



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA
E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**

**RECUPERACIÓN DE BAÑO DE NÍQUEL CONTAMINADO CON
ABRILLANTADOR PRIMARIO USANDO CARBÓN ACTIVADO
UTILIZANDO CELDA HULL COMO MÉTODO DE
COMPROBACIÓN.**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO INDUSTRIAL**

P R E S E N T A

GARCÍA MACEDONIO DAVID FERNANDO

ASESOR

M. en C.: BLANCA ZAMORA CELIS



CIUDAD DE MEXICO, 2019



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



**Escuela Superior de Ingeniería
Química e Industrias Extractivas
Subdirección Académica
Departamento de Evaluación y Seguimiento Académico**

T-DEySA-049-19

Asunto

Autorización de Impresión

CDMX, a 09 de septiembre de 2019

"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapala"
60 años de la Unidad Profesional Adolfo López Mateos
70 Aniversario del CECyT No. 3 "Eslanislao Ramírez Ruiz"
60 años de XEIPN Canal Once, orgullosamente politécnico
60 Aniversario del CECyT No. 4 "Lázaro Cárdenas"

Pasante

DAVID FERNANDO GARCÍA MACEDONIO
PRESENTE

Boleta

2010320611

Programa Académico

I.Q.I.

Los suscritos tenemos el agrado de informar a usted, que habiendo procedido a revisar el borrador de la modalidad de titulación correspondiente denominado:

"Recuperación de baño de níquel contaminado con abrillantador primario usando carbón activado utilizando celda Hull como método de comprobación"

encontramos que el citado trabajo escrito de **Tesis Individual**, reúne los requisitos para **autorizar el examen profesional y proceder a su impresión** según el caso, debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se le hicieron.

Atentamente
JURADO

M. en E. Blanca Zamora Celis
Presidenta

M. en E. Ma. Felipa Sánchez Salmerón
Secretaria

M. en C. Mario Alberto Trejo Rubio
Vocal 1

Ing. Carlos Constantino Ortiz Herrera
Vocal 2

M. en E. Leslie Gómez Ortiz
Vocal 3

c.c.p.- Depto. de Evaluación y Seguimiento Académico.
c.c.p.- Depto. de Gestión Escolar
CRG/mlcp

Edificio 7, 1er piso, Unidad Profesional "Adolfo López Mateos", Col. Zacatenco,
Alcaldía Gustavo A. Madero, C.P. 07738, Ciudad de México,
Comutador 01 (55) 57296000 ext. 55103 Y 55104 www.esiqie.ipn.mx; www.ipn.mx



2019
EMILIANO ZAPATA





EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



Escuela Superior de Ingeniería
Química e Industrias Extractivas
Subdirección Académica
Departamento de Evaluación y Seguimiento Académico

Folio
T-DEySA-050-19

Asunto
Cesión de derechos

CDMX, 09 de septiembre de 2019

"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapala"
60 años de la Unidad Profesional Adolfo López Mateos
70 Aniversario del CECyT No. 3 "Eslanislao Ramírez Ruiz"
60 años de XEIPN Canal Once, orgullosamente politécnico
60 Aniversario del CECyT No. 4 "Lázaro Cárdenas"

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

El/La que suscribe: **David Fernando García Macedonio** estudiante del Programa de: **Ingeniería Química Industrial** con número de Boleta: **2010320611**, manifiesta que es autor/a intelectual del presente trabajo escrito, por la opción: **Curricular**, bajo la dirección del profesor/a **M. en E. Blanca Zamora Celis** ceden los derechos del trabajo: **"Recuperación de baño de níquel contaminado con abrillantador primario usando carbón activado utilizando celda Hull como método de comprobación"** al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección de correo electrónico **fernandodfgm@hotmail.com** Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

A t e n t a m e n t e


David Fernando García Macedonio
Nombre y Firma del/la
estudiante


Blanca Zamora Celis
Nombre y Firma
Del/la director(a)





EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



**Escuela Superior de Ingeniería
Química e Industrias Extractivas
Subdirección Académica
Departamento de Evaluación y Seguimiento Académico**

Folio

T-DEySA-049-19

Asunto

Autorización de tema

CDMX, 25 de junio de 2019

"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapala"
60 años de la Unidad Profesional Adolfo López Mateos
70 Aniversario del CECyT No. 3 "Estanislao Ramírez Ruiz"
60 años de XEIPN Canal Once, orgullosamente politécnico
60 Aniversario del CECyT No. 4 "Lázaro Cárdenas"

Pasante

**DAVID FERNANDO GARCÍA MACEDONIO
PRESENTE**

Boleta

2010320611

Programa Académico

I.Q.I.

Mediante el presente se hace de su conocimiento que la Subdirección Académica a través de este Departamento autoriza a la. **M. en E. Blanca Zamora Celis** sea asesora en el tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción **Tesis Individual**, con el título y contenido siguiente:

"Recuperación de baño de níquel contaminado con abrillantador primario usando carbón activado utilizando celda Hull como método de comprobación"

- Resumen.
- Introducción
- I. Generalidades.
- II. Marco teórico de electrodeposición.
- III. Recuperación de baños de níquel brillante.
- IV. Desarrollo experimental.
- V. Resultados y análisis de resultados.
- Conclusiones.
- Referencias.

De acuerdo al artículo 28 del Reglamento de Titulación Profesional del Instituto Politécnico Nacional, el trabajo deberá ser concluido en un término no mayor de un año, a partir de esta fecha.

Ing. Carlos Constantino Ortiz Herrera
Presidente de la Academia de
Ingeniería de Procesos

M. en E. Blanca Zamora Celis
Directora

Ing. César Rodríguez Guerrero
Jefe del Departamento de Evaluación y
Seguimiento Académico.

M. en C. Isaura García Maldonado
Subdirectora Académica

c.c.p.- Depto. de Evaluación y Seguimiento Académico.
c.c.p.- Depto. de Gestión Escolar,
CRG/mlcp

Edificio 7, 1er piso, Unidad Profesional "Adolfo López Mateos", Col. Zacatenco,
Alcaldía Gustavo A. Madero, C.P. 07738, Ciudad de México,
Conmutador 01 (55) 57296000 ext. 55103 Y 55104 www.esiqie.ipn.mx; www.ipn.mx



2019

EMILIANO ZAPALA

RECONOCIMIENTOS

Al Instituto Politécnico Nacional por otorgarme la oportunidad de formarme como ingeniero y darme las facilidades para cumplir mi sueño de ser profesionalista.

A la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas por darme la formación necesaria como ingeniero y brindarme las facilidades para lograr alcanzar mi mayor meta en la vida que ser IQI.

A la academia de Electroquímica por orientarme en este trabajo de tesis y por estar atentos para resolver mis dudas y preguntas.

David Fernando García Macedonio.

AGRADECIMIENTOS

Primeramente a Dios por haberme dado la vida, por darme las fuerzas necesarias para poder recorrer este camino, el no desampararme en ningún momento, así como enseñarme que la vida es una constante lucha. Pero sobre todo que aun estando al borde de la muerte no dejo presentarme ante él sin cumplir primero mi misión en este mundo

A mi madre Lucia Macedonio por su apoyo incondicional así como el amor infinito que siempre me ha dado, por todos sus consejos y palabras de aliento cuando más lo he necesitado, por haberme dado la oportunidad de estudiar y mostrarme que si uno lucha por lo que se desea se puede lograr cualquier cosa.

A mi padre David García porque nunca me dejó de animar en los momentos más cruciales de mi vida y por enseñarme a que si la vida no te tiende la mano tú debes de seguir adelante y no dejarte derrotar.

A mi hermano Aldo Israel García Macedonio por aguantar mi mal carácter, por hacerme reír cuando entraba en angustia y desesperación, y sobre todo porque a pesar de ser muy diferentes me has tendido la mano para ayudarme.

A mi tío Jesús Macedonio Velázquez y a su esposa Celia por su apoyo incondicional, y que a pesar de la distancia nunca dejaron de estar al pendiente de nosotros y siempre darnos palabras de ánimo y aliento en todo momento.

A la maestra Blanca Zamora Celis por darme la oportunidad de trabajar con ella en este trabajo de tesis, por darme las facilidades para poder efectuar la fase experimental, por estar al pendiente de mis avances, y atender siempre a mis dudas.

David Fernando García Macedonio

ÍNDICE

Objetivo General.....	8
Objetivos específicos.....	8
Justificación.....	9
Resumen.....	11
Abstract.....	13
Introducción.....	14
Capítulo I Generalidades.....	17
1.1. Electrodepósitos.....	18
1.1.1. Galvanoplastia.....	18
1.1.1.1. Usos y aplicaciones industriales.....	18
1.2. Proceso de recubrimientos metálicos.....	19
1.2.1. Tratamiento de superficies.....	19
1.2.2. Limpieza.....	20
1.2.2.1. Desengrase con disolventes.....	20
1.2.2.2. Desengrase con detergentes.....	20
1.2.2.2.1. Desengrase por inmersión.....	21
1.2.2.2.2. Desengrase con ultrasonido.....	21
1.2.2.2.3. Desengrase electrolítico.....	22
1.2.2.2.4 Activado o decapado suave.....	23
1.2.3. Recubrimientos metálicos.....	24
1.2.3.1. Niquelado.....	25
1.2.3.2. Lavado.....	27
1.2.3.3. Cromado.....	27
1.2.3.4. Lavado.....	29
1.2.4. Secado.....	29
Capítulo II Marco teórico de electrodeposición.....	30
2.1. Proceso de electrocristalización.....	31
2.2. Mecanismos de transferencia de iones.....	33
2.2.1. Mecanismos en 2D y 3D.....	33
2.2.2. Mecanismos de transferencia.....	34
2.3. Crecimiento anormal de cristales.....	35
Capítulo III Recuperación de baños de níquel brillante.....	37
3.1. Historia del niquelado.....	38
3.2. Reacciones.....	38
3.3. Tipos de baños de níquel.....	39
3.3.1. Electroformación.....	39
3.3.2. Solución de níquel tipo Watts.....	40
3.3.2.1. Tipos de baño Watts.....	42
3.3.2.1.1. Níquel semi-brillante.....	42
3.3.2.1.2. Níquel brillante.....	43
3.4. Aditivos.....	43
3.5. Contaminantes de baños de niquelado.....	49
3.5.1. Metálica.....	49
3.5.2. Orgánica.....	50

3.5.2.1. Remoción de contaminación orgánica.	51
3.5.2.2. Carbón activado.	52
3.5.2.2.1. Uso en galvanoplastia.	53
3.6. Control de calidad de los baños de níquel.	54
3.6.1. Problemas de calidad en recubrimientos metálicos.	54
3.7. Celda Hull.	59
Capítulo IV Desarrollo experimental.	62
4.1. Materiales y sustancias empleadas.	63
4.2. Preparación de soluciones.	64
4.2.1. Solución tipo Watts.	64
4.2.2. Solución alcalina.	65
4.2.3. Solución ácida.	65
4.3. Características y preparación del cátodo.	65
4.4. Uso de la celda Hull.	66
4.4.1. Características de los componentes de la celdas.	66
4.4.2. Evaluación de la densidad de corriente.	66
4.5. Depósito en electrodos paralelos.	72
4.5.1. Determinación de corriente.	72
Capítulo V Resultados y análisis de resultados.	74
5.1. Resultados de las pruebas para determinar las condiciones de operación del baño Watts con aditivos.	75
5.2. Resultados de las pruebas que comprueban la efectividad del tratamiento con carbón activado.	77
5.3: Cantidad de carbón activado requerido.	78
5.4. Análisis de resultados.	79
Conclusiones.	81
Referencias bibliográficas.	84

Índice de imágenes

Figura 1: Diagrama del proceso de tratamiento de superficies.	19
Figura 2: Desengrase por inmersión.	21
Figura 3: Tina de ultrasonido.	21
Figura 4: Tina de lavado electrolítico.	22
Figura 5: Piezas en proceso de decapado para la remoción de óxidos.....	23
Figura 6: Esquema general de una cuba electrolítica.	25
Figura 7: Esquema que muestra en qué tipo de recubrimiento metálico es usado como subcapa en tratamientos electrolíticos.....	26
Figura 8: Tina electrolítica de recubrimiento de níquel.	27
Figura 9: Línea de recubrimiento de cromo.	28
Figura 10: Tinajas de lavado de una línea de recubrimiento metálico.....	29
Figura 11: Etapas involucradas en la electrocristalización de una película metálica sobre un cátodo.	32
Figura 12: Sitios de deposición presentes en una superficie.....	33
Figura 13: Tipos de crecimiento los incisos a y b es por el mecanismo por capas el inciso c es por el mecanismo por crecimiento de forma tridimensional.....	34
Figura 14: Las imágenes correspondientes al inciso (a) representan el mecanismo de transferencia directa. En el inciso (b) se esquematiza el mecanismo de transferencia de ion terraza,	35
Figura 15: Crecimiento anormal tipo dentritas.	35
Figura 16: Crecimiento de cristales tipo bigote de gato o “Whiskers”.....	36
Figura 17: Depósito tipo tornillo “screw dislocation”	36
Figura 18: Obtención de un recubrimiento de níquel por el método de electroformado.	40
Figura 19: Material con acabado níquel semi-brillante (la apariencia blancuzca mejor conocida como aperlado es característica de estos depósitos).	42
Figura 20: Material con recubrimiento de níquel brillante.	43
Figura 21: Mecanismo de interacción de aditivos propuesto empleado en recubrimientos metálicos.	48
Figura 22: Diferentes presentaciones de carbón activado. Pellets (lado izquierdo), granular (centro), y polvo (lado derecho).	52
Figura 23: Factores potenciales causantes de defectivo.	55
Figura 24: Se observa material con contaminación metálica por zinc.....	55
Figura 25: Material con bajo espesor. Los espesores que presenta este recubrimiento no cumplen con los estándares de calidad marcados por la empresa.....	56
Figura 26: Material con mala adherencia se aprecia que el material no presenta un recubrimiento homogéneo.	56
Figura 27: Material afectado por picado.	57
Figura 28: Material con aspereza se pueden ver los puntos los cuales son perceptibles al tacto.	57
Figura 29: Ambas imágenes muestran material con defecto de mancha blanca.....	58
Figura 30: Material afectado con sobredeposición de material originando arborescencias en las aristas del material.	58
Figura 31: Material con briseado.	59
Figura 32: Diferentes tipos de celdas Hull.	60

Figura 33: Representación esquemática de la celda Hull y dimensiones de la celda.	60
Figura 34: Diagrama de medición del poder de penetración de una solución de níquelado (A) ánodo, (B) cátodo inclinado, (C) paredes de la celda, (D) distribución del flujo de corriente entre el ánodo y cátodo.	61
Figura 35: Diagrama de preparación de solución Watts.....	64
Figura 36: Diagrama de preparación de solución de hidróxido de sodio al 10%.....	65
Figura 37: Diagrama de preparación de solución de ácido clorhídrico al 10%.....	65
Figura 38: Diagrama de celda Hull con sus respectivas conexiones a la fuente C.D....	67
Figura 39: Conexión de la celda para obtener el depósito de níquel brillante.....	67
Figura 40: Posición de los electrodos. Ánodo a la izquierda y cátodo a la derecha.....	68
Figura 41: Medición del parámetro L.....	69
Figura 42: Diagrama de elaboración de celda Hull.....	70
Figura 43: Imagen del arreglo en paralelo de los electrodos.....	72
Figura 44: Celda que muestra las zonas en las cuales se encuentra dividida una probeta de prueba de celda Hull.	75

Índice de tablas

Tabla 1: Productos más usados en la industria para el tratamiento inicial de superficies.	20
Tabla 2: Desengrasantes más empleados en sistemas de lavado.	22
Tabla 3: Ácidos empleados en la activación de materiales.	23
Tabla 4: Condiciones de operación y elementos que posee una solución Watts.....	26
Tabla 5: Condiciones de operación y elementos que posee una cuba de ácido crómico.	28
Tabla 6: Soluciones de electrodeposición de níquel.....	41
Tabla 7: Compuestos empleados como transportadores.....	44
Tabla 8: Compuestos empleados como abrillantadores primarios.....	45
Tabla 9: Compuestos empleados como abrillantadores secundarios.....	46
Tabla 10: Máxima concentración de impurezas metálicas y tratamientos de purificación.	50
Tabla 11: Tabla de materiales usados en la fase experimental.....	63
Tabla 12: Componentes y concentraciones del baño tipo Watts a emplear.....	64
Tabla 13: Tabla de resultados de las pruebas del recubrimiento de níquel.....	76
Tabla 14: Resultados de las pruebas en paralelo.....	77

Objetivo general:

Recuperar baños tipo Watts empleados para la electrodeposición de níquel metálico contaminados con abrillantador primario en exceso, por medio de tratamiento con carbón activado y corroborar los resultados con celda Hull.

Objetivos específicos:

- Determinar la composición de un baño tipo Watts utilizando tiourea, sacarosa y dextrina como agentes de adición.
- Cuantificar la cantidad en exceso de tiourea, como contaminante, que el carbón activado puede tratar.
- Determinar la cantidad de carbón activado como medio de recuperación para baños de níquel contaminado con tiourea.
- Utilizar la celda Hull como método práctico para la evaluación de baños electrolíticos.
- Ofrecer un procedimiento al sector industrial, efectivo, con muy bajo costo y sencillo de utilizar para determinar las concentraciones de los contaminantes que afectan el resultado de un recubrimiento así como la determinación de las cantidades de carbón activado requerido para la recuperación del baño.

Justificación

Actualmente la industria dedicada a los recubrimientos metálicos por medios electrolíticos como el cincado, cobrizado, niquelado, cromado entre otros más, presentan un gran auge por el sin fin de aplicaciones dentro de sectores industriales como el automotriz, aeronáutica, telecomunicaciones, joyería, electrónica, entre otras.

El niquelado es uno de los recubrimientos más utilizado dentro de los sectores anteriormente mencionados debido a su resistencia a la corrosión y sobre todo porque en la mayoría de los revestimientos es empleado como subcapa para otros depósitos con mayor lustre y resistencia mecánica.

Una de las problemáticas que presenta este tipo de recubrimiento es la falta de seguimiento a las variables del proceso. Entre las múltiples causantes de descompensación se menciona el descuido en el control del contenido de los componentes del baño, particularmente los aditivos, en específico los abrillantadores.

Los abrillantadores son sustancias químicas que tienen la función de otorgar un mayor brillo al depósito mejorando la apariencia física del recubrimiento, logrando un lustre significativo al metal adherido sobre el material base.

Por otra parte el uso indiscriminado de estos compuestos de carácter orgánico, contrario a la creencia de usar “más es mejor” lleva a contaminar las cubas de niquelado ocasionando que los revestimientos tengan principalmente apariencias no deseadas, provocando que estén fuera de especificación, según los lineamientos que solicita cada empresa.

Un procedimiento para remover este tipo de contaminación orgánica es el tratamiento con carbón activado, haciéndolo un método idóneo para recuperar las soluciones de un baño electrolítico, sin embargo es requerido hacer pruebas de laboratorio para determinar la cantidad de carbón que necesita la composición específica que establece cada empresa.

La forma de corroborar, así como de tener control y precisión de los resultados de estos depósitos es utilizando la celda Hull, siendo una técnica fácil y económica que muestra el comportamiento en tiempo real de los cambios en la composición del baño así como del manejo de las variables del proceso como: densidad de corriente, temperatura, composición de las sustancias disueltas y purificación, filtrado, recirculación, etc.

Resumen

Los recubrimientos metálicos obtenidos por procesos electroquímicos han sido ampliamente usados con fines de protección contra la corrosión y de ornato. Obtener esas capas de metal con las características requeridas por los empleadores requiere del control riguroso de las condiciones de operación de dichos procesos como son: tratamiento de superficie, densidad de corriente, temperatura, composición de la solución a emplear (baños electrolíticos), material base por recubrir, pH, agitación, filtración y tratamientos de purificación de los baños.

El presente trabajo se centró en la recuperación de un baño de níquel brillante tipo Watts, que fue contaminado con abrillantador primario en este caso tiourea usando carbón activado en una relación de 1.5 gramos de carbón activado por litro de baño. Los resultados experimentales se obtuvieron a partir de la celda Hull.

Para lograr lo anterior se determinó primero la composición para un baño de níquel brillante con base a la información que reporta la bibliografía del ramo de la galvanoplastia (Metal Finishing: 2013); estableciéndose la siguientes cantidades: sulfato de níquel: 300 g/L, cloruro de níquel 45 g/L, ácido bórico: 45 g/L (solución buffer), sacarosa: 0.15 g/L (transportador), dextrina: 0.05 g/L (abrillantador secundario), y tiourea: 0.05 g/L (abrillantador primario).

Se seleccionó el abrillantador primario como contaminante, estableciendo un exceso del 600%, demostrando el efecto que tiene el exceso de este aditivo en la apariencia del depósito mostrando una zona “aperlada” (término empleado en la industria), sobre el panel de prueba.

A continuación se procedió a tratar el baño con carbón activado requiriéndose 1.5 g por litro de solución, con una relación de 2.5 g de carbón activado por cada gramo de tiourea a remover, evidenciándose la ausencia del aperlado.

El uso de la celda Hull se justifica porque es un método sencillo, de bajo costo, que permite realizar pruebas a diferentes densidades de corriente en un solo panel o probeta, es fácil de interpretar y su uso es común en los laboratorios de control de calidad en la industria de la galvanoplastia.

Palabras clave: Niquelado, tiourea, celda Hull.

Abstract.

Metal coatings obtained by electrochemical processes have been widely used for corrosion and ornamental protection purposes. Obtaining those layers of metal with the characteristics required by employers requires rigorous control of the operating conditions of such processes as they are; surface treatment, current density, temperature, composition of the solution to be used (electrolytic baths), base material to be coated, pH, stirring, filtration and bath purification treatments.

The present work focused on the recovery of a bright nickel bath Watts type, which was contaminated with primary brightener in this case thiourea using activated carbon in a ratio of 1.5 grams of activated carbon per liter of bath. The experimental results were obtained from the Hull cell.

To achieve the above, the composition for a bright nickel bath was first determined based on the information reported in the literature of the electroplating industry (Metal Finishing: 2013); establishing the following amounts: nickel sulfate: 300 g / l, nickel chloride 45 g / l, boric acid: 45 g / l (buffer solution), sucrose: 0.15 g / l (transporter), dextrin: 0.05 g / l (secondary brightener), and thiourea: 0.05 g / l (primary brightener).

The primary brightener was selected as a contaminant, establishing an excess of 600%, demonstrating the effect that the excess of this additive has on the appearance of the deposit showing a “pearling” zone (term used in the industry), on the test panel.

The bath was then treated with activated carbon, requiring 1.5 g per liter of solution, with a ratio of 2.5 g of activated carbon for each gram of thiourea to be removed, evidencing the absence of pearling.

The use of the Hull cell is justified because it is a simple, low-cost method that allows testing at different current densities in a single panel or test tube, it is easy to interpret and its use is common in quality control laboratories in the electroplating industry.

Keywords: Nickel plating, thiourea, Hull cell.

Introducción

El acabado de metales es el nombre que se da a un amplio rango de procesos que tienen como propósito modificar sus propiedades superficiales. En los orígenes de esta industria se buscaba dar valor a artículos metálicos con fines ornamentales. Posteriormente se enfocó hacia propósitos de protección contra la corrosión, proveyéndoles de propiedades físicas o mecánicas que el material base no poseía. En la actualidad ambos propósitos, ornamental y de protección van de la mano.

Un proceso de carácter electroquímico que utiliza el principio de las celdas electrolíticas conocido como Galvanoplastia consiste en recubrir con una o más capas relativamente delgadas el metal base. La calidad y acabado del recubrimiento depende de un amplio rango de variables de proceso así como de condiciones de operación, como son la composición del electrolito y su purificación, control de los agentes de adición, pH, temperatura, densidad de corriente, tipo de ánodo, geometría de la celda y condiciones de flujo.

La lista de metales susceptibles de ser electrodepositados es muy amplia, aunque algunos como el cobre, níquel, zinc, cromo, oro, plata, rodio, son de extrema importancia práctica en aplicaciones de uso industrial y comercial.

El recubrimiento de níquel conocido como niquelado es uno de los más empleados debido a las características físicas que posee como dureza, ductilidad, espesores homogéneos y químicas como alta resistencia a la corrosión.

El niquelado es la depositación electrolítica de una capa de níquel sobre un sustrato. El proceso implica el uso de una celda o cuba electrolítica que contiene dos metales conocidos como electrodos, llevándose a cabo la disolución de uno de ellos el ánodo y la depositación de níquel en el otro el cátodo mediante la aplicación de corriente continua entre ánodo y cátodo, provocando el paso de corriente a través de una solución acuosa conocida como baño electrolítico que contiene principalmente sales de níquel, y sustancias orgánicas conocidas como agentes de adición que generan brillo, dureza y nivelación al recubrimiento.

En particular, la tecnología de electrodeposición de níquel decorativo ha evolucionado debido al desarrollo de diversas composiciones de soluciones para recubrimientos brillantes, semibrillantes, y multicapa. El resultado más importante ha sido el incremento en la resistencia a la corrosión que le permite ser base para recubrirlo posteriormente con cromo. Adicionalmente las nuevas y mejoradas técnicas para recubrimientos sobre plásticos, aleaciones de aluminio y acero inoxidable han aumentado el ámbito de las aplicaciones decorativas.

Las soluciones para electrodepositar níquel con acabado brillante emplean una combinación de aditivos cuidadosamente formulados para producir brillo sobre un amplio rango de densidades de corriente. Ello da como resultado excelentes características de nivelación del depósito, ductilidad y baja tensión interna.

Los procesos electrolíticos modernos permiten el uso de altos márgenes de densidades de corriente y temperaturas, y son menos sensibles a los contaminantes metálicos, facilitan la purificación de los baños por filtrado removiendo subproductos de reacciones secundarias mediante el uso de carbón activado.

Los aditivos para el niquelado brillante se pueden dividir en tres categorías: acarreadores, abrillantadores y abrillantadores auxiliares, términos usados en el ramo de la galvanoplastia aunque la terminología no está estandarizada y dependerá de la bibliografía consultada.

En todo proceso el control de las variables como, densidad de corriente, temperatura, composición de la solución a emplear (baños electrolíticos), pH, y de las condiciones de operación; agitación, filtración y tratamientos de purificación de los baños, principalmente, requieren de seguimiento y una forma es usar la celda Hull en el laboratorio de control de calidad.

Sin embargo existen problemáticas que se presentan con frecuencia sobre todo cuando no se controla la composición de las soluciones electrolíticas, conocido este caso como descomposición del baño.

Considerando lo anterior, el presente trabajo propone un procedimiento sensible de ser empleado en la recuperación de un baño de níquel brillante contaminado por abrillantador primario por medio del uso de carbón activado. Para este fin el trabajo se divide en 6 capítulos con los siguientes contenidos.

Capítulo I Generalidades: Describe el proceso general que se emplea en la industria del tratamiento de superficies y los pasos a seguir para la obtención de un electrodepósito metálico.

Capítulo II Marco teórico de electrodeposición: Detalla los factores que intervienen en la deposición de metales de revestimiento metálico, así como los mecanismos que se llevan a cabo en dicho proceso.

Capítulo III Recuperación de baños de níquel: Presenta las características de brillo de los depósitos de níquel, así como las problemáticas de calidad que tienen estos depósitos y la técnica para su control.

Capítulo IV Desarrollo experimental: Presenta paso a paso el procedimiento para la obtención del recubrimiento de níquel brillante, la contaminación y su recuperación, dando seguimiento con las probetas de la celda Hull.

Capítulo V Resultados y análisis de resultados.: Muestra los resultados obtenidos en la fase experimental, su análisis de forma individual y global, así como las observaciones pertinentes.

Conclusiones: Conclusiones a las que se llegan en base a los resultados.

Referencias bibliográficas.

Capítulo I

Generalidades

1.1. Electrodepósitos

Los procesos de electrodeposición consisten en adherir un metal sobre una superficie (metal, plástico, etc.), con la finalidad de mejorar las propiedades mecánicas y/o decorativas del material a recubrir. (Berrio: 2017) En la actualidad es una técnica ampliamente utilizada por su gran capacidad de protección contra la corrosión aun en condiciones altamente abrasivas.

1.1.1. Galvanoplastia

La galvanoplastia es el proceso de obtención de una capa metálica, la cual es depositada sobre otro metal por medio del suministro de corriente eléctrica en un medio acuoso rico en sales del metal por adherir (Flores: 2009).

1.1.1.1. Usos y aplicaciones industriales

Los recubrimientos de carácter metálico tiene un sin fin de aplicaciones dentro de varios sectores industriales con la finalidad de mejorar las propiedades del material base (acero, aleaciones de cobre, aluminio, entre otras). Entre las propiedades a mejorar están:

- Resistencia a la corrosión.
- Aumento de dureza.
- Resistencia a la corrosión.
- Mejora de aspecto.

Los sectores industriales que requieren con mayor frecuencia de los productos de la galvanoplastia (Berrio: 2017) son: automotriz, aeronáutico, químico, electrónico, nuclear, plásticos, textil, joyería, construcción y residencial, entre otros.

1.2. Proceso de recubrimientos metálicos

Los procesos de electrodeposición se dividen en dos grandes etapas. La primera consiste en dar tratamiento a la superficie del material por depositar, y la segunda es conformada por la deposición del metal.

1.2.1. Tratamiento de superficies

Los recubrimientos como el cincado, cromado, niquelado, cobrizado, entre otros tienen la finalidad de modificar la superficie de los materiales por medio de la deposición de capas de metal, sobre una superficie a tratar y sus propósitos son:

- Decorativo: mejorar la apariencia y estética de la pieza.
- Protector: mayor dureza, mayor resistencia a la corrosión.
- Funcional: para favorecer tratamientos posteriores.

Independientemente del tipo de proceso y recubrimiento a efectuarse todos ellos requieren de tratamientos de superficies de limpieza previos y que comúnmente es posible resumirlos como se muestra a continuación:

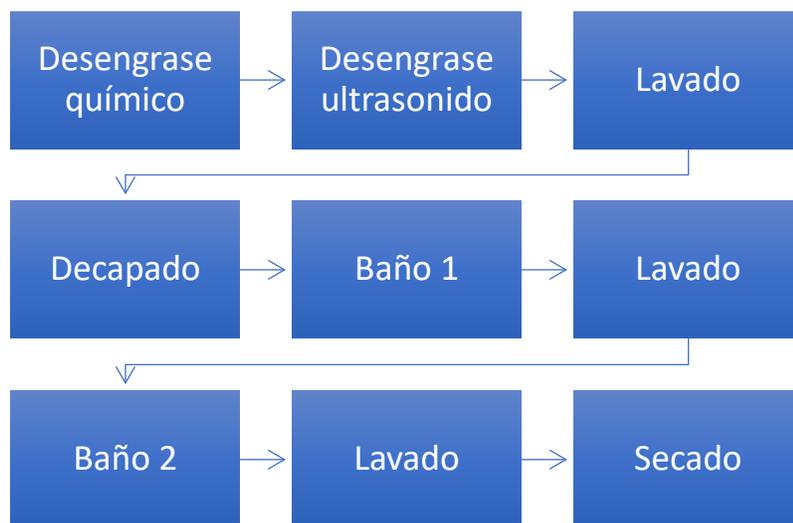


Figura 1: Diagrama del proceso de tratamiento de superficies. (Ambioma consult, SL: 2007, Guía sobre las mejores técnicas disponibles en España del sector de tratamiento de superficies metálicas y plásticas. 322).

1.2.2. Limpieza

El propósito es eliminar grasas, aceites, óxidos, rebabas, arenas etc., estas sustancias provienen de tratamientos físicos como; troquelado, laminado, fundición, torneado o trefilado, que se usaron para dar forma a las piezas por recubrir.

Por ello la limpieza se lleva a cabo en diferentes etapas las cuales se describen a continuación.

1.2.2.1. Desengrase con disolventes

Es empleado tanto en frío como en fase vapor y su finalidad es eliminar grasas, pintura y/o barnices. Para el sistema en frío se realiza por inmersión, y para la fase en vapor los disolventes se calientan y los vapores hacen contacto con la pieza realizando el efecto desengrasante.

Tabla 1: Productos más usados en la industria para el tratamiento inicial de superficies (De León: 2016).

Desengrase	Tipo de tratamiento	Productos más utilizados	Materiales eliminados
Disolventes.	Frío.	Tricloroetano, tricloroetileno, percloroetileno, cloruro de metilo, triclorofluoretano	Grasas, pinturas, barnices.
	Fase vapor		
Desengrases.	Soluciones acuosas	Derivados de sosa caustica.	

1.2.2.2. Desengrase con detergentes

Un desengrase químico con detergente permite eliminar cualquier tipo de grasa por su composición alcalina y las sustancias tensoactivas que contienen disminuyen la tensión superficial del aceite en el baño. Este desengrase se realiza mediante las siguientes técnicas o el conjunto de estas.

1.2.2.2.1. Desengrase por inmersión

Se emplean agentes emulsificantes para favorecer el efecto mecánico de la limpieza, normalmente se utiliza algún mecanismo de agitación (moviales, difusores o aire).



Figura 2: Desengrase por inmersión. (Unizinc: 2019).

1.2.2.2.2. Desengrase por ultrasonido

Este sistema está compuesto por un mecanismo de ultrasonido a través de módulos, los cuales generan un efecto de “golpeteo” sobre la superficie de la pieza y efectuando una limpieza mecánica, como resultado se remueven pastas y rebabas que se encuentren en la superficie o al interior del material a procesar.

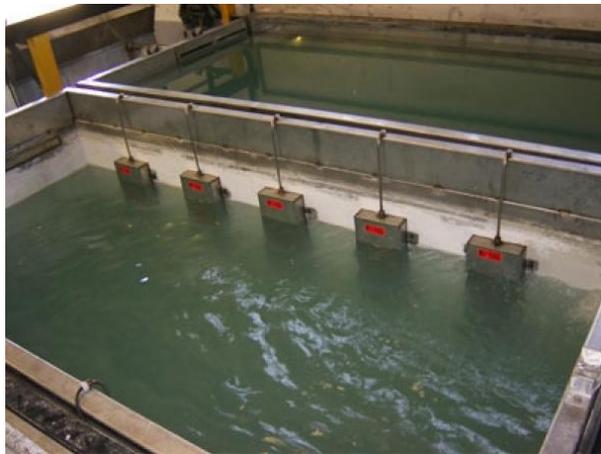


Figura 3: Tina de ultrasonido. (Galvano-ambiente: 2019).

1.2.2.2.3. Desengrase electrolítico

Consiste en someter las piezas al paso de corriente eléctrica a través de una solución alcalina. Las grasas saponificables reaccionan con la solución alcalina, y el hidrógeno originado por la reducción del agua sobre el cátodo (piezas a limpiar) que se desprende sobre su superficie favorece la remoción de las grasas, así como el desprendimiento de los óxidos metálicos.

Tabla 2: Desengrasantes más empleados en sistemas de lavado (De León: 2016).

	Tipo de tratamiento.	Productos.
Desengrases.	Desengrase químico y ultrasonidos.	Sosa cáustica. Carbonato sódico. Fosfato trisódico. Metasilicato sódico.
	Desengrases electrolíticos.	Sosa cáustica. Fosfato trisódico. Gluconato sódico.



Figura 4: Tina de lavado electrolítico. (mmc ultrasonidos: 2019).

1.2.2.2.4. Activado o decapado suave

Su principal efecto es eliminar los óxidos metálicos de la superficie a recubrir, usando soluciones ácidas, buscando neutralizar la superficie que viene del tratamiento alcalino de limpieza, preparándola para su tratamiento en el baño del proceso posterior. A esta operación se le conoce como activación. La tabla número 3 muestra los ácidos más usados, su concentración y temperatura de operación.

Tabla 3: Ácidos empleados en la activación de materiales (Prado: 2016).

Ácido usado.	Concentración (% volumen).	Temperatura.
Ácido sulfúrico.	20-25%	60°C
Ácido clorhídrico.	12-22%	30-35 °C
Ácido fluorhídrico.	20-25%	35-40 °C
Ácido nítrico.	10%	68-79 °C



Figura 5: Piezas en proceso de decapado para la remoción de óxidos (Recubrimientos metálicos Vicente S L.: 2019).

El uso de soluciones de ácido sulfúrico permite la reducción del tiempo del decapado ya que en este paso la temperatura de la solución aumenta al sumergir las piezas, sin embargo es necesario regularla para controlar el grado de ataque sobre el metal base.

Si se usa ácido clorhídrico y se incrementa la temperatura de operación se provoca la emisión de vapores ácidos resultando en un mayor ataque del metal base con su consecuente disolución.

El ácido fluorhídrico se usa para hierro fundido principalmente.

También es posible emplear difluoruro amónico ($F_2H_2NH_4$) como sustancia de activación pero todo depende del material a tratar.

1.2.3. Recubrimientos metálicos

El esquema general de un proceso electrolítico, ver figura 6, puede describirse como el mecanismo de recubrimiento electrolítico en el cual se sumerge la superficie a tratar, en una solución llamada electrolito que posee los iones del metal a depositar, y la pieza a recubrir constituye el cátodo de la celda o cuba electrolítica, mientras que el ánodo es del metal a recubrir disolviéndose formando los iones a depositarse, aplicando un voltaje determinado mediante una fuente de corriente directa.

El ánodo está formado por piezas de gran pureza del metal de deposición cuya misión es mantener constante la concentración de los iones metálicos en el electrolito. En algunos procesos, como en el caso del cromado se emplean ánodos inertes cuya función es cerrar el circuito eléctrico.

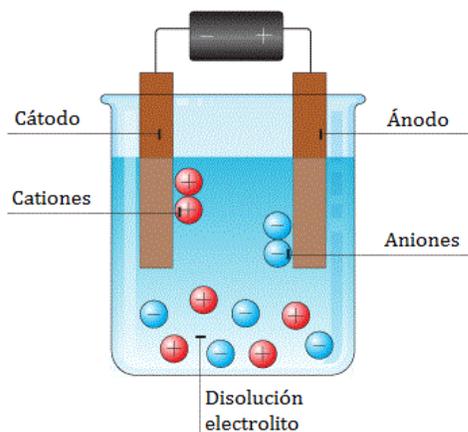


Figura 6: Esquema general de una cuba electrolítica. (Castaños: 2015)

Aunque existen diferentes procesos electrolíticos como el cincado, cadmiado, cobreado, latonados, electro-pulido, niquelado y cromado entre otros, para el propósito de este trabajo sólo se hará mención y desarrollo del proceso de niquelado y cromado.

Independientemente del proceso las variables principales que influyen en los recubrimientos son: temperatura, pH, agitación, concentración de las sales del electrolito, adición de compuestos orgánicos, ánodos solubles o inertes, densidad de corriente.

El control de estas variables tiene como propósito obtener depósitos metálicos que cumplen con características específicas de espesor, resistencia a la corrosión, ductilidad, adherencia y apariencia (brillo). (Inco: 1989).

1.2.3.1. Niquelado

En los procesos de recubrimiento de superficies se emplea una subcapa de níquel para favorecer la resistencia a la corrosión y posterior deposición del metal decorativo. El niquelado normalmente cumple con la función de subcapa, ver figura 7, en tratamientos de hierro, aluminio, cobre, zinc y aleaciones de latón.



Figura 7: Esquema que muestra en qué tipo de recubrimiento metálico es usado como subcapa en tratamientos electrolíticos. (Ambioma consult, SL: 2007, Guía sobre las mejores técnicas disponibles en España del sector de tratamiento de superficies metálicas y plásticas, 322).

La formulación básica de una solución tipo Watts para obtener un recubrimiento de níquel se muestra en la tabla número 4.

Tabla 4: Condiciones de operación y elementos que posee una solución Watts, baños para niquelar. (Metal Finishing: 2013).

Parámetro.	Rango.
Sulfato de níquel.	90-365 g/L.
Cloruro de níquel.	45-200 g/L.
Ácido bórico.	40-45 g/L.
Temperatura.	45-60 °C.
Densidad de corriente.	1-8 A/dm ²
pH.	3.5-4.5

Los baños de níquel pueden operar sin aditivos, aunque se les puede complementar con humectantes para reducir la generación de burbujas en la superficie del material. El uso

de componentes orgánicos es empleado para modificar la estructura del níquel dando apariencia de níquel brillante, semi-brillante o satinado.



Figura 8: Tina electrolítica de recubrimiento de níquel. (BidSpotter: 2019).

1.2.3.2. Lavado

El proceso de lavado consiste en la remoción de solución que se haya quedado impregnada en la superficie del material recubierto. El propósito de este paso es preparar el material para el siguiente proceso eliminando las sales que puedan contaminar con agentes ajenos a la siguiente cuba de revestimiento metálico. Para el caso específico de salir de una tina de níquel con este paso se evita que la cuba siguiente se contamine con agentes orgánicos y sobre todo con níquel.

1.2.3.3. Cromado

Particularmente en caso de requerir una película de cromo sobre el níquel se emplea un compuesto de cromo hexavalente (ácido crómico) en solución acuosa. Este recubrimiento se usa como acabado decorativo además de ofrecer resistencia a la corrosión. El cromo depositado pierde su toxicidad en estado elemental.

Se cuenta industrialmente con tres procesos para obtener películas de cromo y su elección depende del uso o aplicación. Así se tienen:

- Cromo decorativo. También llamado cromo brillante se realiza después de una capa de níquel, las condiciones de operación se presentan en la tabla número 5.

Tabla 5: Condiciones de operación y elementos que posee una cuba de ácido crómico. (Schlesinger: 2000).

Parámetro.	Rango.
Ácido crómico.	80-400 g/L
Ácido sulfúrico.	0.4-4 g/L
Temperatura.	40-50 °C
Densidad de corriente	5-55 A/dm ²
Ánodos insolubles	93 % Pb, 7 % Sn

- Cromo duro: Se utiliza en piezas que requieren de una gran resistencia mecánica (cilindros hidráulicos, amortiguadores, etc.).
- Cromo negro: Es un tipo de cromo decorativo y se emplea para recubrimientos en piezas negras. Utiliza un catalizador y temperatura para otorgar propiedades físicas, mecánicas, y químicas que requiere la pieza.



Figura 9: Línea de recubrimiento de cromo (roymaplast: 2019).

1.2.3.4. Lavado

Esta etapa es esencial para este procesos ya que se debe de evitar, a toda costa, la contaminación cruzada entre baños además de evitar la participación del electrolito del paso anterior sobre la superficie que será tratada.



Figura 10: Tinas de lavado de una línea de recubrimiento metálico.

1.2.4. Secado

Este paso evita que el material adquiera defectos de mancha o de corrosión. Los métodos más empleados son:

- Secado por agua caliente: consiste en sumergir las piezas en agua caliente por unos segundos y secar al aire. Se usa principalmente en líneas manuales y de poca capacidad de producción. Para piezas cromadas pueden emplear agua a 90 °C.
- Secado por aire caliente: en líneas automáticas o manuales de gran capacidad se emplean estos sistemas. La temperatura del aire oscila entre 60 y 80°C. En grandes sistemas se emplean intercambiadores de calor por vapor o aceite. Otra opción es el uso de quemadores de gas.

Capítulo II

Marco teórico de electrodeposición

Desde un punto de vista teórico, es necesario considerar los siguientes factores que influyen en un proceso de electrodeposición metálica. (Palomar: 1995).

- Acabado que presenta el electrodo que recibirá el recubrimiento metálico ya que puede presentar irregularidades en su superficie.
- Compatibilidad del sustrato y los iones que construirán el depósito metálico.
- Geometría de los núcleos formados.
- Capacidad de la generación de iones del electrodo anódico.

2.1. Proceso de electrocristalización

La generación de depósitos metálicos depende, como todo proceso electroquímico, de dos procesos, la transferencia de carga sobre el electrodo, y la transferencia de masa de las especies iónicas hacia la superficie del electrodo. Esto se presenta en la interfase o sea la zona de contacto entre el metal y la solución.

Los iones que presentan carga positiva se trasladan junto con el agua de hidratación hacia el polo negativo o cátodo, y los iones hidratados con cargas negativos emigran hacia el polo positivo u ánodo, cerrando con ello el circuito, llevándose a cabo reacciones de reducción y oxidación simultáneamente. (Julve: 1989, Gómez: 2011).

El proceso de formación de la capa del metal depositado consiste de diferentes etapas:

1. Difusión de iones desde la solución a la superficie del electrodo,
2. Transferencia de electrones,
3. Pérdida parcial o total de la esfera de solvatación, resultando en la formación de ad-átomos,
4. Difusión superficial de ad-átomos,
5. Definición de centros de crecimiento de ad-átomos para formar un núcleo crítico sobre una superficie perfectamente lisa o sobre un sustrato particular,
6. Incorporación de ad-átomos a sitios de la red,
7. Desarrollo de características cristalográficas y morfológicas de los depósitos.

En la figura 11 se resumen gráficamente las etapas.

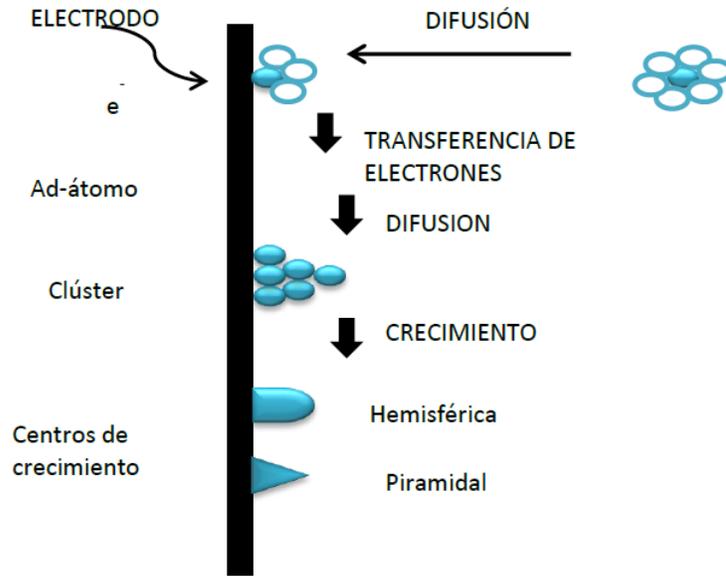


Figura 11: Etapas involucradas en la electrodeposición de una película metálica sobre un cátodo. (Galíndez: 2011)

Galíndez (2011) menciona que las características del electrodepósito depende de las condiciones de operación del depósito, la naturaleza del sustrato, composición de la solución así como su pureza.

Schrebler (2007) y Julve (1987) señalan que una superficie presenta sitios muy diferentes de depósito debido a defectos estructurales (dislocaciones helicoidales, escalones, esquinas entre otros) en los cuales un átomo puede incrustarse, salvo casos excepcionales la superficie será uniforme completamente.

Entre los sitios bajo los cuales se pueden adherir un átomo se encuentran:

- Sitio superficial (m_1).
- Sitio de borde (m_2).
- Sitio de esquina (m_3).
- Sitio de vacancia de borde (m_4).
- Sitio de vacancia superficial (m_5).

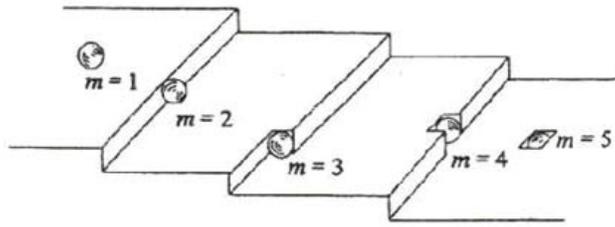


Figura 12: Sitios de deposición presentes en una superficie. (Schrebler: 2007)

2.2. Mecanismos de transferencia de iones

Existen diferentes teorías de los tipos de mecanismos de transferencia de iones los cuales se describen a continuación.

2.2.1. Mecanismos en 2D y 3D

Los mecanismos de electrodeposición según Nava (2013) se pueden dividir en:

Mecanismo por capas: La superficie es revestida paso a paso, unidad por unidad generando una variedad de formas de crecimiento pero siempre generando capa por capa como columnas, bigotes y fibras.

Mecanismo tridimensional: A diferencia del mecanismo de generación de capas el depósito no solo crece de forma longitudinal sino también de forma ascendente, este mecanismo se comprende de 4 pasos.

- Formación de núcleos aislados y crecimiento 3D
- Unión de los cristales.
- Formación de una red.
- Formación del depósito continuo.

Ambos mecanismos son representados en la figura 13.

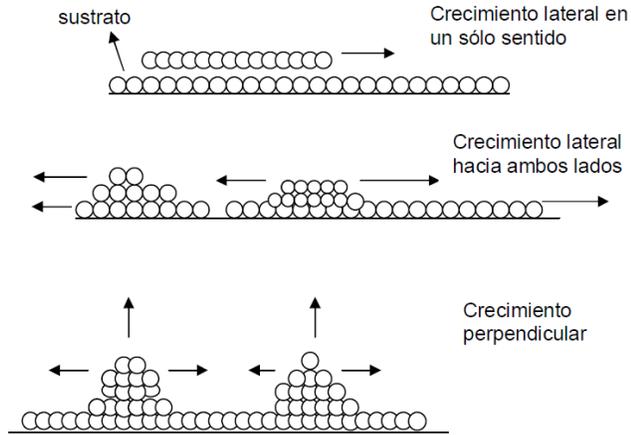


Figura 13: Tipos de crecimiento, los incisos a y b indican el mecanismo por capas y el inciso c es el mecanismo por crecimiento de forma tridimensional (Mahmud: 2017).

2.2.2. Mecanismos de transferencia

Otros mecanismos propuestos son los siguientes:

Mecanismo de transferencia directa: Se lleva a cabo sobre un borde específico de transferencia de carga, donde se encuentre una torcedura o escalón. El cual debe de ser rellenado ya sea de forma directa y localizada, o por medio de traslado hasta encontrar el punto donde se requiere la deposición del ion.

Mecanismo de transferencia de ion terraza: En este mecanismo el ion está rodeado por agua, hidratado, razón por la cual busca el lugar que presente menor energía, en este caso el ion se puede desplazar libre por el depósito ya que no se ha unido del todo.

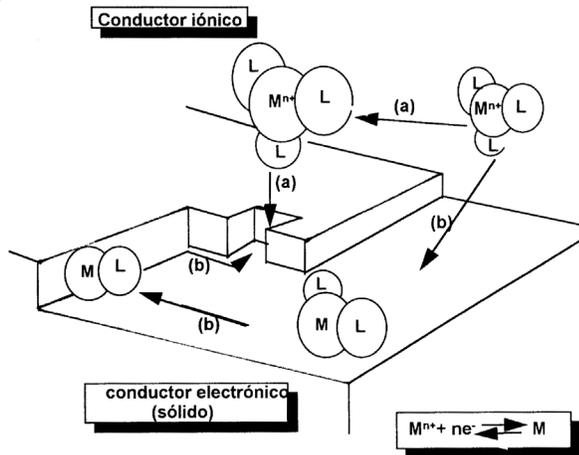


Figura 14: Las imágenes indican lo siguiente: (a) representación del mecanismo de transferencia directa, (b) esquematiza el mecanismo de transferencia de ion sobre una terraza. (Palomar: 1995).

2.3. Crecimiento anormal de cristales

Los crecimientos de tipo anormal se deben a diferentes factores como la intervención de los aditivos, descontrol de los parámetros de operación, pH, temperatura, aditivos, y concentración de iones del metal (Nava: 2013).

La variación del potencial del electrodo mal controlado provoca irregularidades en la morfología y velocidad de crecimiento del depósito. Entre las malformaciones se encuentran:

- *Dentritas*: Su característica principal es la forma de planta petrificada, se debe básicamente al uso de altas densidades de corriente.



Figura 15: Crecimiento anormal tipo dentritas. (Mahmud: 2017)

- *Tipo bigote de gato o “Whiskers”*: Respecto del fenómeno de crecimiento metálico de whiskers, este difiere de las dentritas porque crecen mucho más longitudinalmente que lateralmente, no tienen tendencia a los crecimientos laterales, exhiben un aumento de dos a tres veces la resistividad eléctrica respecto del metal puro, y una resistencia a la tracción en un orden de magnitud mayor que en cristales del metal puro y son a menudo cristales únicos. En el fenómeno de Whiskers existe una competitividad entre la aglomeración generada por moléculas de aditivos y los átomos de metal que se están depositando.



Figura 16: Crecimiento de cristales tipo bigote de gato o “Whiskers” (Mahmud: 2017).

- *Crecimiento en espiral, “tipo tornillo” o “screw dislocation”*: En esta malformación los aditivos bloquean el sitio de crecimiento de cristales actuando como agentes que pasivan o inhiben el sitio generando depósitos más policristalinos por la formación de las llamadas dislocaciones.

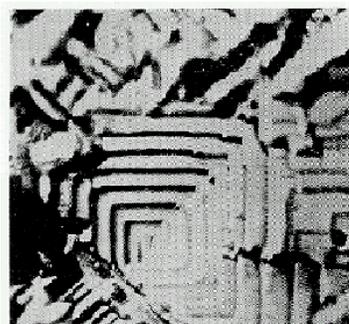


Figura 17: Deposito tipo tornillo “screw dislocation”. (Mahmud: 2017)

Capítulo III

Recuperación de baños de níquel brillante

3.1. Historia del niquelado

Datos históricos (Gabe: 2007, De Barri: 2010) estiman que el niquelado inicio su desarrollo en 1837; G. Bird, J. Shore (1840), A. Smee (1841) en Inglaterra, Ruolz (1843) en Francia, Böttger (1843) en Alemania, G. Gore (1855) y Bequerel (1862) describieron un baño para este propósito, sin embargo, fue I. Adams (1869), que siguiendo los pasos de Roseleur (1849), patentó un baño en Boston, “el primer baño comercial de niquelado”, dando a su compañía el virtual monopolio del niquelado electrolítico durante los siguientes 17 años. También en ese año, W. H. Remington publicó otra patente, aumentando la comercialización del proceso.

Posteriormente, en 1873, Adams patentó otro procedimiento el cual incluía el sulfato de níquel, en 1878 E. Weston patentó la introducción de ácido bórico en el baño, y en 1879 Powell la de ácido cítrico y benzoico como aditivos. En 1880, Pfanhauser en Viena y E. R. Canning en Birmingham fabricaron sales de níquel para baños de niquelar, fundando sus respectivas compañías, Langbein Pfanhauser Werke (LPW) y Canning Ltd.

3.2. Reacciones

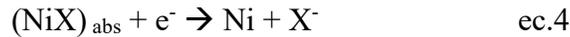
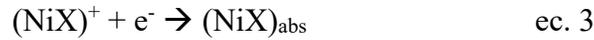
El proceso consiste en reducir iones de Ni^{+2} sobre el cátodo, provenientes de la solución electrolítica. El níquel del material anódico es oxidado proveyendo de dichos iones al electrolito, de tal forma que teóricamente la cantidad iones níquel formados en el ánodo son consumidos en el cátodo. Este proceso electroquímico se produce al conectar una fuente de corriente directa mediante los electrodos que se encuentran sumergidos en la solución. (Inco: 2006).

La reacción de formación del depósito de níquel en el cátodo es la reducción del Ni^{+2} a Ni como se muestra en la siguiente reacción:



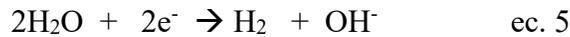
El mecanismo de electrodeposición de níquel paso a paso es el siguiente.



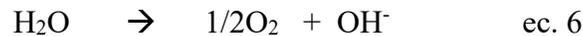


Donde X puede corresponder a un anión como OH^- , SO_4^{2-} , o Cl^- . El paso de absorción de níquel formado $(\text{NiX})_{\text{abs}}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$ u OH^-) sobre la superficie es determinante, ya que es en ese momento se lleva a cabo la transferencia de carga que condiciona el resto del proceso de metalización. (Hernández: 2015).

Durante el proceso una parte de la corriente suministrada en el cátodo se consume en una segunda reacción, cogenerando hidrógeno producto de la reacción de reducción del agua, por lo que la eficiencia de la reacción principal, reducción de Ni^{+2} a Ni, disminuye de un 3 a 7% su eficiencia.



Mientras que en el ánodo la reacción de oxidación del agua genera oxígeno, disminuyendo la eficiencia de disolución del níquel a Ni^{+2} .



3.3. Tipos de baños de níquel

El uso de recubrimientos de níquel es muy amplio por lo que se ha diversificado según los usos de ingeniería que se deseen dar al material como propiedades funcionales, dureza, resistencia a la corrosión y propiedades magnéticas.

Entre los baños más empleados se encuentran los de electroformado y el tipo níquel Watts

3.3.1. Electroformación

Es la producción o reproducción de piezas por electrodeposición sobre un mandril o molde que es separado posteriormente. (Metal Finishing: 2013). Este proceso se utiliza principalmente en la fabricación de discos compactos, DVD's, hologramas y en cilindros de impresión, ver figura 18.

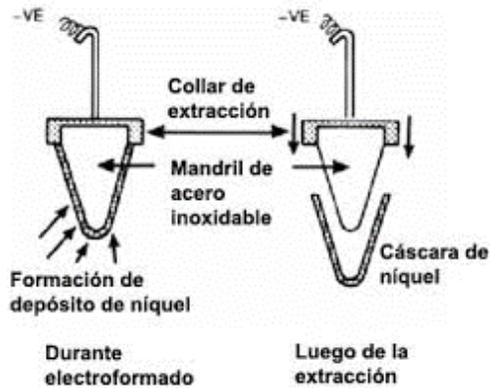


Figura 18: Obtención de un recubrimiento de níquel por el método de electroformado. (Hurtado: 2014).

Se emplea una solución de sulfamato de níquel (NiSO_3NH_2), que permite obtener depósitos con bajas tensiones internas, trabajar a alta velocidad de deposición, y un buen poder de penetración. Sin embargo el costo de este depósito es alto. Al igual que los baños Watts pueden usar aditivos orgánicos (p. ej. naftaleno, sacarina, ácido tri-sulfónico) (Ambioma: 2007) para obtener mayor dureza, mejor compactación del depósito y reducción del tamaño del grano.

3.3.2. Solución de níquel tipo Watts

Una de las composiciones de los baños para niquelar más estudiadas y empleadas en la industria es la de baño tipo Watts cuyos componente principales son:

- Sulfato de níquel II, (NiSO_4): Es la principal fuente de iones níquelosos (Ni_{II} ion). Una concentración mayor a la recomendada es usada para obtener depósitos con mayor lustre.
- Cloruro de níquel II, (NiCl_2): Su función principal es mejorar la corrosión (oxidación) del ánodo y aumentar la conductividad del baño.
- Ácido bórico (H_3BO_3): Se utiliza como tampón en la regulación del pH.

El baño tipo Watts es empleado para obtener un acabado decorativo, para ello la solución se complementa con aditivos orgánicos cuya función es modular el arreglo de la estructura cristalina, otorgándole principalmente un acabado brillante, o semi-brillante.

Muchos autores e industrias difieren con respecto a las concentraciones óptimas de las sales empleadas para la elaboración del baño tipo Watts, pero cabe aclarar que las condiciones de operación están dadas acorde con los requerimientos y estándares de calidad requeridos. En la tabla número 6 se muestran las condiciones de operación, composición del electrolito y propiedades mecánicas adquiridas al usar una solución tipo Watts.

Tabla 6: Soluciones de electrodeposición de níquel. (Schlesinger: 2000).

	Parámetros.	Níquel Watts	Sulfamato de níquel
Composición del electrolito (g/l)	Sulfato de níquel. (NiSO ₄ ·6H ₂ O)	225-400	-
	Sulfamato de níquel. (NiSO ₃ NH ₂)	-	300-450
	Cloruro de níquel. (NiCl ₂ ·6H ₂ O)	30-60	0-30
	Ácido bórico. (H ₃ BO ₃)	30-45	30-45
	Temperatura (°C)	44-66	32-60
Condiciones de operación	Agitación	Mecánica o aire	Mecánica o aire
	Densidad de corriente (A/dm ²)	3-11	0.5-30
	pH	2-4.5	3.5-5.0
	Resistencia a la tracción (MPa)	345-485	415-610
Propiedades mecánicas	Elongación (%)	10-30	5-30
	Dureza	130-200	170-230
	Estrés interno (MPa)	125-185	0-55

3.3.2.1. Tipos de baño Watts

A los depósitos de níquel se les pueden otorgar características específicas dependiendo del acabado, propiedades físicas y mecánicas del recubrimiento deseado. El uso de capas múltiples de depósitos de níquel permite una mayor resistencia a la corrosión. Entre los depósitos comúnmente empleados se presentan a continuación.

3.3.2.1.1. Níquel semi-brillante

El depósito de níquel semi-brillante, ver figura 19, es usado como depósito base al recubrimiento de níquel brillante o mate, estos depósitos al carecer de aditivos o de elementos que contengan azufre producen un depósito semi-lustroso y en ocasiones presenta una apariencia aperlada, estos revestimientos se caracterizan porque la forma del depósito es columnar.



Figura 19: Material con acabado níquel semi-brillante (la apariencia blancuzca mejor conocida como aperlado es característica de estos depósitos). (García 2015).

Entre los aditivos empleados para este tipo de baño están la cumarina y/o el ácido melilótico (glucócido de cumarina).

3.3.2.1.2. Níquel brillante

Estos depósitos son de apariencia lustrosa y la forma de crecimiento del depósito es laminar, provocada por el uso de compuestos orgánicos como las sulfonas o grupos insaturados como $C=O$; $N-C=S$; $-C=N$ en su composición. Estas sustancias modifican la forma en la que se deposita el níquel y cada una de ellas tiene un papel fundamental en el cambio de la apariencia final, figura 20.



Figura 20: Material con recubrimiento de níquel brillante. (García 2015).

Entre los compuestos orgánicos empleados están ácido benzen-disulfónico, ácido benzen-trisulfónico, benzen-sulfonamidas y sulfonimidias como derivados de la sacarina.

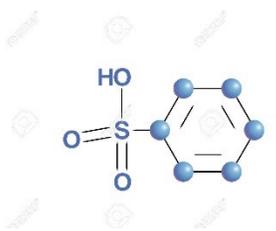
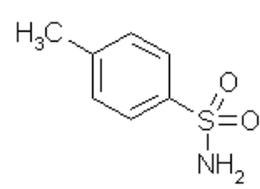
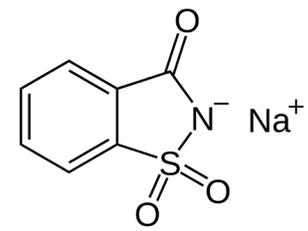
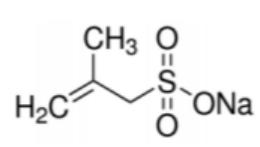
3.4. Aditivos

La mayoría de las soluciones empleadas de níquel decorativo requieren de compuestos orgánicos y estos afectan las propiedades del depósito por su incorporación al mismo, como por ejemplo compuestos orgánicos con contenido de azufre reducen significativamente el estrés de los recubrimientos de níquel así como brindan un acabado más lustroso. (Inco: 2006, Gálíndez: 2011, Edínea: 2015).

Los aditivos usados en estos baños se dividen en tres grandes grupos.

- **Transportadores:** son compuestos cíclicos aromáticos y tienen como objetivo producir depósitos lustrosos regulando el tamaño del grano (grupo de cristales agrupados con la misma orientación) que se forma durante el depósito. Las concentraciones más utilizadas son de 1 a 25 g/L. Este tipo de compuestos solo se eliminan por arrastre o por filtración con carbón activado. (Hernández: 2015). Entre los más usados se presentan en la tabla 7.

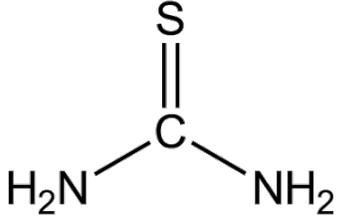
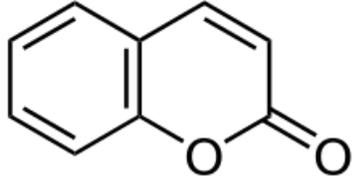
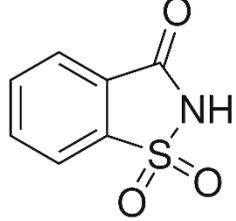
Tabla 7: Compuestos empleados como transportadores (García: 2019).

Compuesto.	Formula.	Estructura.
Ácido bencenosulfónico	$C_6H_6O_3S$	
Para-tolueno sulfonamida	$C_7H_9NO_2S$	
Sacarina sódica	$C_7H_4NNaO_3S$	
Alil sulfonato de sodio	$C_3H_5SO_3Na$	

- Abrillantadores primarios (Schlesinger: 2000): este tipo de aditivos tienen dos funciones:
 - Contribuir en la formación de depósitos brillantes.
 - Aumentar la solubilidad del segundo agente

A diferencia de los transportadores, estos compuestos se emplean en concentraciones muy bajas que oscilan entre los 0.005 a 0.2 g/L. La tabla número 8 presenta lo más empleados.

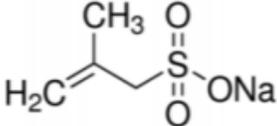
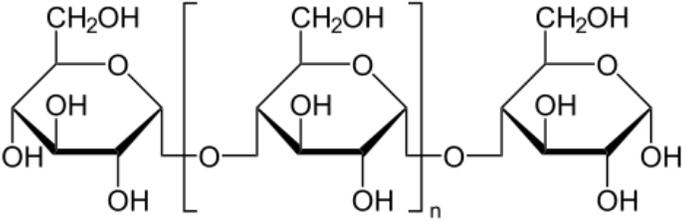
Tabla 8: Compuestos empleados como abrillantadores primarios (García: 2019).

Compuesto	Formula	Estructura
Tiourea	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$	
Coumarina	$\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2$	
Sacarina	$\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3\text{S}$	

Estos compuestos tienen una influencia muy importante en la aparición de brillo en consecuencia su concentración debe ser controlada cuidadosamente durante el proceso. Es importante señalar que trabajan, por lo general, a densidades de corriente altas.

- Abrillantadores secundarios o auxiliares (Metal Finishing: 2013): Su trabajo es aumentar el lustre de los depósitos, colaborando activamente con los transportadores y los abrillantadores primarios, su concentración varía entre los 0.1 a 4 g/L. Contrario a los primarios estos trabajan a densidades de corriente baja. Los más empleados se muestran en la tabla 9.

Tabla 9: Compuestos empleados como abrillantadores secundarios. (García: 2019)

Compuesto.	Fórmula.	Estructura.
Alil sulfonato sódico	$C_3H_5SO_3Na$	
Dextrina	$(C_6H_{10}O_5)_n$	

El mecanismo de electrodeposición de níquel requiere un primer paso, la adsorción de las especies en el cátodo, acompañado de la inhibición del crecimiento de determinadas zonas de la estructura cristalina del depósito metálico. En ausencia de aditivos, especies como H_2 , H_{ads} , y $Ni(OH)_2$, producidas como consecuencia de la reducción de los protones en el cátodo, determinan las características microestructurales del depósito de níquel.

El mecanismo a través del cual los aditivos orgánicos modifican el proceso de electrocristalización y generan depósitos de muy alto brillo también depende de una adsorción, una hidrogenación y una desorción. La molécula orgánica se adsorbe en la superficie, a través de su doble enlace, bloqueando ciertos sitios en la red del níquel y alterando la forma en la que ocurre el crecimiento de las distintas caras del cristal. El doble enlace reacciona con el hidrógeno generado en la superficie catódica, reduciéndose y

posteriormente desadsorbiéndose de la superficie o bien, incorporándose al depósito. El grado en el que ocurre esto depende en gran medida del grado de insaturación, del tamaño y de la forma de la molécula orgánica, así como de los grupos funcionales presentes, de su aromaticidad o de factores estereoquímicos (Hernández: 2015).

El brillo es conseguido cuando la microestructura de los componentes de la superficie forma un plano que no presenta variaciones más grandes que la longitud de onda de la luz y con unos granos orientados adecuadamente. El criterio para obtener una estructura brillante no es simplemente el hecho de tener depósitos conformados con granos finos, sino más bien la obtención de cristales planos. No está completamente elucidado como la compleja mezcla de transportadores, abrillantadores y auxiliares funcionan cada uno por separado, pero sí está claro que debe existir un efecto sinérgico entre todos ellos, para conformar una superficie brillante (Hernández: 2015).

Estudios realizados (Plieth: 2008), utilizando aditivos en niquelado comprende su influencia en el electrolito, su efecto sobre el brillo, así como las concentraciones óptimas y condiciones de operación bajo las cuales debe de trabajar el baño.

Aunque no se conocen con precisión algunos de los mecanismos de la interacción de los aditivos con los depósitos metálicos, en la literatura se han presentado algunas propuestas. Generalmente estos modelos se centran en la acción de adherencia del ion metálico a la superficie a recubrir (Plieth: 2008).

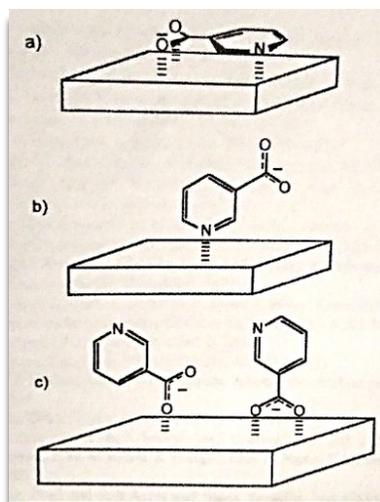


Figura 21. Mecanismo de interacción de aditivos propuesto empleado en recubrimientos metálicos. (Plieth: 2008).

Por ejemplo en el caso de la tiourea, usada como abrillantador primario, y debido a que es una pequeña molécula con presencia de S y los grupos amino, en medio ácido produce efectos significativos como los siguientes:

- 1.- Es inhibidor en la doble capa
- 2-Incrementa la corriente límite difusional
- 3-Modifica la morfología y la textura de los depósitos

El efecto inhibidor de la tiourea se muestra hasta cierta concentración y luego decrece. Las moléculas se adsorben verticalmente al metal base vía el átomo de azufre actúa como un inhibidor de la evolución de hidrógeno pero a la vez promueve la adsorción de hidrógeno sobre los depósitos de algunos metales. La morfología y el tamaño de grano dependen de una concentración óptima del aditivo ya que provocan variación en la orientación cristalina con el sobrepotencial. Además la tiourea actúa como un inhibidor hasta una cierta concentración crítica. La misma reduce la disolución del metal base y disminuye la evolución de hidrógeno por bloqueo de la superficie del electrodo. (Mahmud: 2017).

3.5. Contaminantes en baños de niquelado

La contaminación de los baños de recubrimientos metálicos se genera a partir de pequeñas cantidades de impurezas ya sea de carácter metálico u orgánico dando origen a problemas en la apariencia de los depósitos. Entre las fuentes más comunes de contaminación son:

- Arrastre de tratamientos anteriores.
- Rebabas, arenas, grasas y pastas.
- Componentes que caigan del bastidor dentro de la cuba.
- Sales de níquel y ánodos impuros.
- Productos de la corrosión de equipos cercanos.

3.5.1. Metálica

Por lo general es causada por la presencia de metales como fierro, cobre, zinc, cromo hexavalente, aluminio, plomo principalmente. Comúnmente la eliminación de estos metales se puede hacer por electrolisis, aumentos de pH o el uso de ambos.

El proceso de electrolisis o electrolizado consiste en la colocación de un cátodo corrugado (lamina acanalada) que trabaja a una densidad de corriente que oscilara de entre la 0.2 a 0.5 A/dm² (Metal Finishing: 2013).

Las formas de remoción de estos metales se describen en la tabla número 10.

Tabla 10: Máxima concentración de impurezas metálicas y tratamientos de purificación (Metal Finishing: 2013).

Impureza	Máxima concentración (ppm)	Tratamiento de purificación
Fierro	50	Elevar pH y electrolizar
Cobre	40	Elevar pH y electrolizar
Zinc	50	Elevar pH y electrolizar
Plomo	2	Electrolisis
Aluminio	60	Elevar Ph
Cromo hexavalente	10	pH alto. Puede ser necesario proceder con tratamiento con permanganato de potasio-carbonato de plomo seguido de la eliminación del plomo

3.5.2. Orgánica

La contaminación orgánica en baños de níquel generalmente es afectada por, los siguientes factores:

- Descomposición de aditivos abrillantadores y agentes niveladores.
- Introducción accidental de aceite o grasa de las cadenas transportadoras.
- Aceite de las compresoras de aire.
- Extractos de tanques y boquillas de hule.
- Recubrimientos de bastidores.
- Telas de filtros y bolsas de algodón.
- Compuestos del proceso de pulido (pastas y grasa).

Sin embargo pueden y deben ser controlados por medio de sistemas de control de calidad.

3.5.2.1. Remoción de contaminación orgánica

En la actualidad, la recuperación de baños de níquel se lleva a cabo debido a la contaminación orgánica, provocados principalmente por los aditivos.

Una de las formas más comunes y utilizadas de remoción es por medio de la filtración de la solución utilizando carbón activado, sobre todo cuando la contaminación se considere de media a moderada, esto es que las consecuencias no sean fatales en los depósitos.

Para casos de contaminación severa, se tendrán que usar en conjunto en tratamientos aún más agresivos en donde la materia orgánica tendrá que ser “quemada” obteniéndose un baño completamente libre de componentes orgánicos, es decir se tendrá una nueva solución Watts libre de todo aditivo. Estos tratamientos se llegan a realizar con peróxidos (diluido al 30%, de 0.5 a 1 ml/L), o en caso más extremo se debe de realizar un tratamiento con permanganato de potasio a una concentración de 1 g/L (Metal Finishing: 2013).

La duración del tratamiento varía de acuerdo del volumen de electrolito a tratar, ya que dependerá de la velocidad a la que se haga recircular el contenido del tanque al interior del filtro, comúnmente llega a ser de seis horas para volúmenes muy grandes (p. ej. 24 m³ por tanque), buscando que la solución este en contacto el mayor tiempo posible con el material filtrante.

Durante el proceso de recuperación, la línea de producción debe estar totalmente detenida o sacar de producción la solución en cuestión, porque el electrolito no estará en condiciones de usarse ni aún después del tratamiento ya que se debe de verificarse que el tratamiento ha sido efectivo y los aditivos se han ajustado.

3.5.2.2. Carbón activado

El carbón activado es un sólido el cual puede tener diferentes presentaciones como polvo, gránulos o pellets. La composición química de este compuesto es: 80% carbono, 10% cenizas, 9% oxígeno, y 0.5% hidrógeno. Puede obtenerse a partir de carbón mineral, residuos de madera, cascara de coco, etc., por lo que tiende a ser un material muy poroso, cualidad por la cual es un material altamente adsorbente (Gonzales: 2004).

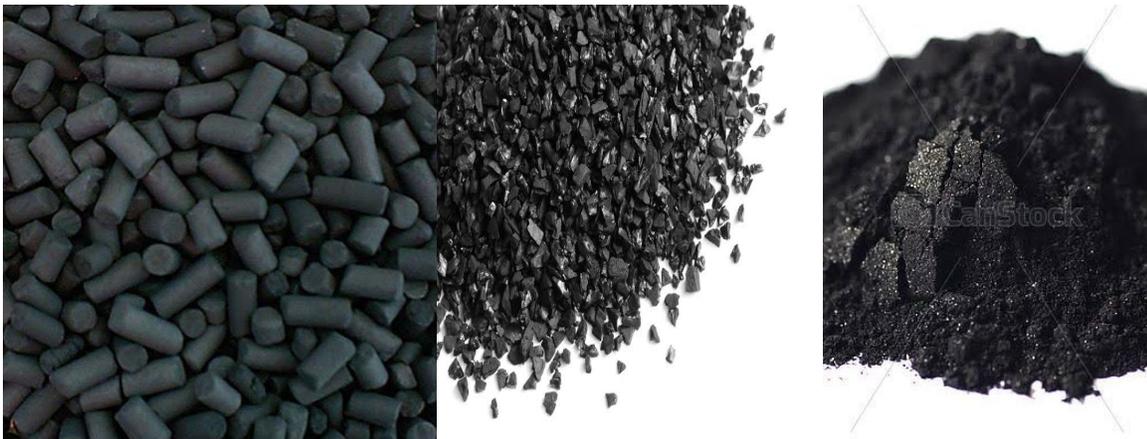


Figura 22: Diferentes presentaciones de carbón activado. Pellets (lado izquierdo), granular (centro) y polvo (lado derecho). (canstock: 2019).

Este compuesto es un producto que posee una estructura similar a la del grafito y puede llegar a tener un área superficial entre 1000 a 3000 m²/ g de carbón activado (dependiendo del método de activación), por lo que es un material muy adecuado para eliminar una gran cantidad de compuestos ya sea en fase gaseosa o en disolución.

Los principales procesos de activación son:

- Tratamiento físico: es sometido a la acción de gases calientes a alta temperatura como vapor de agua, dióxido de carbono o gases que actúen sobre los materiales de carácter volátil para que sean arrastrados.
- Tratamiento químico: se expone el carbón en contacto de cloruro de zinc o ácido fosfórico.

Además del proceso de activación una de las partes medulares en el carbón activado es su porosidad. El tipo de poro que puede estar presente en este compuesto son de tres tipos:

- Microporos: no exceden los 2 nm y representa el 95% del área de adsorción, estos poros atrapan moléculas pequeñas y compuestos más volátiles que el agua.
- Macroporos: exceden los 50 nm, representan del 0.05-0.02% de la superficie específica del carbón activado. En estos poros se adsorben moléculas grandes.
- Mesoporos: También llamados poros de transición ya que son una vía hacia los microporos. Su tamaño va de los 2 a los 50 nm y son ideales para retener moléculas intermedias a las anteriores y su área específica no es superior el 5%.

El carbón activado es de naturaleza apolar por lo que tiende atrapar compuestos de carácter apolar y de alto peso molecular. Particularmente las sustancias que son polares son retenidas débilmente en la superficie del carbón. (Manual del carbón activado).

3.5.2.2.1. Uso en galvanoplastia

El carbón activado es un compuesto que por su gran capacidad de adsorción remueve elementos perjudiciales para el baño (principalmente orgánicos), las concentraciones usadas varían en función del nivel de contaminación (Rose: 2014). Para niveles de contaminación de media a moderada en donde se aprecian los defectos de aperlado o nubosidad en el recubrimiento, se usan de 1 a 3 gramos de carbón por litro de solución a tratar.

La finalidad es eliminar algunos agentes orgánicos que provocan la contaminación, sin embargo habrá que dar seguimiento al resto de los aditivos ya que son sensibles de afectarse en sus concentraciones.

Este tratamiento llega a ser un buen inicio para la recuperación de baños brillantes pero debe verificarse mediante pruebas en el laboratorio de control de calidad que se ha alcanzado la concentración requerida del agente orgánico. Si los depósitos en celdas de

prueba muestran las características que presentaba inicialmente puede considerarse que el tratamiento fue adecuado, de lo contrario habrá que recurrir a tratamientos de oxidación más severos (Snyder: 2011).

En galvanoplastia se recomienda carbón activado en la presentación de polvo finamente molido para garantizar mayor superficie de contacto.

3.6.Control de calidad de los baños de níquel.

Los errores comunes que se cometen en galvanoplastia se deben a la falta de conocimiento de conceptos fundamentales sobre procesos electroquímicos.

Los problemas de calidad que se presentan a causa de la falta de control de los aditivos por deficiencia o exceso, deben ser atendidos implementando procedimientos de rutina.

La situación más frecuente es la descompensación del baño por concentraciones bajas y la acción inmediata es la adición sin verificar la cantidad requerida, y el verdadero problema es que un ajuste de forma descontrolada no permite su adecuada recuperación.

Los abrillantadores primarios tienden a dar resultados muy evidentes cuando se ha excedido su concentración de trabajo reflejándose en inmediatamente en la apariencia del depósito.

Aunado a esto, es frecuente la falta de pruebas para decidir la cantidad por agregar de aditivos, lo que origina un problema más grave, llegando incluso a desechar el baño completo.

3.6.1. Problemas de calidad en recubrimientos metálicos

Los problemas de control de calidad en cuanto a los aditivos generan altos porcentajes de reproceso y una gran cantidad de material de desperdicio, los factores que propician estos desperdicios son, figura 23:

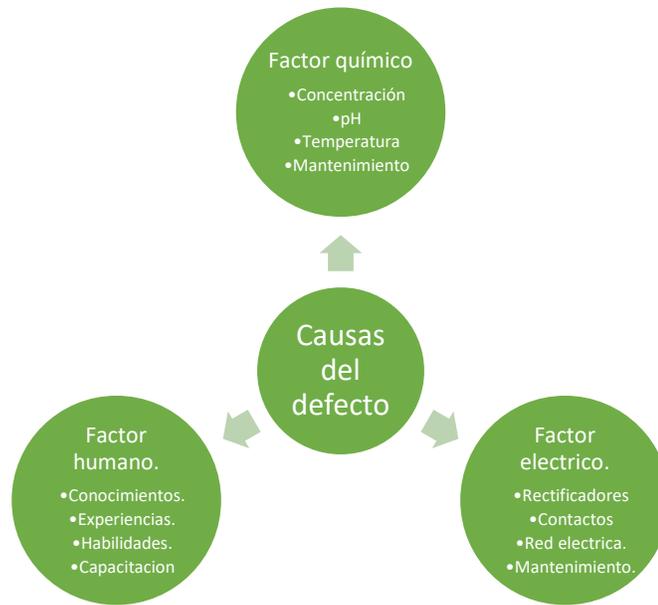


Figura 23: Factores potenciales causantes de defectivo. (Prado: 2016)

Los problemas más recurrentes en los depósitos de metales por vía electrolítica son:

- Depósitos oscuros: son provocados por impurezas de carácter metálico (fierro, zinc o cobre), ya que se depositan en las zonas de baja densidad, figura 24. Otro factor que genera este defecto son la contaminación orgánica.



Figura 24: Se observa material con contaminación metálica por zinc (García 2015).

- Bajo espesor: este se encuentra por debajo del espesor estándar manejado por la empresa y son generados por la baja concentración de acarreadores, ánodos desgastados o baja densidad de corriente, figura 25.



Figura 25: Material con bajo espesor los espesores que presenta este recubrimiento no cumplen con los estándares de calidad marcados por la empresa. (García 2017).

- Adherencia deficiente: Se origina por un inadecuado o deficiente ciclo de limpieza (desengrases desgastados), y/o por una activación débil. Su principal característica es el desprendimiento del depósito metálico del material base, figura 26.



Figura 26: Material con mala adherencia se aprecia que el material no presenta un recubrimiento homogéneo. (García 2017).

- Picado: La apariencia es de pequeños orificios profundos en donde se aprecia el metal base (o capas antecesoras a la capa metálica donde se origina el defecto), y se encuentran de forma dispersa. Su aparición se debe a la producción de burbujas de hidrogeno (reducción electroquímica del agua) o al arrastre de partículas del ayuda filtro, figura 27.



Figura 27: Material afectado por picado. (García 2016).

- Aspereza: Se manifiesta por la deposición de contaminaciones en la superficie de la pieza, afectando su apariencia. Se origina por principalmente por agentes solidos ajenos al contenido de la cuba y pueden ser metálicos u orgánicos, figura 28.



Figura 28: Material con aspereza se pueden ver los puntos los cuales son perceptibles al tacto. (García 2016).

- Mancha blanca: Los depósitos manchados afectan la estética de la pieza ocasionando que se vean siluetas o marcas que hacen contraste con el resto de la superficie notándose fácilmente, figura 29.



Figura 29: Ambas imágenes muestran material con defecto de mancha blanca. (García 2018).

- Quemado: Es una sobre deposición del metal en la superficie de la pieza. Generalmente estos depósitos se muestran sobre las aristas o esquinas del material a recubrir, son provocados por una inadecuada distribución de corriente sobre la pieza, figura 30.

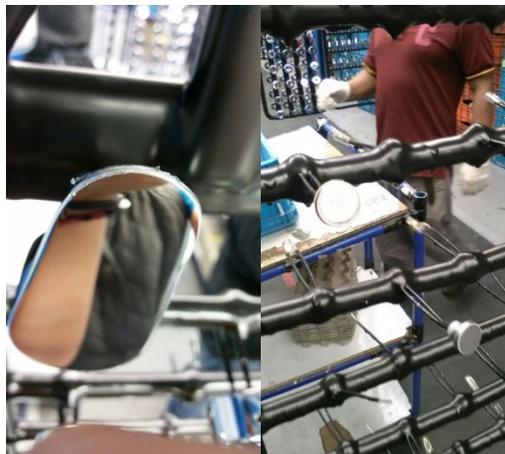


Figura 30: Material afectado con sobre deposición de material originando arborescencias en las aristas del material. (García 2017).

- **Briseado/Escurecido:** Es un defecto que se manifiesta como puntos oscuros dispersos muy pequeños, este tipo de defecto se genera por un deficiente tratamiento de limpieza del metal base, figura 31.



Figura 31: Material con briseado. (García 2015).

Los defectos mencionados se detectan en la apariencia del recubrimiento, no en la funcionalidad del material, o por detalles de acabado durante el proceso de pulido.

3.7. Celda Hull.

Richard O. Hull desarrollo el artefacto más utilizado en la industria de la galvanoplastia, ya que en su momento no existía dando origen a que las pruebas dentro del ramo se realicen con mayor rapidez y con la finalidad de poder analizar una solución a diferentes densidades de corriente dentro de una sola y misma prueba. (Gabe: 2007).

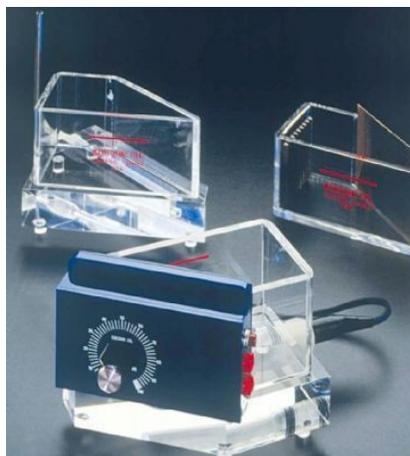


Figura 32: Diferentes tipos de celdas Hull. (Kocour: 2019).

Esta celda tiene forma trapezoidal, el cátodo se coloca de forma diagonal opuesto al ánodo, esto permite obtener diferentes perfiles de densidad de corriente en una sola prueba (Inco: 2003).

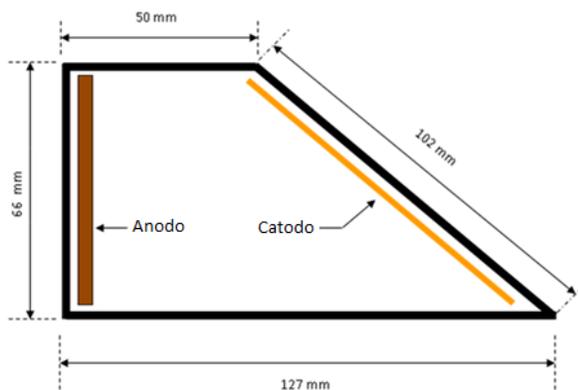


Figura 33: Representación esquemática de la celda Hull y dimensiones de la celda. (Yamamoto: 2015)

Debido a este diseño se obtiene sobre un mismo cátodo la respuesta a diferentes densidades de corriente, lo cual permite reducir el número de ensayos necesarios para un correcto control del sistema, y al mismo tiempo, obtener una clara idea de la influencia que en la deposición electrolytica ejercen las diferentes variables del proceso (Fox: 2009).

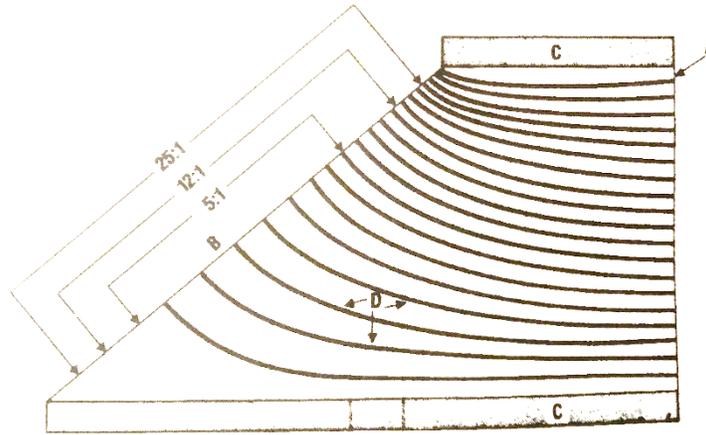


Figura 34: Diagrama de medición del poder de penetración de una solución de niquelado (A) ánodo, (B) cátodo inclinado, (C) paredes de la celda, (D) distribución del flujo de corriente entre el ánodo y cátodo (Inco: 1989).

Entre las ventajas que presenta la prueba realizada con la celda Hull están:

- “La interpretación de las celdas Hull requiere solo una cantidad moderada de experiencia. Es una herramienta invaluable para el control diario de la solución especialmente para la resolución de problemas” (Schlesinger: 2000).
- La celda Hull es una técnica práctica la cual permite observar la apariencia de la superficie sobre un ancho de la región sobre la cual trabaja la densidad de corriente en una sola operación (Kazuo: 2014).
- Regularmente en la investigación de recubrimientos metálicos se recurre al uso de la celda Hull como una herramienta muy útil en desarrollo y control de calidad (Szkłarska: 2015).

Las ventajas de esta sencilla prueba es que además de ser de forma rápida no requiere de procedimientos previos, lo que realmente importa es el resultado de la prueba que es una imagen esquemática y muy real de los fenómenos que están sucediendo en la línea de producción.

Esta prueba se centra en la realización de ensayos con la solución Watts y sobre la misma solución se pueden realizar los ajustes que se consideren pertinentes.

Capítulo IV

Desarrollo experimental

4.1. Materiales y sustancias empleados

Para realizar la fase experimental inicialmente se requirió de preparar una composición apropiada de níquel Watts, una solución ácida y alcalina. Los materiales empleados para las pruebas se resumen en la siguiente tabla número 11.

Tabla 11: Tabla de materiales usados en la fase experimental (García: 2019)

Material.	Equipo.
<ul style="list-style-type: none">• Celda Hull.• Cables con terminación caimán-caimán.• Cronometro.• Ánodo de níquel.• Cátodo de latón.	<ul style="list-style-type: none">• Plancha de calentamiento.• Potenciómetro. (Indicador de pH y temperatura).• Fuente de poder de CD.
Reactivos.	
<ul style="list-style-type: none">• Sulfato de níquel hexahidratado r. a. ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Marca MEYER.• Cloruro de níquel r. a. (NiCl_2). Marca MEYER.• Ácido bórico r. a. (H_3BO_3). Marca Galber• Hidróxido de sodio r. a. (NaOH). Marca MEYER.• Agua destilada.• Ácido clorhídrico r. a. (HCl). Marca MEYER.• Carbón activado. Marca DyStar	

4.2. Preparación de soluciones

4.2.1. Solución tipo Watts

Se seleccionó la siguiente composición para preparar el baño tipo Watts, tabla 12. En la figura 35 se muestran los pasos a seguir, ya que debido a las características químicas de las sustancias, principalmente la solubilidad, es primordial hacerlo en ese orden.

Tabla 12: Componentes y concentraciones del baño tipo Watts a emplear. (García: 2019).

Solución Watts.	
Sulfato de níquel	300 g/L
Cloruro de níquel.	45 g/L
Ácido bórico.	45 g/L

Método de preparación de la solución Watts.

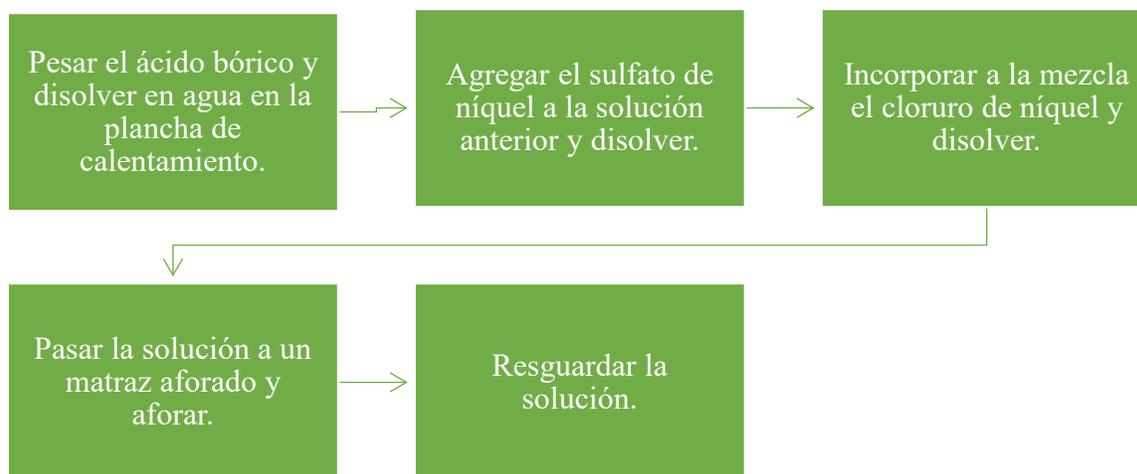


Figura 35: Diagrama de preparación de solución Watts.

Nota: Es importante dejar reposar el baño por lo menos 24 horas para que la solución Watts alcance el equilibrio químico entre los componentes disueltos, y se tenga una solución estable químicamente.

4.2.2. Solución alcalina

Esta solución se emplea para remover grasas y óxidos que pudieran estar en la superficie de las piezas por recubrir (cátodo) ya que una condición fundamental es esté libre de cualquier material ajeno a ella. En la figura 36 se muestran los pasos para prepararla.

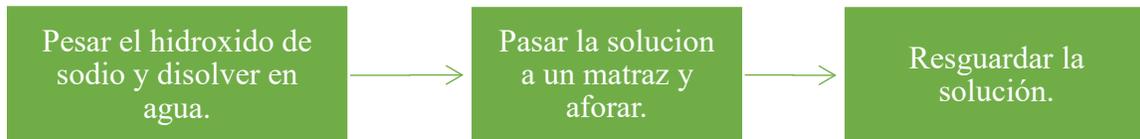


Figura 36: Diagrama de preparación de solución de hidróxido de sodio al 10%.

4.2.3. Solución ácida

Esta solución realiza un decapado o limpieza superficial eliminando los residuos que hayan quedado del tratamiento anterior, además de activar la superficie del cátodo neutralizando la alcalinidad residual.

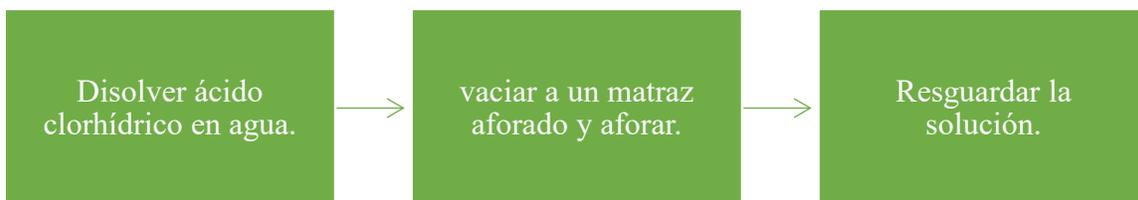


Figura 37: Diagrama de preparación de la solución de ácido clorhídrico al 10%

4.3. Características y preparación del cátodo

El cátodo es de latón con dimensiones de 10 centímetros de largo y 7.5 centímetros de ancho, el proceso con lija de agua se realiza en la siguiente secuencia descendente de tamaño de grano:

240/ 320/ 500/ 600/ 1200/ 2000.

La forma de lijado se realizara de menor a mayor en un solo sentido procurando de no dejar rayas muy profundas y siempre se debe de enjuagar al término del lijado.

Se empleara para la limpieza del cátodo un tren de lavado compuesto por el lijado del cátodo, inmersión en una solución alcalina al 10% y por último una inmersión en la solución acida al 10%.

4.4. Uso de la celda Hull

La densidad de corriente es decisiva en la electrodeposición metálica y constituye un parámetro muy utilizado para modificar, de manera rápida, y en tiempo real la estructura del electrodepósito manifestándose en la apariencia buscada.

4.4.1. Características de los componentes de la celda

Las pruebas de niquelado se realizaron en una celda Hull estándar de forma trapezoidal con una capacidad de 267 ml. En cada experimento se establecen las condiciones de amperaje aplicado a la celda y tiempo de recubrimiento. Los resultados permiten definir las condiciones operativas más favorables en cuanto la densidad de corriente.

4.4.2. Evaluación de la densidad de corriente

El valor de la densidad de corriente a lo largo del cátodo, se determina mediante la utilización del modelo matemático sugerido en la literatura (Pletcher: 1993), que relaciona la densidad de corriente en función de la intensidad de corriente aplicada a la celda (I) y la distancia medida sobre el cátodo en donde se muestra la apariencia buscada (L), para la celda Hull estandar.

$$DC= I (5.103-5.238*\log (L)) \quad ec 7$$

Donde:

DC: Densidad de corriente (A/dm²)

I: Corriente total aplicada a la celda (A)

L: Distancia desde el borde del lado de alta corriente en la placa del cátodo (cm)

Las siguientes imágenes muestran el esquema del montaje del equipo, conexión de la celda y la posición de los electrodos (ánodo de níquel y cátodo de latón)

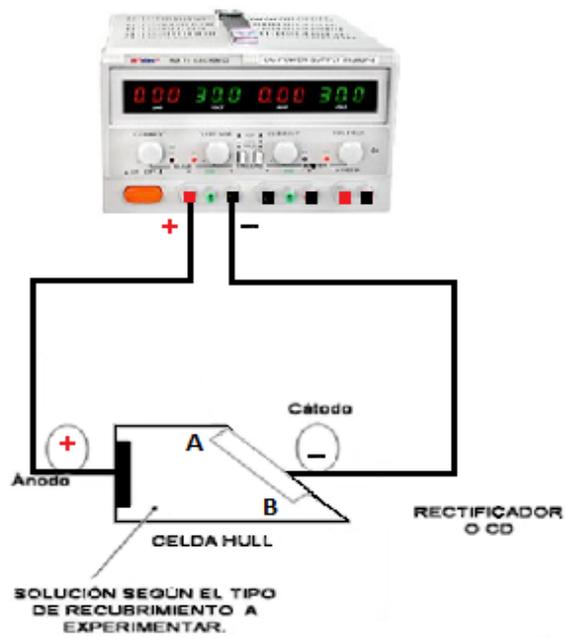


Figura 38: Diagrama de Celda Hull con sus respectivas conexiones a la fuente de CD (Zamora: 2019).



Figura 39: Conexión de la celda para obtener el depósito de níquel brillante. (Zamora: 2019).

El materia sobre el que se hicieron las observaciones es latón.



Figura. 40: Posición de los electrodos. Ánodo a la izquierda y cátodo a la derecha.
(Zamora: 2019).

Para las diferentes pruebas de niquelado se establecieron las siguientes condiciones de operación:

- Temperatura: 55°C.
- pH: 3.5
- Ánodo: Níquel.
- Cátodo: Latón.

Para conocer a que densidad de corriente se reproducirá el recubrimiento conforme a la zona seleccionada, se mide la longitud que tenga el panel del punto de mayor densidad de corriente **A** al de menor densidad **B** como lo muestra la figura 41

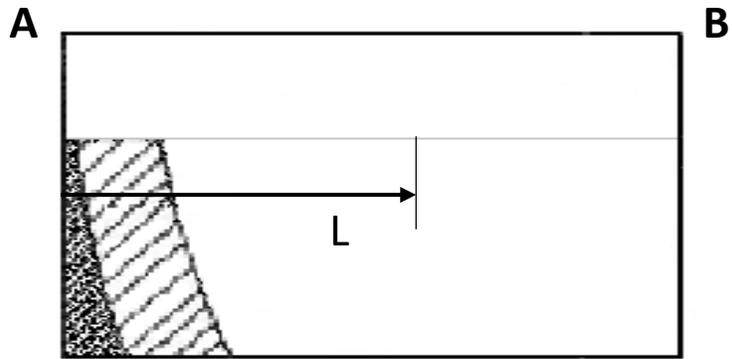


Figura 41: Medición del parámetro L. (Zamora: 2019)

En la siguiente figura se muestra paso a paso el procedimiento para realizar las pruebas en la celda.

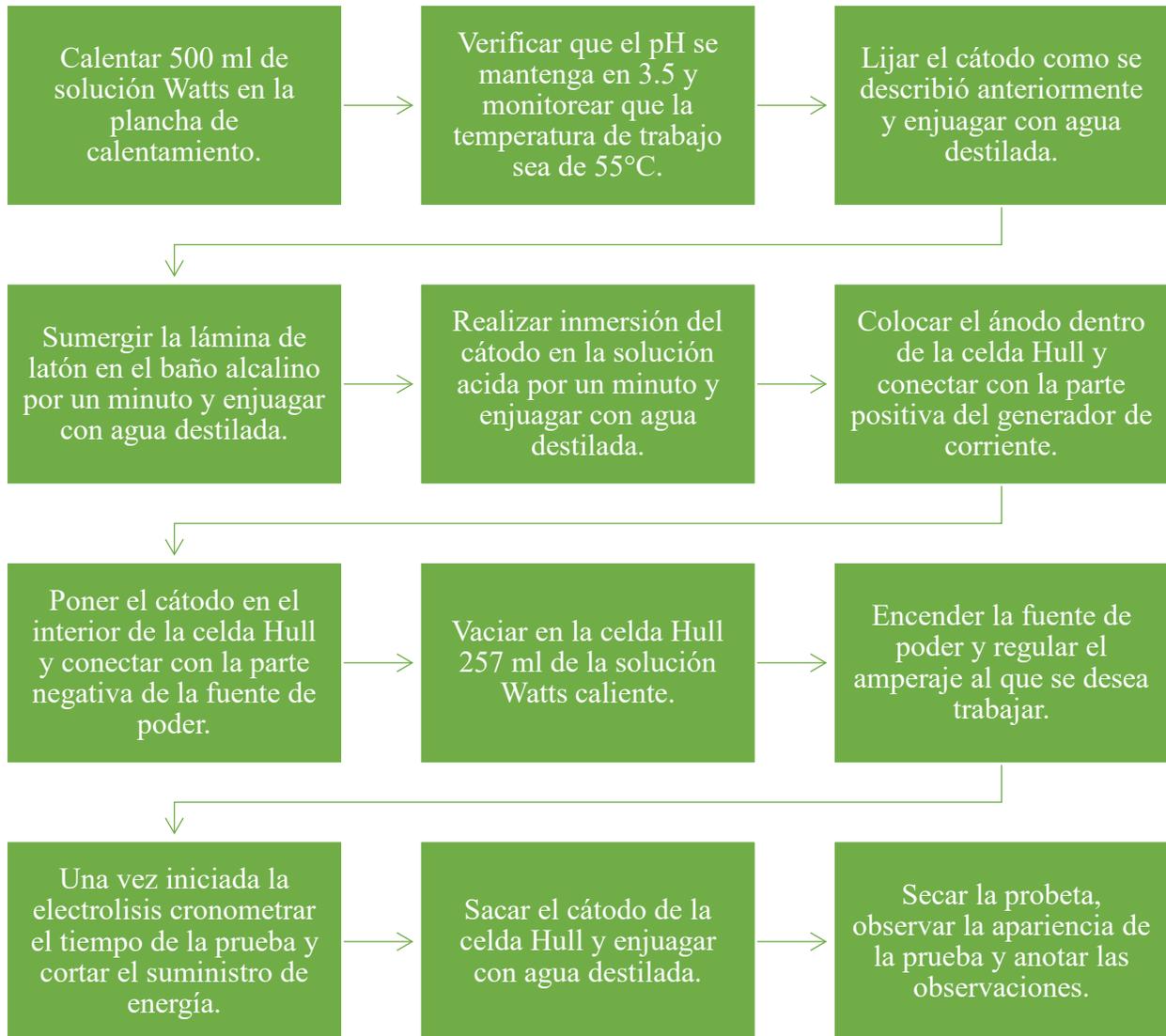


Figura 42: Diagrama del procedimiento para las pruebas con la celda Hull.

Este procedimiento anteriormente se aplicó a todas las pruebas y en cada etapa se verificó que el tren de lavado siempre fuera el mismo así como el del proceso de electrolisis, además se tuvo especial cuidado en revisar que las conexiones eléctricas fueran las correctas (polo positivo al ánodo y polo negativo al cátodo) para evitar la contaminación de la solución con latón.

La experimentación se desarrolló con base a las siguientes etapas:

Primera: Con la composición mostrada en la tabla 12 del baño tipo Watts (Metal Finishing: 2013) se trabaja por separado con 1 y 2 A, con la finalidad de encontrar la región de densidad de corriente a la que el baño trabaja y que muestra la mejor apariencia brillante.

Segunda: Con base a la etapa 1 se procedió a encontrar la cantidad de sacarosa que reporta brillo en la zona de alta densidad, usando 2 A, ver resultado en la tabla 13, encontrando que la cantidad a usar es de 0.15 g/L.

Tercera: Con los resultados de la etapa anterior se experimentó a diferentes concentraciones de tiourea trabajando a 2, 2.5 y 3 A, obteniéndose una apariencia brillante a una concentración de 0.05 g/L.

Cuarta: Considerando el paso anterior se realizaron pruebas para determinar la proporción de dextrina, estableciéndose 0.05 g/L como concentración adecuada. Para estas pruebas se emplearon 1, 2.5 y 3 A.

En las etapas anteriores se trabajó con tiempos de 2 y 5 minutos, con el propósito de definir la apariencia de la zona brillante, estableciendo 2 minutos para las siguientes etapas.

Quinta: Se procedió a aplicar 5 A con la finalidad de ampliar la zona de brillo y determinar la densidad de corriente a la cual trabaja el baño.

Sexta: Con el propósito de establecer el porcentaje de exceso del abrillantador primario, tiourea (0.05 g/L en la formulación), que contamina el baño y provoca la aparición del aperlado, se hicieron experimentaciones progresivas de 0.05 en 0.05 g/L hasta obtener una concentración máxima de 0.3 g/L.

Séptima: Para el tratamiento con carbón activado se tomó en consideración la información del Metal Finishing e Inco de probar cantidades de 1 a 3 gramos de carbón activado por cada litro de solución a tratar. Encontrándose que con 1.5 gramos de carbón activado son suficientes para recuperar el baño.

4.5. Depósito en electrodos paralelos

La finalidad de esta prueba es observar los resultados de la apariencia del recubrimiento en la posición de electrodos paralelos, como se trabaja en las cubas industriales, buscando un acabado uniforme del depósito bajo las condiciones de operación que se encontraron en la celda Hull. El arreglo se muestra en la figura número 43.

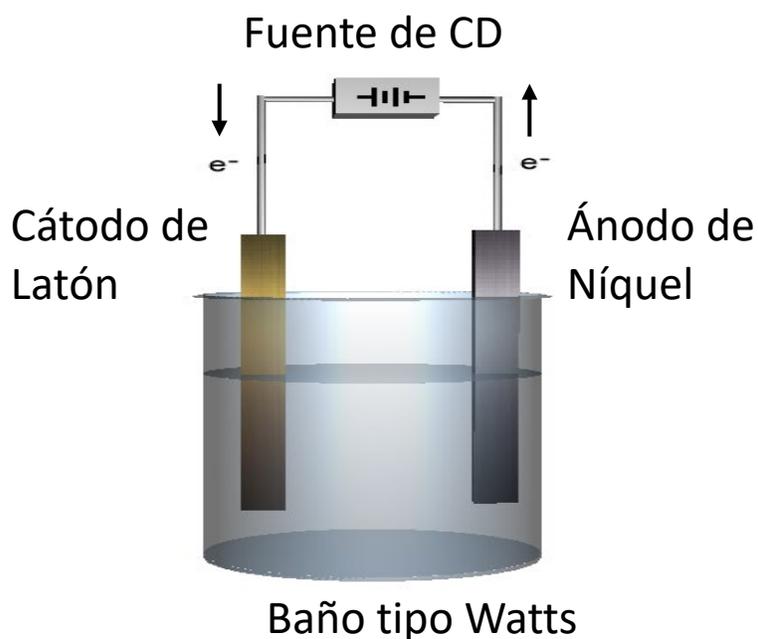


Figura 43: Imagen del arreglo en paralelo de los electrodos.

4.5.1 Determinación de corriente

Con las siguientes condiciones de operación para el niquelado seleccionado:

$$I = 5 \text{ A.}$$

Concentración de dextrina: 0.05 g/L.

Concentración de tiourea= 0.05 g/L.

Concentración de sacarosa= 0.15 g/L.

$L = 2.8 \text{ cm}$ es donde se consideró la mejor apariencia.

Y usando la ecuación de la celda Hull, se determina la densidad de corriente.

Donde

I= intensidad de corriente (A)

DC=densidad de corriente (A/dm²)

$$DC=I (5.103-5.238 \log L)$$

$$DC=5 \text{ Amp. } (5.103-5.238 \log (2.8))$$

$$DC=13.8039 \text{ A/dm}^2$$

Considerando la definición de la densidad de corriente como el amperaje que circula por una determinada área:

$$DC = I/A$$

En donde :

I = Corriente que circula por la celda en Amperes

A = Área expuesta del electrodo en unidades de superficie.

Y despejando I para trabajar las láminas en paralelo, y usando como área de trabajo 0.3525 dm²:

$$I= (13.8039 \text{ A/dm}^2) (0.3525 \text{ dm}^2)$$

$$I=4.8 \text{ A}$$

Corriente que se aplicará a las placas paralelas.

Capítulo V

Resultados y análisis de resultados

5.1 Resultados de las pruebas para determinar las condiciones de operación del baño Watts con aditivos

Para el análisis de los resultados obtenidos se tomaron en cuenta las siguientes consideraciones.

La probeta o panel (lámina) que presenta el recubrimiento se dividió en tres grandes zonas; la primera comprende la de alta densidad de corriente por ser la más cercana al ánodo y representan los primeros 3.0 centímetros de distancia entre el borde izquierdo hacia el centro de la celda.

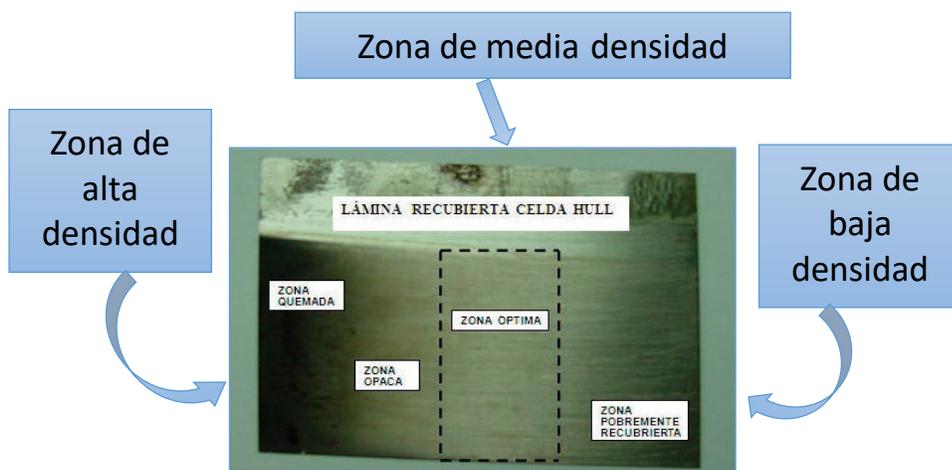
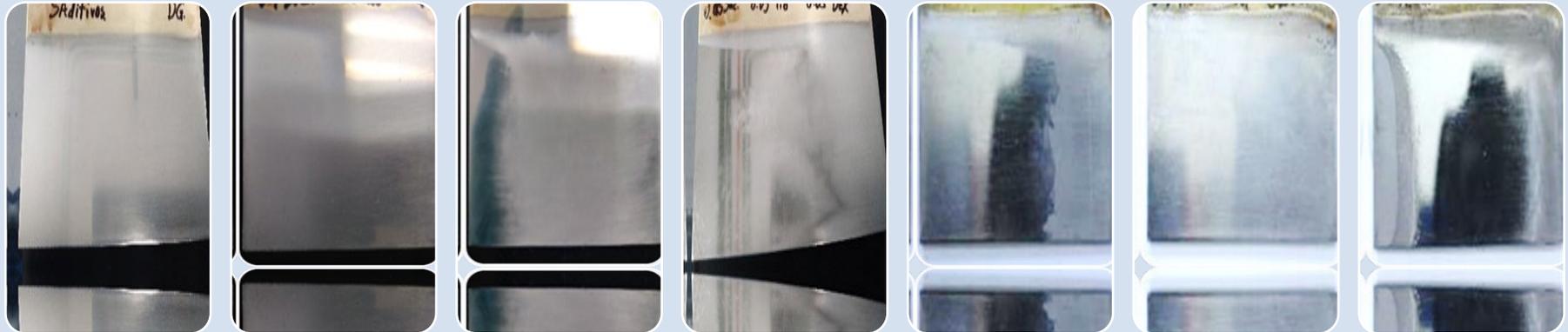


Figura 44: Celda que muestra las zonas en las cuales se encuentra dividida una probeta de prueba de celda Hull.

La zona de baja está compuesta por los 3.0 centímetros de lado derecho hacia la parte central de la celda; se denomina así a esta parte por ser la más alejada del ánodo.

La tercera la comprende la zona de media, de brillo o de trabajo (nombres con los cuales se le pueden encontrar para la interpretación de una celda Hull) que es la parte central de la celda; esta es la zona la cual se debe de analizar ya que de esta depende directamente el comportamiento de la solución en una línea de producción real.

Tabla 13: Tabla de resultados de las pruebas del recubrimiento de níquel.



Etapa 1:

El recubrimiento presenta una buena apariencia, el aperlado es más uniforme de la zona de baja a la zona de media solo en la zona de alta el aperlado es más tenue.

Etapa 2:

En esta prueba realizada con la adición de sacarosa (0.15 g/L) se aprecian los cambios, ya que el aperlado se ve uniforme en toda la pieza, este aperlado se muestra tenue y uniforme.

Etapa 3:

La adición de tiourea (0.05 g/L) muestra que el brillo aparece en la zona de alta densidad, el resto de la probeta presenta un aperlado tenue pero uniforme de la zona de media a la zona de baja densidad.

Etapa 4:

Al agregar la dextrina (0.05 g/L) se observa que el brillo que aparecía en la zona de alta densidad se desplazaba hacia el centro y el aperlado continúa presente de la zona de baja a la de media y es uniforme.

Etapa 5:

Se aplicó un amperaje de 5 A que ya presentó una apariencia favorable para lograr desplazar la zona de brillo, dando como resultado brillo en la zona de alta a media y en la zona de baja un aperlado muy tenue.

Etapa 6:

Se contaminó la solución con tiourea (0.3 g/L) observándose que la probeta muestra un aperlado en las zonas de baja a media y parte de la zona de alta, además y el aperlado no es uniforme.

Etapa 7:

Se aplicó el tratamiento con carbón activado (1.5 g de carbon por cada litro de solución), obteniéndose su recuperación alcanzando la apariencia de la etapa 5.

5.2 Resultados de las pruebas que comprueban la efectividad del tratamiento con carbón activado

Tabla 14: Resultados de las pruebas en paralelo, mostrando la efectividad del tratamiento con carbón activado



Baño sin contaminación.
Se puede ver que la probeta no presenta ningún tipo de aperlado y que el brillo es completamente uniforme.



Baño contaminado con tiourea.
La contaminación con tiourea muestra un aperlado no uniforme y bastante evidente



Baño recuperado con carbón activado.
El tratamiento con carbón activado resultó ser efectivo ya que se logró obtener la misma apariencia de la celda antes de que la solución Watts fuera contaminada.

Como puede verse el marcador fue empleado para demostrar el acabado tipo espejo del acabado obtenido.

5.3 Cantidad de carbón activado requerido

La relación de gasto de 0.75 g de carbón activado usado por cada 0.5 L de solución, es:

$$\frac{\text{Cantidad de carbón activado}}{\text{volumen de solución}} = \frac{0.75 \text{ g de carbón}}{0.5 \text{ L de solución}} = 1.5 \frac{\text{g de carbón activado}}{\text{L de solución Watts}}$$

Por lo tanto para recuperar un baño tipo Watts contaminado con tiourea a una concentración de 0.3 g/L (abrillantador primario) se requieren de 1.5 g de carbón activado por cada litro de solución.

Estableciendo una relación de la cantidad de carbón activado necesario para remover cada gramo de tiourea se empleó la siguiente ecuación.

$$\frac{\text{Cantidad de carbón activado}}{\text{Cantidad de tiourea en exceso}_{600\%}} = \frac{0.75 \text{ g de carbón}}{0.3 \text{ g de tiourea}} = 2.5 \frac{\text{g de carbón activado}}{\text{g de tiourea}}$$

El costo aproximado del tratamiento con carbón activado requerido:

$$\frac{\text{Cantidad de carbón activado usado}}{\text{Costo de carbon activado usado}} = \frac{\frac{0.0015 \text{ kg de carbón activado}}{1 \text{ L de solución Watts}}}{\frac{1 \text{ kg de carbón activado}}{\$ 39.44}} \quad (A)$$

$$\text{costo del tratamiento} = \frac{\$ 0.0592}{\text{L de solución Watts}}$$

Nota: Costo cotizado el 25 de Septiembre de 2019 por la empresa Shanxi Xinhua Chemical Co., Ltd. (2000 USD/Tonelada de carbón activado) y considerando un tipo de cambio de 19.72 pesos por dólar americano (Fuente Banxico).

5.4 Análisis de resultados

- La sacarosa al igual de la dextrina tienden a trabajar a baja densidad de corriente ya que las probetas al usar los baños con estos aditivos muestran brillo que se concentra de la zona de baja densidad y conforme se va empleando mayor amperaje aplicado el brillo se desplaza hacia la zona de alta pero va perdiendo intensidad de brillo, generando un aperlado uniforme y cada vez más intenso en la zona de alta.

- Al aumentar la concentración de dextrina o sacarosa aumenta el aperlado, éste se va recorriendo de zona de alta hacia la zona de baja por lo que la zona de baja que es la que contiene el brillo se va reduciendo; estos aditivos por sí solos generan aperlado.

- La tiourea en forma individual mostró un comportamiento completamente distinto a los dos aditivos anteriores, ya que el brillo se concentra en zona de alta, pero el resto de la celda presenta un aperlado no uniforme, muy irregular incluso nuboso.

- Si la concentración de tiourea excede los 0.05 gramos por litro (0.05 g/L) el aperlado es más intenso y menos uniforme. Por lo que la tiourea sola no aporta mejora en la apariencia del baño.

- En el comportamiento de la mezcla se demuestra que la dextrina y la sacarosa presentan un comportamiento similar que cuando trabajan de forma individual; a bajas densidades de corriente el brillo se concentra en zona de baja y en las zonas de alta el aperlado es más intenso.

- Con la mezcla de tiourea y sacarosa el baño presento un mejor desplazamiento del brillo sobre la lámina ya que este corre de zona de alta a la de media, solo que en la zona de brillo se comienza a ver un empalme con el aperlado de la zona de baja el cual no es de forma uniforme.

- El comportamiento de la mezcla dextrina y tiourea presenta es el mismo comportamiento que la mezcla anterior, ya que el brillo se concentra de zona de alta a media y en zona de baja el aperlado no es uniforme.

En cuanto a la mezcla de los tres aditivos, los resultados mostraron una gran diferencia:

- En la zona de alta el brillo era muy evidente, en la zona de baja el aperlado era uniforme y tenue, y sobre el brillo se aprecia la presencia un aperlado sobrepuesto sobre el recubrimiento.

- Al aumentar el amperaje el brillo fue más intenso y más lustroso desplazando hacia la zona de baja densidad el aperlado y de manera uniforme.
- La composición y condiciones de operación finales son: 0.15 g/L de sacarosa, 0.05 g/L de dextrina y 0.05 g/L de tiourea y aplicando 5 Amperes con un tiempo de electrolisis de 2 minutos.
- Después del tratamiento con carbón activado el brillo se presenta desde la zona de alta y se desplaza hasta la zona de media, pero el brillo que se extiende hacia la zona de baja existe un ligero traslape de nubosidad y de manera definida en la zona de baja existe un aperlado de forma tenue.

Conclusiones

Como conclusión se tiene que:

- El baño tipo Watts resultante tiene la siguiente composición: sulfato de níquel 300 g/L, cloruro de níquel 45 g/L, ácido bórico 45 g/L (buffer), sacarosa 0.15 g/L (transportador), dextrina 0.05 g/L (abrillantador secundario), y tiourea 0.05 g/L (abrillantador primario).
- La dextrina al igual que la sacarosa son aditivos que trabajan a densidades de corriente baja (1 a 2 Ampere) dejando recubrimientos con un aperlado muy tenue, lo que lleva a reducir los costos en consumo de energía.
- La tiourea produce brillo dando un acabado bastante lustroso, acabado espejo, por lo que se consideró el abrillantador principal.
- Usando solamente la tiourea en el baño y trabajando un amplio rango de corriente (de 4 a 5 Ampere) no muestra un acabado con brillo, sin embargo la mezcla de sacarosa y la dextrina logran un acabado con un brillo sin acabado lustroso.
- Los aditivos por sí solos no generan acabados aceptables de brillo pero su combinación alcanza una apariencia brillante lustrosa esperada para este tipo de recubrimientos.
- El excedente del abrillantador primario (tiourea a una concentración de 0.3 g/L por encima de la cantidad de la composición del baño) genera contaminación orgánica, resultando un depósito con apariencia aperlada (blancuzca opaca levemente iridiscente).
- El tratamiento con carbón activado fue efectivo mostrado con el acabado de pruebas finales, y de acuerdo al gasto estimado para su uso resulta atractivo desde un punto de vista económico.
- Existen técnicas analíticas para la determinación de la concentración de aditivos, como HPLC, Voltametría Cíclica e IR, que para su uso se requiere de una inversión en el equipo y la capacitación para particularizar los métodos adecuados en cada caso, la celda Hull es la técnica que permite confirmar que las condiciones y funcionalidad del baño son correctas.

- Es necesario que el laboratorio de control de calidad de las empresas que se dedican a la galvanoplastia y se sugiere den seguimiento y control de las variables de operación usando celda Hull, construyendo un catálogo de pruebas que ofrezcan una respuesta rápida al problema presentado.

Referencias bibliográficas

1. AMBIOMA Consult, SL (2007). Guía sobre las mejores técnicas disponibles en España del sector de tratamiento de superficies metálicas y plásticas. España. Páginas: 322.
2. ARTAVIA Vega Nelson (2008). Diseño, construcción y puesta en marcha de un equipo de electrodeposición de cromo para el laboratorio de ingeniería química. Costa Rica. Páginas: 9-14.
3. BERRIO Herrera y Caro Paula Lidia (2017). Desarrollo y caracterización de un recubrimiento por niquelado químico sobre aluminio. México. Páginas: 12-20.
4. CALVILLO P., García Urrutia I., Diez J., A. Müller C., (2009) Estudio de célula Hull de un baño electrolítico de NiW y evaluación de sus propiedades. España. Recuperado de: <http://revistademetalurgia.revistas.csic.es/index.php/revistademetalurgia/article/view/154>.
5. CASTAÑOS Enrique (2015). Procesos electrolíticos y leyes de Faraday. Recuperado de: <https://lidiakonlaquimica.wordpress.com/tag/celda-electrolitica/>
6. CERVANTES Souto Arturo, Godoy Hernández Carlos (1991). Estudio sobre la concentración de abrillantadores secundarios para mejorar la nivelación en baños de níquel brillante. México (tesis de licenciatura). Páginas: 9.32.
7. CIFUENTES. Gerardo. Hizmeri. Chritian. (2012). Estudio resistivo de electrolitos utilizando celda Hull. Chile.
8. DE BARI George (1994) Nickel Electroplating País: U.S.A. ASM Handbook vol. 5 páginas: 201-227.
9. DE BARI George. (2010) Electrodeposition of Nickel. Recuperado de Modern Electroplating.
10. DE LEÓN Juan Gilberto (2016). Seminario de detergentes para laminación.ppt. Presentado por GE BETZ MEXICO. País: México. Páginas: 2-56.
11. EDINÉA P. S, Smichtz Sueli, P Quinaia Jamen, R, García Camila, K de Andrad. Mauro, C. Lopes, (2015). Influence of Commercial Organic Additives on the Nickel Electroplating. País: Brasil. Revista: International Journal of Electrochemical Science, Vol. 11, 2016 páginas: 983-997.

12. FELICITA Florence Nisha, Susai Rajendran, K. N. Srinivasan, S. John. (2011). Studies on Electrodeposition of copper from Methanesulphonic Acid Bath. India. International Journal of ChemTech Research Vol. 3 páginas: 1318-1325.
13. FLETCHER D., Walsh F. (1993). Industrial Electrochemistry, Second Edition, London: Blackie Academic & Professional, páginas: 385-400.
14. FLORES Carrera Oscar Vinicio (2009). Automatización del proceso de niquelado de metales, implementando un control lógico programable PLC. Guatemala.
15. FOX. Joe, (2009) Testing Methods for Electroplating Baths. Finishing test Supply inc. Painesville. Ohiotecnically speaking U.S.A. Metal Finishing.
16. GABE D. R, (2007) Hull and his cell. Transactions of the Institute of Metal Finishing.vol: 85. No: 6 páginas: 285-286. Loughborough University.
17. GABE. D. R. (2007). Watts of Watts nickel fame. Transactions of the Institute of Metal Finishing. Reino Unido. Volumen: 85 No: 4. Páginas: 179.
18. GALINDEZ. Espinoza. Deyli. Anaid. (2011). Influencia de los diferentes componentes de un baño Watts en la electrodeposición y sobre la morfología de los recubrimientos de níquel. México. Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico y Electroquímica. (Tesis de maestría).
19. GÓMEZ Camacho Lorenzo (2011). Estudio de componentes de sales orgánicas conductoras. Formación de películas delgadas organizadas de TCNQ, TTF y viologenos. España. Páginas: 41-62. (Tesis de doctorado).
20. GONZALEZ Mora Héctor Enrique, Teruya Chen Renzo. (2004). Estudio preliminar del carbón activado; situación en el Perú. Perú. Páginas: 3-23.
21. HERNANDEZ J. M., Gallego J. D. (2015) Deposición electrolítica de níquel España páginas: 2-27.
22. HURTADO Gutiérrez Allan Fabricio, Cabrera Velásquez Jhony Alberto (2014). Estudio de la niquelación como protección contra la corrosión, resalte del brillo y adherencia en el acero al carbón. Nicaragua. Páginas: 18-33.
23. INCO (1989). Guía para el niquelado. Distribuido por Galber S.A. DE C.V.
24. JULVE Enrique (2009). Historia de la galvanotecnia y técnicas afines. Recuperado de: <http://analesdequimica.es/index.php/AnalesQuimica/article/view/805/951> (805-1856-1-PB.PDF).

25. JULVE Enrique (2009). Historia de la galvanotecnia y técnicas afines. España. Anales de Química. Vol.: 105 núm.: 3 páginas: 227-233.
26. KAZUO Kondo, Rohan N. Akolkar, Dale P. Barkey y Masayuki Yokoy (2014). Copper Electrodeposition for Nanofabrication of Electronics Devices. Japón. Springer. Páginas: 28-30.
27. KOCOUR (2004) Operating Instructions for TCCG & TCACG 267 & 1000 ml. Heated Hull cells (110 Volt). Páginas: 1-5
28. LIDSAY James H. (2000) Hull Cell. Tomado de Plating and Surface Finishing Páginas: 10-13
29. MAHMUD Z. Á., Gordillo G., D' Alkaine V. (2017). Aspectos teóricos y prácticos de la tecnología de electrodeposición de cinc. Argentina. Páginas: 30-32. Recuperado de:
https://www.researchgate.net/publication/316997785_Aspectos_teoricos_y_practicos_de_la_tecnologia_de_electrodeposicion_de_cinc_httpwww-bibliointigobartrabintiMahmudGordillo2pdf
30. Manual del carbón activado. Recuperado de:
<http://www.elaguapotable.com/Manual%20del%20carbón%20activo.pdf>
31. MATT. Stauffer. Pauc. Inc. In Charlotte. N.C. (2012). The trouble with plating. U.S.A. Página: 39.
32. Metal finishing guide book (2013). Controlling the properties of nickel deposits. Páginas: 304-305.
33. Metal finishing guide book (2013). Purification of solutions. Página: 303
34. Metal Finishing México. (2015). Solución de problemas de níquel brillante. Recuperado de: http://mfmxico.blogspot.com/2015/04/solucion-de-problemas-para-niquel_9.html.
35. MODARRES-TEHRANI Z. A, Sadi and J. Mofidi. (2005). Investigation of Electrochemical Behaviour of Organic Additives Used in Electroplating of Nickel. India. Material Science Research India, Vol. 3 No. 1 páginas: 39-42.
36. NAVA Hernández Diego Uriel (2013). Electrodeposición y caracterización de recubrimientos de Ni-P. México. (Tesis de maestría) páginas: 19-31.

37. PALOMAR Pardavé Manuel Eduardo (1995). Determinación de los parámetros cinéticos en el proceso de electrocristalización de la plata sobre carbón vítreo, a partir de disoluciones amoniacales. México. Páginas 3-29. (Tesis de maestría).
38. PLANTE Marc. A., Stewart Fairlie, Bruce Bailey, Ian N. Acworth. (2014). Measurement and control of copper additives in electroplating baths by High-Performance Liquid Chromatography. U.S.A. Páginas: 2-14 Recuperado de: https://www.researchgate.net/publication/326466058_Measurement_and_Control_of_Copper_Additives_in_Electroplating_Baths_by_High-Performance_Liquid_Chromatography
39. PRADO Bocanegra Francisco (2016). La celda Hull.ppt. México. Páginas: 2-21
40. PRADO Bocanegra Francisco (2016). Mantenimiento Químico.ppt. México. Páginas: 2-19.
41. PRIETO García Francisco. Bolarín Ana María, Sánchez de Jesús Félix, Méndez Marzo María Aurora, (2005). Efecto del sistema de agitación sobre la codepositación de alúmina en recubrimientos de niquelado químico compuesto. México. Superficies y Vacío. Vol. 18 No. 1. Páginas: 38-45.
42. RASHIDI A. M, Amadeh A. (2009). Effect of electroplating parameters on microstructures of nanocrystalline nickel coatings. Irán. Science Direct. Vol.: 26. No. 1. Páginas: 82-86.
43. RASHIDI. A. M, Amadeh. A (2008). The effect of saccharin addition and bath temperature on the grain size of nanocrystalline nickel coatings. Irán. Revista: Surface and Coatings Technology. No. 24 páginas: 353-358.
44. RONDON Pérez Alexander, Acuña Barragán Julio Cesar (2013). Formulación y estandarización de soluciones galvánicas de origen alternativo para aplicaciones industriales. Colombia. Páginas: 24-27. Recuperado de: https://www.researchgate.net/publication/315779402_Formulacion_de_Soluciones_Galvanicas_de_Origen_Alternativo_para_Aplicaciones_Industriales.
45. ROSE Ian, Whittington Clive (2014). Nickel Plating Handbook. Belgica. Nickel Institute. Páginas: 54-63.
46. SCHLESINGER Mordechay Paunovic Milan (2000). Modern Electroplating. Cuarta edición U. S. A. paginas:

47. SCHREBLER Arratia Rodrigo (2007). Estudio del efecto de aditivos de la electrodeposición de cobre sobre cátodos permanentes. Chile. Páginas: 16-20. (Tesis de maestría).
48. SZKLARSKA M, A. Smolka, M. Popczyk, B. Losiewicz. (2015). Characteristics of the Galvanic Baths for Electrodeposition of Nickel Coatings Using the Cell Hull. Polonia. Páginas 79-88.
49. TEST Methode Manual. The Institute for Interconnectigand. Packaging Electronic Circuities. 2215 Sanders Roads Northbrook IL 60062-6135 U.S.A.
50. VELEZ Gustavo (2015). Solución de problemas para níquel brillante. México. Recuperado de: http://mfmxico.blogspot.com/2015/04/solucion-de-problemas-para-niquel_9.html. Fecha: 16 de Octubre de 2018.
51. VELEZ. Gustavo. (2018). Celda Hull níquel brillante. México. Recuperado de: <https://www.ciatekmexico.com/blog/celda-hull-niquel-brillante>.
52. VIDAL Maide, Amigo José Manuel, Rasmus Bro. Ostra Miren, Ubide Carlos (2009). Quantitative determination of additives in a commercial electroplating nickel bath by spectrophotometry and multivariate analysis. España. Analytical Methods. Vol. 2. Páginas: 86-92.
53. WALDFRIED Plieth (2008) Electrochemistry for Materials Science. Alemania. Elsevier. Páginas: 220- 229.
54. WEI J. C, Shwartz. M, and Nobe. K. (2008). Aqueous Electrodeposition of SmCo Alloys I. Hull Cell Studies. U.S.A. Journal of The Electrochemical Society Páginas: D660-D665.
55. XIONGXI Wu, Qifeng Gao and Zesong Li. (2015). Effects of additives on morphology and hydrogen evolution activities of nickel films prepared by electrodepositing. China. International Journal of Electrochemical Science. Vol.: 10, páginas. 8823-8823
56. YAMAMOTO Co., Ltd. (2015). Japón. Páginas: 2-16.
57. YANWEI Li, Jinhuan Yao, And Xiaoxi Huang. (2016). Effect of saccharin on the process and propertien of nickel electrodeposition from sulfate electrolyte. China. International Journal of Metallurgical and Materials Engineering. Vol. 2.123.

58. ZAMORA Celis Blanca, D. Estrada Guerrero, M. F. Sánchez Salmerón, C. Escamilla Montufar. Manual de Prácticas de Laboratorio de Electroquímica. Práctica 8: Celda Hull. ESIQIE-IPN, 2019.
59. ZECH N., Podlaha E. J., Landolt D. (1998). Rotating cylinder Hull cell study of anomalous codeposition of binary iron group alloys. Suiza. Journal of applied electrochemistry Vol. 28 páginas: 1251-1260.