g/L - Cobalto metálico, 3.0-6.0 g/L - CoCl ₂ .6H ₂ O, 1.8-24 g/L - Relación de Zn/Co, 5:1 - 8.5:1 - Cloruro total, 128-150 g/L - KCl, 167-236 g/L - H ₃ BO ₃ , 19-26 g/L - Aditivo 7, Carrier Zincrolyte CZ, 1.0-3.5% en Vol. - Aditivo 8, Abrillantador Zincrolyte CZ, 0.04-0.20% en Vol. - Aditivo 9, Líquido de Mantenimiento Zincrolyte CZ, 3.0-7.0% en Vol.	- pH, 4.8-5.6 - Temperatura, 21-35°C - Densidad de corriente catódica, 0.1-2.5 A/dm ² - Densidad de corriente anódica, 0.1-2.5 A/dm ² - Voltaje, 1-12 V - Agitación, con aire o mecánica - Sustrato, acero - Ánodos, zinc puros	- Zn-Co brillante, composición de 0.3-0.9% en peso de Co

De la Tabla V se observa que los baños ácidos de depósitos de aleaciones de zinc contienen sales de zinc, sales del metal aleante, cloruro de potasio o cloruro de sodio cuya función es mantener una buena conductividad, el ácido bórico que contribuye a aclarar uniformemente el brillo en los depósitos y a extender el intervalo del mismo en zonas de alta densidad de corriente y aditivos orgánicos

(abrillantadores) que pueden ser de peso molecular elevado y estructuras complejas, algunos obtenidos por polimerización (síntesis orgánica) y cuya función es asegurar la obtención de un electrodepósito de buena calidad (buen brillo, buena adherencia, etc.). Los baños alcalinos están compuestos de sales de zinc, sales del metal aleante o complejos orgánicos con el metal aleante, hidróxido de sodio o hidróxido de potasio y aditivos orgánicos que actúan como acomplejantes (capaces de formar un ion complejo con un ion metálico) su función es mantener el metal aleante en el baño de depósito, estos aditivos son diferentes a los de los baños ácidos y tienen también la finalidad de obtener un buen electrodepósito. Las Tablas VI y VII nos indican las características más importantes de los procesos ácidos y alcalinos de los electrodepósitos de aleaciones Zn-Co y Zn-Ni.

TABLA VI. Características típicas de los procesos de obtención de aleaciones Zn-Co y Zn-Ni.

	Zn-Co cloruros	Zn-Co alcalino	Zn-Ni cloruros	Zn-Ni alcalino
<i>Eficiencia Catódica</i>	95-98%	60-80%	95-98%	50-70%
<i>Velocidad de Depósito</i>	0.45 $\mu\text{m}/\text{min}$ a 1.5 A/dm^2	0.45 $\mu\text{m}/\text{min}$ a 2.5 A/dm^2	0.45 $\mu\text{m}/\text{min}$ a 1.5 A/dm^2	0.45 $\mu\text{m}/\text{min}$ a 2.5 A/dm^2
<i>Baño de depósito</i>	Cloruros de zinc y cobalto, ácido bórico, KCl	Óxido de zinc, sosa, complejantes	Cloruros de zinc y níquel, KCl, NH_4Cl	Sales de zinc y níquel, complejantes
<i>Temperatura de operación</i>	20-40°C	20-30°C	24-30°C	20-25°C
<i>Requerimiento de equipo</i>	Zn cloruros convencional	Zn alcalino convencional con tanque generador de zinc	Zn cloruros convencional con ánodos duales	Zn alcalino convencional con tanque generador de zinc
<i>Tratabilidad de efluentes</i>	Excelente	Muy buena	Difícil (NH_4^{++})	Difícil (altos niveles de complejantes orgánicos)

TABLA VII. Características de las aleaciones de zinc más importantes desde el punto de vista comercial.

	Zn-Co ácido	Zn-Ni ácido	Zn-Ni alcalino	Zn-Fe
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> - Buena protección a la corrosión - Fácil tratamiento de efluentes (sin complejantes) - Altas velocidades de depósito 	<ul style="list-style-type: none"> - Excelente protección a la corrosión - Lustre brillante - Dureza - Altas velocidades de depósito 	<ul style="list-style-type: none"> - Excelente protección a la corrosión - Excelente poder de penetración - Facilidad de cromatizar - Bajo costo 	<ul style="list-style-type: none"> - Excelente protección a la corrosión - Cromatizado negro sin plata homogéneo - Bajo costo - Excelente poder de penetración
Desventajas	<ul style="list-style-type: none"> - Débil poder de penetración 	<ul style="list-style-type: none"> - Débil poder de penetración - Tratamiento de efluentes difícil (Ni^{2+} y NH_4^+) - Alto costo 	<ul style="list-style-type: none"> - Bajas velocidades de depósito - Tratamiento de efluentes difícil (altos niveles de complejantes orgánicos) - Bajo brillo 	<ul style="list-style-type: none"> - Colores limitados para cromatizado (negro y amarillo) - Bajas velocidades de depósito - Control de temperatura necesario

El tipo de baño que se eligió para este estudio fue un baño ácido a base de cloruros, por las siguientes razones:

- El proceso de depósito de aleación Zn-Co a partir de un baño ácido a base de cloruros, puede ser implementado en las instalaciones de los baños ácidos de depósito convencionales de zinc, tanto en procesos en colgado como en barril.
- El depósito ácido presenta la ventaja de cubrir fácilmente un amplio intervalo de sustratos difíciles tales como hierro fundido y piezas carbonitruradas, permite trabajar a mayores velocidades de depósito (con menor penetración de hidrógeno que los baños alcalinos) y con mayores eficiencias de energía.
- El depósito de Zn-Co provee mayor resistencia a la corrosión comparada con los depósitos de zinc y Zn-Fe, a un incremento mínimo del costo.
- El contenido de cobalto en el depósito es usualmente entre 0.1-0.8% en peso comparado con el depósito de níquel el cual se encuentra entre 10-12% en peso. Por esta razón el proceso Zn-Co es menos costoso al operar.
- El depósito de aleación Zn-Co es muy brillante y nivelado y realmente acepta acabados de conversión (cromatos), sin el usual decoloramiento observado en los depósitos de Zn-Ni.
- El proceso de cloruros no requiere de agentes quelatantes o amonio, que interfieran en la remoción de metales de los efluentes. El depósito alcalino

aunque da mejor distribución de espesores, depende menos que el de cloruros de las variaciones de densidad de corriente, temperatura y agitación, requiere el uso de complejantes para mantener el cobalto en solución.

- Los depósitos obtenidos con ambos sistemas (baños de depósito ácidos o alcalinos) son más duros que los de zinc convencional. Con valores de aproximadamente 200 Vickers. Ambos poseen excelente resistencia a la corrosión, típicamente entre 100 y 120 horas en cámara salina a corrosión blanca y más de 400 horas a corrosión roja y pueden usarse en partes que requieren maquinado después del depósito.
- Las aplicaciones actuales de las aleaciones Zn-Co incluyen componentes tubulares automotrices en sistemas de control de clima, conectores tubulares hidráulicos, componentes de sistemas de combustible, calibradores de frenos, componentes del sistema de frenos, aceleradores, y también sistemas no automotrices. Muchas de las aleaciones Zn-Co están ligadas a su excepcional eficiencia en la prueba de Kesternisch, que simula atmósferas usando dióxido de azufre gaseoso.

Para la implementación del proceso a nivel industrial, no sólo es necesario hacer las modificaciones pertinentes a una línea ya instalada y a los baños utilizados o la instalación completa del proceso, sino también se requiere contar con técnicas que permitan tanto el control del proceso como el control de la solución electrolítica empleada.

CAPÍTULO V

MÉTODOS DE CONTROL Y ANÁLISIS DE BAÑOS DE DEPÓSITO

En este capítulo se detallan algunas técnicas existentes para la evaluación y el control de baños de depósito, así como algunos aspectos relacionados con los parámetros más importantes a controlar en un proceso de electrodeposición.

5.1. Control de régimen de trabajo durante el proceso de operación de baños de depósito.

Las variables de operación de un baño de depósito incluyen: pH, densidad de corriente, temperatura, agitación y tiempo. Estas variables son dependientes de la composición de la solución. Además, tienen influencia sobre la estructura y propiedades de los depósitos. Sin embargo, sus efectos no son del todo predecibles y los intervalos óptimos son usualmente establecidos empíricamente o restringidos por el equipo utilizado.

a) pH.

Dado que la medición de pH (potencial de iones hidrógeno) indica el grado de acidez o basicidad de una solución, su magnitud depende de la concentración de especies con propiedades ácido-base presentes en el baño de depósito.

b) Densidad de corriente límite.

La magnitud de la densidad de corriente impone la velocidad de depósito, así como la selectividad del proceso. La densidad de corriente límite se define de forma diferente para el ánodo y el cátodo.

* *Anódica*: densidad de corriente máxima a la que un ánodo se comporta normalmente.

* *Catódica*: densidad de corriente máxima que puede utilizarse para depositar un recubrimiento con propiedades satisfactorias.

La densidad de corriente límite es incrementada gradualmente en un baño de depósito, hasta un punto en el que la concentración del ion en el cátodo, para propósitos prácticos es cero. En este punto, el proceso de difusión está operando al máximo. La densidad de corriente límite es fijada solamente para un conjunto de condiciones dadas.

c) Temperatura.

Cuando se incrementa la temperatura, se afecta el proceso de transporte de masa, ya que se provoca un incremento en el transporte de iones por difusión y por convección. La correcta operación y control de la temperatura para un baño de depósito debe cumplir con las especificaciones dadas por el proveedor del baño. En algunos casos no se debe permitir que la temperatura varíe más de 5°C sobre la óptima, porque los aditivos orgánicos se descompondrían muy rápidamente y no realizarían su función en obtener buenos electrodepositos.

d) Agitación.

El control de la agitación es muy importante en el control de baños de depósito, ya que al igual que la temperatura, afecta el mecanismo de transporte de materia el cual puede llevarse a cabo de tres maneras:

- ◆ **Difusión:** La difusión ocurre por diferencias de concentración existentes en el líquido; los iones difunden de una región de alta concentración a una región de baja concentración.
- ◆ **Migración:** Es debido a la atracción de aniones y cationes en solución hacia el ánodo y el cátodo, respectivamente.
- ◆ **Convección:** Es debido al movimiento del fluido y puede deberse también a gradientes de temperatura que generan diferencias de viscosidad de una zona a otra de la solución.

Existen diferentes maneras para agitar la solución del baño de depósito:

- 1.- Movimiento del cátodo: puede ser horizontal, vertical o rotacional.
- 2.- Burbujeo de gas: comúnmente se utiliza aire.
- 3.- Bombeo de la solución: recirculación.
- 4.- Vibración ultrasónica.

El propósito de la agitación en un baño de depósito es:

- i). Mantener una temperatura uniforme en todo baño.
- ii). Modificar la capa de difusión: a mayor turbulencia, mayor es la densidad de corriente que puede ser aplicada (Trejo y Ortega., 1998).

e) Tiempo.

El tiempo de depósito determina la cantidad depositada de acuerdo a las leyes de Faraday y su control asegura la obtención de un espesor dado conociendo la eficiencia del proceso.

f) Composición de la solución electrolítica.

Se requiere de la utilización de sales de los iones metálicos a depositar para que se encuentren disueltos en el baño de depósito. Se utilizan también agentes de adición o aditivos (generalmente compuestos orgánicos), que en general, son todos aquellos compuestos que, añadidos al baño, son capaces de modificar la estructura cristalina del depósito, dejándola de mejor calidad, buen brillo, etc.

Es necesario que el baño de depósito contenga todos los componentes químicos dentro del intervalo de concentraciones para el que fue diseñado. Esto permite la obtención de los depósitos con la calidad asegurada. Por otra parte es importante controlar o impedir la presencia de ciertas impurezas en el baño ya que pueden modificar el proceso de depósito, obteniéndose recubrimientos con características diferentes a las esperadas o modificar su composición. Los componentes del agua como el calcio y magnesio presentes en una concentración elevada, han sido reconocidos como causantes de dificultades en varias operaciones

de procesos de depósitos; como la posibilidad de manchas sobre el depósito obtenido, de aquí que la importancia del agua utilizada no debe ser menospreciada, ya que el suministro de agua de buena calidad es de primordial importancia para lograr un buen electrodepósito.

5.2. Control de los baños de depósito y método de análisis.

De acuerdo con lo expuesto en la parte anterior, las variables que definen la obtención de un buen recubrimiento con un proceso instalado en colgado o en barril, se tiene que tomar en cuenta el arreglo definido de electrodos, forma, volumen fijo de las tinajas, temperatura, pH, densidad de corriente tanto anódica como catódica y la diferencia de potencial aplicado, los cuales forman parte de los parámetros de operación del proceso, además tomar en cuenta la composición de la solución electrolítica como otras variables a controlar. Los parámetros de operación son fácilmente controlables de manera externa y son fijados considerando que el baño de depósito presenta las concentraciones adecuadas de cada componente. Así, es crucial para asegurar la obtención de un depósito de calidad, trabajar en las condiciones de tiempo, corriente, temperatura y agitación con un baño que esté en condiciones óptimas. De allí surge la necesidad de contar con técnicas que permitan monitorear el estado del baño y las concentraciones de cada uno de sus componentes. Para ello, las técnicas utilizadas con mayor frecuencia se detallan a continuación.

5.2.1. Control mediante la celda Hull.

La celda Hull es uno de los métodos prácticos más utilizados para el control, evaluación y desarrollo de los baños de depósito, ya sean éstos para la obtención de depósitos mate, semibrillante o brillante, llevando en su formulación aditivos orgánicos o metálicos y abrillantadores. Consiste en la observación, mediante celdas electrolíticas de pequeña capacidad, del comportamiento de una pequeña porción del baño que se desea ensayar cuando es sometido a las mismas condiciones de electrólisis que el baño en funcionamiento en la tina real. Esa reproducción de los

factores que intervienen en la electrólisis nos permite, en todo momento, conocer y corregir los defectos que puedan producirse, al mismo tiempo que se estudia el poder de recubrimiento del baño (Julve., 1982).

El **poder de recubrimiento** es la capacidad de un electrólito para depositar un metal, en condiciones de trabajo dadas, sobre toda la superficie de un cátodo que inicialmente no está recubierto. Este término no debe ser confundido con el **poder de penetración**, que es el poder de una solución electrolítica de asegurar la uniformidad en el espesor del depósito sobre toda la superficie de la pieza a tratar, incluyendo los orificios (Veleva *et al.*, 1998). La importancia del poder de recubrimiento es que la solución electrolítica conteniendo al metal disuelto permita el depósito sobre toda la superficie del sustrato a proteger, sin importar la uniformidad en el espesor.

5.2.1.1. Antecedentes.

La celda originalmente desarrollada por el Dr. Richard Ostrander Hull en 1937, era una caja de papel recubierta de cera. Ha tenido un continuo desarrollo desde ese entonces y, hasta hoy, numerosas variedades de la celda Hull están en el mercado en todas partes del mundo, incluyendo celdas de polietileno, celdas de porcelana, celdas de plexiglas o lucita (polimetacrilato de metilo) con calentamiento, celdas Hull controladas termostáticamente y con agitación por medio de aire, etc. La celda Hull fue introducida a la industria de la galvanoplastia. Ha sido usada para el control de baños de zinc, desde 1949, y ha mostrado ser totalmente adecuada y adaptada para el uso, control o investigación de depósitos brillantes de zinc (Julve., 1982; Geduld., 1988). El hecho de que la celda todavía es una herramienta útil, hoy en día, muestra que ha resistido la prueba del tiempo.

5.2.1.2. Características físicas.

La celda Hull puede ser vista como un tanque de depósito en miniatura, donde los parámetros de la solución pueden ser alterados sin interrumpir la producción en planta; ésta es una herramienta extremadamente versátil y cuando es usada por un

operador con experiencia, puede resolver muchos de los problemas del proceso de depósito (Sanick., 1985). En general, la forma de la celda Hull es **trapezoidal** y está construida con material plástico transparente (polimetilmetacrilato o polietileno), vidrio o porcelana y tiene una capacidad de 267 mL marcada con una línea, que indica el nivel hasta donde se debe llenar la celda con la solución del baño de depósito, con el ánodo y cátodo dispuestos como se muestra en la Figura 4.

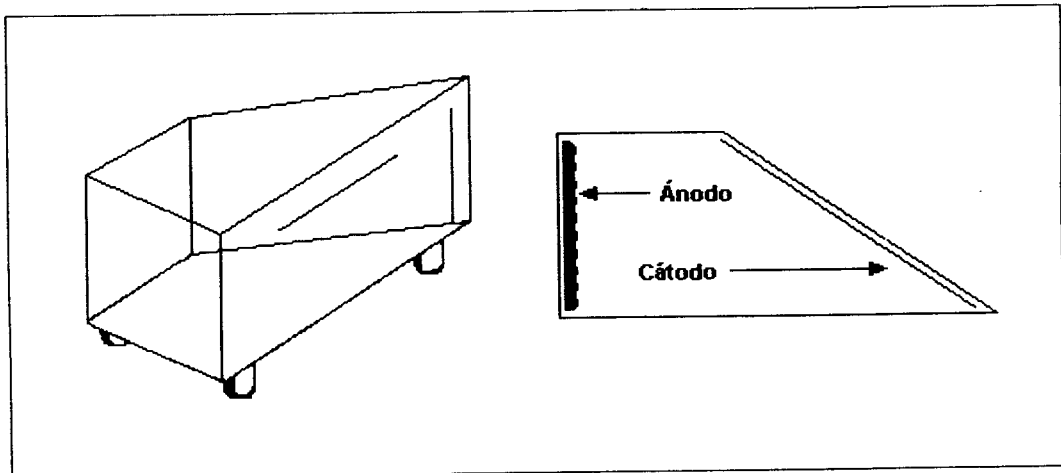


FIGURA 4. La celda Hull de 267 mL de capacidad.

El ánodo que se muestra en la Figura 4 es corrugado (AESF., 1994), lo que provee un incremento en la área superficial, y hace que la densidad de corriente anódica sea más baja, sin producir un exceso de polarización anódica. El cátodo para una celda estándar tiene las dimensiones de 10.2 X 6.4 centímetros (4.0 X 2.50 pulgadas). En la Figura 5 el ánodo se coloca contra la cara *AB* de la celda Hull y el cátodo contra la cara *CD*, oblicua. La forma trapezoidal de la celda permite una distribución progresiva de la densidad de corriente catódica, variando desde un valor mínimo (punto *D*) a un valor máximo (punto *C*) constituyendo una de sus características esenciales. En la Figura 5 también se observa la forma en que se distribuyen las líneas equipotenciales, que son perpendiculares al inicio con respecto al ánodo que se encuentra en la posición *AB*, y que al igual que la corriente, el potencial cambia de acuerdo a la distancia entre el ánodo y el cátodo (Blum y Hogaboom., 1984).

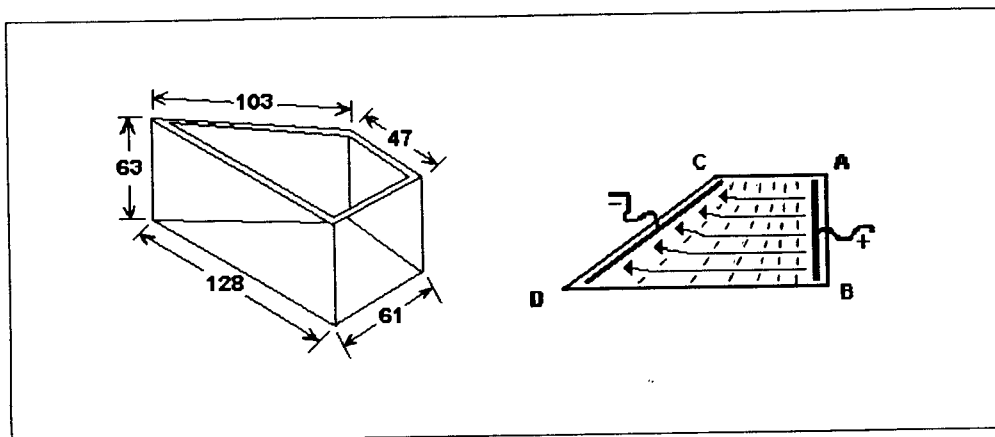


FIGURA 5. Dimensiones de la celda Hull en milímetros; donde se observa la distribución del flujo de corriente y de las líneas equipotenciales.

R. O. Hull tomó la ventaja del axioma de que la corriente eléctrica es perezosa y usualmente tomará la ruta de menor resistencia. De esta manera, cuando la corriente se aplica a la celda, la distancia más corta entre el ánodo y el cátodo se vuelve un área de alta densidad de corriente, donde se obtendrá un depósito de mayor espesor. La distancia más grande entre el ánodo y el cátodo se vuelve un área de baja densidad de corriente, donde se obtendrá un depósito más delgado.

El volumen de 267 mL se eligió porque es más fácil trabajar con él, cuando se hacen conversiones entre las adiciones hechas a la celda, y las que deben hacerse en el tanque de depósito. Hay cerca de 14 incrementos de los 267 mL de la celda Hull en un galón, de aquí que cuando se añaden 2 g, de producto químico seco a una celda de 267 mL multiplicando 2 por 14, es igual a 28 g que significa cerca de 1 onza por galón; el mismo cálculo se mantiene para las adiciones líquidas añadiendo 2 mL a una celda de 267 mL y multiplicando 2 por 14 equivale a 28 mL o aproximadamente una onza por galón fluida (Sanick., 1985).

5.2.1.3. Equipo básico requerido para la celda Hull en el control de baños de depósito de zinc y aleaciones de zinc.

a) Cátodos.

Hay dos tipos de cátodo comercialmente disponibles para uso con la celda Hull: de latón pulido, los cuales son cátodos que están protegidos en una de las caras con una película (cinta) delgada de plástico y, los cátodos de acero los cuales tienen un recubrimiento muy delgado de zinc sin brillo. Solamente los cátodos de acero sin recubrimiento de zinc deberán ser usados en la evaluación de baños de depósito de zinc y aleaciones de zinc. Hay numerosas razones para esta elección.

- Casi todos los depósitos de zinc y de aleaciones de zinc comerciales son llevados a cabo sobre superficies de acero y la prueba en celda Hull deberá reproducir las condiciones reales de depósito.
- Los cátodos de latón o cobre pueden ser atacados por baños de zinc cianurados y alcalinos, dando falsas indicaciones por la contaminación con cobre.
- Los cátodos de latón son mucho más difíciles de limpiar antes de la prueba en la celda Hull que los cátodos de acero.
- Los cátodos de latón son de 4 a 5 veces más costosos que los cátodos de acero.

b) Ánodos.

Los ánodos especiales de zinc usados en la celda Hull son corrugados, con la finalidad de alcanzar la máxima área anódica en la celda. Uno de los problemas en la prueba en celda Hull, especialmente en baños de cianuro, es la polarización de los ánodos, causando un rápido descenso en el amperaje de la celda a voltaje constante, entre más grande sea el área del ánodo más fácil es reducir este efecto.

c) Rectificador eléctrico o fuente de corriente.

Muchos talleres de recubrimientos tienen rectificadores disponibles para uso en corridas de producción pequeña y si éstos pueden ser controlados en el intervalo de 1 a 5 amperios, pueden ser usados para trabajos con la celda Hull. Un cronómetro incorporado es muy conveniente cuando se hacen pruebas en serie (Geduld., 1988).

5.2.1.4. Uso de la celda Hull.

Mediante este método y utilizando cátodos constituidos por pequeñas láminas metálicas rectangulares de latón o acero, convenientemente pulidas, se logra reproducir sobre las mismas, la influencia de la temperatura, densidad de corriente, agitación, etc., determinando sus condiciones más favorables y permitiendo conocer además el exceso o defecto de los principales componentes del baño de depósito, de las sustancias abrillantadoras orgánicas utilizadas y la presencia de impurezas tanto metálicas como de tipo orgánico. Para trabajar con la celda Hull se requiere de una fuente externa de corriente eléctrica o de un pequeño rectificador como se muestra en la Figura 6, que permite obtener intensidades de corriente de 0 a 10 amperios y diferencias de potencial de hasta 8 voltios (Julve., 1982; Sanick., 1985).

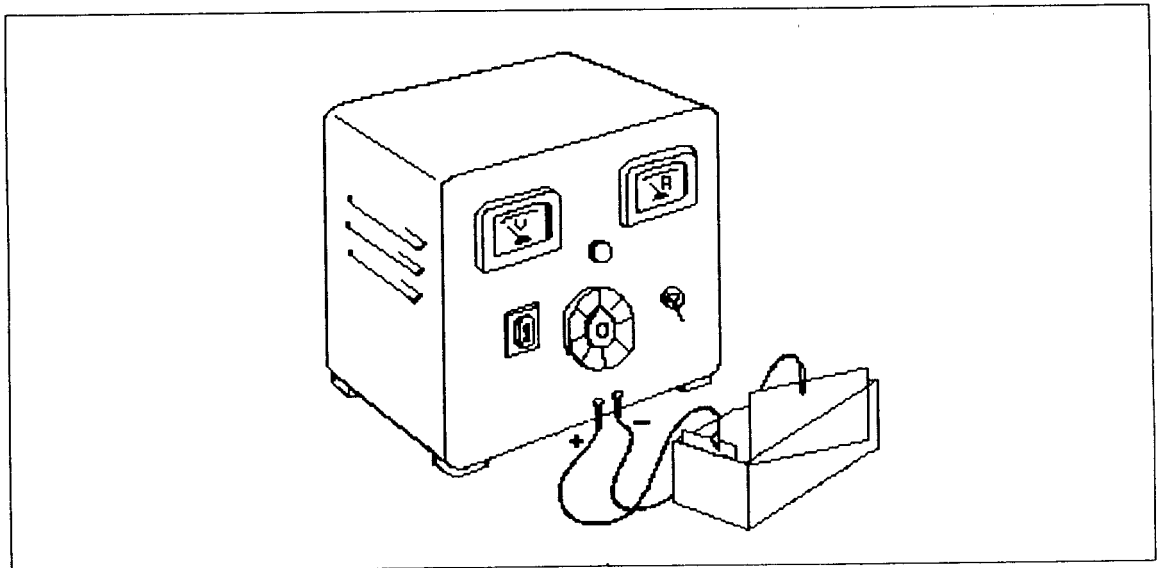


FIGURA 6. Equipo sencillo para el control de los baños de depósito por medio de la celda Hull.

El tiempo de prueba requerido normalmente varía desde 2 a 10 minutos. Sabiendo el amperaje aplicado, y de acuerdo con la forma trapezoidal de la celda Hull, la densidad de corriente catódica en cada punto a lo largo de toda la longitud del cátodo puede ser calculada con precisión. R. O. Hull y Ruebensaal desarrollaron una fórmula de la distribución de corriente a lo largo del cátodo. La expresión general para esta fórmula es:

$$CD_{(L)} = I(C_1 - C_2 \log L)$$

Donde:

$CD_{(L)}$ = Densidad de corriente catódica en una distancia de L (amperios por pie cuadrado, A/ft^2).

L = Longitud a lo largo del cátodo (en pulgadas, in).

I = Corriente total aplicada (en amperios, A).

C_1 y C_2 representan constantes, cuyo valor es de 27.7 y 48.7 respectivamente.

Esta ha sido determinada para aquellas constantes que son representativas de una fórmula general para una celda de 267 mL y es aplicable para diferentes tipos baños de depósito. Siguiendo una curva logarítmica la cual se representa mediante la siguiente expresión:

$$CD_{(L)} = I(27.7 - 48.7 \log L)$$

La distribución de corriente sobre el cátodo se muestra en la Figura 7. La densidad de corriente es mostrada tanto en amperios por pie cuadrado (A/ft^2), como en amperios por decímetro cuadrado (A/dm^2). Las curvas se muestran a una corriente fija de 1, 2 y 3 amperios (ASFE., 1984; Jalota., 1987).

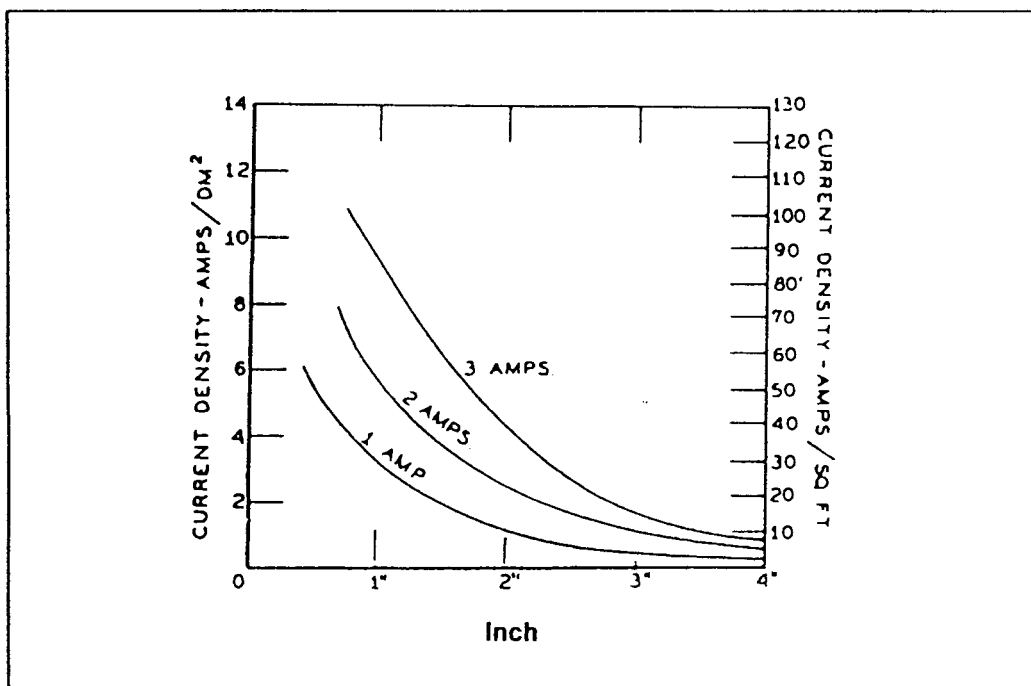


FIGURA 7. Distribución de corriente en función de la distancia para un cátodo de la celda Hull.

Actualmente existen reglas y escalas especiales, que están marcadas para mostrar áreas específicas de densidad de corriente catódica en una placa o cátodo (para la celda Hull) dependiendo del amperaje usado.

Se coloca la regla con la escala sobre el cátodo panel, y se lee el intervalo de densidad de corriente catódica de acuerdo al aspecto visual elegido del electrodepósito obtenido en cualquier punto marcado de la regla, en la Figura 8 el número (1) y (2) significa toda la longitud del cátodo panel de la celda Hull de 267 mL, donde se leerá e interpretaran los valores establecidos de acuerdo a las características visuales, por ejemplo, depósito brillante, mate, nuboso, quemado, etc. para determinar por referencia a la propia escala la máxima densidad de corriente catódica en estas zonas (Sanick., 1985; Mohler., 1985).

1 AMPS.	PANEL ← EDGE	40	30	25	20	15	12	10	8	6	4	3	2	1	0.5	CU. FT. X 7.48 = GAL. GM./L. X 0.134 = OZ./GAL. OZ./GAL. X 7.5 = GM./LITER GAL. X 3785 = ML. A/SQ. FT. X 0.106 = A/SQ. DM.
2 AMPS.		80	80	50	40	30	24	20	16	12	8	6	4	2	1	
3 AMPS.		120	90	75	60	45	36	30	24	18	12	12	6	3	1.5	
5 AMPS.		200	150	125	100	75	60	50	40	30	20	15	10	5	2.5	
↑ TOTAL CURRENT ↓	AMPS./SQ. FT.—267 ML. or 534 ML. HULL CELL 2 GM./267 ML. HULL CELL = 1 OZ./GAL. = 6.25 LBS./100 GAL. 2 ML./267 ML. HULL CELL = 0.96 FL. OZ./GAL. = 6 PTS./100 GAL. 4 GM. 534 ML. HULL CELL = 1 OZ./GAL. = 6.25 LBS./100 GAL. 4 ML./534 ML. HULL CELL = 0.96 FL. OZ./GAL. = 6 PTS./100 GAL.															
	AMPS./SQ. FT.—1000 ML. HULL CELL															
3 AMPS.	PANEL ← EDGE	90	60	45	36	30	24	18	15	12	9	6	3	0.6		
5 AMPS.		150	100	75	60	50	40	30	25	20	15	10	5			

SUGGESTED SETTINGS FOR 267 & 534 ML. HULL CELL TESTING																	
	COPPER CN	COPPER PYRO	COPPER ACID	BRIGHT NICKEL	CHROME	ZINC ALK		ZINC ACID		ZINC CN	CAD.		TIN ACID		SILVER	GOLD	BRASS
						R	Bbl	R	Bbl		R	Bbl	R	Bbl			
AMPS.	2	2	3	2	5	3	1	3	1	2	2	1	2	1	0.75	0.25	1
MINS.	5	5	5	5	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	1	5
T°C	55	55	25	60	45-55	25		25		25	25		25		20	50-70	45
AGIT		AJR	AJR	AJR OR MECH				AJR OR MECH					MECH	MECH			

HULL CELL SCALE

FIGURA 8 Escala de celda Hull y pruebas establecidas de diferentes tipos de baños de depósito.

5.2.1.5. Características de funcionamiento de la celda Hull.

La producción de electrodepósitos metálicos de alta calidad requiere de un propio control de las soluciones de depósito. Las pruebas de depósito de la celda Hull proporcionan un método práctico de mantenimiento correctivo y preventivo. Para el operador, el uso principal de esta herramienta debería ser para mantenimiento preventivo. El uso de la celda Hull de manera frecuente y rutinaria mostrará cómo debe verse el depósito cuando todo funciona de manera normal. Cuando un defecto comienza a aparecer puede ser observado en el cátodo panel y puede ser corregido antes que afecte el trabajo en planta. De esta manera, se evitan paros costosos o rechazos y se asegura la calidad de los electrodepósitos.

Para los casos en que las variaciones aparecen con bastante frecuencia, el uso de la celda Hull para resolver problemas debe estar en la lista de prioridades del operador. Las acciones correctivas tienen que ser tomadas tan pronto como sea posible para restablecer la producción. Estas mediciones pueden ser probadas y corregidas en una celda Hull, en un tiempo relativamente corto y con un pequeño volumen de solución y unos pocos gramos de reactivos químicos. Esto es mucho mejor que tratar de hacer lo mismo a una escala mucho más grande, por ejemplo en la tina del depósito y luego darse cuenta que se cometió un error. Así mismo, si el problema no está en el tanque de depósito, la celda Hull rápidamente lo confirmará. Otro uso de la celda Hull es para llevar a cabo modificaciones del proceso, ya que la mayoría de los proveedores recomiendan los parámetros de la solución que son en general suficientemente amplios al baño promedio. Sin embargo, algunas veces un trabajo requiere parámetros especiales debido a la forma de la pieza, el tipo del sustrato, la forma de introducción al baño, la determinación del espesor mínimo y otras consideraciones. La celda Hull puede utilizarse para encontrar exactamente cómo ajustar la composición de la solución para que rinda los mejores resultados, también permite correr pruebas de laboratorio para estudiar los efectos de la adición de agentes químicos o cambios en la composición de la solución de depósito (Sanick., 1985).

5.2.2. Métodos analíticos para control de la composición de baños de depósito.

Probablemente el punto más importante en el control de baños de depósito es el control de la composición. La composición debe ser constante en el baño para mantener su eficiencia; esta composición del baño de depósito depende básicamente de dos cosas: (1) los compuestos químicos que componen la formulación del baño y (2) las impurezas contenidas en el baño. La composición del baño puede cambiar durante el proceso ya que los compuestos químicos del baño se van agotando o pueden sufrir degradaciones como en el caso de los aditivos. Las impurezas en el baño pueden ser generadas durante el proceso, debido a la descomposición de aditivos orgánicos, calcio u otras sales formadas por el uso del agua o pueden incorporarse por arrastre de una tina a otra (en el caso de las etapas de enjuague), pueden también provenir de la disolución de los ánodos o del tanque de los conectores eléctricos de cobre (barras o soportes para las canastillas y ganchos). Para mantener un baño en buenas condiciones de trabajo, se deben tomar diversas medidas, entre ellas el análisis periódico de la composición de los baños. Es importante hacer notar que la razón de analizar un baño de depósito no es la de determinar su composición exacta, sino únicamente conocerla dentro de ciertos límites de concentración; fuera de estos límites es conveniente conocer qué impurezas nocivas hay que eliminar y/o qué ajustes hay que realizar.

La frecuencia requerida de las pruebas dependerá de la velocidad probable con la cual cambia la composición del baño la cual, a su vez, depende principalmente de la corriente consumida en amperios por hora (A/h) y que pasa a través de un área específica de piezas metálicas a recubrir dentro de un lapso específico de tiempo. El control de la composición puede llevarse a cabo mediante análisis químicos cualitativos y/o cuantitativos. El *Análisis Cualitativo* su propósito es determinar únicamente si se encuentran presentes o no algunas sustancias. Puede ser útil, al controlar los productos químicos de un baño de depósito, determinar ciertas impurezas; si la impureza es nociva, es necesario conocer cuando menos

aproximadamente su concentración, por lo que en estos casos se requiere un análisis cuantitativo. El *Análisis Cuantitativo* su propósito es determinar la concentración de uno o más componentes presentes en el baño de depósito. Los resultados indican el contenido de una especie pero pueden utilizarse para calcular las concentraciones equivalentes de las sustancias realmente utilizadas en la preparación de los baños. Para calcular los compuestos presentes es común expresar los resultados en términos de concentración como Normalidad o Molaridad.

5.2.2.1. Métodos principales de análisis químico.

a) Métodos gravimétricos.

En los métodos gravimétricos, el componente a determinar es separado de otros componentes de la muestra por precipitación, volatilización, o medios electroanalíticos. Los métodos de precipitación son los más importantes métodos gravimétricos. El precipitado es usualmente un compuesto ligeramente soluble, de alta pureza que contiene el componente de interés. El peso del precipitado es determinado después de ser filtrado de la solución de depósito, lavado y secado. Las limitaciones de los métodos gravimétricos incluyen los requerimientos que el componente precipitado tienen una extremada baja solubilidad. El precipitado debe ser de alta pureza y ser fácilmente filtrable. Especies que son analizadas gravimétricamente incluyen cloruro, sulfato, carbonato, fosfato, oro, plata, etc. A partir del peso del precipitado obtenido de una muestra dada del baño de depósito, se calcula la concentración de aquel componente particular del baño.

b) Métodos volumétricos.

Cuando los titulantes se componen de soluciones estándares son adicionados a una muestra que contiene el componente de interés, cuya concentración es determinada cuantitativamente. El componente a ser determinado debe reaccionar completamente con el titulante en proporción estequiométrica. Por el volumen de titulante requerido, la concentración de los componentes es calculada. La simplicidad,

rapidez y relativo bajo costo de los métodos volumétricos hacen de estos los más ampliamente usados para el análisis de depósitos y soluciones relacionadas.

Los métodos volumétricos implican reacciones de varios tipos: óxido-reducción, ácido-base, complejación y precipitación. Los indicadores son reactivos auxiliares, cual usualmente significa el punto final del análisis. El punto final puede ser indicado por un cambio de color, formación de una solución turbia, o en la solubilización de una solución turbia. Algunos métodos volumétricos requieren preparación de pequeñas muestras mientras que otras pueden requerir de una preparación extensa. La precisión decrece para el análisis volumétrico de componentes encontrados en baja concentración, así el punto final no es fácilmente observable como con los componentes encontrados en altas concentraciones. Los métodos volumétricos son limitados en varias condiciones pudiendo ser satisfechos. Los indicadores deben ser disponibles para señalar el punto final de la titulación, la reacción del componente titulante no debe ser afectado por interferencias de otras sustancias encontradas en la solución. Partiendo del volumen de solución utilizado en una titulación de una muestra de la solución de depósito, se puede pues conocer el contenido de la especie que nos interesa. El equipo utilizado en estas titulaciones generalmente es muy sencillo, ya que consta de una pipeta volumétrica que sirve para medir la muestra del baño de depósito, un matraz y una bureta para medir el volumen utilizado del titulante (solución valorada).

c) Electrodo selectivos.

Las condiciones que debe cumplir un electrodo selectivo que funciona como sensor electroquímico para conocer la concentración de una especie son: a) deber ser específico (no responder a otras especies), b) debe ser inerte y c) los potenciales interfaciales del electrodo no deben cambiar incluso cuando fluye pequeñas corrientes a través del sistema (potenciométrico). El electrodo selectivo de iones (ESI), es un electrodo de membrana o del tipo de estado sólido cuyo potencial responde selectivamente a la actividad de un ion en particular. Ninguno es totalmente

específico, es decir, interfieren otros iones; pero si la respuesta selectiva es suficiente y los otros iones se encuentran presentes con actividades bajas o por lo menos constantes, el potencial es una medida del nivel del analito (Evans., 1991).

d) Método espectrofotométrico.

El hecho de que las soluciones de algunas sales de metales posean colores característicos, sugiere inmediatamente la posibilidad de usar métodos espectrofotométricos para medir las concentraciones de los metales. El uso de un espectrofotómetro puede adaptarse para el control de los baños de depósito. Este instrumento se basa en el hecho de que una solución colorida absorbe radiación de una longitud de onda determinada, siendo la absorbancia proporcional a la concentración de la especie responsable del color.

e) Espectroscopia de absorción infrarroja.

La espectroscopia de absorción infrarroja tiene amplias aplicaciones en análisis cualitativo y cuantitativo, como en química orgánica. Su principal utilización ha sido detectar grupos funcionales, identificar compuestos orgánicos y analizar mezclas. La absorción de radiación infrarroja da lugar a la excitación de la molécula a un nivel vibracional superior y el proceso de absorción existe únicamente si hay un cambio en la longitud y dirección del momento dipolar del enlace. La mayoría de los grupos orgánicos (C-C, C-H, C=O, C=N, S-S, etc.), originan bandas de absorción en el infrarrojo que varían en forma muy ligera de una molécula a otra, dependiendo de los demás sustituyentes. Por lo tanto, esta técnica se puede emplear para realizar el análisis cualitativo de los aditivos que se utilizan en la preparación de baños de depósito, ya que son generalmente mezclas de compuestos orgánicos.

f) Espectroscopia atómica.

La espectroscopia atómica se basa en la absorción, emisión o fluorescencia de radiación electromagnética por partículas atómicas. Los métodos espectrofotométricos de emisión se basan en que, cuando por medios térmicos o

eléctricos se excitan iones o moléculas en estado gaseoso, éstos emiten radiaciones de longitudes de onda características correspondientes a las regiones ultravioleta y visible. Estos métodos se aplican, por lo general, en la determinación de metales y metaloides, ya que los no metales son difíciles de excitar. Como cada elemento emite radiaciones de longitud de onda característica, el método es específico y muy útil en análisis cualitativo, ya que además es muy sensible y alcanza a detectar mg/L. Cuantitativamente, los métodos de emisión son limitados por la dificultad en reproducir la intensidad de la radiación lo que origina errores relativamente grandes, otra limitación es el alto costo. Sin embargo, se pueden determinar varios elementos en poco tiempo. La excitación de los iones o moléculas puede efectuarse por medio de energía térmica o eléctrica producida por un arco, chispa o flama. La fuente debe producir la suficiente energía para volatilizar la muestra y provocar la excitación electrónica.

La espectroscopia de emisión es un tipo de espectroscopia atómica en las que se utilizan fuentes de excitación de mayor energía, como las fuentes de arco eléctrico y chispa eléctrica, tienen alto grado de especificidad y su sensibilidad, que permite realizar análisis en la gama de los mg/L hasta $\mu\text{g/L}$. En el caso particular es la espectroscopia de inducción de plasma (ICP); el plasma es una mezcla de iones y electrones de argón. Cuando se inyecta la muestra en este medio, se produce la atomización como consecuencia de la elevada temperatura, que puede alcanzar los 10,000K. Una vez que los iones de argón se constituyen en un plasma, son capaces de absorber suficiente potencia de la fuente de plasma por inducción para mantener una temperatura suficientemente alta que continúe el proceso de ionización y en esta forma conserve indefinidamente el plasma. Esta técnica se ha aplicado en donde se desea determinar muy pequeñas concentraciones de metales en muestras biológicas o en el medio ambiente y puede ser utilizada para determinar si se encuentran metales en la formulación de los aditivos de los baños de depósito.

g) Métodos cromatográficos.

La cromatografía es un método físico de separación, que permite al químico separar, aislar e identificar componentes estrechamente relacionados presentes en mezclas complejas. En todos estos métodos se emplea una fase estacionaria y una fase móvil. Los componentes de una mezcla se transportan a través de una fase estacionaria por medio de una fase móvil que fluye; las separaciones se basan en las diferentes velocidades de migración entre los componentes de la muestra. Los componentes que se deben de separar deben ser solubles en la fase móvil. Deben ser capaces de interactuar con la fase estacionaria ya sea disolviéndose en ella, adsorbiéndose, o reaccionando con ella en forma química. La fase estacionaria puede ser un sólido o un líquido y la fase móvil puede ser un líquido o un gas; los 4 tipos de cromatografía son: líquido-sólido, líquido-líquido gas-sólido, y gas-líquido en base a las fases empleadas.

La cromatografía cuantitativa se basa en una comparación ya sea de altura o del área de los picos cromatográficos producidos por los analitos en comparación con uno o más patrones de referencia. Si las condiciones están perfectamente controladas, ambos parámetros varían linealmente con la concentración. Actualmente la cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas, es una de las técnicas más importantes para separar e identificar moléculas orgánicas; así de esta manera, se puede utilizar la técnica para determinar cualitativamente y cuantitativamente la presencia de compuestos orgánicos que contienen las soluciones de los aditivos de los baños de depósito (Skoog y West., 1994; Day y Underwood., 1989; Ginsburg., 1962; Vogel., 1991; Analytical abstracts., 1996; KIRK., 1996; ASTM., 1997).

CAPÍTULO VI

DESARROLLO EXPERIMENTAL

6.1. Evaluación y control de baños ácidos de depósito comerciales de aleaciones Zn-Co a base de cloruros.

6.1.1. Materiales y equipo necesario.

El material de vidrio fue lavado con una solución al 10% (V/V) de extrán alcalino Merck, enjuagado con agua destilada; posteriormente con una solución de ácido nítrico al 10% (V/V) y finalmente enjuagado con agua tridestilada SIGMA.

A) Material.

- Vasos de precipitado de 50, 100, 250, 600 y 1,000 mL.
- Matraces volumétricos de 100, 250, 500 y 1,000 mL.
- Matraces Erlenmeyer de 250 y 500 mL.
- Pipetas volumétricas de 1, 2, 5 y 10 mL.
- Pipetas graduadas de 1, 5, y 10 mL.
- Probetas graduadas de 50 y 100 mL.
- Buretas graduadas de 25 mL con llave de teflón.
- Soporte Universal.
- Pinzas para bureta.
- Termómetro graduado de -10 a 110°C.
- Agitador magnético con control termostático.
- Barras magnéticas.
- Electrodo de referencia (calomel, ECS) modelo TACUSSEL.
- Compartimento separado.
- Electrodo de plata metálico (modelo CORNING).
- Frascos de vidrio de 1 y 4 L de capacidad, color ámbar y transparentes.
- Botellas de polietileno de 250, 500 y 1,000 mL.
- Celda Hull de Lucita.
- Ánodos de zinc corrugados de 99.9% de pureza y dimensiones

- de 5.7 cm de longitud por 6.5 cm de altura.
- Conexiones de alambre eléctrico, con pinzas caimán y bananas en los extremos.
 - Lámina de acero de bajo carbón.
 - Regla metálica.
 - Plumón de punto fino con tinta permanente.
 - Martillo con cabeza de plástico.
 - Cizalla.
 - Guantes de látex.
 - Esponja.
 - Toallas de papel suave.

B) Equipo.

- Balanza analítica modelo OHAUS Analytical Plus.
- pHmetro modelo CORNING.
- Estufa a 150°C.
- 2 Multímetros digitales modelo Fluke.
- Fuente de poder Kikusui Electronics modelo PAD 35-10.
- Cronómetro.
- ICP, Plasma 400 PERKIN ELMER.
- Cromatógrafo de gases modelo 5890 acoplado a espectrómetro de masas 5971 ambos HEWLETT PACKARD.
- Espectrofotómetro FTIR 1600 PERKIN ELMER.

C) Lista de reactivos químicos.

- Cloruro de zinc, J.T. Baker, 98.2%.
- Cloruro de cobalto hexahidratado, J.T. Baker, 99.1%.
- Cloruro de potasio, J.T. Baker, 99.7%.
- Ácido bórico, J.T. Baker, 100%.
- Zinc, granular, J.T. Baker, 99.9%.

- Etilendinitrilotetracetato disódico (EDTA), J.T. Baker, 99.8%.
- Negro de eriocromo T, polvo, J.T. Baker.
- Cloruro de amonio, J.T. Baker, 100%.
- Hidróxido de amonio, J.T. Baker, 28%.
- Cianuro de potasio, Mallinckrodt, 99.68%.
- Murexida, polvo, J.T. Baker.
- Formaldehído, P.Q. Monterrey, 37%.
- Nitrato de plata, J.T. Baker, 99.8%.
- Cloruro de sodio, J.T. Baker, 99.3%.
- Cromato de potasio, J.T. Baker, 99.6%.
- Manitol, polvo, J.T. Baker.
- Ferrocianuro de potasio, J.T. Baker, 101%.
- Fenolftaleína, polvo, J.T. Baker.
- Hidróxido de sodio, J.T. Baker, 97.2%.
- Hidróxido de potasio, J.T. Baker, 87.9%.
- Ácido clorhídrico 0.1 N, solución valorada SIGMA.
- Hidróxido de sodio 0.1 N, solución valorada SIGMA.
- Nitrato de potasio, J.T. Baker, 99.6%.
- Ácido clorhídrico, J.T. Baker, 37.3%, $\rho = 1.185 \text{ g/mL}$.
- Ácido nítrico, J.T. Baker, 65.9%, $\rho = 1.405 \text{ g/mL}$.
- Ácido sulfúrico, J.T. Baker, 98.5%, $\rho = 1.84 \text{ g/mL}$.
- Ácido clorhídrico, P.Q. Monterrey, 37.2%, $\rho = 1.18 \text{ g/mL}$.
- Ácido nítrico, P.Q. Monterrey, 69%, $\rho = 1.41 \text{ g/mL}$.
- Aditivo 7 (ABRILLANTADOR ZINCROLYTE CZ).
- Aditivo 8 (CARRIER ZINCROLYTE CZ).
- Aditivo 9 (LÍQUIDO DE MANTENIMIENTO ZINCROLYTE CZ).

6.2. Control analítico de baños ácidos de depósito de aleaciones Zn-Co.

Con la finalidad de implementar técnicas para el control de la composición de baños de depósito de aleaciones Zn-Co y, mediante la búsqueda bibliográfica (Day y Underwood., 1989; Evans., 1991; Ginsburg., 1962; Vogel., 1991; Analytical abstracts., 1996), se encontraron diferentes técnicas para determinar cada uno de los componentes básicos del baño de depósito, por lo que se consideró la composición típica de los baños de depósito comerciales de aleaciones Zn-Co. En la Tabla VIII se muestra la composición que se utilizará.

Tabla VIII. Composición de la solución inicial para baños de depósito comerciales de aleaciones Zn-Co a base de cloruros.

Componentes o descripción	Intervalo de concentración	Concentración típica
Zinc metálico	22.5 a 38 g/L	26 g/L
Cloruro de zinc	47 a 78 g/L	55 g/L
Cobalto metálico	3.0 a 5.4 g/L	3.7 g/L
Cloruro de cobalto hexahidratado	11 a 22 g/L	15 g/L
Relación zinc-cobalto	5:1 a 8.5:1	7:1
% de cobalto en el depósito	0.3% a 0.9%	0.6%
Cloruro total	128 a 150 g/L	135 g/L
Cloruro de potasio	167 a 236 g/L	216 g/L
Ácido bórico	19 a 26 g/L	23 g/L
CARRIER ZINCROLYTE CZ (Aditivo 8)	1.0 % a 3.5 % en Vol.	1.5 % en Vol.
ABRILLANTADOR ZINCROLYTE CZ (Aditivo 7)	0.04% a 0.20% en Vol.	0.10% en Vol.
LÍQUIDO DE MANTEMINIENTO ZINCROLYTE CZ (Aditivo 9)	3.0% a 7.0% en Vol.	3.75 % en Vol.
pH	4.8 a 5.6	5.0

Nota: En la industria de la galvanoplastia se designan al zinc metálico y al cobalto metálico como los elementos disueltos en el baño de depósito.

El objetivo de la implementación de las técnicas analíticas fue encontrar las condiciones más adecuadas para realizar la determinación de cada uno de los componentes del baño ácido de depósito de aleaciones de Zn-Co, evitando la interferencia con resto de los componentes.

6.2.1. Técnicas utilizadas para el análisis químico de los componentes básicos del baño ácido de depósito de aleaciones Zn-Co.

Se eligieron las técnicas volumétricas por su simplicidad y facilidad de implementación en un laboratorio sencillo de galvanoplastia. Mediante el uso de fórmulas estadísticas, las cuales nos proporcionan información a cerca del comportamiento de los resultados obtenidos, se evaluó la **desviación estándar (s)**, que es una medida de la precisión del análisis. Una de las propiedades más importantes de un método analítico es que esté libre de errores sistemáticos, por ejemplo, el valor dado para la cantidad del analito debe ser el valor verdadero o aceptado (exactitud). Esta propiedad puede ser comprobada aplicando un método de análisis a la muestra de referencia que contiene una cantidad conocida del analito, sin embargo los errores aleatorios hacen improbable que la cantidad medida iguale la cantidad conocida del analito aún si no hubiera errores sistemáticos.

La dispersión de los datos generalmente se expresa como el **coeficiente de variación (C.V.)**, multiplicada por 100; o la desviación estándar relativa, que es la desviación estándar dividida por la media aritmética (\bar{x}) o promedio. El coeficiente de variación no tiene unidades, son porcentajes. Es una medida del error relativo, o sea, el error estimado dividido entre una estimación del valor verdadero de la cantidad medida. Con frecuencia, los errores relativos son usados en la comparación de la precisión de los resultados los cuales tienen diferentes unidades de medida y por lo tanto diferentes magnitudes, y son importantes para el cálculo de la propagación de los errores. Con un nivel de significancia del 5%, se concluirá que si el porcentaje del coeficiente de variación es mayor de 5 significará que no hay precisión del método de análisis.

El **porcentaje de error o error relativo** indica la exactitud; ésta se refiere al grado de cercanía o concordancia de la cantidad a medir con referencia a un estándar cuyo valor es conocido. A mayor aproximación mayor exactitud. Así mismo, se tomará el mismo valor de significancia del 5% para concluir sobre el porcentaje de error el

cual nos indicará la magnitud de interferencia con los demás componentes del baño de depósito en estudio o errores sistemáticos conocidos como errores determinados.

El **intervalo de confianza del 95%** es un intervalo de valores asociado con el resultado de una prueba, por medio del cual podemos expresar la incertidumbre asociada a las mediciones, dentro de la cual se puede decir, con una probabilidad dada, que el valor verdadero de la prueba está contenido. Para conjuntos de datos pequeños, los que comprenden de tres a cinco valores, no es realista suponer entonces que \bar{x} (media muestral) sea una estimación confiable de μ (media poblacional). Nuestras dudas acerca de \bar{x} pueden ser expresadas en términos del intervalo de incertidumbre Δ como sigue:

$$\mu = \bar{x} \pm \Delta$$

Hay cierta probabilidad de que el valor medio verdadero μ (que obtendríamos con un número grande de mediciones) se encuentre en el intervalo entre $(\bar{x}-\Delta)$ y $(\bar{x}+\Delta)$, denominados los límites de confiabilidad. El valor para el intervalo de incertidumbre se calcula mediante la relación:

$$\Delta = \frac{(t)(s)}{\sqrt{N}}$$

Donde:

N = número de datos.

s = desviación estándar para ese conjunto.

t = valor que se obtiene de la tabla estadística de la t de Student.

Δ = al valor de incertidumbre.

A continuación se muestran las técnicas de análisis químico consideradas; para su implementación, es necesario que el procedimiento analítico sea realizado por

personal capacitado en prácticas de laboratorio y que se use el equipo necesario de seguridad; bata, guantes, gafas, etc. En el **Anexo I** se detalla el procedimiento de la preparación de soluciones para el análisis de los baños ácidos de aleaciones Zn-Co a base de cloruros. El pH en todas las soluciones preparadas, se ajustó a un valor de 5.0 con una solución de ácido clorhídrico 0.1 N o de hidróxido de potasio 0.1 N; excepto, en la preparación de las soluciones para la determinación de cloruros, las cuales el pH se ajustó con una solución de ácido sulfúrico 0.1 N para evitar la adición de cloruros que modificarían los resultados de la determinación.

Para la determinación del zinc y cobalto en el baño de depósito de manera independiente, la técnica original para la determinación de zinc no indica interferencias pero cuando se encuentra presente el cobalto sí hay interferencia por el color rojo translúcido que presenta los iones en solución y que dificulta la observación del vire (cambio de color) del indicador, por lo que se procedió a modificar la técnica de análisis.

i) Determinación de zinc y cobalto.

Se utilizó el siguiente protocolo experimental:

1. Pipetear exactamente 5.0 mL de la solución del baño ácido de Zn-Co y vertir en un matraz Erlenmeyer de 250 mL. Agregar 50 mL de agua destilada.
2. Añadir 5 mL de la solución buffer de hidróxido-cloruro de amonio pH=10. Agitar.
3. Adicionar aproximadamente de 0.05 a 0.1 g de mezcla preparada del indicador Murexida. Agitar.
4. Titular agitando con solución de EDTA 0.1 M hasta un vire de color rosa (magenta), que indica el punto final de la valoración; la lectura registrarla como V_1 .
5. Pipetear otra muestra de 5.0 mL en un segundo matraz Erlenmeyer de 250 mL y agregar 50 mL de agua destilada.
6. Añadir 15 mL de solución buffer de hidróxido-cloruro de amonio pH=10 y 10 mL de cianuro de potasio al 10%. Agitar.

7. Adicionar de 0.1 a 0.15 g de mezcla preparada del indicador Negro de Eriocromo T y 10 mL de solución de formaldehído al 8%. Agitar perfectamente.
8. Titular agitando con solución de EDTA 0.1 M hasta un vire verde. Si el vire verde cambia a azul-grisáceo adicionar aproximadamente 2 mL más de formaldehído al 8%, continúe la titulación con EDTA hasta un color verde esmeralda permanente que es el punto final. Esta lectura registrarla como V_2 .
9. Cálculos:

$$g / L_{Zn} = \frac{C_{EDTA} \times V_{2EDTA} \times PA_{Zn}}{V_{baño}}$$

$$g / L_{Co} = \frac{C_{EDTA} \times (V_{1EDTA} - V_{2EDTA}) \times PA_{Co}}{V_{baño}}$$

Donde:

g/L_{Zn} = concentración del zinc "metálico" en gramos por litro.

g/L_{Co} = concentración del cobalto "metálico" en gramos por litro.

C_{EDTA} = concentración molar del EDTA.

V_{2EDTA} = volumen gastado de EDTA en mililitros (en la determinación del cobalto).

$(V_{1EDTA} - V_{2EDTA})$ = volumen gastado de EDTA en mililitros (en la determinación del zinc).

PA_{Zn} = peso atómico de zinc.

$V_{baño}$ = volumen de la muestra del baño de Zn-Co en mililitros.

Para la **determinación de zinc "metálico"**, se prepararon las soluciones mostradas en la Tabla IX, a partir de soluciones de concentración conocida; para esta determinación se preparó una solución estándar de carbonato de calcio, la cual se utiliza para valorar el EDTA y se prepara de acuerdo al procedimiento descrito en el Anexo I.

TABLA IX. Composición de las soluciones preparadas para la determinación de zinc “metálico”.

Componentes	Soluciones					
	1Z	2Z	3Z	4Z	5Z	6Z
ZnCl ₂	55 g/L	55 g/L	55 g/L	55 g/L	55 g/L	55 g/L
CoCl ₂ .6H ₂ O		15 g/L	15 g/L	15 g/L	15 g/L	15 g/L
KCl			216 g/L		216 g/L	216 g/L
H ₃ BO ₃				23 g/L	23 g/L	23 g/L
CARRIER ZINCROLYTE CZ						1.5 % en Vol.
ABRILLANTADOR ZINCROLYTE CZ						0.1 % en Vol.
LÍQUIDO DE MANTENIMIENTO ZINCROLYTE CZ						3.7 % en Vol.
pH	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0

Para las soluciones de trabajo, se fijó un valor de 55 g/L de cloruro de zinc que equivale a una concentración de zinc “metálico” de 26.3835 g/L; esta concentración se eligió porque es la concentración óptima en el baño de depósito. Todos los análisis se hicieron por triplicado y los resultados de concentración de zinc determinada se muestran en la Tabla X.

Tabla X. Resultados de la determinación de zinc “metálico”.

Solución	Concentración nominal de Zn metálico (g/L)	V ₁ en mL de EDTA 0.010 N gastado	Concentración de Zn metálico determinada (g/L)	Promedio (g/L)	%C.V.	Intervalo de confianza del 95%	% de error con respecto a la conc. esperada
1Z	26.3835	19.70	26.0133	26.1014	0.29	(25.9120-26.2908)	1.07
		19.80	26.1454				
		19.80	26.1454				
2Z	26.3835	19.80	26.1454	26.1014	0.15	(26.0068-26.1906)	1.07
		19.75	26.0794				
		19.75	26.0794				
3Z	26.3835	19.75	26.0794	26.1234	0.15	(26.0288-26.2180)	0.99
		19.80	26.1454				
		19.80	26.1454				
4Z	26.3835	19.90	26.2774	26.3655	0.29	(26.1761-26.5549)	0.07
		20.00	26.4095				
		20.00	26.4095				
5Z	26.3835	19.90	26.2774	26.3655	0.29	(26.1761-26.5549)	0.07
		20.00	26.4095				
		20.00	26.4095				
6Z	26.3835	19.75	26.0794	26.0354	0.29	(25.8460-26.2248)	1.32
		19.65	25.9473				
		19.75	26.0794				

El análisis de los resultados obtenidos permite concluir lo siguiente. La técnica utilizada permite determinar de manera precisa el zinc ya que en todos los casos el %C.V. es menor de 5. La precisión de la determinación no se ve afectada por la presencia de cobalto o de aditivos ya que el %C.V. no se ve sensiblemente afectado

por la presencia de estos elementos. La técnica es suficientemente exacta para la determinación de la concentración de zinc, considerando que todos los porcentajes de error observados son menores de 5%.

Para la **determinación de cobalto "metálico"**, se prepararon las soluciones mostradas en la Tabla XI, a partir de soluciones de concentraciones conocidas de cada uno de los componentes presentes; para la determinación se preparó una solución estándar de zinc, la cual se utiliza para valorar el EDTA y se prepara de acuerdo al procedimiento descrito en el Anexo I.

TABLA XI. Composición de las soluciones preparadas para la determinación de cobalto "metálico".

Componentes	Soluciones					
	1C	2C	3C	4C	5C	6C
ZnCl ₂		55 g/L	55 g/L	55 g/L	55 g/L	55 g/L
CoCl ₂ .6H ₂ O	15 g/L	15 g/L	15 g/L	15 g/L	15 g/L	15 g/L
KCl			216 g/L		216 g/L	216 g/L
H ₃ BO ₃				23 g/L	23 g/L	23 g/L
CARRIER ZINCROLYTE CZ						1.5 % en Vol.
ABRILLANTADOR ZINCROLYTE CZ						0.1 % en Vol.
LÍQUIDO DE MANTENIMIENTO ZINCROLYTE CZ						3.7 % en Vol.
pH	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0

Se fijó la concentración a un valor de 15 g/L de cloruro de cobalto hexahidratado, y esto equivale a una concentración como cobalto "metálico" de 3.7155 g/L; esta concentración se eligió porque es la concentración óptima en el baño de depósito. Todos los análisis se hicieron por triplicado y los resultados de cobalto se muestran en la Tabla XII.

Tabla XII. Resultados de la determinación de cobalto "metálico".

Función	Concentración nominal de cobalto (g/L)	Wt. Var. en mg. de electrodepositado	Concentración de cobalto (g/L)	Promedio (g/L)	% Error	Intervalo de confianza (95%)	Coeficiente de variación
1C	3.7155	2.95 3.00 2.95	3.5118 3.5713 3.5118	3.5316	0.97	(3.4462-3.6170)	4.95
2C	3.7155	2.85 2.80 2.85	3.3928 3.3333 3.3928	3.3730	1.02	(3.2876-3.4584)	9.22
3C	3.7155	2.85 2.80 2.80	3.3928 3.3333 3.3333	3.3631	1.03	(3.2677-3.4385)	9.75
4C	3.7155	2.90 2.90 2.85	3.4523 3.4523 3.3928	3.4325	1.00	(3.3471-3.5179)	7.62
5C	3.7155	2.75 2.85 2.85	3.2737 3.3928 3.3928	3.3531	2.05	(3.1823-3.5239)	9.75
6C	3.7155	2.75 2.80 2.80	3.2737 3.3333 3.3333	3.3134	1.04	(3.2280-3.3988)	10.82

Los resultados permiten concluir que la técnica usada permite determinar con precisión el contenido de cobalto (%C.V. < 5 en todos los casos), aunque no tenga exactitud debido a la presencia de zinc ya que se obtienen porcentajes de error de alrededor de 7-10% (soluciones 2C a la 6C), debido a una posible interferencia de estos componentes en la determinación.

A este respecto, puede mencionarse que para la mayoría de los procesos de electrodeposición es importante mantener la concentración de los componentes en un intervalo definido de valores más que en un valor exacto. Dado que este intervalo abarca una variación de 10-18% con respecto a un valor medio, puede utilizarse esta técnica para la determinación de cobalto con las precauciones convenientes particularmente en los valores extremos del intervalo de concentración definido para un buen funcionamiento del baño.

ii) Determinación del ácido bórico.

Se utilizó el siguiente protocolo experimental:

1. Pipetear exactamente 5.0 mL de la solución del baño ácido de Zn-Co, en un matraz Erlenmeyer de 250 mL y agregar 50 mL de agua destilada.
2. Añadir 15 mL de solución saturada de ferrocianuro de potasio. Agitar.
3. Agregar aproximadamente 5 g de manitol; agitar hasta que se disuelva.
4. Adicionar de 10-15 gotas del indicador fenolftaleína. Agitar.
5. Titular, agitando, con solución de hidróxido de sodio 0.1 N, hasta un vire de color rosa pastel, que es el punto final.
6. Cálculos:

$$g / L_{H_3BO_3} = \frac{C_{NaOH} \times V_{NaOH} \times PE_{H_3BO_3}}{V_{baño}}$$

Donde:

$g/L_{H_3BO_3}$ = concentración de ácido bórico en gramos por litro.

C_{NaOH} = concentración Normal del hidróxido de sodio.

V_{NaOH} = volumen gastado de hidróxido de sodio en mililitros.

$PE_{H_3BO_3}$ = peso equivalente del ácido bórico.

$V_{baño}$ = volumen de la muestra del baño de Zn-Co en mililitros.

Para la **determinación del ácido bórico**, se prepararon las soluciones mostradas en la Tabla XIII, a partir de soluciones de concentraciones conocidas de cada uno de los componentes en estudio; para la determinación se utilizó una solución valorada SIGMA de ácido clorhídrico 0.1 N para valorar la solución de hidróxido de sodio.

TABLA XIII. Composición de las soluciones preparadas para la determinación del ácido bórico.

Componentes	Soluciones				
	1AB	2AB	3AB	4AB	5AB
ZnCl ₂			55 g/L	55 g/L	55 g/L
CoCl ₂ ·6H ₂ O			15 g/L	15 g/L	15 g/L
KCl		216 g/L		216 g/L	216 g/L
H ₃ BO ₃	23 g/L	23 g/L	23 g/L	23 g/L	23 g/L
CARRIER ZINCROLYTE CZ					1.5 % en Vol.
ABRILLANTADOR ZINCROLYTE CZ					0.1 % en Vol.
LÍQUIDO DE MANTENIMIENTO ZINCROLYTE CZ					3.7 % en Vol.
pH	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0

Se fijó la concentración de ácido bórico en cada una de ellas a 23 g/L; esta concentración se eligió porque es la concentración óptima en el baño de depósito. Todos los análisis se hicieron por triplicado y los resultados del ácido bórico se muestran en la Tabla XIV.

Tabla XIV. Resultados de la determinación del ácido bórico.

Solución	Concentración nominal del H ₃ BO ₃ (g/L)	Volumen en mL de NaOH 0.1015 N gastado	Concentración del H ₃ BO ₃ determinada (g/L)	Promedio (g/L)	%C.V.	Intervalo de confianza del 95%	% de error con respecto al valor esperado
1AB	23	17.95	22.5307	22.5098	0.16	(22.4197-22.599)	2.13
		17.90	22.4679				
		19.95	22.5307				
2AB	23	17.70	22.2169	22.2378	0.16	(22.1479-22.3277)	3.31
		17.70	22.2169				
		17.75	22.2796				
3AB	23	17.10	21.4637	21.3800	0.34	(21.2000-21.5600)	7.04
		17.00	21.3382				
		17.00	21.3382				
4AB	23	16.95	21.2755	21.2964	0.47	(21.0583-21.5345)	7.41
		16.90	21.2127				
		17.05	21.4010				
5AB	23	16.95	21.2755	21.3173	0.17	(21.2274-21.4072)	7.32
		17.00	21.3382				
		17.00	21.3382				

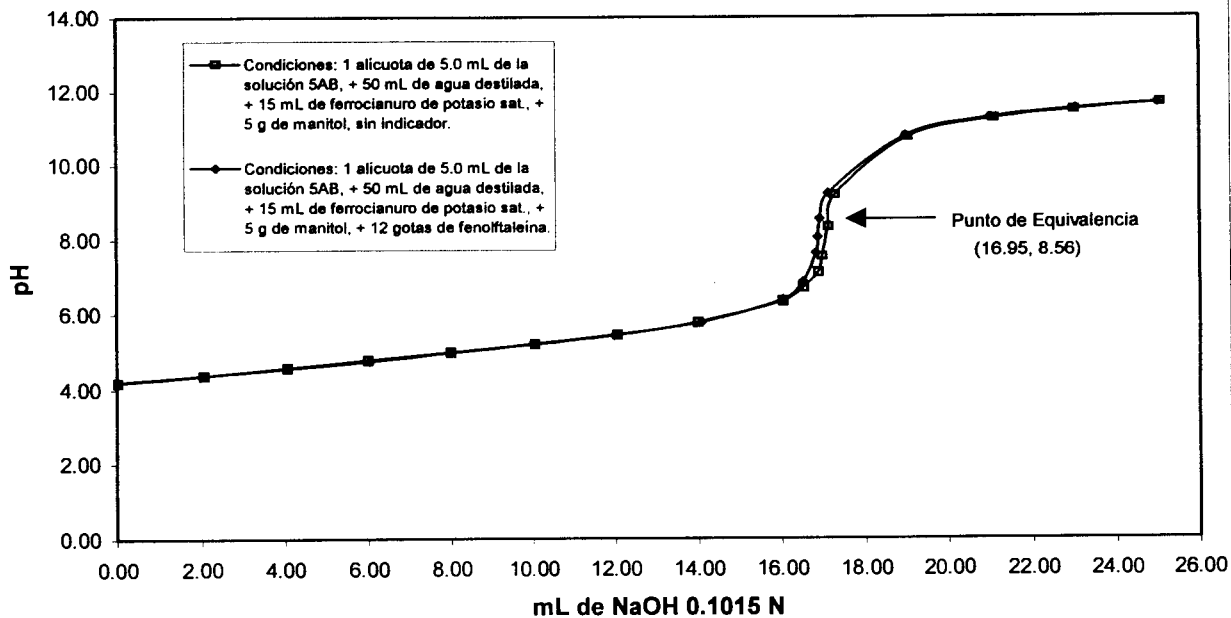
De los resultados obtenidos se observa que la precisión de la técnica con indicador es adecuada para la determinación de la concentración de H₃BO₃ aunque se observa que la presencia de zinc y cobalto interfieren, viéndose afectada la exactitud de la técnica. También el análisis para la determinación de ácido bórico, se realizó por medio de titulaciones potenciométricas en donde se muestran sus gráficas de acuerdo al monitoreo del pH; en todos los análisis se realizaron por duplicado con

indicador y sin indicador, para comparar si la determinación es más precisa y exacta utilizando la técnica potenciométrica. A continuación en la Tabla XV solo se muestran los resultados del análisis de la solución 5AB y además se muestran sus respectivas gráficas en las Figura 9 y 10.

TABLA XV. Resultados obtenidos en la determinación del ácido bórico de las muestras de la solución 5AB.

a) Sin indicador			b) Con indicador	
Volumen en mL de NaOH			Volumen en mL de NaOH	
0.1015 N gastado	pH		0.1015 N	pH
0.00	4.18		0.00	4.20
2.05	4.38		2.00	4.38
4.05	4.58		4.05	4.56
6.00	4.78		6.05	4.76
8.00	4.99		8.00	4.97
10.05	5.21		10.05	5.19
12.05	5.46		12.00	5.44
14.00	5.79		14.10	5.79
16.05	6.35		16.05	6.39
16.55	6.71		16.55	6.86
16.90	7.12		16.85	7.63
17.00	7.53		16.90	8.06
17.15	8.34	Vire →	16.95	8.56
17.30	9.19		17.15	9.25
19.05	10.76		19.00	10.80
21.10	11.26		21.00	11.27
23.00	11.47		23.05	11.52
25.05	11.66		25.00	11.67
a) Sin indicador			b) Con indicador	
Volumen en mL de NaOH			Volumen en mL de NaOH	
0.1015 N gastado	pH		0.1015 N	pH
0.00	4.20		0.00	4.20
2.00	4.40		2.05	4.38
4.05	4.60		4.05	4.58
6.05	4.81		6.05	4.78
8.00	5.02		8.00	4.99
10.10	5.26		10.00	5.21
12.05	5.51		12.00	5.46
14.05	5.84		14.05	5.78
16.10	6.46		16.00	6.36
16.55	6.81		16.55	6.82
17.20	8.85		16.85	7.55
18.05	10.18		16.90	7.94
19.05	10.80	Vire →	17.00	8.58
21.05	11.25		17.15	9.06
23.00	11.50		17.75	10.03
25.05	11.67		19.05	10.78
			21.05	11.20
			23.05	11.48
			25.00	11.63

TITULACIÓN POTENCIOMÉTRICA DEL ÁCIDO BÓRICO CON HIDRÓXIDO DE SODIO EN PRESENCIA DE MANITOL



TITULACIÓN POTENCIOMÉTRICA DEL ÁCIDO BÓRICO CON HIDRÓXIDO DE SODIO EN PRESENCIA DE MANITOL

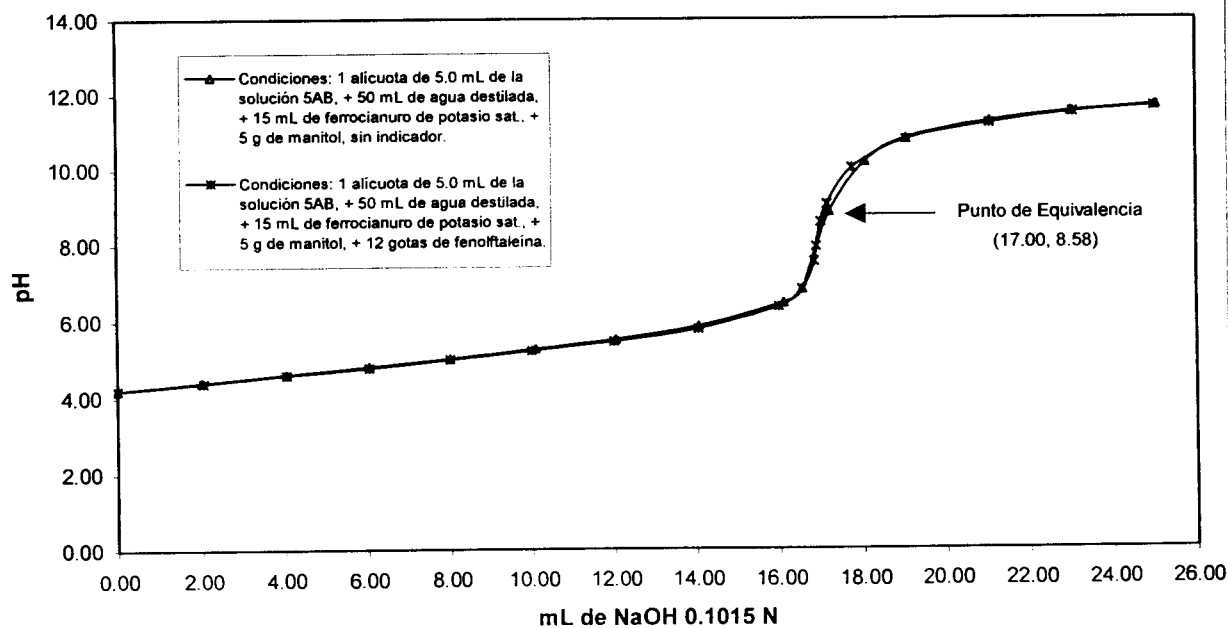
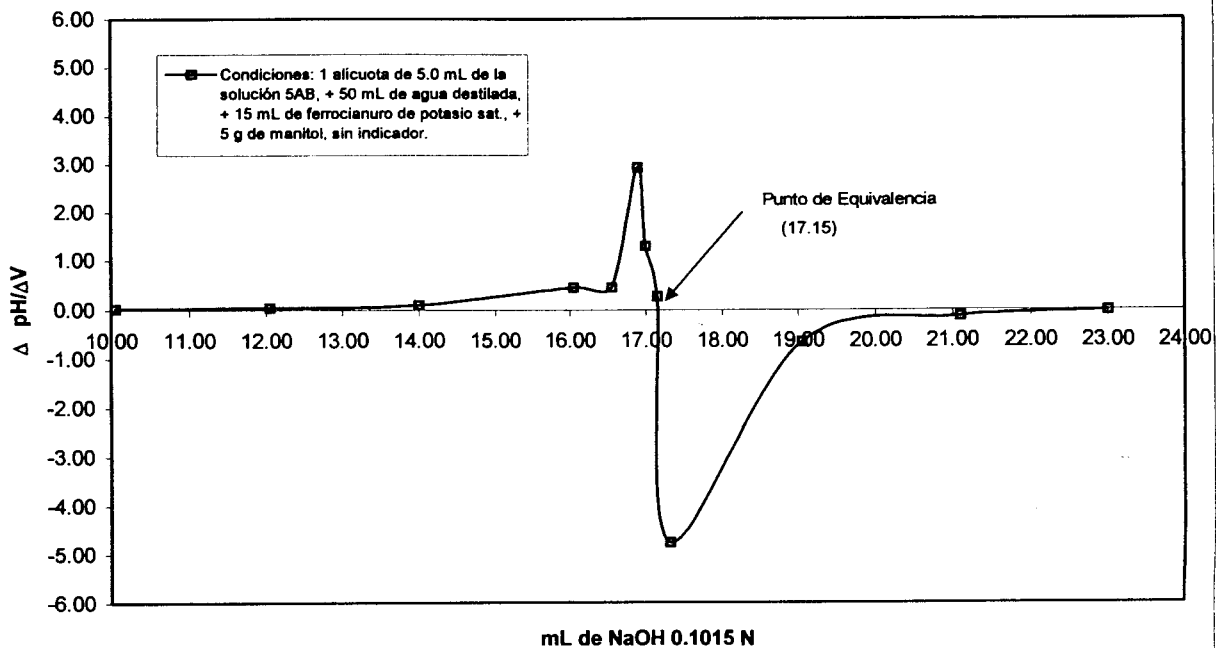


FIGURA 9. Gráficas de titulación en la determinación del ácido bórico de la solución 5AB.

SEGUNDA DERIVADA DE LA CURVA DE LA TITULACIÓN DEL ÁCIDO BÓRICO



SEGUNDA DERIVADA DE LA CURVA DE LA TITULACIÓN DEL ÁCIDO BÓRICO

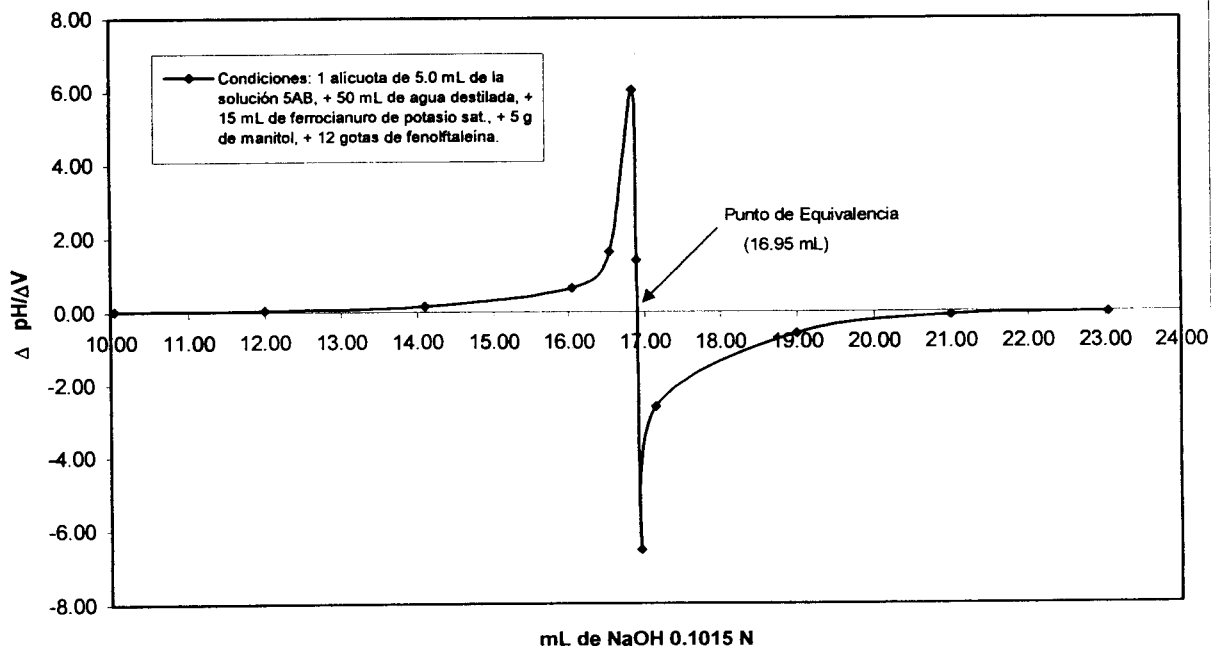


FIGURA 10. Gráficas de titulación donde se representa la segunda derivada de la curva en la determinación del ácido bórico de la solución 5AB.

Las concentraciones evaluadas a partir de los volúmenes al punto de equivalencia ($\bar{V} = 17.00$ mL) son iguales a los determinados cuando se usa solamente el indicador. Esto permite concluir que esta técnica no permite mejorar la exactitud de la determinación y por lo tanto es preferible usar la técnica con indicador por ser más sencilla y requerir menos equipo.

Con la finalidad de tener mayor inferencia sobre los resultados de las determinaciones de los anteriores analitos se prepararon otras soluciones electrolíticas de Zn-Co, pero estas se analizaron en concentraciones entre los límites superior e inferior y la concentración óptima del baño de depósito; para asegurar que las técnicas de análisis si tienen precisión en la determinación de zinc, cobalto y ácido bórico, que en un inicio se encontraron interferencias con algunos de los componentes básicos del baño de depósito, al probar cada una de las técnicas originales encontradas en la bibliografía las cuales para su implementación fueron modificadas. La Tabla XVI muestra la composición de las soluciones preparadas las cuales para su análisis se utilizan las técnicas probadas anteriormente sólo con el uso de los indicadores.

TABLA XVI. Composición de las soluciones preparadas para la determinación de zinc "metálico", cobalto "metálico" y ácido bórico.

Componentes	Soluciones					
	1ZCA	2ZCA	3ZCA	4ZCA	5ZCA	6ZCA
ZnCl ₂	85 g/L	85 g/L	40 g/L	40 g/L	55 g/L	55 g/L
CoCl ₂ .6H ₂ O	30 g/L	30 g/L	6 g/L	6 g/L	15 g/L	15 g/L
KCl	240 g/L	240 g/L	160 g/L	160 g/L	216 g/L	216 g/L
H ₃ BO ₃	10 g/L	30 g/L	10 g/L	30 g/L	23 g/L	23 g/L
CARRIER ZINCROLYTE CZ						1.5 % en Vol.
ABRILLANTADOR ZINCROLYTE CZ						0.1 % en Vol.
LÍQUIDO DE MANTENIMIENTO ZINCROLYTE CZ						3.7 % en Vol.
pH	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0

Los resultados de la determinación de zinc "metálico" de las soluciones anteriores se muestran en la Tabla XVII.

Tabla XVII. Resultados de la determinación de zinc "metálico" en tres concentraciones diferentes.

Solución	Concentración nominal de Zn metálico (ppb)	Valores de EDRAD (ppb) (variable)	Concentración de Zn metálico (ppb)	Pondero (g/l)	%C.V.	Intervalo de confianza (95%)	Coeficiente de variación (ppb)
1ZCA	40.7745	30.40 30.35 30.45	40.1424 40.0764 40.2084	40.1424	0.16	(39.9786-40.3062)	1.55
2ZCA	40.7745	30.35 30.45 30.50	40.0764 40.2084 40.2745	40.1864	0.25	(39.9359-40.4369)	1.44
3ZCA	19.1880	14.45 14.45 14.50	19.0808 19.0808 19.1468	19.1028	0.20	(19.0082-19.1974)	0.44
4ZCA	19.1880	14.45 14.55 14.50	19.0808 19.2129 19.1469	19.1469	0.34	(18.9831-19.3107)	0.21
5ZCA	26.3835	19.80 19.85 19.80	26.1454 26.2114 26.1454	26.1674	0.14	(26.0728-26.2620)	0.82
6ZCA	26.3835	19.85 19.85 19.90	26.2114 26.2114 26.2774	26.2334	0.14	(26.1388-26.3280)	0.57

El análisis de los resultados obtenidos permite concluir lo siguiente. La técnica utilizada permite determinar de manera precisa el zinc ya que en todos los casos el %C.V. es menor de 5. La precisión de la determinación no se ve afectada por la presencia de cobalto o de aditivos ya que el %C.V. no se ve sensiblemente afectado por la presencia de estos elementos. La técnica es suficientemente exacta para la determinación de la concentración de zinc, considerando que todos los porcentajes de error observados son menores de 5.

Los resultados de la determinación de cobalto "metálico" de las soluciones anteriores se muestran en la Tabla XVIII. Los resultados permiten concluir que la técnica usada permite determinar con precisión el contenido de cobalto (%C.V. < 5 casi en todos los casos), aunque su exactitud puede ser limitada, particularmente en presencia de zinc o aditivos ya que se obtienen porcentajes de error de alrededor de 10-18% debido a una posible interferencia de estos componentes en la determinación.

Tabla XVIII. Resultados de la determinación de cobalto "metálico" en tres concentraciones diferentes.

Solución	Concentración nominal de Co metálico (ppb)	Volumen en mL de H ₂ O ₂ gastado	Concentración de Co metálico determinada (ppb)	Promedio (ppb)	%C.V.	Intervalo de confianza del 95%	% de error con respecto a la concentración esperada
1ZCA	7.4310	6.05 5.90 5.90	7.2022 7.0236 7.0236	7.0831	1.46	(6.8023-7.3639)	4.68
2ZCA	7.4310	5.85 5.90 5.80	6.9641 7.0236 6.9046	6.9641	0.85	(6.8164-7.118)	6.28
3ZCA	1.4862	1.05 1.00 1.05	1.2500 1.1904 1.2500	1.2301	2.80	(1.1447-1.3155)	17.23
4ZCA	1.4862	1.05 0.95 1.15	1.2500 1.1309 1.3690	1.2500	9.52	(0.9546-1.5454)	15.90
5ZCA	3.7155	2.90 2.85 3.00	3.4523 3.3928 3.5713	3.4721	2.62	(3.2464-3.6978)	6.55
6ZCA	3.7155	2.90 2.90 2.95	3.4523 3.4523 3.5118	3.4721	0.99	(3.3869-3.5573)	6.55

Aunque aquí se deduce que la exactitud se ve afectada en mayor medida cuando la concentración de cobalto es particularmente baja (solución 3ZCA y 4ZCA). Los resultados de la determinación del ácido bórico de las soluciones anteriores se muestran en la Tabla XIX.

Tabla XIX. Resultados de la determinación del ácido bórico en tres concentraciones diferentes.

Solución	Concentración nominal de H ₃ BO ₃ (g/L)	Volumen en mL de NaOH 0.1006 N gastado	Concentración de H ₃ BO ₃ determinada (g/L)	Promedio (g/L)	%C.V.	Intervalo de confianza del 95%	% de error con respecto a la concentración esperada
1ZCA	10	7.80 7.70 7.85	9.6942 9.5699 9.7563	9.6735	0.98	(9.4379-9.9091)	3.26
2ZCA	30	23.00 22.90 22.90	28.5854 28.4611 28.4611	28.5025	0.25	(28.3243-28.6807)	4.99
3ZCA	10	7.80 7.80 7.85	9.6942 9.6942 9.7563	9.7149	0.37	(9.6260-9.8038)	2.85
4ZCA	30	23.00 23.05 23.00	28.5854 28.6475 28.5854	28.6061	0.12	(28.5172-28.6950)	4.65
5ZCA	23	17.70 17.80 17.75	21.9983 22.1226 22.0605	22.0587	0.29	(21.8978-22.2196)	4.09
6ZCA	23	17.55 17.60 17.70	21.8119 21.8740 21.9983	21.8947	0.43	(21.6591-22.1303)	4.80

Los resultados indican que la técnica es buena en cuanto a precisión y aceptable en cuanto a su exactitud.

iii) Determinación de cloruros.

La determinación argentométrica de los cloruros se basa en la formación de cromato de plata de color rojizo que es el punto de equilibrio, debido a que la cantidad de moles de cloruros terminan de reaccionar estequiométricamente con la misma cantidad de moles de iones plata para formar el precipitado de cloruro de plata, esto ocurre cuando se adicionan iones cromato como indicador, e iones plata como reactivo precipitante; este es el principio de las valoraciones argentométricas.

Se utilizó el siguiente protocolo experimental:

1. Pipetear exactamente 10.0 mL de la solución del baño ácido de Zn-Co y diluir a 100 mL en un matraz volumétrico con agua destilada.
2. Pipetear exactamente 5.0 mL de la solución anterior y vertir en un matraz Erlenmeyer de 250 mL y agregar 75 mL de agua destilada.
3. Adicionar 0.5 mL de la solución indicadora de cromato de potasio.
4. Titular agitando con solución de nitrato de plata 0.1 N, hasta un vire de color cafe-rojizo que es el punto final.
5. Cálculos:

$$g/L_{Cl} = \frac{C_{AgNO_3} \times V_{AgNO_3} \times PE_{Cl}}{V_{baño}} \times 10$$

Donde:

g/L_{Cl} = concentración de cloruros en gramos por litro.

C_{AgNO_3} = concentración Normal de nitrato de plata.

V_{AgNO_3} = volumen gastado de nitrato de plata en mililitros.

PE_{Cl} = peso equivalente del cloruro.

$V_{baño}$ = volumen de la muestra del baño de Zn-Co en mililitros.

Para la **determinación de cloruros**, se prepararon las soluciones mostradas en la Tabla XX, la cual se diseñó a partir de concentraciones conocidas de cada uno componentes en estudio; para la determinación se preparó una solución estándar de cloruro de sodio, la cual se utiliza para valorar el nitrato de plata y se prepara de acuerdo al procedimiento descrito en el Anexo I.

TABLA XX. Composición de las soluciones preparadas para la determinación de cloruros.

Componentes	Soluciones					
	1Cl	2Cl	3Cl	4Cl	5Cl	6Cl
ZnCl ₂	55 g/L	55 g/L	55 g/L	55 g/L	55 g/L	55 g/L
CoCl ₂ .6H ₂ O				15 g/L	15 g/L	15 g/L
KCl	216 g/L	216 g/L	216 g/L	216 g/L	216 g/L	216 g/L
H ₃ BO ₃		23 g/L	23 g/L		23 g/L	23 g/L
CARRIER ZINCROLYTE CZ			1.5% en Vol.			1.5 % en Vol.
ABRILLANTADOR ZINCROLYTE CZ			0.1% en Vol.			0.1 % en Vol.
LÍQUIDO DE MANTENIMIENTO ZINCROLYTE CZ			3.75% en Vol.			3.75 % en Vol.
pH	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0

Todos los análisis se hicieron por triplicado y los resultados de cloruros se muestran en la Tabla XXI.

Tabla XXI. Resultados de la determinación de cloruros en dos concentraciones diferentes.

Solución	Concentración nominal de Cl (g/L)	Volumen en mL de AgNO ₃ 0.1010 N gastado	Concentración de Cl determinada (g/L)	Promedio (g/L)	%C.V.	Intervalo de confianza del 95%	% de error con respecto a la conc. esperada
1Cl	131.3245	17.95	128.5490	129.0265	0.42	(127.6685-130.3845)	1.75
		18.10	129.6233				
		18.00	128.9071				
2Cl	131.3245	17.85	127.8329	128.6684	0.58	(126.8179-130.5189)	2.02
		18.00	128.9071				
		18.05	129.2652				
3Cl	131.3245	18.00	128.9071	128.7878	0.42	(127.4298-130.1458)	1.93
		18.05	129.2652				
		17.90	128.1910				
4Cl	135.7945	18.55	132.8459	132.9653	0.16	(132.4521-133.4785)	2.08
		18.55	132.8459				
		18.60	133.2040				
5Cl	135.7945	18.65	133.5621	133.3234	0.16	(132.8102-133.8366)	1.82
		18.60	133.2040				
		18.60	133.2040				
6Cl	135.7945	18.60	133.2040	133.3234	0.16	(132.8102-133.8366)	1.82
		18.65	133.5621				
		18.60	133.2040				

La técnica es precisa y exacta y no se tiene especial interferencia de los componentes en la determinación. Un método alternativo consiste en realizar la determinación mediante una **titulación potenciométrica**, con un electrodo selectivo para cloruros; en este caso, se realizó la valoración utilizando un electrodo de referencia (Calomel, ECS), con compartimento separado conteniendo un electrolito de KNO_3 1.0 M y, utilizando uno electrodo de plata metálica (CORNING).

1. Pipetear exactamente 10.0 mL de la solución del baño ácido de Zn-Co y diluir a 100 mL en un matraz volumétrico con agua destilada.
2. Pipetear exactamente 5.0 mL de la dilución anterior y verter en un vaso de precipitado de 250 mL, y agregar 75 mL de agua destilada.
3. Colocar el vaso de precipitado sobre un agitador magnético, introducir el electrodo de referencia (calomel con compartimento separado) y el electrodo de plata metálico, conectarlos a un voltímetro en funcionamiento.
4. Titular con solución de nitrato de plata 0.1 N. Para lograr la estabilidad del potencial en (mV), la solución se mantiene a una agitación constante y se deja transcurrir un tiempo de 2 minutos aproximadamente después de cada adición del titulante. Continuar hasta que la diferencia del potencial de un incremento muy apreciable que es el punto final.

Además el análisis para la determinación de cloruros, se realizó por medio de titulaciones potenciométricas, con el objeto de observar si existen interferencias con los demás componentes del baño de depósito y observar mediante la realización de las gráficas si se puede mejorar la calidad de la determinación usando un método más sensible para determinar el volumen al punto de equivalencia, en todos los análisis se realizaron por duplicado con indicador y sin indicador. A continuación en la Tabla XXII solo se muestran los resultados del análisis de la solución 6Cl y además se muestran sus respectivas gráficas en las Figuras 11 y 12.

TABLA XXII. Resultados obtenidos en la determinación de cloruros de las muestras de la solución 6Cl.

1.- Sin modificar el pH				
a) Sin indicador			b) Con indicador	
Volumen en mL de AgNO ₃	Potencial		Volumen en mL de AgNO ₃	Potencial
0.1010 N gastado	E (mV)		0.1010 N gastado	E (mV)
0.00	80.70		0.00	79.00
2.05	84.30		2.05	82.70
4.00	88.40		4.05	87.30
6.05	93.00		6.05	91.70
8.00	98.30		8.05	97.40
10.05	104.40		10.00	103.30
12.05	112.40		12.00	111.30
14.05	122.40		14.05	121.60
16.05	138.10		16.05	137.80
18.05	180.50		18.05	184.50
18.30	203.60		18.25	204.20
18.55	299.30		18.40	237.80
18.60	336.00		18.45	294.00
18.80	365.00		18.55	329.00
19.00	380.00	Vire ---->	18.60	337.00
21.05	419.00		19.00	341.00
23.00	432.00		21.00	403.00
25.00	440.00		23.05	425.00
			25.00	435.00
2.- Modificando el pH, 7<pH<8				
a) Sin indicador			b) Con indicador	
Volumen en mL de AgNO ₃	Potencial		Volumen en mL de AgNO ₃	Potencial
0.1010 N gastado	E (mV)		0.1010 N gastado	E (mV)
0.00	79.20		0.00	79.80
2.05	84.00		2.05	84.90
4.00	88.70		4.00	89.00
6.00	93.30		6.05	93.80
8.00	99.00		8.00	99.00
10.00	105.20		10.05	105.80
12.00	113.40		12.00	113.10
14.05	123.90		14.00	124.00
16.05	139.50		16.00	139.20
18.00	184.80		18.00	182.60
18.35	234.00		18.30	206.10
18.40	283.30		18.40	236.40
18.50	328.00		18.50	289.80
19.00	383.00		18.55	327.00
21.00	419.00	Vire ---->	18.60	341.00
23.00	432.00	No es muy	19.00	347.00
25.05	439.00	apreciable	21.05	409.00
			23.00	427.00
			25.05	436.00

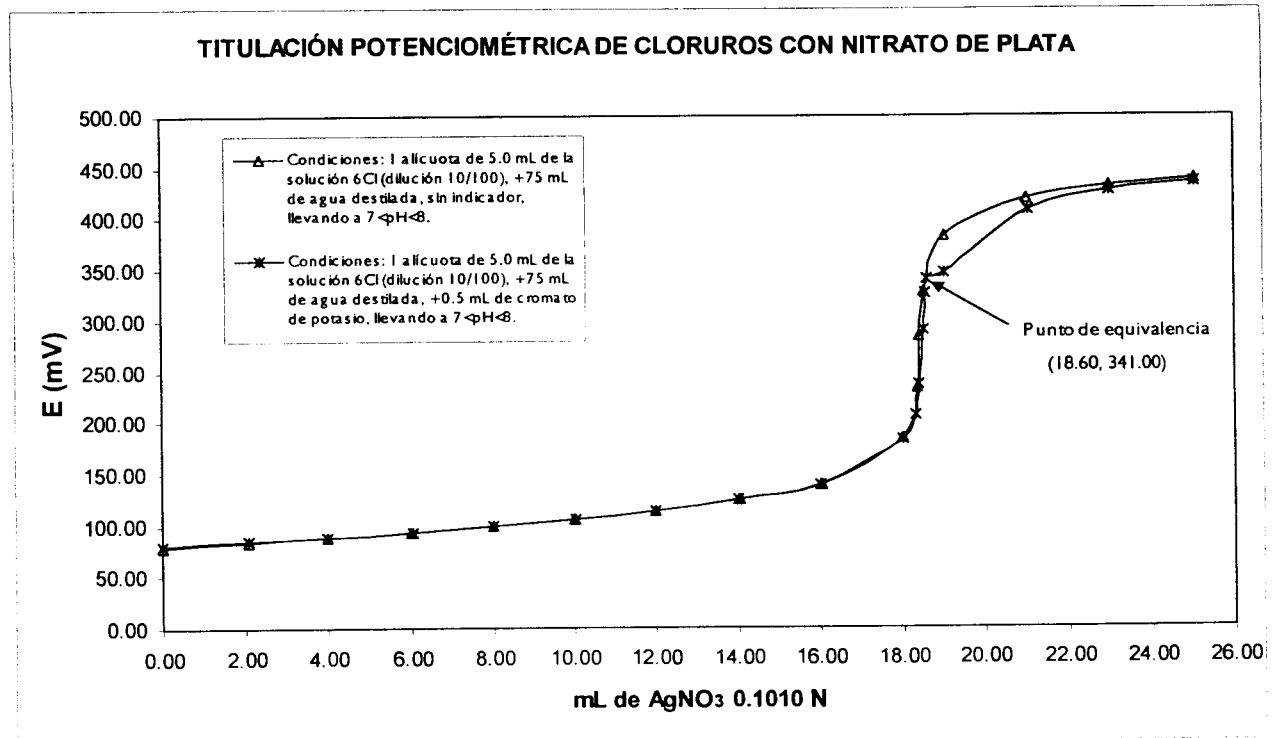
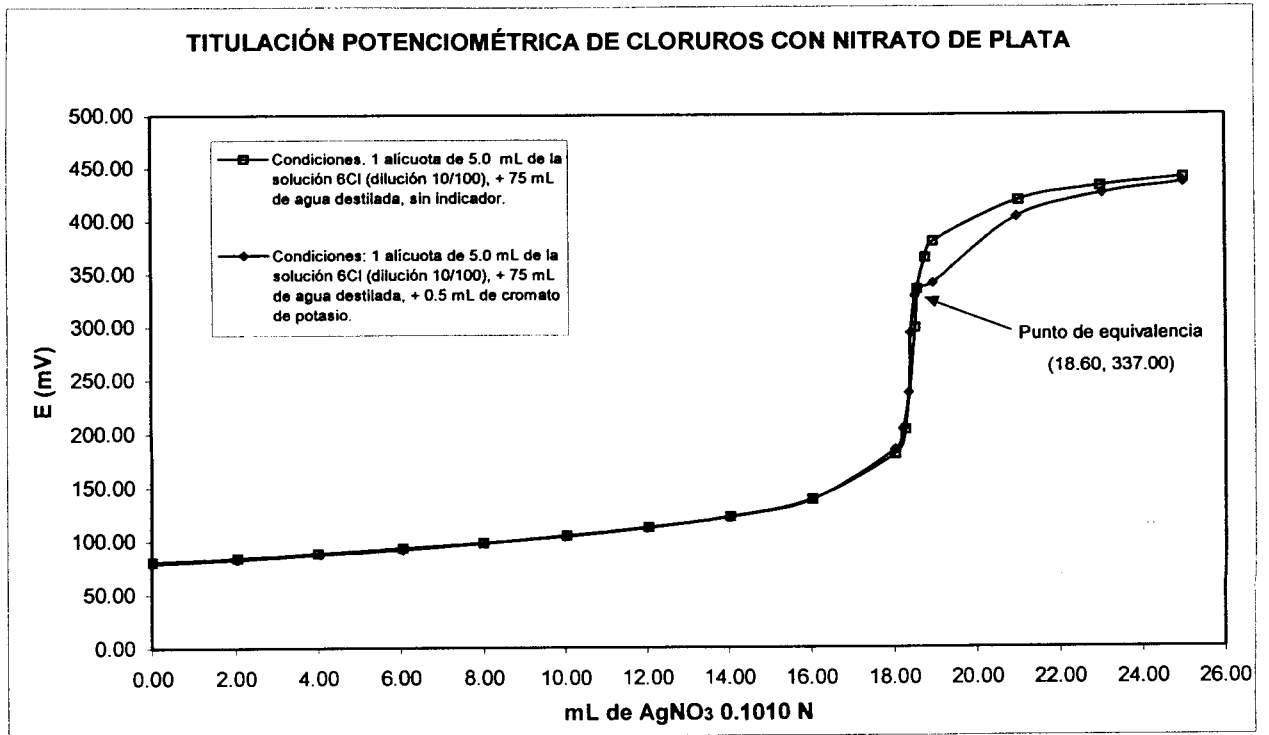
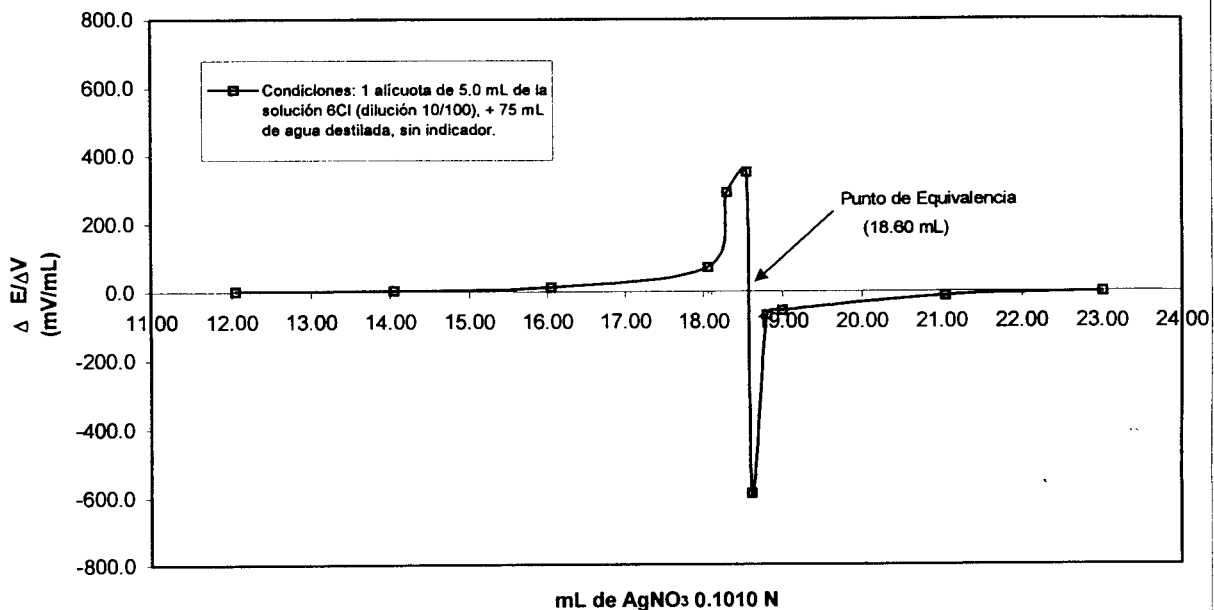


FIGURA 11. Gráficas de titulación en la determinación de cloruros de la solución 6Cl.

SEGUNDA DERIVADA DE LA CURVA DE LA TITULACIÓN DE CLORUROS



SEGUNDA DERIVADA DE LA CURVA DE LA TITULACIÓN DE CLORUROS

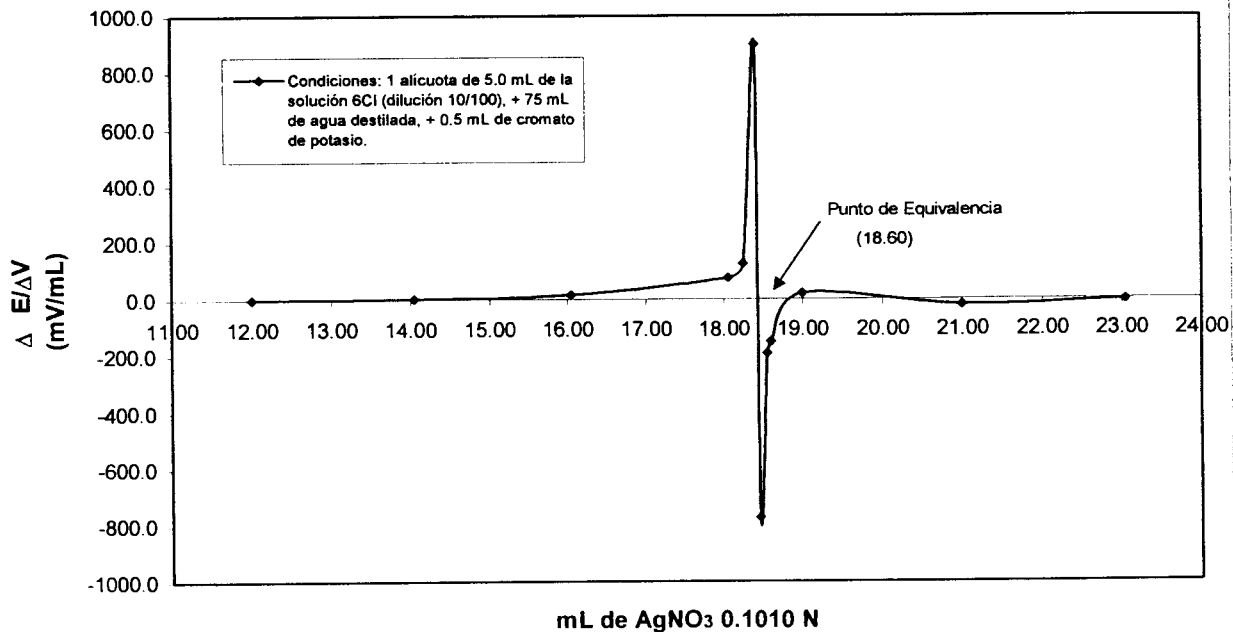


FIGURA 12. Gráficas de titulación donde se representa la segunda derivada de la curva en la determinación de cloruros de la solución 6Cl.

De acuerdo a los resultados obtenidos en las Figuras 11 y 12 se concluye que en la determinación de cloruros es igualmente exacta con indicador y sin indicador (técnica potenciométrica) y se puede realizar la titulación sólo utilizando el indicador que es más fácil. Las técnicas utilizadas pueden emplearse para determinar la concentración de los componentes básicos de la solución del baño de depósito de aleaciones Zn-Co a base de cloruros.

6.3. Análisis de los aditivos utilizados en la composición de los baños de depósitos de zinc y de aleaciones Zn-Co.

Con el fin de contar con técnicas que permitan identificar y cuantificar los diferentes componentes que se encuentran en la composición de los aditivos utilizados en los baños de depósito de aleaciones Zn-Co, se procedió al análisis por diferentes técnicas de diferentes aditivos comerciales usados en la industria para el depósito de zinc y de aleaciones de zinc.

6.3.1. Procedimiento.

Los aditivos comerciales usados, se identificaron con los nombres comerciales. En la Tabla XXIII se muestran los aditivos comerciales usados en procesos de depósito de zinc y de aleaciones Zn-Co que fueron estudiados. Así mismo, se indica el pH de las soluciones comerciales de cada aditivo y el tipo de baño en que se emplean.

TABLA XXIII. Nombre comercial de los aditivos utilizados en los baños de depósito de zinc y de aleaciones Zn-Co.

Identificación de la muestra	Uso del aditivo para baños de	Nombre comercial del aditivo	pH	Tipo de baño en que se emplea
Aditivo 1	Zinc	ABRILLANTADOR PARA ZINC (ZB-2)	4.51	Ácido
Aditivo 2	Zinc	ADITIVOS PARA ABRILLANTADOR, Zn, alcalino CN	4.50	Alcalino
Aditivo 3	Zinc	EKOLASID 355 MAKE-UP	7.19	Ácido
Aditivo 4	Zinc	EKOLASID 354 MANTENIMIENTO	3.25	Ácido
Aditivo 5	Zinc	EKOLASID 355 MANTENIMIENTO	6.31	Ácido
Aditivo 6	Zinc	ER	7.85	Ácido
Aditivo 7	Zn-Co	ABRILLANTADOR ZINCROLYTE CZ	1.95	Ácido
Aditivo 8	Zn-Co	CARRIER ZINCROLYTE CZ	7.38	Ácido
Aditivo 9	Zn-Co	LÍQUIDO DE MANTENIMIENTO ZINCROLYTE CZ	7.80	Ácido

Las técnicas de análisis seleccionadas fueron elegidas considerando, por una parte, que los aditivos están constituidos en su mayor parte por compuestos orgánicos y, por otra parte, la posibilidad de la presencia de elementos inorgánicos minoritarios.

Las determinaciones a las que se sometieron fueron las siguientes: análisis químico cualitativo por espectrofotometría de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR); espectrofotometría de inducción de plasma (ICP) y cromatografía de gases acoplado a espectrómetro de masas (CG-EM).

6.3.2. Resultados y discusiones.

El análisis cualitativo por la técnica de espectrofotometría de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) tiene la finalidad de mostrar el espectro con bandas de absorción (longitud de onda) características de grupos funcionales, y con esto se pueden identificar los grupos funcionales que se encuentran en los aditivos comerciales; la identificación de los compuestos orgánicos presentes se realiza por la técnica de cromatografía de gases acoplado a espectrómetro de masas (CG-EM), que permite identificar los posibles compuestos orgánicos que se encuentran en los aditivos considerando la información obtenida por el análisis de espectroscopia infrarroja. En la Figura 13 se muestra un ejemplo de aditivo 7 en el cual se tiene su espectro de infrarrojo y el cromatograma correspondiente, por lo que se correlacionaron para realizar la identificación de los posibles compuestos orgánicos que se encuentran en el aditivo. La Tabla XXIV describe los grupos funcionales identificados en las diferentes muestras analizadas, así como los compuestos orgánicos a que pueden pertenecer.

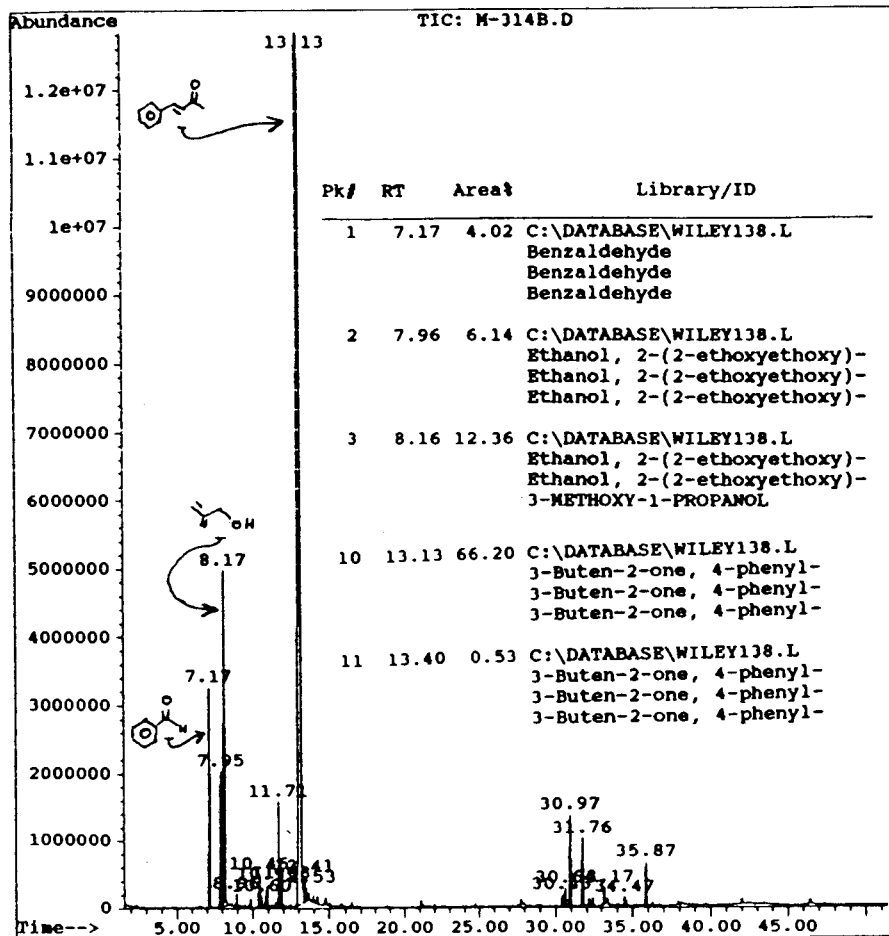
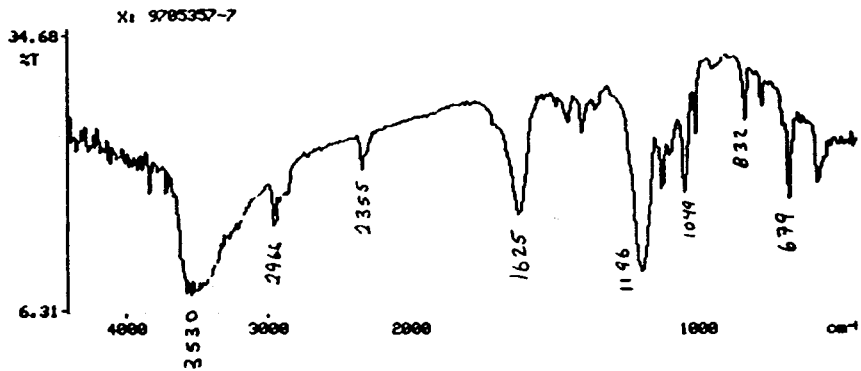


FIGURA 13. Espectro de infrarrojo y el cromatograma del aditivo 7, usado en el baño ácido de depósito de aleación Zn-Co.

TABLA XXIV. Descripción de los grupos funcionales y posibles compuestos orgánicos de los aditivos comerciales.

Nombre (o uno de ellos)	Nombre comercial del aditivo	Descripción de grupos funcionales o oxidados (FTIR)	Posibles compuestos orgánicos (GC-MS)
Aditivo 1	ABRILLANTADOR PARA ZINC (ZB-2)	Ácidos carboxílicos, alcoholes, carbonilos de aldehído aromático.	- p-anisaldehído - Bencenmetanol - Benzaldehído
Aditivo 2	ADITIVO PARA ABRILLANTADOR, Zn alcalino CN ⁻	Alcoholes y compuestos de carbonilo de aldehído aromático.	- Bencenmetanol - Belzaldehído
Aditivo 3	EKOLASID 355 MAKE-UP	Ácidos carboxílicos, alcoholes o polialcoholes, carbonilo de aldehído aromático o de ácido carboxílico en forma de sal.	- 2-etilhexilalcohol - Benzalacetona - Ácido benzoico
Aditivo 4	EKOLASID 354 MANTENIMIENTO	Alcohol terciario, predominio de alcoholes o polialcoholes.	- Benzalacetona - Benzaldehído - Bencenacetaldehído
Aditivo 5	EKOLASID 355 MANTENIMIENTO	Alcoholes, ácidos carboxílicos, presencia de compuesto carbonilo pero en menor proporción que los compuetos de alcoholes o polialcoholes.	- Benzalacetona - Benzaldehído
Aditivo 6	ER	Alcoholes, ácidos carboxílicos, hay predominio de alcoholes, presencia de un compuesto carbonilo pero en menor proporción que los de alcoholes y polialcoholes.	- Ácido benzoico - o-fenilfenol
Aditivo 7	ABRILLANTADOR ZINCROLYTE CZ	Alcoholes, ácidos carboxílicos, presencia de un compuesto abundante con carbonilo (sal de ácido carboxílico).	- Benzalacetona - Carbitol - Benzaldehído - Ácido benzoico
Aditivo 8	CARRIER ZINCROLYTE CZ	El predominio de alcoholes o la presencia de un compuesto con carbonilo en menor proporción que los compuesto de alcoholes o polialcoholes y posiblemente se trate de ácido carboxílico en forma de sal.	- Ácido benzoico
Aditivo 9	LÍQUIDO DE MANTENIMIENTO ZINCROLYTE CZ	Alcoholes, ácidos carboxílicos, presencia importante de alcoholes, presencia de un grupo carbonilo (ácido carboxílico en forma de sal).	- Trimetriolpropano - Glicerol

Los resultados de ambas técnicas son complementarios y los compuestos identificados se mencionan en la literatura como buenos aditivos para baños de depósito de zinc y de aleaciones de zinc.

La técnica de espectroscopia de inducción de plasma (ICP), permitió determinar la presencia y concentración de elementos metálicos en la composición de los aditivos comerciales. La Tabla XXV y XXVI muestra los resultados de los elementos químicos analizados sobre los aditivos comerciales estudiados.

TABLA XXV. Determinación de algunos elementos químicos en los aditivos comerciales utilizados en los baños de depósito de zinc.

Elemento	Muestra					
	Aditivo 1	Aditivo 2	Aditivo 3	Aditivo 4	Aditivo 5	Aditivo 6
Arsénico	< 1.0 mg/L	< 1.0 mg/L	< 1.0 mg/L	< 1.0 mg/L	< 1.0 mg/L	< 1.0 mg/L
Cromo	< 1.0 mg/L	< 1.0 mg/L	< 1.0 mg/L	< 1.0 mg/L	< 1.0 mg/L	< 1.0 mg/L
Zinc	* 0.112 mg/L	* 0.155 mg/L	* 0.112 mg/L	< 0.5 mg/L	* 0.057 mg/L	* 0.094 mg/L
Cadmio	< 0.5 mg/L	< 0.5 mg/L	< 0.5 mg/L	< 0.5 mg/L	< 0.5 mg/L	< 0.5 mg/L
Hierro	< 0.5 mg/L	< 0.5 mg/L	< 0.5 mg/L	< 0.5 mg/L	* 0.331 mg/L	< 0.5 mg/L
Boro	< 1.0 mg/L	< 1.0 mg/L	< 1.0 mg/L	< 1.0 mg/L	< 1.0 mg/L	< 1.0 mg/L
Silicio	2.33 mg/L	2.11 mg/L	1.1 mg/L	< 1.0 mg/L	< 1.0 mg/L	2.05 mg/L
Manganeso	25.3 mg/L	< 0.25 mg/L	< 0.25 mg/L	< 0.25 mg/L	< 0.25 mg/L	< 0.25 mg/L
Plomo	< 1.0 mg/L	< 1.0 mg/L	< 1.0 mg/L	< 1.0 mg/L	< 1.0 mg/L	< 1.0 mg/L
Magnesio	1.2 mg/L	0.75 mg/L	0.85 mg/L	0.175 mg/L	0.16 mg/L	1.45 mg/L
Plata	< 0.5 mg/L	< 0.5 mg/L	< 0.5 mg/L	< 0.5 mg/L	< 0.5 mg/L	< 0.5 mg/L
Bario	< 0.5 mg/L	< 0.5 mg/L	< 0.5 mg/L	< 0.5 mg/L	< 0.5 mg/L	< 0.5 mg/L
Estaño	< 1.0 mg/L	< 1.0 mg/L	< 1.0 mg/L	< 1.0 mg/L	< 1.0 mg/L	< 1.0 mg/L
Antimonio	< 1.2 mg/L	< 1.2 mg/L	< 1.2 mg/L	< 1.2 mg/L	< 1.2 mg/L	< 1.2 mg/L
Cobre	< 0.25 mg/L	< 0.25 mg/L	< 0.25 mg/L	< 0.25 mg/L	< 0.25 mg/L	< 0.25 mg/L
Aluminio	< 0.5 mg/L	< 0.5 mg/L	< 0.5 mg/L	< 0.5 mg/L	< 0.5 mg/L	< 0.5 mg/L

Nota: Los resultados marcados con <, indica el límite práctico de la técnica, es decir que si se encuentran presentes lo están en menor concentración.

Los valores marcados con asterisco (*) indican que en la muestra se realizó una dilución en una proporción de 1:10, para que entrara el valor en la curva de calibración, por lo que el límite de detección del instrumento es menor y de esta manera se presentan valores inferiores a límite práctico de la técnica de espectroscopia de inducción de plasma (ICP). En los resultados obtenidos en la determinación de zinc en los seis aditivos, las concentraciones fueron menores que el límite práctico de la técnica. Estos valores de concentraciones en pequeña cantidad (mg/L), no se consideran representativos para influir en la calidad del depósito y pueden provenir de la calidad del agua utilizada en la preparación de las soluciones de los aditivos comerciales para baños de depósito de zinc, solo aditivo 1 se observó una concentración relativamente alta de manganeso.

TABLA XXVI. Determinación de algunos elementos químicos en los aditivos comerciales utilizados en los baños de depósito de aleaciones Zn-Co.

Elemento	Muestra		
	Aditivo 7	Aditivo 8	Aditivo 9
Arsénico	< 1.0 mg/L	< 1.0 mg/L	< 0.1 mg/L
Cromo	< 1.0 mg/L	< 1.0 mg/L	< 0.1 mg/L
Zinc	4788.45 mg/L	0.761 mg/L	1.283 mg/L
Cadmio	< 0.5 mg/L	< 0.5 mg/L	< 0.5 mg/L
Hierro	* 0.311 mg/L	< 0.5 mg/L	< 0.5 mg/L
Boro	< 1.0 mg/L	< 1.0 mg/L	< 1.0 mg/L
Silicio	3.7 mg/L	2.7 mg/L	1.55 mg/L
Manganeso	28.45 mg/L	< 0.25 mg/L	< 0.25 mg/L
Plomo	< 1.0 mg/L	< 1.0 mg/L	< 1.0 mg/L
Magnesio	4.75 mg/L	1.6 mg/L	0.65 mg/L
Plata	< 0.5 mg/L	< 0.5 mg/L	< 0.5 mg/L
Bario	< 0.5 mg/L	< 0.5 mg/L	< 0.5 mg/L
Estaño	< 1.0 mg/L	< 1.0 mg/L	< 1.0 mg/L
Antimonio	< 1.2 mg/L	< 1.2 mg/L	< 1.2 mg/L
Cobre	< 0.25 mg/L	< 0.25 mg/L	< 0.25 mg/L
Aluminio	< 0.5 mg/L	< 0.5 mg/L	< 0.5 mg/L

Nota: Los resultados marcados con <, indica el límite práctico de la técnica, es decir que si se encuentran presentes lo están en menor concentración.

Los valores marcados con asterísco (*) indican que en la muestra se realizó una dilución en una proporción de 1:10, para que entrara el valor en la curva de calibración, por lo que el límite de detección del instrumento es menor y de esta manera se presentan valores inferiores a límite práctico de la técnica de espectroscopia de inducción de plasma (ICP). Así, para el aditivo 7, puede considerarse como significativa la presencia de zinc por la elevada concentración determinada. En tanto que para el aditivo 8 y para el aditivo 9, los pequeños valores de concentración en cantidades pequeñas (mg/L) de los elementos químicos analizados pueden considerarse como no significativos y provenir de la calidad del agua empleada en la preparación de los aditivos comerciales.

El conjunto de resultados obtenidos permiten concluir que las técnicas elegidas permiten identificar y cuantificar los diferentes componentes de los aditivos

aditivos, considerando que en general se usan aditivos pertenecientes a las mismas familias de compuestos químicos. Por otra parte, estos resultados pueden ser útiles para desarrollar un baño de depósito, ya que permiten definir el tipo de compuesto orgánico a utilizar.

6.4 Control con la celda Hull.

a) Diseño de los sustratos para las pruebas en la celda Hull.

Los cátodos a usar se construyeron a partir de una lámina de acero de bajo carbón porque este tipo de acero es uno de los materiales más usados a nivel industrial debido a su bajo costo aunque tiende a oxidarse muy pronto expuesto sólo al medio ambiente. Además, es el tipo de material que se pretende proteger con los depósitos de Zn-Co a desarrollar. Con esta lámina de acero se procedió a elaborar los cátodos panel de la celda Hull, con dimensiones de 10.2 x 7.0 centímetros.

6.4.1. Procedimiento para la prueba en la celda Hull.

Los cátodos panel para la celda Hull por ser de acero de bajo carbón, tienden a oxidarse en muy corto tiempo; y antes de usarlos deben de tener una superficie limpia libre de óxido visible y suciedad. Por lo tanto, antes de empezar a aplicar el recubrimiento de la aleación Zn-Co por electrodeposición, toda la superficie tiene que ser limpiada de materia extraña. Para ello se realizó un desengrase y un proceso de decapado ácido, el cual tiene la función de eliminar los óxidos formados sobre la superficie metálica así como la grasa presente.

Las etapas secuenciales que involucran los ciclos de limpieza, enjuague y la electrodeposición de aleación Zn-Co, se muestran esquemáticamente en la Figura 14; y se aplican cada vez que se llevan a cabo los electrodepósitos con la celda Hull del baño de depósito de aleaciones Zn-Co.

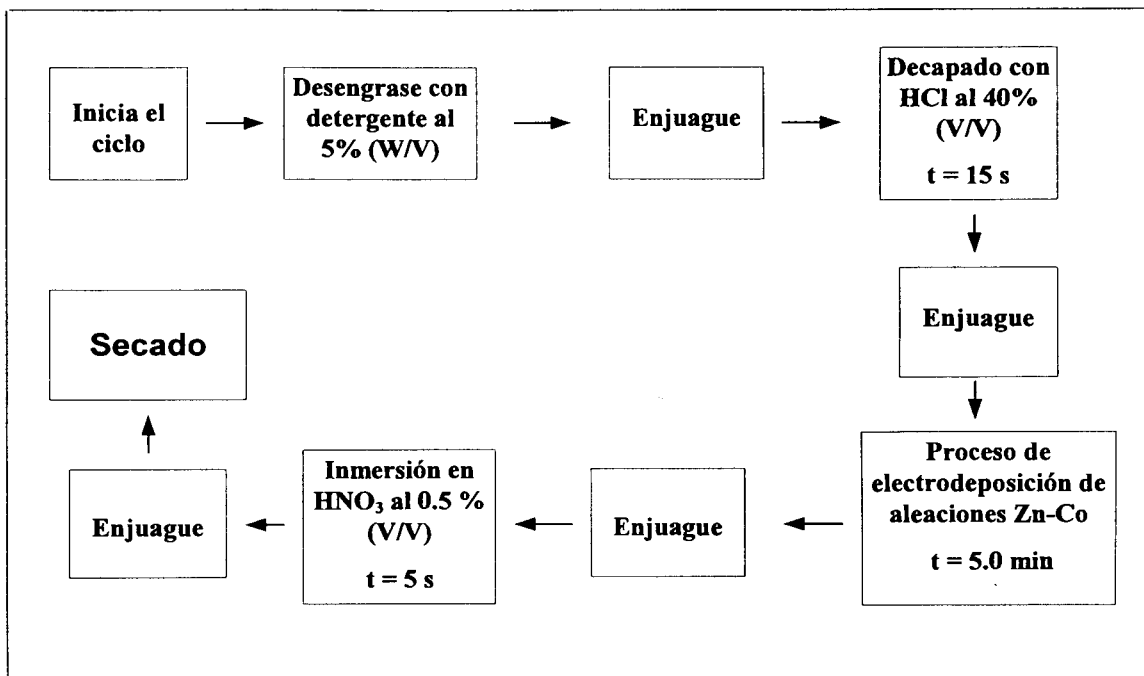


FIGURA 14. Esquema representativo del ciclo de procesos que se realiza para una prueba en celda Hull sobre el cátodo.

El procedimiento general detallado para realizar las pruebas con la celda Hull es simple e involucra los siguientes pasos:

1. Se coloca un ánodo de zinc corrugado en una celda Hull limpia de 267 mL.
2. Se llena hasta la línea de 267 mL con una muestra de solución del baño ácido de depósito de aleación Zn-Co.
3. Se desengrasa el cátodo panel con una solución preparada aproximadamente al 5% en peso de detergente común, por medio de una esponja (con la finalidad de prevenir el efecto de rayado sobre la superficie metálica).
4. Enjuague con agua corriente.
5. Se sumerge el cátodo panel en una solución de ácido clorhídrico al 40% (V/V) de 10 a 15 segundos.
6. Enjuague con agua corriente, realice la remoción de suciedad con otra esponja, y enjuague con agua destilada.

7. Se colocan el ánodo y el cátodo panel en la celda Hull, se conectan a la fuente de poder para realizar la electrodeposición a la corriente deseada, de 0.5 a 2.0 amperios, por un tiempo determinado (1-5 minutos).
8. Se verifica el amperaje durante el proceso de electrodeposición, para cerciorarse que permanece constante.
9. Se retira el cátodo panel del baño de depósito y se enjuaga con agua corriente.
10. Se sumerge el cátodo panel (con el depósito) por 5 segundos en una solución de ácido nítrico al 0.5% (V/V).
11. Enjuague con agua corriente y enseguida enjuague con agua destilada.
12. Se seca el cátodo panel con una toalla de papel suave.

En la Figura 15 se muestran los equipos utilizados al realizar las pruebas con la celda Hull, donde se observa la solución del baño de depósito de aleación Zn-Co, las conexiones del circuito, la fuente de poder Kikusui Electronics modelo PAD 35-10, y los dos multímetros modelos Fluke con la finalidad de monitorear la corriente impuesta en amperios y la diferencia de potencial en volts, estos dos multímetros se utilizaron porque la fuente de poder cuenta con un sistema analógico en vez del sistema digital para medir las lecturas de corriente impuesta o potencial eléctrico con mayor precisión y exactitud.



FIGURA 15. Equipo utilizado en el que se realizó las pruebas en celda Hull de los baños de depósito de aleaciones Zn-Co.

5.4.2. Resultados de los electrodepósitos de aleaciones Zn-Co.

El proceso comercial industrial de aleación UDYLITE ZINCROLYTE CZ (ENTHONE-OMI) tiene como base un electrolito ácido de cloruro de potasio, que produce depósitos electrolíticos con una protección que lo hace superior a la corrosión. El ZINCROLYTE CZ produce brillo y depósitos dúctiles que aceptan fácilmente los acabados de cromatos. De acuerdo a la Tabla VIII, los **componentes básicos** del baño de depósito de aleación Zn-Co son las sales de cloruro de zinc, cloruro de cobalto hexahidratado, cloruro de potasio y el ácido bórico. Los **aditivos comerciales** son el CARRIER ZINCROLYTE CZ, el ABRILLANTADOR ZINCROLYTE CZ y el LÍQUIDO DE MANTENIMIENTO ZINCROLYTE CZ; el pH se ajustó con una solución de HCl 1.0 N o con una solución de KOH 1.0 N, según el caso, a un valor de 5.0.

Se prepararon diferentes soluciones electrolíticas (baños de depósito) de aleaciones Zn-Co en matraces volumétricos de 250 mL, las cuales se muestran en la Tabla XXVII. Estas soluciones se prepararon considerando diferentes combinaciones posibles de los componentes del baño y que pueden presentarse en un baño común de proceso.

TABLA XXVII. Composición de las soluciones del baño de depósito de aleaciones Zn-Co sometidas a las pruebas en celda Hull.

Soluciones	Componentes							pH
	ZnCl ₂ (g/L)	CoCl ₂ ·6H ₂ O (g/L)	KCl (g/L)	H ₂ BO ₃ (g/L)	CARRIER ZINCROLYTE Zn (% en Vol)	ABRILANTADOR ZINCROLYTE CZ (% en Vol)	LÍQUIDO DE MANTENIMIEN- TO ZINCROLYTE CZ (% en Vol)	
A	55 (óptimo)	15 (óptimo)	216 (óptimo)	23 (óptimo)	1.5 (óptimo)	0.1 (óptimo)	3.75 (óptimo)	5.0
B	41.25 (75%)	15	216	23	1.5	0.1	3.75	5.0
C	27.50 (50%)	15	216	23	1.5	0.1	3.75	5.0
D	55	11.25 (75%)	216	23	1.5	0.1	3.75	5.0
E	55	7.50 (50%)	216	23	1.5	0.1	3.75	5.0
F	55	15	216	17.25 (75%)	1.5	0.1	3.75	5.0
G	55	15	216	11.50 (50%)	1.5	0.1	3.75	5.0
H	55	15	216	23	-	-	-	5.0
I	55	15	216	23	1.5	-	-	5.0
J	55	15	216	23	3.0	-	-	5.0
K	55	15	216	23	-	0.1	-	5.0
L	55	15	216	23	1.5	0.1	-	5.0
M	55	15	216	23	-	-	3.75	5.0
N	55	15	216	23	1.5	-	3.75	5.0
Y	55	15	216	23	1.5	0.1	3.75	5.0

En las pruebas con la celda Hull, los parámetros que se mantuvieron constantes fueron el tiempo de prueba de 5 minutos, sin agitación y a temperatura ambiente (en el intervalo de 20 a 27°C); los parámetros variados fueron la corriente aplicada y la concentración de los componentes de la solución del baño de depósito

comercial de aleaciones Zn-Co, con excepción de la solución "Y" la cual se trabajó con agitación mecánica constante.

La interpretación de las pruebas con la celda Hull se basa en el depósito obtenido de aleación Zn-Co sobre el cátodo panel, el cual se procede a medir mediante una regla con escala de la siguiente manera: la longitud del cátodo panel es colocada encima de la regla, de acuerdo a la corriente aplicada, coincidiendo los bordes del cátodo con los límites marcados de la regla y esto nos mostrará áreas específicas de densidad de corriente en el cátodo panel. La Tabla XXVIII muestra la regla con escalas de densidad de corriente catódica en función de la corriente aplicada.

TABLA XXVIII. Regla de distribución de densidades de corriente catódica en A/dm^2 , sobre un panel de celda Hull de 267 mL como una función del amperaje aplicado.

0.50 AMPS.	← Borde panel	2.16	1.62	1.35	1.08	0.81	0.65	0.54	0.43	0.32	0.22	0.16	0.11	0.05	0.03
1.00 AMPS.		4.32	3.24	2.70	2.16	1.62	1.30	1.08	0.86	0.65	0.43	0.32	0.22	0.11	0.05
1.50 AMPS.		6.48	4.86	4.05	3.24	2.43	1.94	1.62	1.30	0.97	0.65	0.49	0.32	0.16	0.08
1.80 AMPS.		7.78	5.83	4.86	3.89	2.92	2.33	1.94	1.56	1.17	0.78	0.58	0.39	0.19	0.10
2.00 AMPS.		8.64	6.48	5.40	4.32	3.24	2.59	2.16	1.73	1.30	0.86	0.65	0.43	0.22	0.11

Nota: Los valores de la densidad de corriente (A/dm^2) que se presentan en la Tabla XXVIII son aproximados con respecto a la longitud del cátodo panel.

Para la caracterización de los electrodepósitos de aleaciones Zn-Co sobre el cátodo panel, se definieron cuatro zonas de densidad de corriente catódica.

- 1. Zona brillante.** Zona en la cual el depósito de aleación Zn-Co es un buen depósito con apariencia de brillo y que, además, se puede operar en el intervalo de

densidad de corriente catódica que nos da esta característica sin ningún problema, en el proceso de galvanizado en la planta.

2. **Zona de un color café claro brillante.** En el depósito de aleación Zn-Co se forma un óxido de cobalto el cual toma esta característica de color como referencia, por el efecto de la oxidación con el ácido nítrico de la inmersión final a determinada proporción o relación del porcentaje de cobalto en la aleación Zn-Co y en algunas ocasiones se presenta picado por el efecto de la producción del gas hidrógeno.
3. **Zona de depósito grueso con brillo.** En este caso la relación de cobalto en la aleación Zn-Co, es mayor debido a la alta densidad de corriente catódica, y por lo tanto, el ácido nítrico no logra el cambio de color a café brillante, puesto que no lo ataca tanto.
4. **Zona de quemado.** En este caso se debe a la alta densidad de corriente que se presenta en el cátodo y en la cual se obtiene un depósito sin brillo, sin buena adherencia y, de apariencia musgosa de un color gris claro u oscuro.

En las siguientes figuras (16-30) se presenta imágenes de los cátodos panel de la celda Hull con el depósito obtenido de aleación Zn-Co y se hace mención a la referencia de la composición de la solución electrolítica. En las tablas se muestran la caracterización de los electrodepositos de aleaciones Zn-Co, correspondientes a la solución en estudio y, en cada tabla la i representa la corriente aplicada en amperios, el signo $>$ significa que la magnitud de la densidad de corriente no puede tomar el valor al infinito sino hasta el borde del cátodo panel. Los valores mostrados se basan en los de la regla mostrada en la Tabla XXVIII.

En la Figura 16 se muestran cuatro cátodos panel con el depósito de aleación Zn-Co, obtenidos de una misma solución electrolítica e identificada con la letra A.

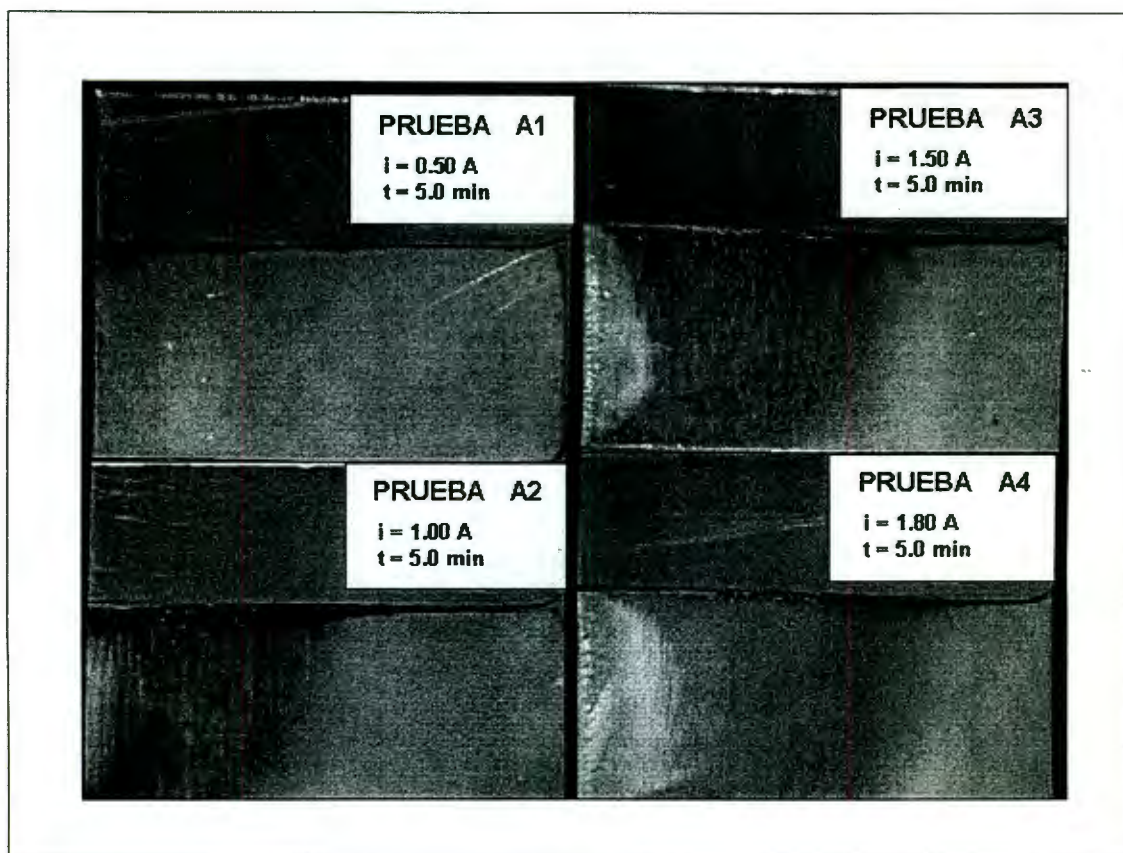


FIGURA 16. Efectos de la concentración óptima de los componentes del baño de depósito comercial de aleación Zn-Co (Tabla XXVII).

TABLA XXIX. Intervalos de densidad de corriente catódica correspondientes a los electrodepósitos de aleaciones Zn-Co obtenidos sobre el cátodo panel, de la solución A.

Apariencia observada del electrodepósito	PRUEBA A1 $i = 0.50 \text{ A}$ (A/dm^2)	PRUEBA A2 $i = 1.00 \text{ A}$ (A/dm^2)	PRUEBA A3 $i = 1.50 \text{ A}$ (A/dm^2)	PRUEBA A4 $i = 1.80 \text{ A}$ (A/dm^2)
Brillante	0.03 y > 2.16	0.05 - 1.62	0.08 - 1.30	0.10 - 1.17
Café claro brillante con picadura		1.62 - 4.32	1.30 - 6.48	1.17 - 5.83
Grueso con brillo		> 4.32		
Grueso con brillo y quemado			> 6.48	> 5.83

En la Figura 17 se muestran cuatro cátodos panel con el depósito de aleación Zn-Co, obtenidos de una misma solución electrolítica e identificada con la letra B.

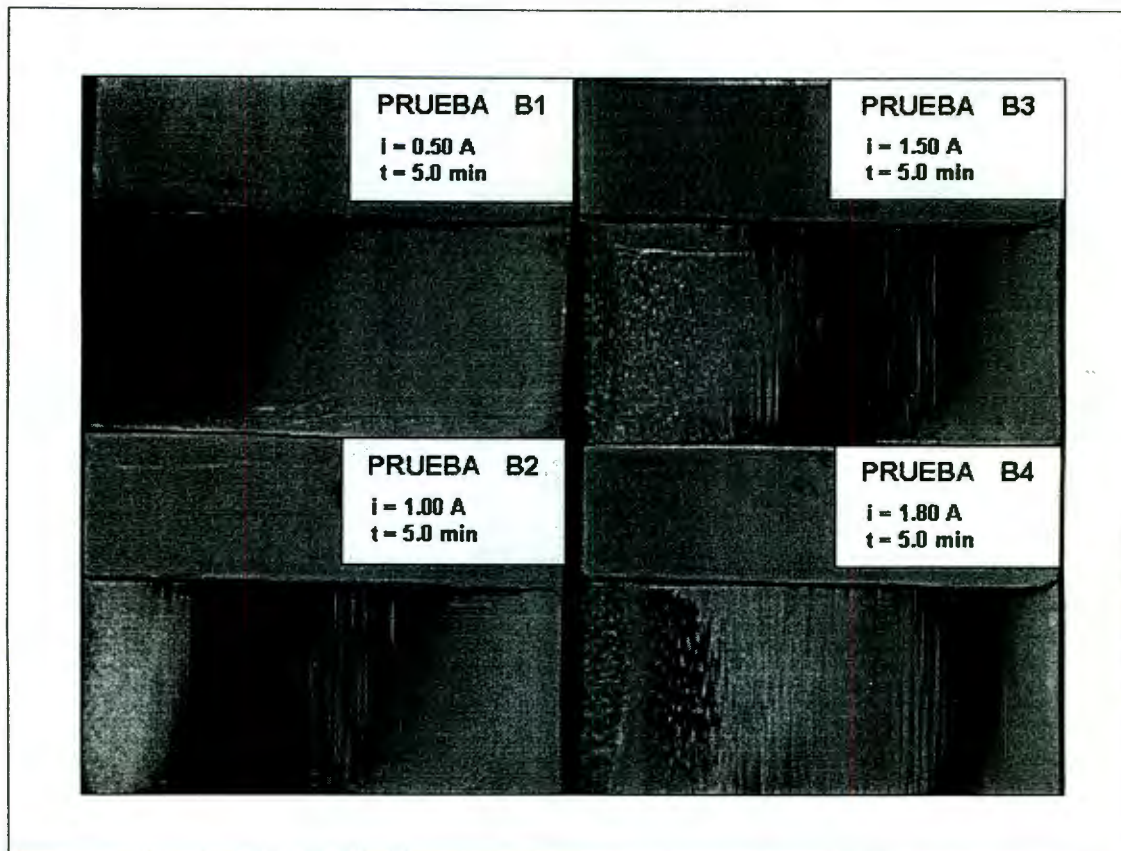


FIGURA 17. Efectos de la concentración de zinc "metálico" al 75% (19.79 g/L) menor a la óptima y todos los demás componentes se prepararon a concentración óptima (Tabla XXVII).

TABLA XXX. Intervalos de densidad de corriente catódica correspondientes a los electrodeósitos de aleaciones Zn-Co obtenidos sobre el cátodo panel, de la solución B.

Apariencia observada del electrodeósito	PRUEBA B1 $i = 0.50 \text{ A}$ (A/dm^2)	PRUEBA B2 $i = 1.00 \text{ A}$ (A/dm^2)	PRUEBA B3 $i = 1.50 \text{ A}$ (A/dm^2)	PRUEBA B4 $i = 1.80 \text{ A}$ (A/dm^2)
Brillante	0.03 - 0.81	0.05 - 0.43	0.08 - 0.32	0.10 - 0.19
Café oscuro con picadura	0.81 y > 2.16	0.43 - 3.24	0.32 - 2.43	0.19 - 1.17
Gruoso con brillo			2.43 - 3.24	1.17 - 3.89
Gruoso con brillo y quemado		3.24 y > 4.32		
Gruoso con brillo y machas de quemado			3.24 - 6.48	3.89 - 7.78
Quemado			> 6.48	> 7.78

En la Figura 18 se muestran cuatro cátodos panel con el depósito de aleación Zn-Co, obtenidos de una misma solución electrolítica e identificada con la letra C.

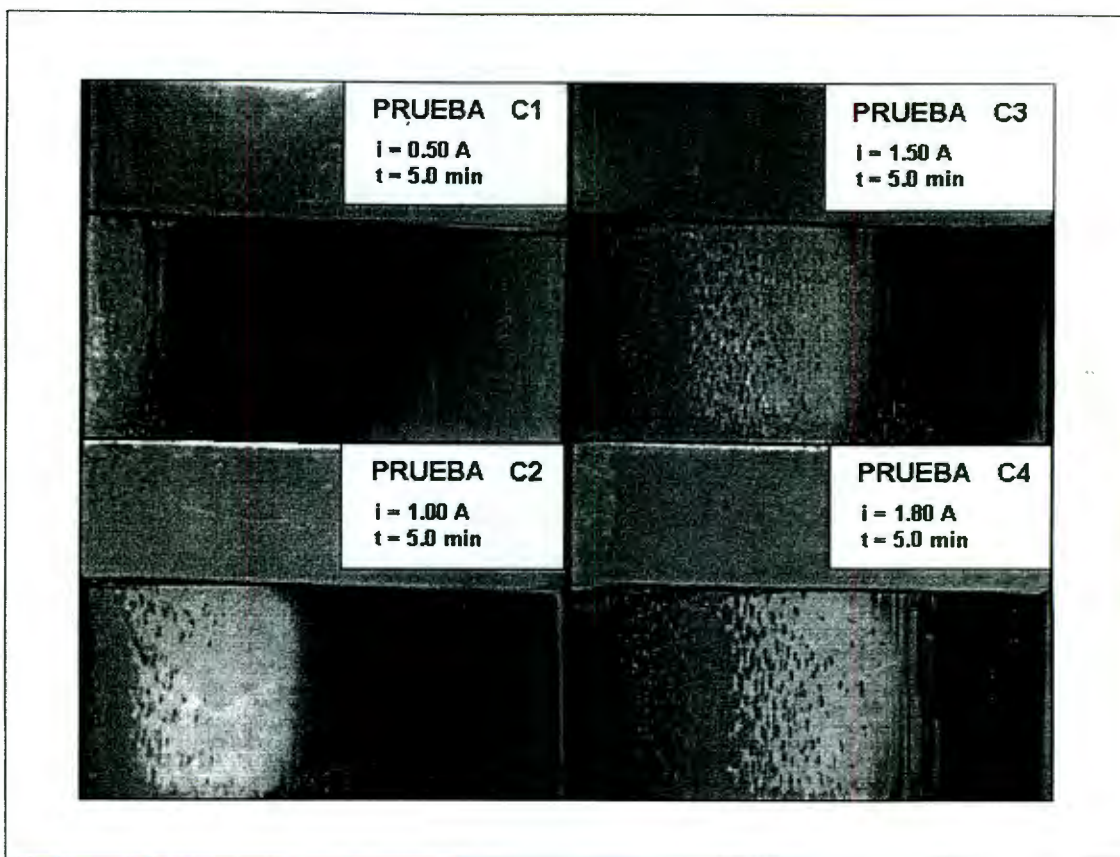


FIGURA 18. Efectos de la concentración de zinc "metálico" al 50% (13.19 g/L) menor a la óptima y todos los demás componentes se prepararon a concentración óptima (Tabla XXVII).

TABLA XXXI. Intervalos de densidad de corriente catódica correspondientes a los electrodepósitos de aleaciones Zn-Co obtenidos sobre el cátodo panel, de la solución C.

Apariencia observada del electrodepósito	PRUEBA C1 i = 0.50 A (A /dm ²)	PRUEBA C2 i = 1.00 A (A /dm ²)	PRUEBA C3 i = 1.50 A (A /dm ²)	PRUEBA C4 i = 1.80 A (A /dm ²)
Brillante	0.03 - 0.22			
Café oscuro con picadura	0.22 - 2.16	0.05 - 1.62	0.08 - 1.30	0.10 - 1.17
Grueso con brillo	> 2.16			1.17 - 1.56
Grueso con brillo y machas de quemado		1.62 - 4.32	1.30 - 3.24	1.56 - 3.89
Quemado		> 4.32	3.24 y > 6.48	3.89 y > 7.78

En la Figura 19 se muestran cuatro cátodos panel con el depósito de aleación Zn-Co, obtenidos de una misma solución electrolítica e identificada con la letra D.

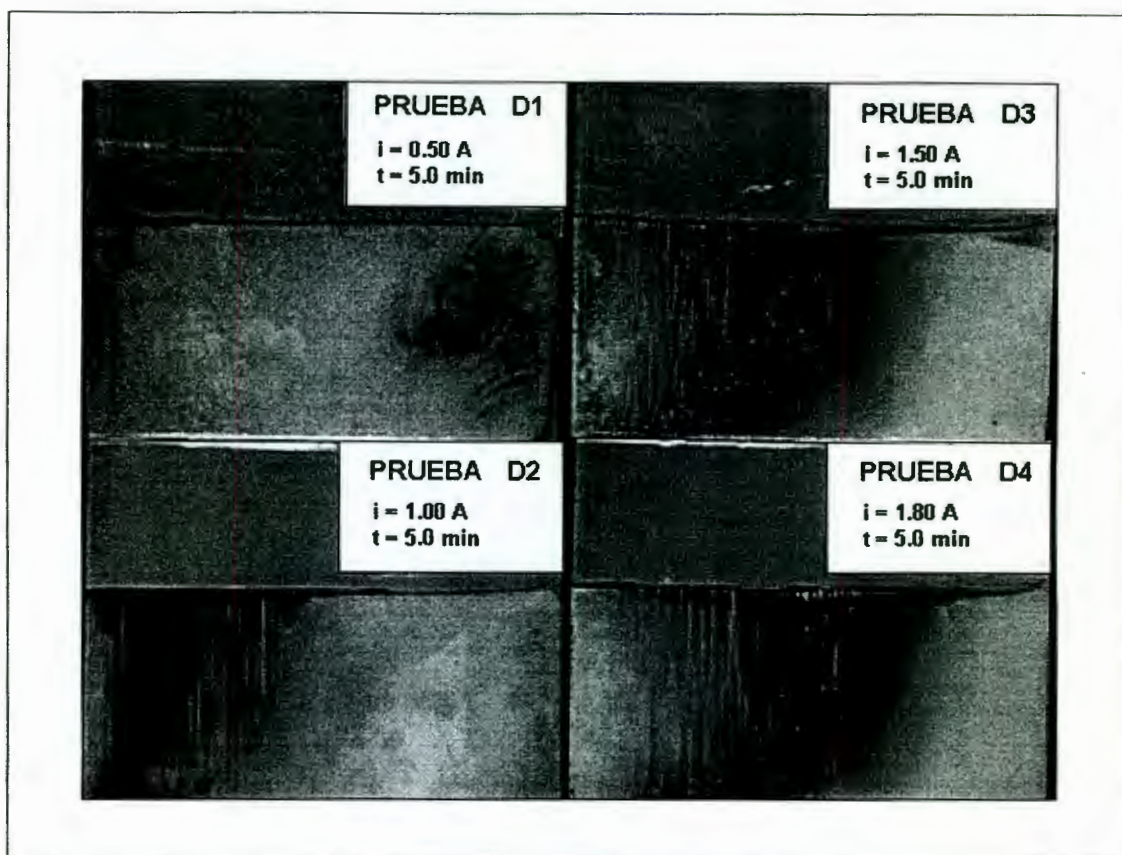


FIGURA 19. Efectos de la concentración de cobalto "metálico" al 75% (2.79 g/L) menor a la óptima y todos los demás componentes se prepararon a concentración óptima (Tabla XXVII).

TABLA XXXII. Intervalos de densidad de corriente catódica correspondientes a los electrodepuestos de aleaciones Zn-Co obtenidos sobre el cátodo panel, de la solución D.

Apariencia observada del electrodeposito	PRUEBA D1 i = 0.50 A (A /dm ²)	PRUEBA D2 i = 1.00 A (A /dm ²)	PRUEBA D3 i = 1.50 A (A /dm ²)	PRUEBA D4 i = 1.80 A (A /dm ²)
Brillante	0.03 – 2.16	0.05 – 1.62	0.08 – 1.30	0.10 – 1.17
Café claro brillante	> 2.16			
Café oscuro con picadura		1.62 – 4.32	1.30 – 4.86	1.17 – 4.86
Gruoso con brillo		> 4.32	4.86 y > 6.48	4.86 y > 7.78

En la Figura 20 se muestran cuatro cátodos panel con el depósito de aleación Zn-Co, obtenidos de una misma solución electrolítica e identificada con la letra E.

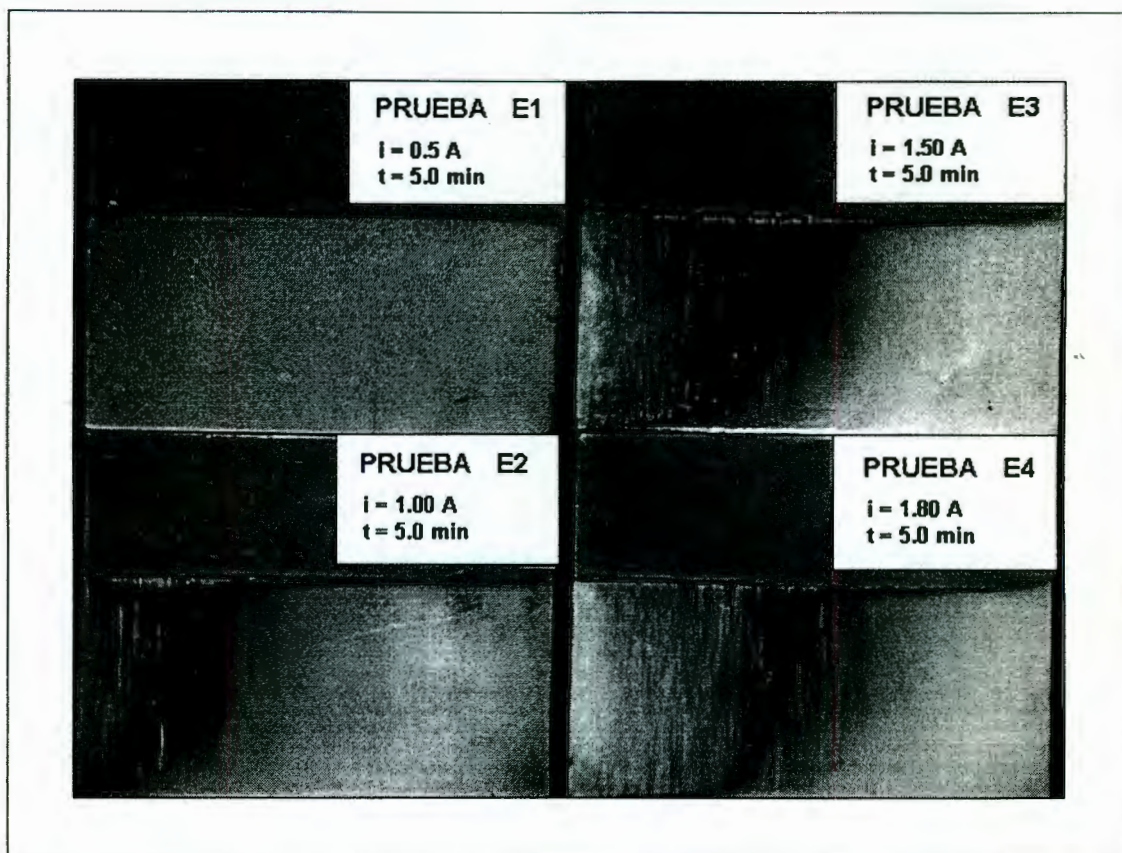


FIGURA 20. Efectos de la concentración de cobalto "metálico" al 50% (1.85 g/L) menor a la óptima y todos los demás componentes se prepararon a concentración óptima (Tabla XXVII).

TABLA XXXIII. Intervalos de densidad de corriente catódica correspondientes a los electrodepósitos de aleaciones Zn-Co obtenidos sobre el cátodo panel, de la solución E.

Apariencia observada del electrodepósito	PRUEBA E1 i = 0.50 A (A /dm ²)	PRUEBA E2 i = 1.00 A (A /dm ²)	PRUEBA E3 i = 1.50 A (A /dm ²)	PRUEBA E4 i = 1.80 A (A /dm ²)
Brillante	0.03 y > 2.16	0.05 – 2.16	0.08 – 1.94	0.10 – 1.94
Café oscuro con picadura		2.16 y > 4.32	1.94 – 6.48	1.94 – 5.83
Grueso con brillo			> 6.48	5.83 y > 7.78

En la Figura 21 se muestran cuatro cátodos panel con el depósito de aleación Zn-Co, obtenidos de una misma solución electrolítica e identificada con la letra F.

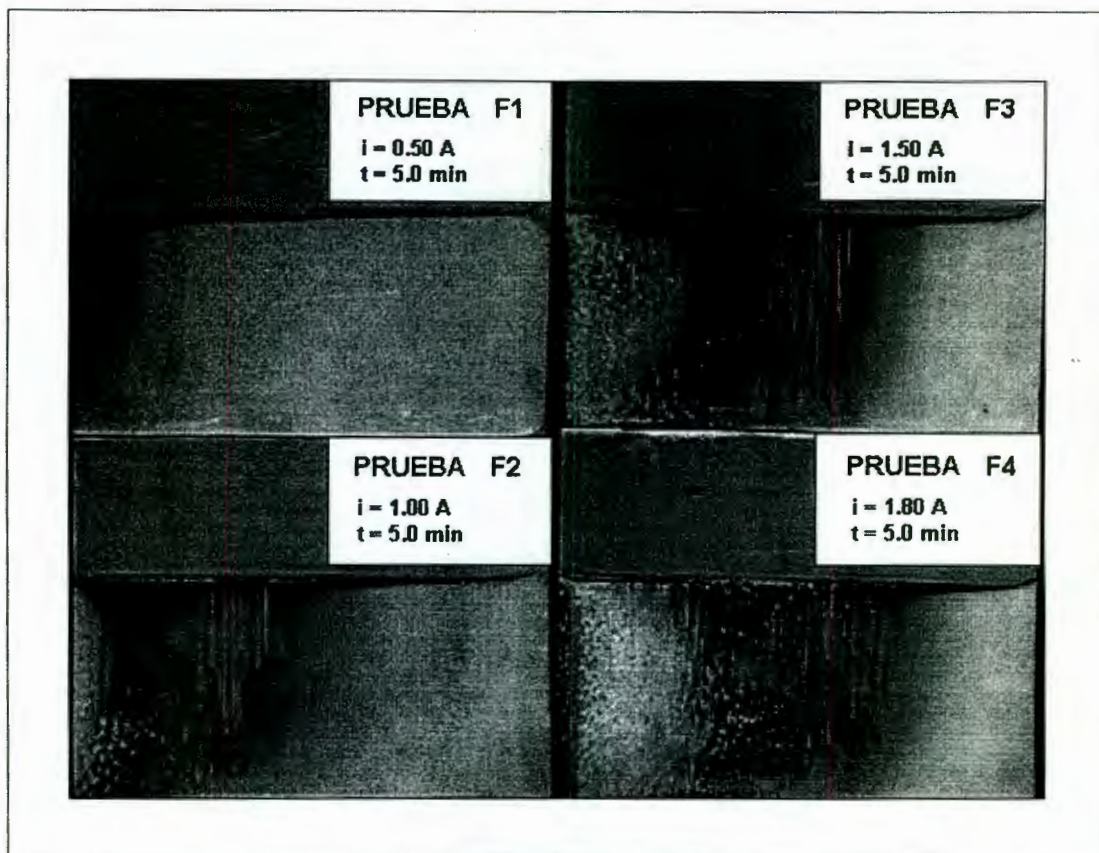


FIGURA 21. Efectos de la concentración del ácido bórico al 75% (17.25 g/L) menor a la óptima y todos los demás componentes se prepararon a concentración óptima (Tabla XXVII).

TABLA XXXIV. Intervalos de densidad de corriente catódica correspondientes a los electrodepositos de aleaciones Zn-Co obtenidos sobre el cátodo panel, de la solución F.

Apariencia observada del electrodeposito	PRUEBA F1 $i = 0.50 \text{ A}$ (A /dm ²)	PRUEBA F2 $i = 1.00 \text{ A}$ (A /dm ²)	PRUEBA F3 $i = 1.50 \text{ A}$ (A /dm ²)	PRUEBA F4 $i = 1.80 \text{ A}$ (A /dm ²)
Brillante	0.03 – 2.16	0.05 – 1.62	0.08 – 1.30	0.10 – 1.17
Café oscuro con picadura	> 2.16	1.62 - 4.32	1.30 – 4.86	1.17 – 4.86
Grueso con brillo y machas de quemado		> 4.32	4.86 y > 6.48	4.86 – 7.78
Grueso con brillo y quemado				> 7.78

En la Figura 22 se muestran cuatro cátodos panel con el depósito de aleación Zn-Co, obtenidos de una misma solución electrolítica e identificada con la letra G.

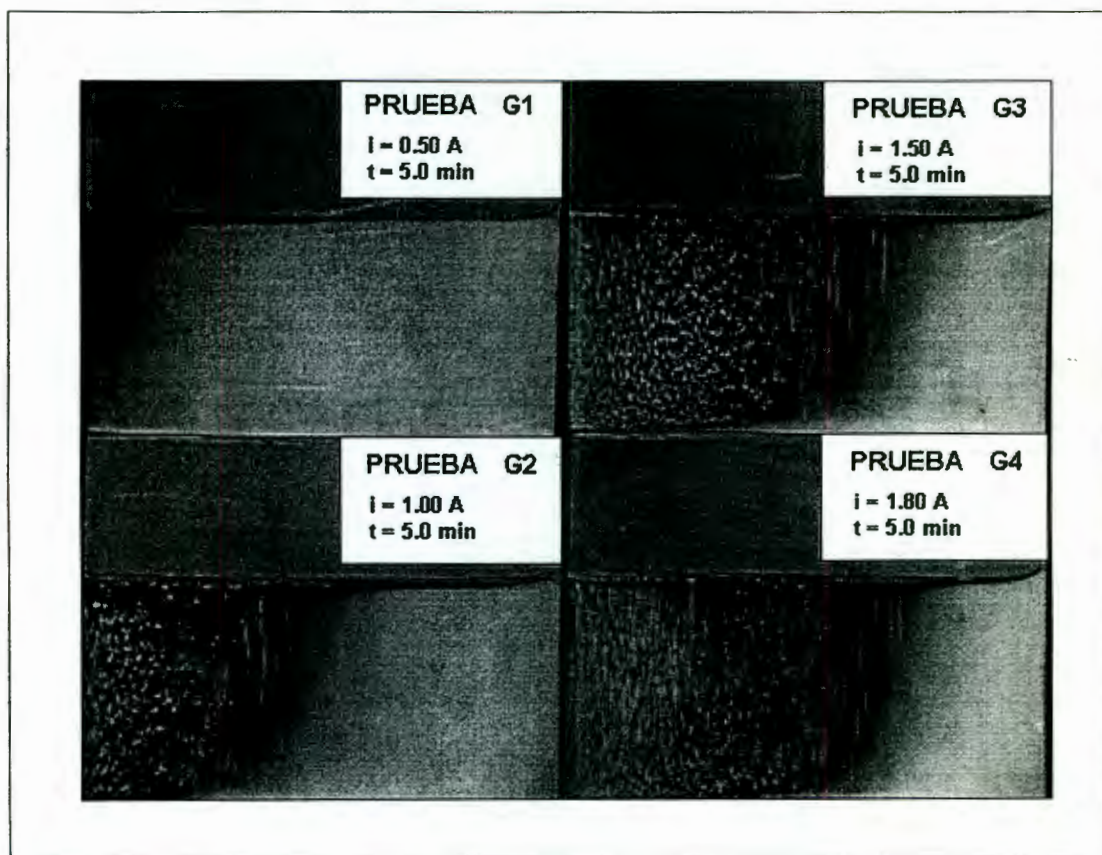


FIGURA 22. Efectos de la concentración del ácido bórico al 50% (11.5 g/L) menor a la óptima y todos los demás componentes se prepararon a concentración óptima (Tabla XXVII).

TABLA XXXV. Intervalos de densidad de corriente catódica correspondientes a los electrodepósitos de aleaciones Zn-Co obtenidos sobre el cátodo panel, de la solución G.

Apariencia observada del electrodepósito	PRUEBA G1 $i = 0.50 \text{ A}$ (A/dm^2)	PRUEBA G2 $i = 1.00 \text{ A}$ (A/dm^2)	PRUEBA G3 $i = 1.50 \text{ A}$ (A/dm^2)	PRUEBA G4 $i = 1.80 \text{ A}$ (A/dm^2)
Brillante	0.03 – 2.16	0.05 – 1.62	0.08 – 1.30	0.10 – 1.17
Café oscuro con picadura	> 2.16	1.62 – 3.24	1.30 – 2.43	1.17 – 4.86
Grueso con mucha picadura rayas café		> 3.24	2.43 – 6.48	4.86 – 7.78
Grueso con rayas y quemado			> 6.48	> 7.78

En la Figura 23 se muestran tres cátodos panel con el depósito de aleación Zn-Co, obtenidos de una misma solución electrolítica e identificada con la letra H.

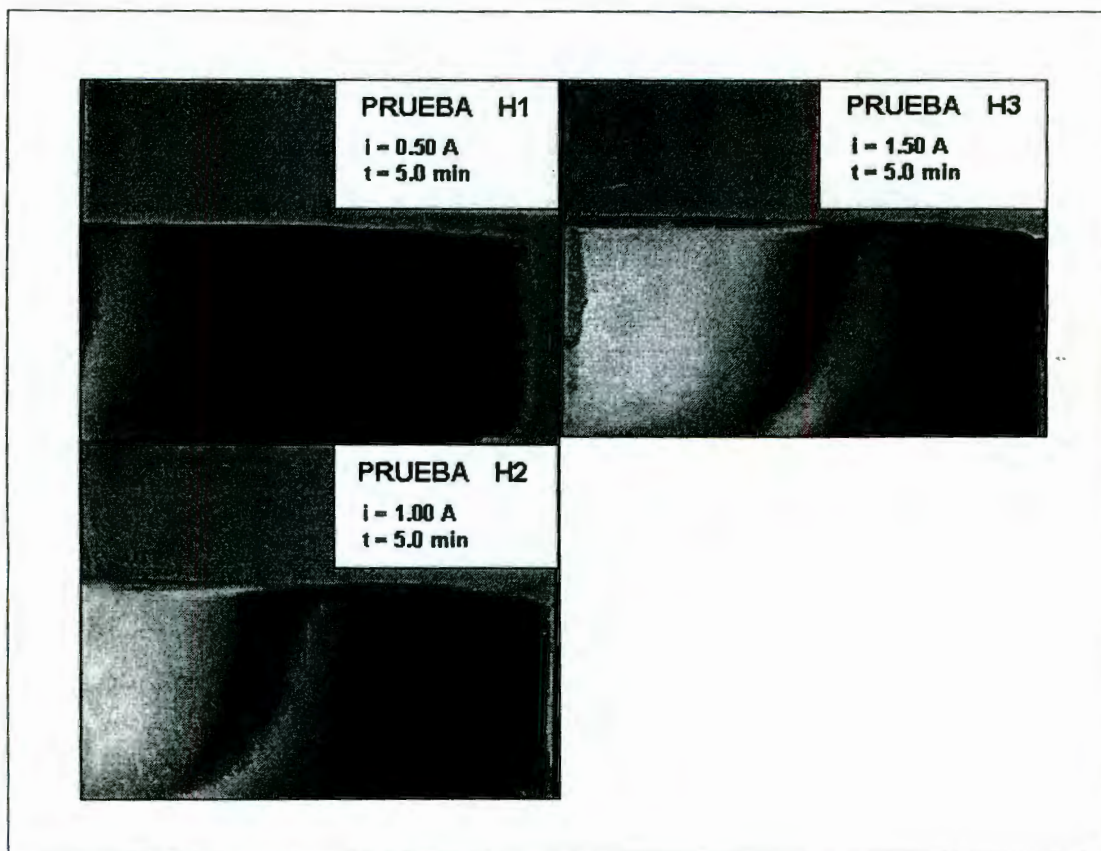


FIGURA 23. Efectos de la concentración de los componentes básicos a concentración óptima en ausencia de aditivos (Tabla XXVII).

TABLA XXXVI. Intervalos de densidad de corriente catódica correspondientes a los electrodepósitos de aleaciones Zn-Co obtenidos sobre el cátodo panel, de la solución H.

Apariencia observada del electrodepósito	PRUEBA H1 $i = 0.50 \text{ A}$ (A/dm^2)	PRUEBA H2 $i = 1.00 \text{ A}$ (A/dm^2)	PRUEBA H3 $i = 1.50 \text{ A}$ (A/dm^2)
Gris oscuro	0.03 – 2.16	0.05 – 1.30	0.08 – 0.97
Gris claro	> 2.16		
Franjas grises		1.30 – 4.32	0.97 – 3.24
Gris mate		> 4.32	3.24 y > 6.48

En la Figura 24 se muestran cuatro cátodos panel con el depósito de aleación Zn-Co, obtenidos de una misma solución electrolítica e identificada con la letra I.

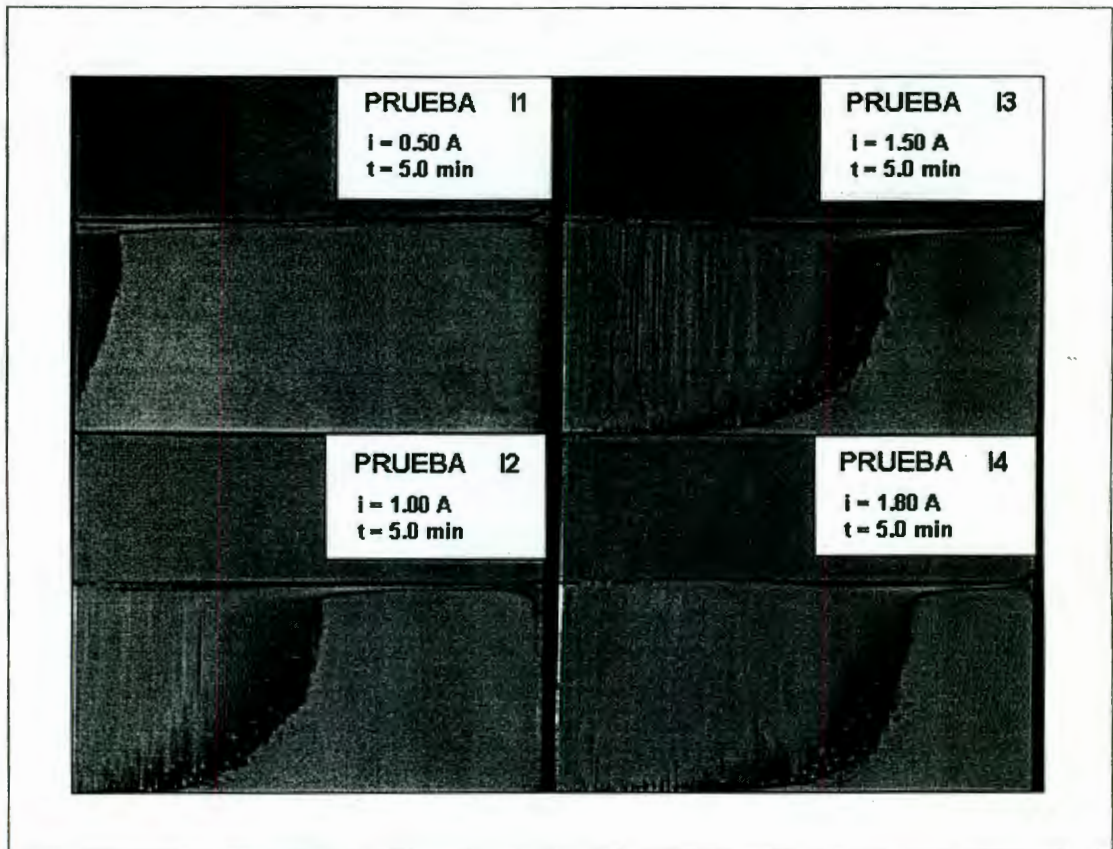


FIGURA 24. Efectos de un aditivo comercial (Carrier Zincrolyte CZ) a la concentración óptima, bajo la influencia de los componentes básicos preparados a concentración óptima (Tabla XXVII).

TABLA XXXVII. Intervalos de densidad de corriente catódica correspondientes a los electrodepósitos de aleaciones Zn-Co obtenidos sobre el cátodo panel, de la solución I.

Apariencia observada del electrodepósito	PRUEBA 11 i = 0.50 A (A/dm ²)	PRUEBA 12 i = 1.00 A (A/dm ²)	PRUEBA 13 i = 1.50 A (A/dm ²)	PRUEBA 14 i = 1.80 A (A/dm ²)
Semibrillante	0.03 – 2.16	0.05 – 1.30	0.08 – 0.97	0.10 – 0.78
Franjas grises	> 2.16	1.30 – 3.24	0.97 – 3.24	0.78 – 2.92
Grueso con brillo		3.24 y > 4.32		2.92 y > 7.78
Grueso con brillo y rayas cafés			3.24 y > 6.48	

En la Figura 25 se muestran tres cátodos panel con el depósito de aleación Zn-Co, obtenidos de una misma solución electrolítica e identificada con la letra J.

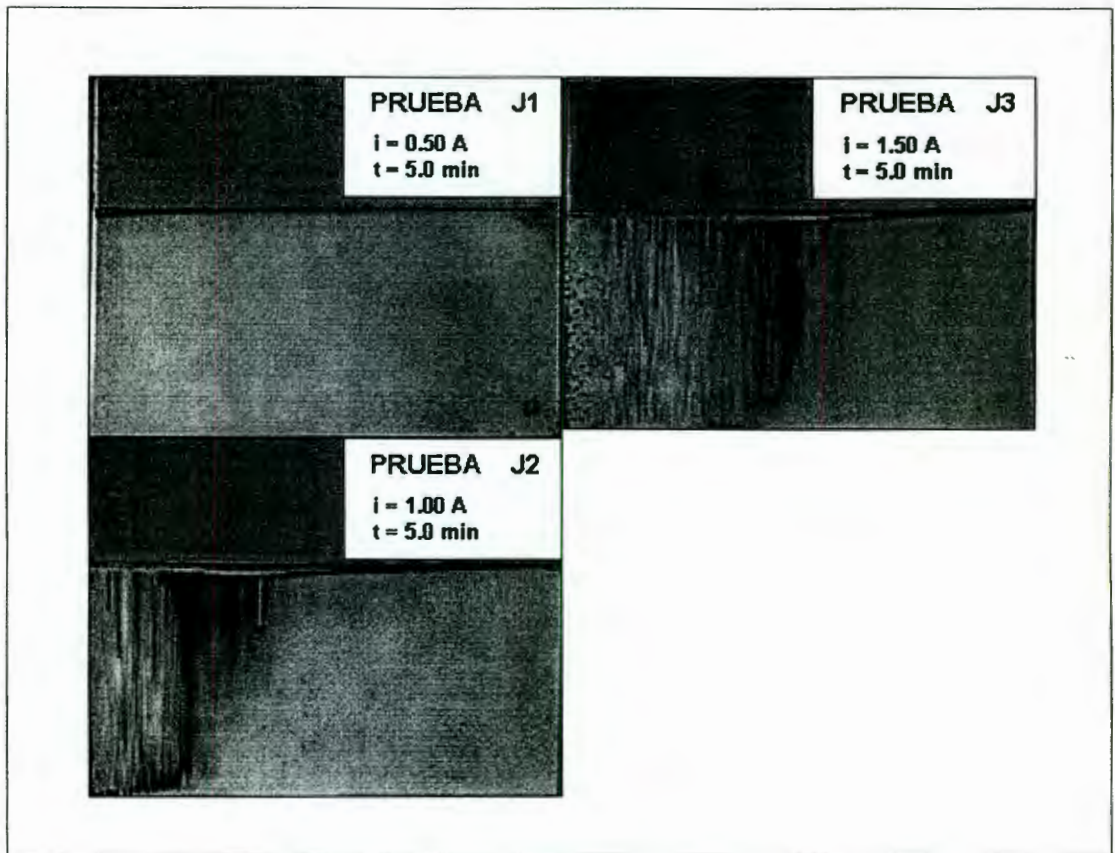


FIGURA 25. Efectos de un aditivo comercial (Carrier Zincrolyte CZ) a la doble concentración óptima, bajo la influencia de los componentes básicos preparados a concentración óptima (Tabla XXVII).

TABLA XXXVIII. Intervalos de densidad de corriente catódica correspondientes a los electrodepositos de aleaciones Zn-Co obtenidos sobre el cátodo panel, de la solución J.

Apariencia observada del electrodeposición	PRUEBA J1 I = 0.50 A (A /dm ²)	PRUEBA J2 I = 1.00 A (A /dm ²)	PRUEBA J3 I = 1.50 A (A /dm ²)
Brillante	0.03 y > 2.16	0.05 – 2.16	0.08 – 1.94
Rayas cafés con brillo		2.16 y > 4.32	1.94 – 3.24
Rayas con brillo y quemado			3.24 y > 6.48

En la Figura 26 se muestran tres cátodos panel con el depósito de aleación Zn-Co, obtenidos de una misma solución electrolítica e identificada con la letra K.

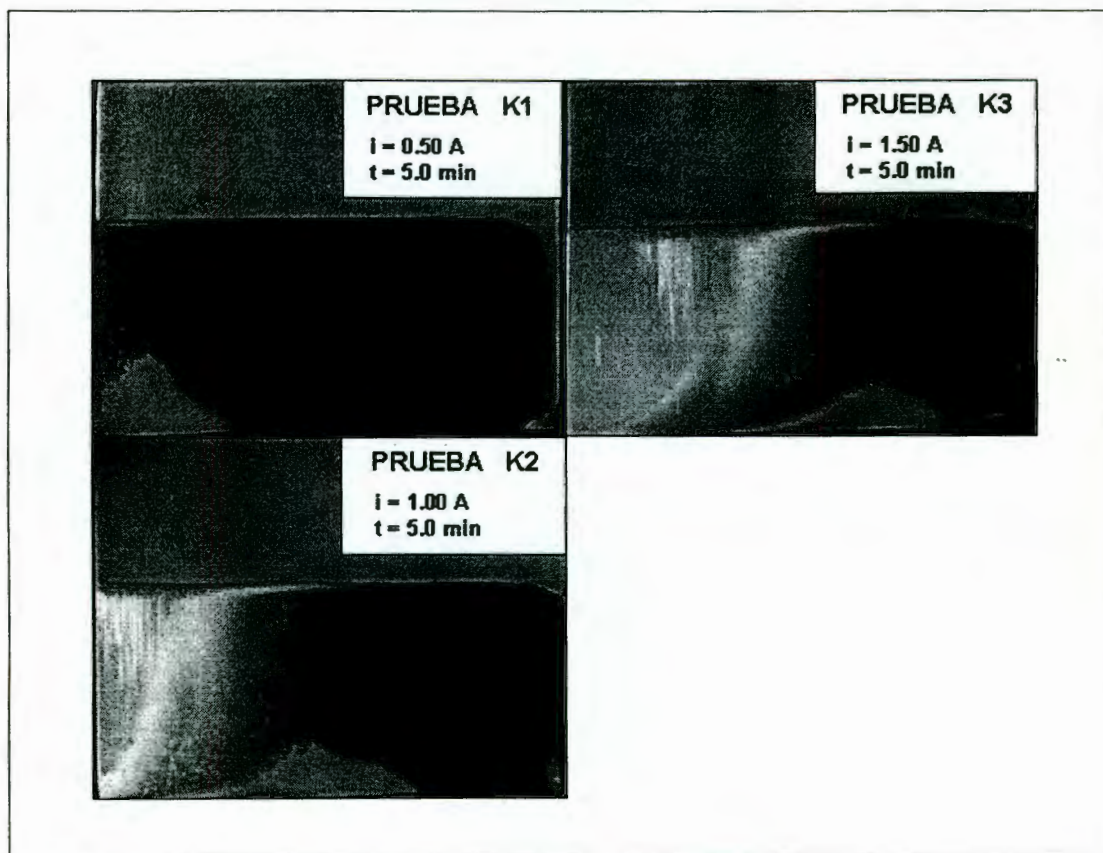


FIGURA 26. Efectos de un aditivo comercial (Abrillantador Zincrolyte CZ) a la concentración óptima, bajo la influencia de los componentes básicos preparados a concentración óptima (Tabla XXVII).

TABLA XXXIX. Intervalos de densidad de corriente catódica correspondientes a los electrodepósitos de aleaciones Zn-Co obtenidos sobre el cátodo panel, de la solución K.

Apariencia observada del electrodepósito	PRUEBA K1 $i = 0.50 \text{ A}$ (A/dm^2)	PRUEBA K2 $i = 1.00 \text{ A}$ (A/dm^2)	PRUEBA K3 $i = 1.50 \text{ A}$ (A/dm^2)
Gris oscuro	$0.03 \text{ y } > 2.16$	$0.05 - 1.62$	$0.08 - 1.62$
Franjas grises con picadura		$1.62 - 4.32$	$1.62 - 4.05$
Grueso con brillo		> 4.32	$4.05 \text{ y } > 6.48$

En la Figura 27 se muestran tres cátodos panel con el depósito de aleación Zn-Co, obtenidos de una misma solución electrolítica e identificada con la letra L.

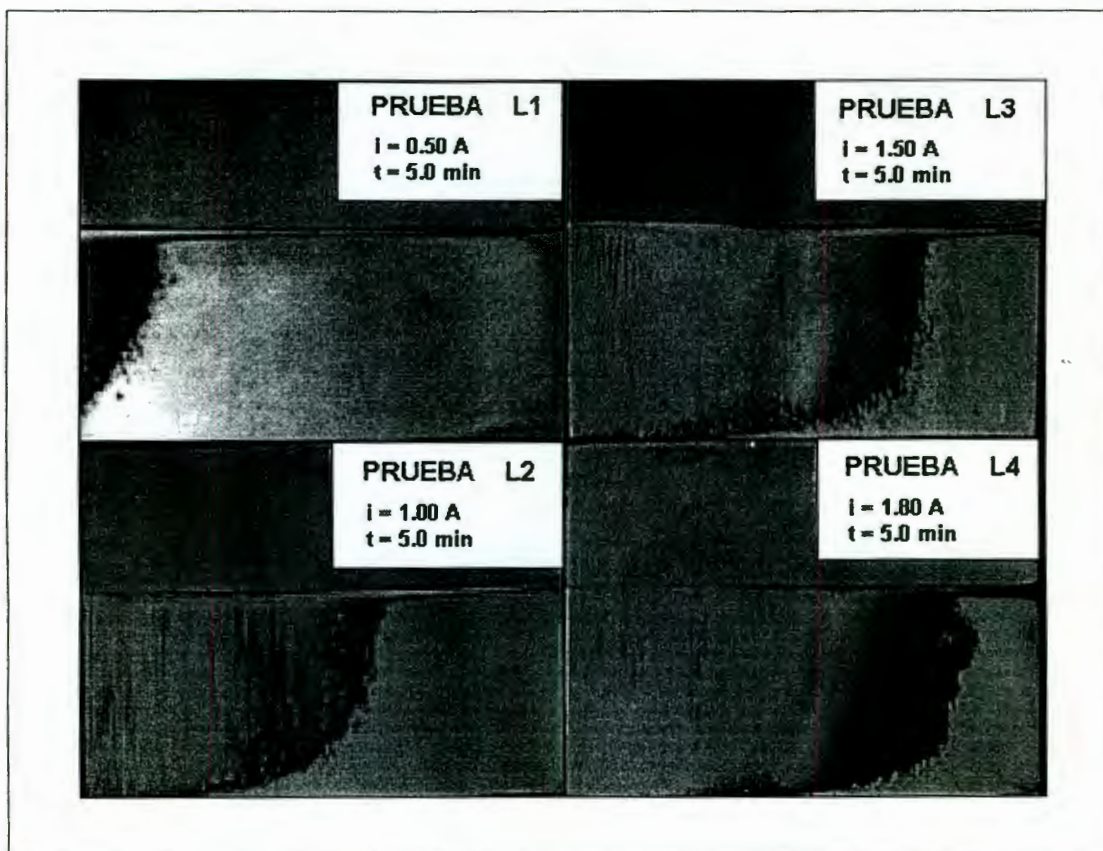


FIGURA 27. Efectos de dos aditivos comerciales (Carrier Zincrolyte CZ y Abrillantador Zincrolyte CZ) a la concentración óptima, bajo la influencia de los componentes básicos preparados a concentración óptima (Tabla XXVII).

TABLA XL. Intervalos de densidad de corriente catódica correspondientes a los electrodepositos de aleaciones Zn-Co obtenidos sobre el cátodo panel, de la solución L.

Apariencia observada del electrodeposito	PRUEBA L1 i = 0.50 A (A /dm ²)	PRUEBA L2 i = 1.00 A (A /dm ²)	PRUEBA L3 i = 1.50 A (A /dm ²)	PRUEBA L4 i = 1.80 A (A /dm ²)
Brillante	0.03 – 2.16	0.05 – 0.86	0.08 – 0.65	0.10 – 0.39
Franjas grises	> 2.16			
Franjas grises con picadura		0.86 – 2.70	0.65 – 2.43	0.39 – 2.92
Grueso con brillo		2.70 y > 4.32	2.43 y > 6.48	2.92 y > 7.78

En la Figura 28 se muestran dos cátodos panel con el depósito de aleación Zn-Co, obtenidos de una misma solución electrolítica e identificada con la letra M.

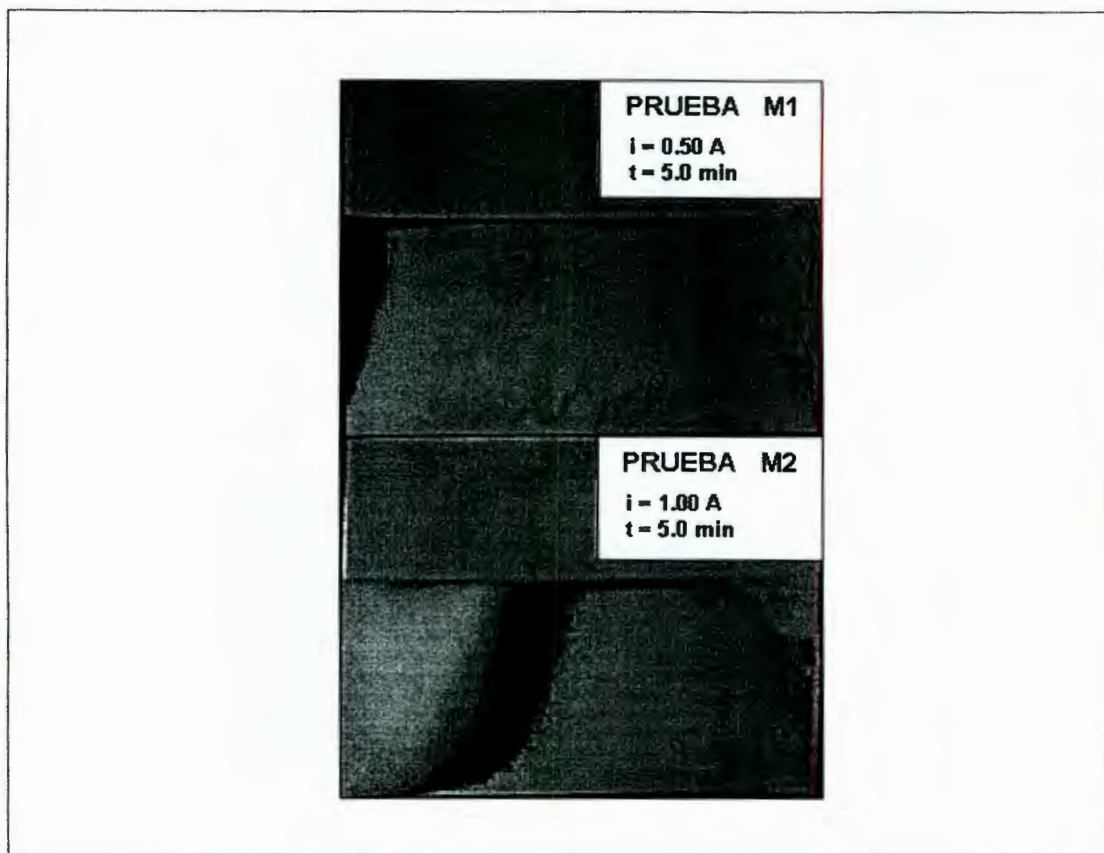


FIGURA 28. Efectos de un aditivo comercial (Líquido de Mantenimiento Zincrolyte CZ) a la concentración óptima, bajo la influencia de los componentes básicos preparados a concentración óptima (Tabla XXVII).

TABLA XLI. Intervalos de densidad de corriente catódica correspondientes a los electrodepositos de aleaciones Zn-Co obtenidos sobre el cátodo panel, de la solución M.

Apariencia observada del electrodeposito	PRUEBA M1 $i = 0.50 \text{ A}$ (A / dm^2)	PRUEBA M2 $i = 1.00 \text{ A}$ (A / dm^2)
Gris claro con poco poder de penetración	0.03 – 2.16	0.05 – 1.62
Gris oscuro	> 2.16	
Franjas grises con picadura		1.62 – 4.32
Grueso con brillo		> 4.32

En la Figura 29 se muestran tres cátodos panel con el depósito de aleación Zn-Co, obtenidos de una misma solución electrolítica e identificada con la letra N.

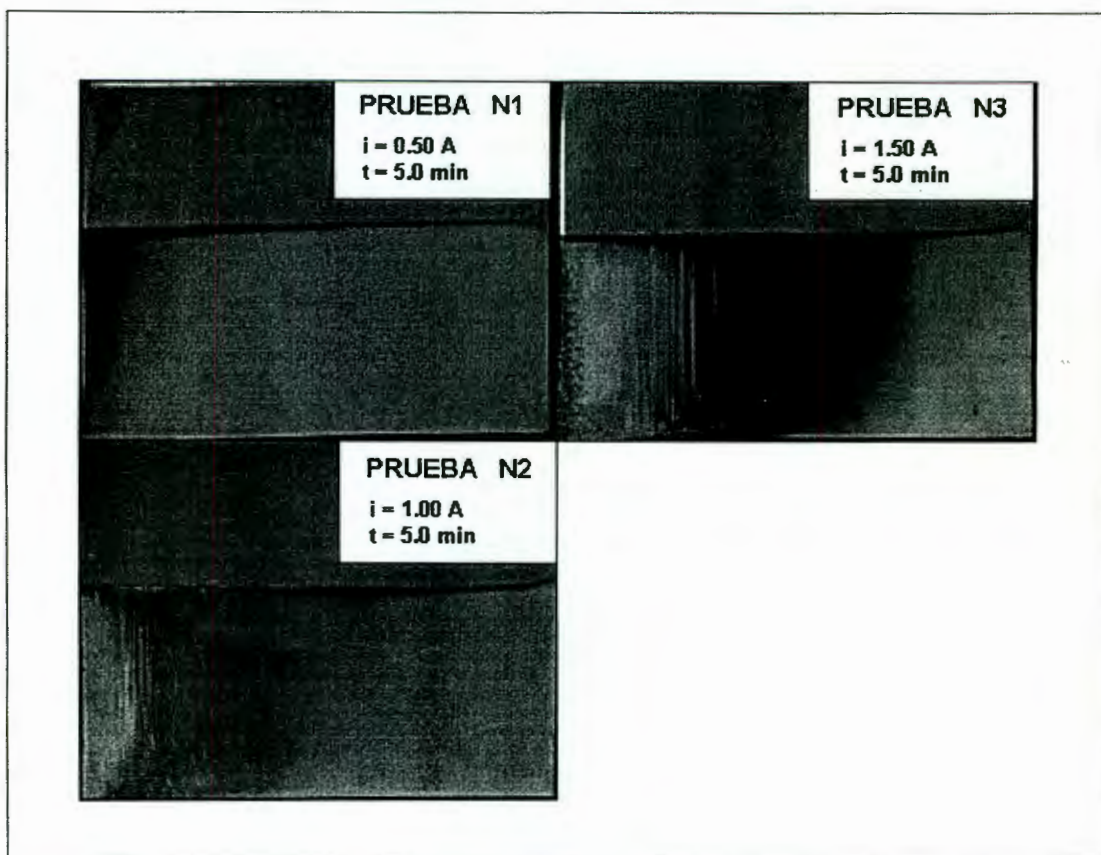


FIGURA 29. Efectos de dos aditivo comerciales (Carrier Zincrolyte CZ y Líquido de Mantenimiento Zincrolyte CZ) a la concentración óptima, bajo la influencia de los componentes básicos preparados a concentración óptima (Tabla XXVII).

TABLA XLII. Intervalos de densidad de corriente catódica correspondientes a los electrodepósitos de aleaciones Zn-Co obtenidos sobre el cátodo panel, de la solución N.

Apariencia observada del electrodepósito	PRUEBA N1 $i = 0.50 \text{ A}$ (A/dm^2)	PRUEBA N2 $i = 1.00 \text{ A}$ (A/dm^2)	PRUEBA N3 $i = 1.50 \text{ A}$ (A/dm^2)
Brillante	0.03 y > 2.16	0.05 - 1.62	0.08 - 0.97
Café claro brillante con picadura	> 2.16	1.62 - 4.32	
Café oscuro con picadura			0.97 - 4.86
Grueso con brillo y quemado		> 4.32	4.86 y > 6.48

En la Figura 30 se muestran cuatro cátodos panel con el depósito de aleación Zn-Co, obtenidos de una misma solución electrolítica e identificada con la letra Y, bajo condiciones de agitación, a temperatura ambiente y el tiempo de prueba de 5.0 minutos.

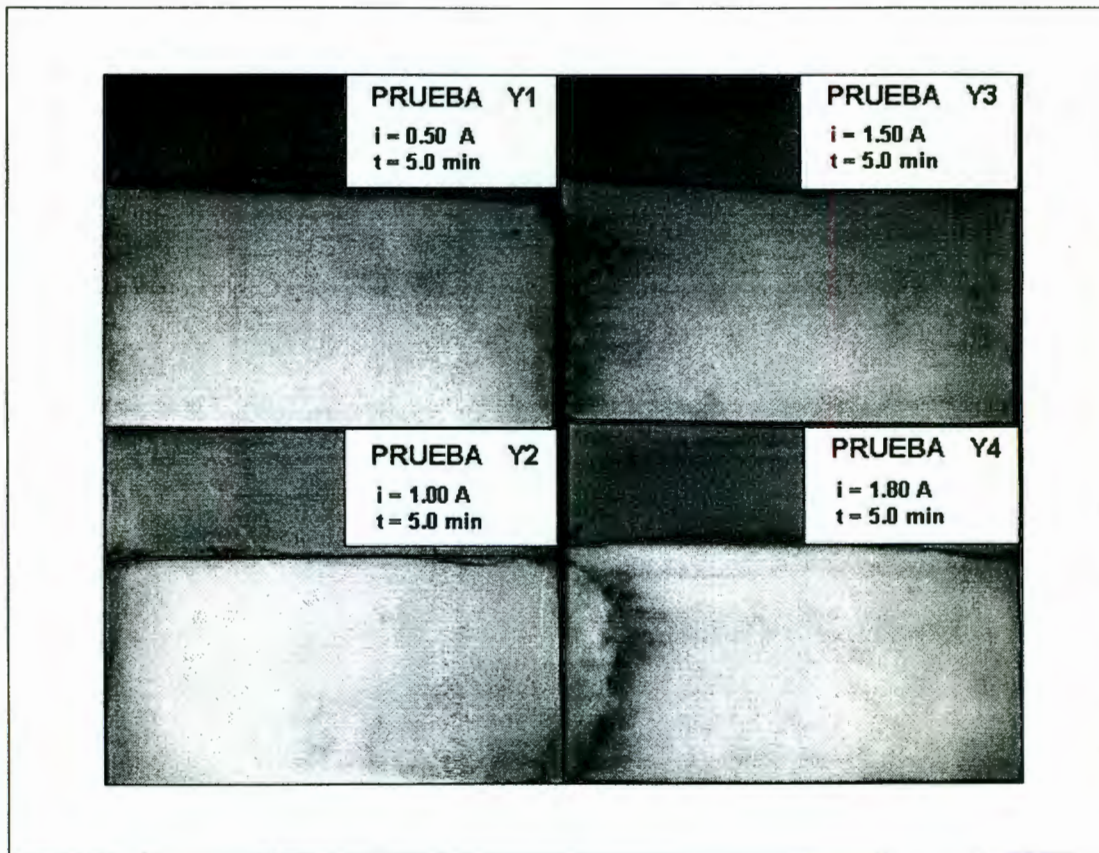


FIGURA 30. Efectos de la concentración óptima de los componentes del baño de depósito comercial de aleación Zn-Co, en la condición de agitación (Tabla XXVII).

TABLA XLIII. Intervalos de densidad de corriente catódica correspondientes a los electrodepósitos de aleaciones Zn-Co obtenidos sobre el cátodo panel, de la solución Y.

Apariencia observada del electrodepósito	PRUEBA Y1 $i = 0.50 \text{ A}$ (A/dm^2)	PRUEBA Y2 $i = 1.00 \text{ A}$ (A/dm^2)	PRUEBA Y3 $i = 1.50 \text{ A}$ (A/dm^2)	PRUEBA Y4 $i = 1.80 \text{ A}$ (A/dm^2)
Brillante	0.03 y > 2.16	0.05 y > 4.32	0.08 – 6.48	0.10 – 5.83
Café claro brillante			> 6.48	
Grueso con brillo y quemado				5.83 – 7.78

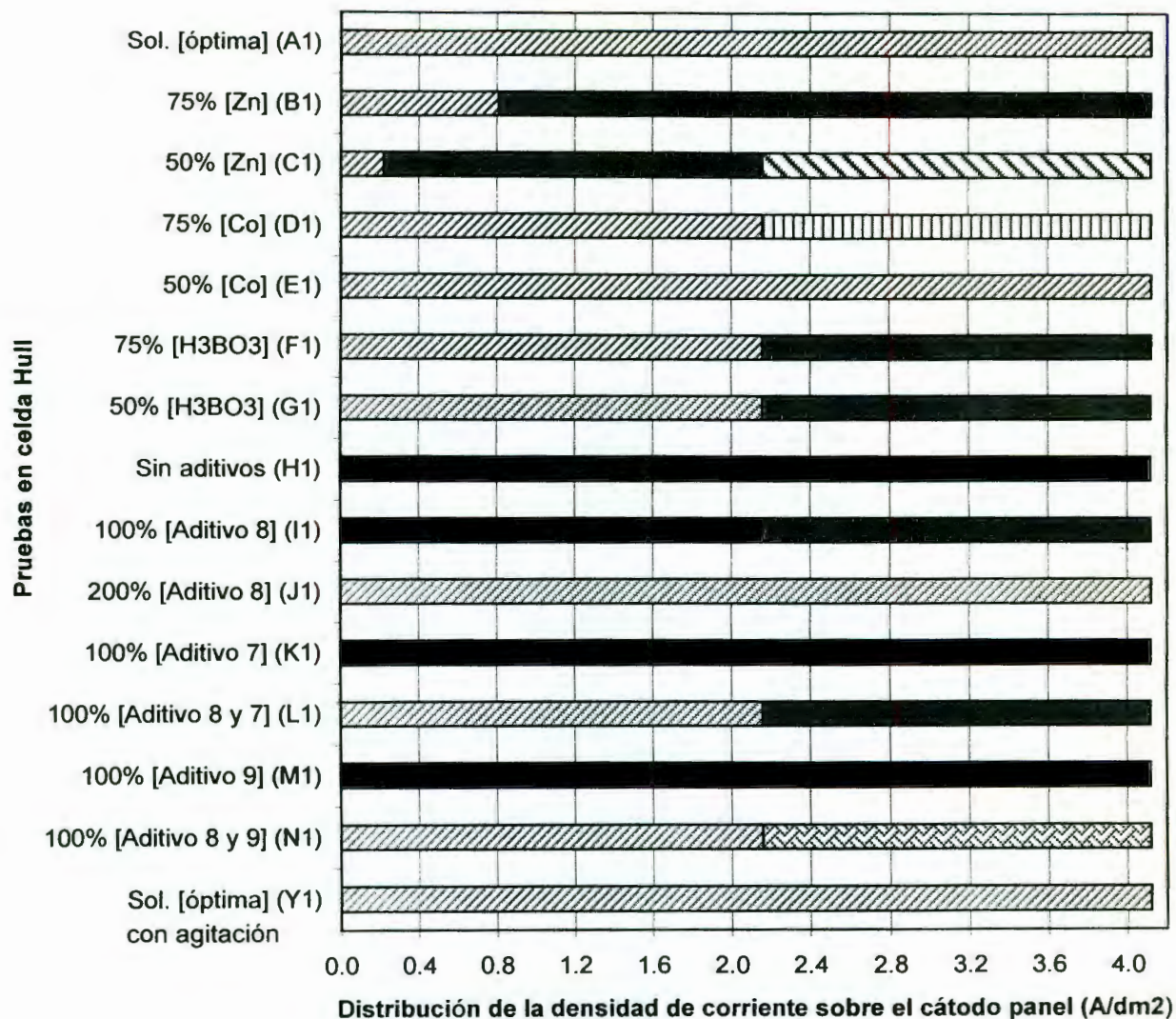
El efecto de la variación de las concentraciones de los componentes puede evaluarse fácilmente a partir de los resultados obtenidos. Por ejemplo, para las pruebas realizadas a 0.50, 1.00, 1.50 y 1.80 A (amperios) a corriente fija, tiempo de 5.0 minutos y a la temperatura ambiente, se observa lo siguiente:

- Efecto de zinc: cuando se encuentra en una concentración 75% y 50% menor a la concentración óptima, se observó que a medida que disminuye la concentración de zinc el área de la zona brillante disminuye.
- Efecto del cobalto: cuando se encuentra en un 50% menor a la concentración óptima, se observó que se obtiene una mayor área de zona brillante comparada con el 75% y el 100% (concentración óptima) de cobalto en el baño de depósito.
- Efecto del ácido bórico: tanto en un 75% como en un 50% menor de la concentración óptima, se observó que el área de la zona brillante se mantuvo casi constante, pero con una zona café oscura.
- Aditivos: se confirma que tienen una gran importancia, puesto que se observó que la ausencia de ellos se obtiene un depósito con mala adherencia, además de presentarse quemado en las zonas de altas densidades de corriente catódica.
- Efecto del aditivo comercial "Carrier Zincrolyte CZ" (aditivo 8): a la concentración óptima, se observó una zona semibrillante en todo el cátodo panel y este aditivo a la doble concentración óptima se observó un área de zona brillante sobre todo el cátodo panel. Esto depende de las condiciones de prueba (I).
- Efecto del aditivo comercial "Abrillantador Zincrolyte CZ" (aditivo 7): a la concentración óptima, se observó que no se presenta un área de zona brillante sobre el cátodo panel.
- Efecto de dos aditivos comerciales "el Carrier Zincrolyte CZ y el Abrillantador Zincrolyte CZ" (aditivos 8 y 7): a la concentración óptima, se observó un área

de zona brillante en alta densidad de corriente y otra de semibrillante en baja densidad de corriente sobre el cátodo panel.

- Efecto del aditivo comercial “Líquido de Mantenimiento Zincrolyte CZ” (aditivo 9): a la concentración óptima, se observó un área de zona de color gris con poco poder de recubrimiento, por lo que es un mal depósito obtenido sobre el cátodo panel.
- Efecto de dos aditivos comerciales “el Carrier Zincrolyte CZ y el Líquido de Mantenimiento Zincrolyte CZ” (aditivo 8 y 9): a la concentración óptima, se observó un área de zona brillante sobre todo el cátodo panel.
- En las pruebas “A” y “Y”, de acuerdo a los resultados obtenidos se concluye que con agitación se amplía la zona brillante sobre el cátodo panel, por consiguiente, el intervalo de densidad de corriente catódica, por eso en la práctica la industria de galvanoplastia los baños de depósito se trabaja con agitación.

Las figuras 31, 32, 33 y 34 muestran los resultados en forma global de la identificación de las pruebas realizadas con la celda Hull, acerca de la caracterización de los electrodepósitos de aleaciones Zn-Co obtenidos sobre el cátodo panel; en las condiciones de una corriente fija de 0.50, 1.00, 1.50 y 1.80 amperios, en un tiempo de prueba de 5.0 minutos, a la temperatura ambiente y sin agitación, excepto la prueba de la solución “Y” que es la única que se realizó con agitación y en la que observa una marcada diferencia en la ampliación de la zona de densidades de corriente sobre el cátodo panel, obteniendo una mayor zona brillante comparada con la prueba “A” la cual se realizó en las mismas condiciones pero sin agitación.



▨ Brillante

■ Semibrillante

▤ Café claro brillante

▨ Café claro brillante con picadura

■ Café oscuro con picadura

▨ Grueso con brillo

■ Gris claro

■ Gris oscuro

■ Gris claro con poco poder de penetración

■ Franjas grises

FIGURA 31. Esquema donde se muestra la caracterización de los electrodepositos de aleaciones Zn-Co; en condiciones de: $i = 0.50$ A a corriente fija, $t = 5.0$ min., y a temperatura ambiente.

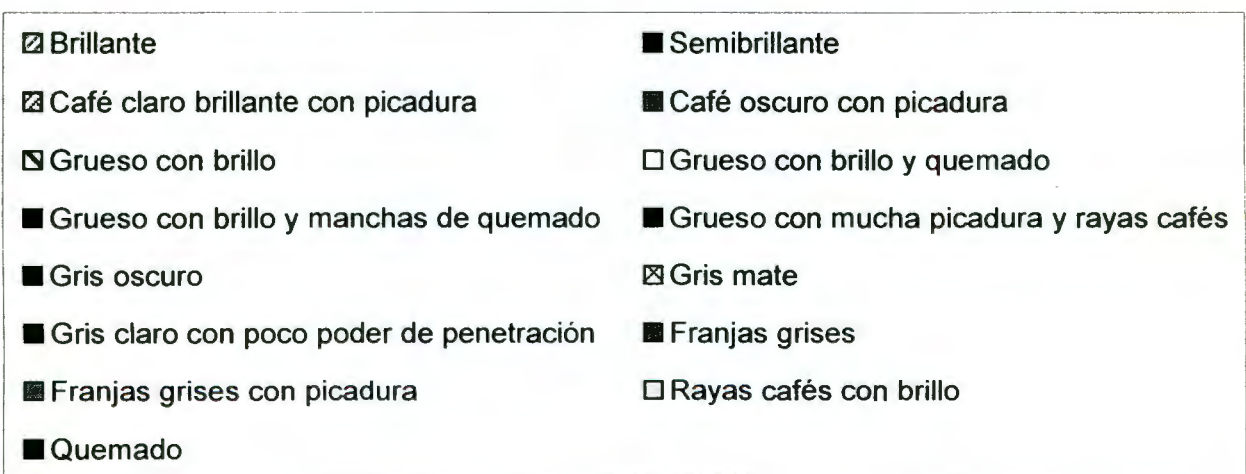
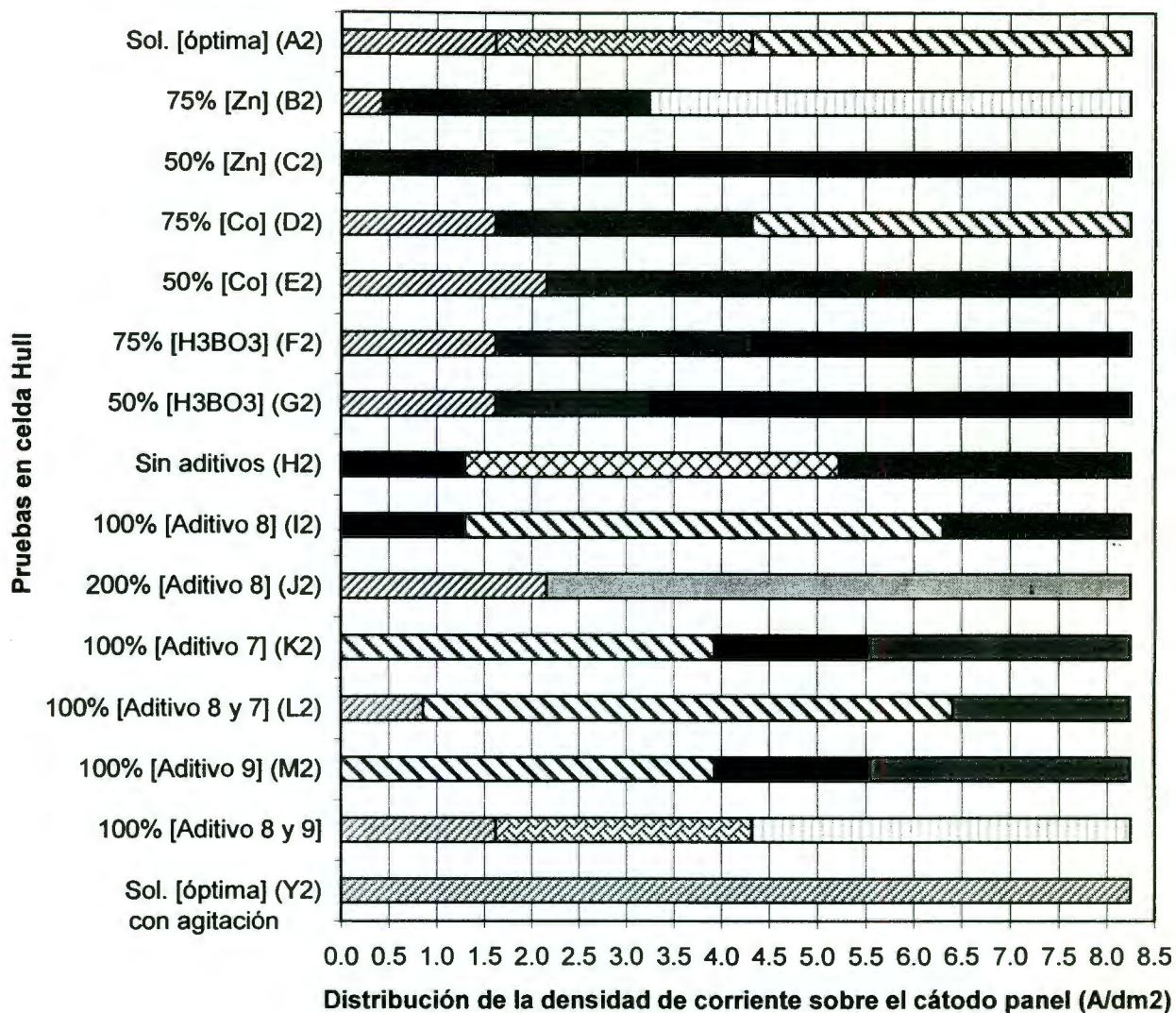


FIGURA 32. Esquema donde se muestra la caracterización de los electrodepositos de aleaciones Zn-Co; en condiciones de: $i = 1.00$ A a corriente fija, $t = 5.0$ min., y a temperatura ambiente.

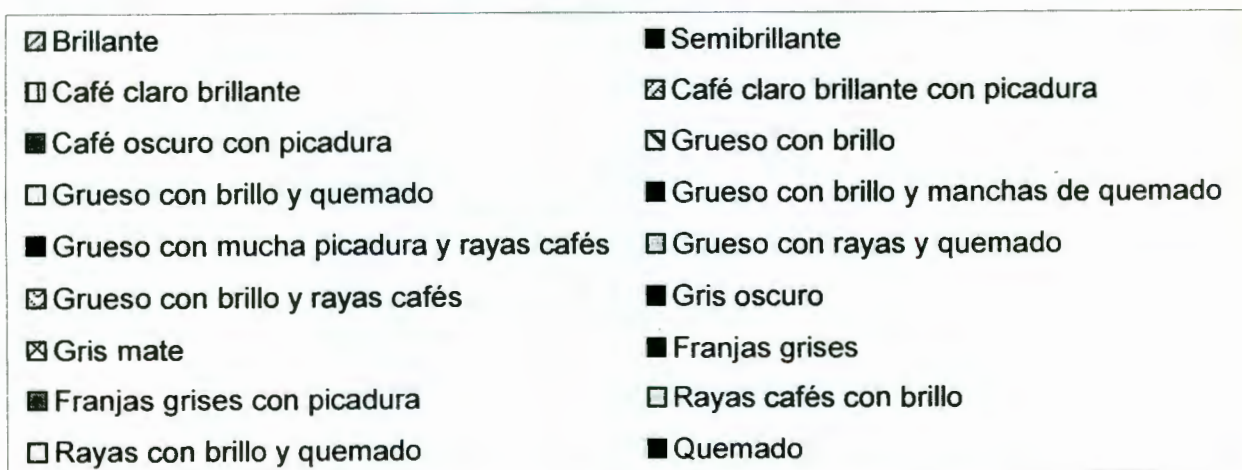
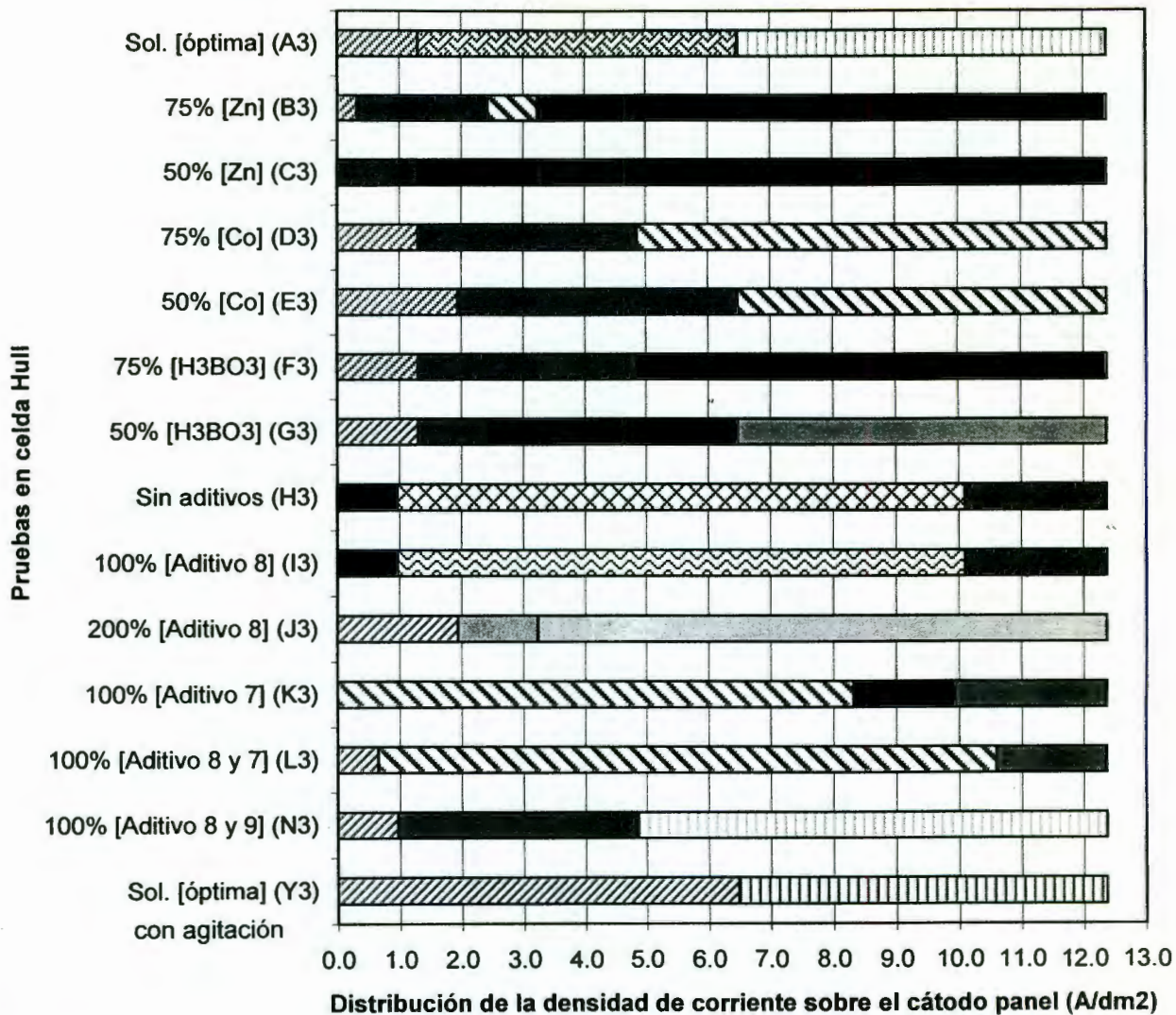
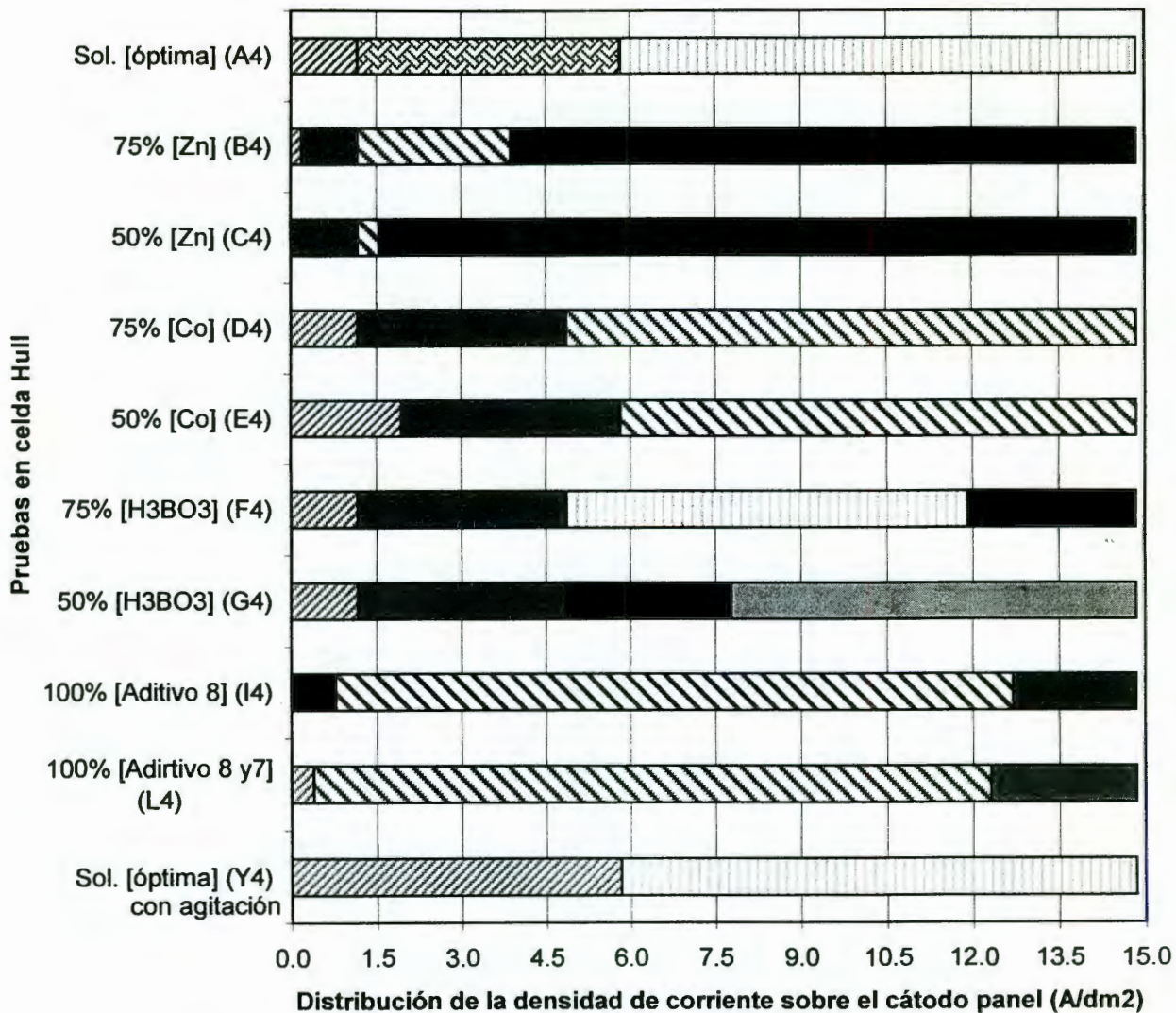


FIGURA 33. Esquema donde se muestra la caracterización de los electrodepositos de aleaciones Zn-Co; en condiciones de: $i = 1.50$ A a corriente fija, $t = 5.0$ min., y a temperatura ambiente.



- | | |
|--|---|
| ☐ Brillante | ■ Semibrillante |
| ☐ Café claro brillante con picadura | ■ Café oscuro con picadura |
| ☐ Gruoso con brillo | ☐ Gruoso con brillo y quemado |
| ■ Gruoso con brillo y manchas de quemado | ■ Gruoso con mucha picadura y rayas cafés |
| ☐ Gruoso con rayas y quemado | ■ Franjas grises |
| ■ Franjas grises con picadura | ■ Quemado |

FIGURA 34. Esquema donde se muestra la caracterización de los electrodepositos de aleaciones Zn-Co; en condiciones de i : 1.80 A a corriente fija, t = 5.0 min., y a temperatura ambiente

Considerando los resultados globales mostrados en las Figuras 31-34, se puede concluir lo siguiente:

- A corriente constante, se obtienen patrones diferentes de respuesta para cada una de las condiciones consideradas (diferentes concentraciones), lo que permite identificar la situación de la solución del baño de depósito y el control necesario a efectuar, mediante el uso de la celda Hull.

- Considerando las diferentes variables de operación para hacer las pruebas, es más conveniente hacer el control a un valor de corriente fija, a un tiempo deseado, a una temperatura ambiente y sin agitación, ya que se obtienen diferentes patrones de respuesta para cada situación.

También los resultados permiten además optimizar concentraciones cuando se pretende desarrollar un baño nuevo. En este caso es más conveniente trabajar a 0.5 A (amperios) ya que se obtiene un patrón de referencia adecuado (todo el depósito en el cátodo panel es brillante) para el depósito obtenido con el baño óptimo comercial.

CAPÍTULO VII

CONCLUSIONES GENERALES

Los resultados del presente trabajo permitieron:

- Implementar la metodología para evaluar el estado del baño de depósito comercial de aleaciones Zn-Co, por medio de técnicas volumétricas con la finalidad de tener el control de los componentes básicos (zinc, cobalto, ácido bórico y cloruros); además se concluye que de acuerdo al criterio de aceptación (nivel de significancia del 5%) para la precisión (repetibilidad) del método evaluado en cada técnica se encontró buena precisión, aunque la exactitud no fue tan buena se justifica porque los intervalos de concentración propuestos de los componentes del baño de depósito son muy amplios y se puede aceptar hasta un criterio de 10% del error relativo, por lo que los efectos de las interferencias no son tan significativos.
- Mediante las diferentes técnicas analíticas de espectroscopia de absorción infrarroja (FTIR), espectroscopia de inducción de plasma (ICP, espectroscopia de emisión), y la cromatografía de gases acoplado a espectrómetro de masas (CG-EM) fueron de mucha utilidad para el análisis de aditivos comerciales (patentados), pues con la información obtenida servirá para el desarrollo de diferentes formulaciones de aditivos no comerciales.
- Definir las condiciones de empleo de la celda Hull como método para el control de los baños de depósito de aleaciones Zn-Co. Una vez establecidas las técnicas de análisis químicos para determinar los componentes básicos del baño, la celda Hull complementa el control, pues permite evaluar de manera rápida el estado del baño de depósito cuyo objetivo es utilizarla para el control de los agentes aditivos (abrillantadores) que son de mayor importancia, ya que sin ellos no se lograría la obtención de un buen depósito de aleación Zn-Co

brillante; además permite contar con un medio adecuado para el desarrollo de baños de depósito.

7.1. Sugerencias

Se sugiere que los operadores de la industria de la galvanoplastia dedicados al control del baño de depósito de aleaciones Zn-Co, primero realicen las pruebas con la celda Hull cuando el baño éste operando en condiciones óptimas (o con una solución preparada con las concentraciones óptimas), con la finalidad de obtener sus patrones de respuesta, los cuales serán su referencia del depósito de Zn-Co sobre el panel de la celda Hull y esto permitirá controlar las condiciones de operación (densidad de corriente, agitación, temperatura, etc.) o ajustar los componentes del baño de depósito (como las sales o los aditivos).

Las pruebas con la celda Hull para la obtención de los electrodepósitos de aleaciones Zn-Co se deberán realizar en las siguientes condiciones: con agitación, a la temperatura ambiente, en un lapso de tiempo de 5.0 minutos y aplicando una corriente total de 0.5 amperios, por lo que se obtendrá una respuesta en donde se observa el recubrimiento brillante en toda la distribución de densidades de corriente catódica, sobre el cátodo de acero de bajo carbón.

Se sugiere evaluar la composición (en porcentaje) del recubrimiento de aleación Zn-Co, así como también evaluar los parámetros físicos del recubrimiento como la estructura, el espesor y la adherencia ya que estas características son importantes porque influyen en el resultado de la resistencia a la corrosión. La medición de estas propiedades permitirá determinar las variables a modificar (composición de la solución, parámetros de depósito o características de la tina real de depósito) para obtener depósito de buena calidad.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alcalá, M. L., Gómez, E., Vallés, J.: J. Electroanal. Chem. Vol. 370: pp. 73, 1994.

An AESF Educational Course: Use of the Hull Cell & Other Plating Cell to Test Solutions. (American Electroplaters and Surface Finishers Society, Inc. eds.) USA, 1984, pp. 120-121.

ANALYTICAL ABSTRACTS. 1980-1996. CD-ROM.

ASTM (American Society for Testing and Materials) STANDARDS SOURCE. 1997. CD-ROM.

Avila, M. J. Y Genescá, L. J.: Mas Allá de la Herrumbre II. La ciencia desde México. (Fondo de Cultura Económica ed.) México, 1997, pp. 27-31, 49-51.

Blum, W., Hogaboom, G. B.: Galvanotecnia y Galvanoplastia. (CECSA ed.) México, 1984, pp. 120-121.

Boletín Técnico de Enthone-OMI de México: Proceso de Aleación Zinc-Cobalto Udylite Zincrolite Cz, 1996. En aproximadamente [8] p.

Crotty, D. And Bagnall K.: Analysis Methods for Zinc Plating Brighteners. Plating and Surface Finishing. Vol. 75; No. 11: pp. 52-56. 1988.

Crotty, D.: Performace Characteristics of Zinc Alloy. Plating and Surface Finishing. Vol. 84; No. 4: pp. 57-61. 1997.

Crotty, D.: Zinc Alloy Plating for the Automotive Industry. Metal Finishing. Vol. 94; No. 9: pp. 54-58. 1996.

Day, R. A., Underwood, A. L.: Química Analítica Cuantitativa. Quinta edición (Prentice-Hall Hispanoamericana ed.) México, 1989, pp. 257-263, 388-392.

Dobrovolskis, P., Kashtalyanova, N., Kupetis, G., Bdilovskil, J.: Electroplating composition and process. United States Patent No. 5,194,140. USRR, Mar. 16 1993.

Evans, A. Potenciometry and Ion Selective Electrodes. Analytical Chemistry by Open Learning. (James, R. A. ed.) published by Wiley and Sons. London, England, 1991, pp. 121-128, 161-163.

FHWA Memorandum. U.S. Department of Transportation: FHWA Position of Cathodic Protection System. Federal Highway Administration. Washington, D.C., April 23 of 1982, near pp. [8].

Geduld, H.: Zinc Plating. (ASM International y Finishing Publication Ltd eds.) USA, 1988, pp. 33-39, 254-258, 265-293.

Ginsburg, L.: Comprehensive Analytical Chemistry. Vol. 1C –Classical analysis: gravimetric and titrimetric determination of the elements. (Cecil L. W. and David W. W. eds). Amsterdam: Elsevier Publishing, 1962, pp. 89-92, 341-343, 395-400, 656-671.

Higashi, K., et al.: Mechanism of the Electrodeposition of Zinc Alloy Containing a Small Amount of Cobalt. J. Electrochem. Soc. Vol. 128; No. 10. Japan: pp. 2081-2085, 1981.

Jalota, S. K.: Electroplating of Zinc Diecasting. (Technicopy Ltd ed.) England, 1987, pp. 217-220.

Julve, S. E.: Control de Calidad en la Electrodeposición de Metales. Control del proceso y de los recubrimientos metálicos obtenidos. (CEDEL ed.) Barcelona, 1982, pp. 210-214.

Kalantary, R. M.: Zinc Alloy Electrodeposition for Corrosion Protection. Metal Finishing. Vol. 81; No. 6: pp. 80-88. 1994.

Karwas, C., Hepel, T.: J. Electrochem. Soc. Vol. 136: pp 1672, 1989.

KIRK-OTHMER ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY. 1996. CD-ROM.

Landolt, D.: Electrochemical and materials science aspects of alloy deposition. Electrochemical Acta. Vol. 39; No. 8/9: pp. 1075, 1994.

Lash, J. R.: Zinc-alloy electrolyte and process. United States Patent No. 4,543,166. Warren, Mich. USA, Sep. 24 1985.

Lay, E. D., Eckles, E. W.: The Fundamentals of Zinc/Cobalt. Plating and Surface Finishing. Vol. 77; No. 10: pp. 10-14. 1990.

Martin, S., Herr, R., Wieczemiak, W., Strom, A.: Zinc and zinc alloy electrolyte and process. United States Patent No. 4,717,458. Warren, Mich. USA, Jan. 5 1988.

Martin, S. y Herr, R.: Zinc and zinc alloy electroplating bath and process. United States Patent No. 4,488,942. Warren, Mich. USA, Dec. 18 1984.

Mohler, J. B.: Plating Cells. Metal Finishing. USA, 1985, pp. 501-505.

- Natorski, T. J.: Zinc and Zinc alloy Plating in the '90s. Metal Finishing. Vol. 90; No. 3: pp. 15-17, 1992.
- Oshima, K., Tanaka, S., Igari, T., Kunihiro., T.: Zinc-cobalt alloy-plating alkaline bath and plating method using the same. United State Patent No. 5,582,709. Tokyo, Japan, Dec. 10 1996.
- Ozil, P.: Electrochemical Engineering. CIDETEQ, Qro. México. 1997.
- Paatsch, W., Kautek, W.: Zinc-Alloy-Plating for Corrosion Protection. International Technical Conference Proceedings. session G. Alloy Deposition. Baltimore, Maryland: pp. 205-210. June 26-29 of 1995.
- Propescu, F.: Galvanic bath for the electrodeposition of bright zinc-cobalt alloy United States Patent No. 4,643,805. France, Feb. 17 1987.
- Rosenberg, B. J.: Replacemet of Cyanide in Modern Zinc Plating Shops Making the Most of Chloride Zinc and Alkaline Non-Cyanide Zinc Technology. Coulombia Chemical Corporation. Brunswick, Ohio. USA: pp. 1-5. 1995.
- Safranek, W. H.: The properties of electrodeposited metals and alloy. AESF: pp. 466, 1990.
- Sanick, K. M.: All About the Hull Cell. Plating and Surface Finishing. Vol. 72; No. 10: pp. 20-21, 1985.
- Sard, R.: Advances in Functional Zinc And Zinc Alloy Coatings. Plating and Surface Finishing. Vol. 74; No. 2: pp. 30-34, 1987.
- Skoog, D. A., West, D. M.: Análisis Instrumental. Seguanda edición. (McGraw-Hill ed.) México, 1993, pp. 221, 353-354, 563-574, 697-700.
- Strom, A., Herr, R., Martin, S.: Acid zinc and zinc alloy electroplating solution and process. United States Patent No. 4,515,663. Warren, Mich. USA, May 7. 1985.
- Swarhirajan, S.: J. Electrochem. Soc. Vol. 133: pp. 671, 1986.
- Tejeda, S., Olivares. E. L., Guevara E.: Memorias del X Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica. SPA Lourdes, SLP. 1-13 de agosto de 1995. pp. 24-28.
- Trejo, C.G., Ortega, B.R.: Curso de Procesos de Obtención de Recubrimientos por Vía Química y Electroquímica. CIDETEQ, Qro. México. 1998.

Veleva, M. L., Meas, V. Y., Ortega, B. R.: Glosario de términos de procesos electrolíticos de obtención de recubrimientos. (Meas, V. Y. y Veleva M. L., eds.) CIDETEQ, Qro. México 1998.

Verberne, W. y Hadley, J.: Zinc cobalt alloy plating. United States Patent No. 4,439,283. Warren, Mich. USA, Mar. 27 1984.

Vogel, I. A.: Vogel's Qualitative Inorganic Analysis. Sixth edition. Revised by G. Suehla PhD, DCS, FRSC, (Longman Scientific & Technical, Copublished eds.) USA, 1991, pp. 116-120, 126-131.

Wang, H. M., O'keefe, T. J.: Effect of additive on anomalous deposition in zinc-cobalt alloy electroplating. J. of Applied Electrochemistry. Vol. 24; No. 9: pp. 900-905, 1994.

Wilcox, G. D., Gabe, D. R.: Corrosion Sci. No. 35: pp. 1251, 1993.

Zaki, N.: Zinc Alloy Plating. ASM Handbook. Surface Engineering. Vol. 5. (ASM International The Materials Information Society ed.) USA, 1994, pp. 264-265.

Zhang, X. G.: Corrosion and Electrochemistry of Zinc. (Plenum Press N. Y. and London ed.) USA, 1996, pp. 7-13.

ANEXO I

PREPARACIÓN DE SOLUCIONES PARA EL ANÁLISIS DE BAÑOS ÁCIDOS DE DEPÓSITO DE ALEACIONES Zn-Co A BASE DE CLORUROS, Y FACTORES PARA REPORTAR EN GRAMOS POR LITRO LOS COMPONENTES BÁSICOS.

A) SOLUCIONES PARA EL ANÁLISIS.

Los reactivos que a continuación se mencionan deben ser grado analítico.

Solución estándar de zinc 0.1 M.

Disolver exactamente 6.573 g de zinc metálico granular de pureza 99.9 o mayor, adicionar lentamente 50 mL de ácido clorhídrico concentrado.

PRECAUCIÓN: Adicionar lentamente el ácido clorhídrico al zinc metálico, para prevenir la formación de gas hidrógeno flamable. Realizarlo de preferencia en campana de extracción con flujo laminar.

Cuando se haya disuelto todo el zinc metálico, diluir a 1,000 mL con agua desionizada en un matraz volumétrico.

Solución estándar de CaCO₃ 0.1 M.

Desecar CaCO₃ a 200°C durante toda la noche, disolver 10.0 g de CaCO₃ con HCl 1:1 hasta disolver todo el CaCO₃, agregar 200 mL de agua desionizada y evaporar con agitación para expeler todo el CO₂ que tiene la muestra. Una vez enfriado agregar unas gotas de rojo de metilo y llevarlo a un color anaranjado con NH₄Cl 3 M o HCl 1:1. Aforar en un matraz de un litro con agua desionizada.

Solución estándar de NaCl 0.1 N.

Pesar exactamente 5.8442 g de NaCl, previamente secado a 140°C durante dos horas, y disolver con agua desionizada. Aforar a 1,000 mL con agua desionizada en un matraz volumétrico.

Solución buffer de hidróxido-cloruro de amonio de pH=10.

Disolver 53 g de cloruro de amonio en 500 mL de agua destilada y adicionar 350 mL de hidróxido de amonio concentrado. Diluir a 1,000 mL con agua destilada en un matraz volumétrico.

Solución de formaldehído al 8% (V/V).

Medir 216.2 mL de formaldehído al 37% y diluir a 1,000 mL con agua destilada en un matraz volumétrico.

Solución de cianuro de potasio al 10% (W/V).

Pesar 100 g de cianuro de potasio y disolver en 800 mL de agua destilada. Aforar a 1,000 mL con agua destilada en un matraz volumétrico.

Solución de EDTA 0.1 M.

Pesar 38 g de sal disódica de EDTA (Etilendinitrilotetracetato disódico, Sal dihidratada) y disolver en 800 mL de agua destilada. Aforar a 1,000 mL con agua destilada en un matraz volumétrico.

Determinar la molaridad de la solución como sigue:

- 1.- Tomar 10 mL de la solución estándar de zinc con pipeta volumétrica y verter en un matraz Erlenmeyer de 250 mL.
- 2.- Añadir aproximadamente 50 mL de agua destilada, 15 mL de solución buffer de hidróxido-cloruro de amonio pH=10, y 0.2 g del indicador preparado de Negro de Eriocromo T.
- 3.- Titular ésta solución con la solución de EDTA hasta que el color rojo-violeta cambie a azul permanente.
- 4.- Cálculos:

Molaridad de la solución de EDTA = $1.0/V$

Donde:

V = mL de EDTA gastados en la titulación.

Solución de nitrato de plata 0.1 N.

Pesar 16.9873 g de nitrato de plata y disolver en 800 mL de agua destilada. Aforar a 1,000 mL con agua destilada en un matraz volumétrico. Guardar en un frasco color ámbar.

Solución saturada de ferrocianuro de potasio.

Disolver aproximadamente 500 g de ferrocianuro de potasio en 1,000 mL de agua destilada. Guardar en un frasco bien cerrado.

Solución de hidróxido de sodio 0.1 N.

Pesar 4.0 g de hidróxido de sodio y disolver con 500 mL de agua destilada. Aforar a 1,000 mL con agua destilada y valorar con solución estándar de ácido sulfúrico 0.1 N usando fenolftaleína como indicador.

Solución de hidróxido de potasio 0.1 N.

Pesar 5.6110 g de hidróxido de potasio y disolver con 500 mL de agua destilada. Aforar a 1,000 mL con agua destilada en un matraz volumétrico.

Solución de ácido clorhídrico 0.1 N.

Medir en una bureta exactamente 8.25 mL de ácido clorhídrico concentrado, de pureza 37.3% y densidad 1.185 g/mL, y adicionarlos a un matraz volumétrico de 1,000 mL que contenga 500 mL de agua destilada. Agitar y aforar con agua destilada a exactamente 1,000 mL.

Solución de ácido sulfúrico 0.1 N.

Medir con una pipeta graduada 2.7 mL de ácido sulfúrico concentrado, de pureza 98.5% y densidad 1.84 g/mL, y adicionarlos con cuidado a un matraz volumétrico de 1,000 mL que contenga 500 mL de agua destilada. Agitar y aforar con agua destilada a exactamente 1,000 mL.

INDICADORES PARA EL ANÁLISIS.

Mezcla de Negro de Eriocromo T.

En un mortero mezclar 1.0 g de Negro de Eriocromo T con 100 g de cloruro de potasio. Guardar en un frasco oscuro.

Mezcla de Murexida.

En un mortero mezclar 1.0 g de Murexida (purpurato de amonio) con 100 g de cloruro de potasio. Guardar en un frasco oscuro.

Solución indicadora de cromato de potasio.

Disolver 100 g de K_2CrO_4 con 500 mL de agua destilada y diluir a 1,000 mL con agua destilada en un matraz volumétrico. Guardar en un frasco de color ámbar.

Solución indicadora de fenolftaleína.

Disolver 1.0 g de fenolftaleína en 100 mL de alcohol etílico. Guardar en un frasco de color ámbar.

Solución indicadora de rojo de metilo.

Disolver 0.1 g de rojo de metilo en 50 mL de alcohol etílico y aforar a 100 mL con agua destilada. Guardar en un frasco de color ámbar.

B) PROCEDIMIENTO DE LA OBTENCIÓN DE LOS FACTORES PARA REPORTAR EN g/L.

Pesos moleculares.

Potasio = K = 39.102

Cloro = Cl = 35.453

Zinc = Zn = 65.37

Cobalto = Co = 58.933

Hidrógeno = H = 1.0079

Oxígeno = O = 15.999

Boro = B = 10.811

Cloruro de zinc = $ZnCl_2$ = 136.276

Cloruro de cobalto hexahidratado $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ = 237.928

Ácido bórico = H_3BO_3 = 61.832

Cloruro de potasio = KCl = 74.555

	Zn	Co	Cl	K	H ₂ O
ZnCl ₂	47.97%	-	52.03%	-	-
CoCl ₂ ·6H ₂ O	-	24.77%	29.80%	-	45.43%
KCl	-	-	47.55%	52.45%	

Cálculos:

Cloruro de zinc.

$$g/L ZnCl_2 = g/L Zn \times (136.276/65.37) = g/L Zn \times 2.085.$$

Cloruro de cobalto hexahidratado.

$$g/L CoCl_2 \cdot 6H_2O = g/L Co \times (273.928/58.933) = g/L Co \times 4.648.$$

Cloruro de potasio.

$$Cl_t = \text{Cloruros totales} - [(g/L ZnCl_2)(0.5203) + (g/L CoCl_2 \cdot 6H_2O)(0.2980)].$$

$$g/L KCl = Cl_t \times (74.555/35.453) = Cl_t \times 2.103.$$