

DETERMINATION OF BRIGHTENER AND LEVELER ADDITIVES IN ALKALINE NON-CYANIDE ZINC PLATING BATHS

Franco Manganiello ⁽¹⁾

Sonia Bruno ⁽²⁾

Mónica Zapponi ⁽²⁾

Walter Egli⁽¹⁾

ABSTRACT

The use of organic additives on alkaline non-cyanide zinc plating baths is necessary to have the right level of brightness and appearance of the coating to accomplish quality standards requirements. Usually, these additives are complex mixtures of polymeric materials, and their quantification by conventional analytical methods is very difficult to achieve. This work focuses on an adaptation of the cyclic pulse voltammetric stripping method developed by Kudraytsev, for industrial process conditions. This complex analytical technique was simplified, allowing additives to be determined using simple instruments and cheap electrodes that can be easily adapted to a process control laboratory. The number of essays required by the original technique was reduced by 90% through the modeling of the effect of the additives on cathodic efficiency. Results of the simultaneous quantification of leveler and brightener concentrations were correct, showing less than 10% of error. This allows the method to be used on industrial plants, improving process control. This method can also be adapted to other plating baths.

Key words: Zinc plating, Cyanide free, Brightener, Carrier.

(1) CIDEPINT – (CICBA-CONICET) Av. 52 entre 121 y 122, (1900) La Plata. anelpire3@cidepint.gov.ar

(2) REDE-AR, Tenaris-Siderca, Campana 2804, Argentina

DETERMINACIÓN DE ADITIVOS NIVELADORES Y ABRILLANTADORES EN BAÑOS DE CINCAO ELECTROLÍTICO EN MEDIO ALCALINO LIBRE DE CIANUROS

Franco Manganiello ⁽¹⁾
Sonia Bruno ⁽²⁾
Mónica Zapponi ⁽²⁾
Walter Egli⁽¹⁾

RESUMEN

Los baños de galvanizado electrolítico en medio alcalino libre de cianuros requieren el empleo de aditivos orgánicos niveladores y abrillantadores para lograr el brillo y la apariencia necesarios para cumplir con los requerimientos de calidad. Estos aditivos generalmente están compuestos por mezclas complejas de materiales poliméricos, lo que hace muy dificultosa su cuantificación por técnicas analíticas convencionales. En el presente trabajo se realizó una adaptación de la técnica de pulsos de potencial propuesta por Kudryatsev para las condiciones de proceso existentes en plantas industriales. Se logró además simplificar esta compleja técnica analítica para que pueda ser realizada en un laboratorio de control de proceso con instrumental más simple y electrodos económicos. Mediante la modelización del efecto de los aditivos sobre la eficiencia catódica se redujo además el número de ensayos a realizar en un 90% respecto de la técnica original. Los resultados obtenidos en la determinación de las concentraciones de nivelador y abrillantador en forma simultánea fueron correctos, con desviaciones menores al 10%, con lo que se posibilita la aplicación del método en planta y el control más eficiente del proceso estudiado. Este método puede ser adaptado a otros baños electrolíticos.

Palabras clave: Galvanizado electrolítico, Libre de cianuros, Abrillantador, Nivelador.

INTRODUCCIÓN

Las soluciones electrolíticas utilizadas en la galvanoplastia en general están constituidas por una sal del metal a depositar disuelta en agua en concentraciones bastante elevadas, cercanas a la molaridad. Para obtener depósitos de buena calidad, esto es, baja porosidad, apariencia adecuada, brillo óptimo y espesores uniformes suele ser necesario el agregado de compuestos orgánicos. En el caso del cincado en medio alcalino libre de cianuros suelen utilizarse dos tipos de aditivos: niveladores y abrillantadores. Los primeros suelen ser mezclas poliméricas complejas, con elevados pesos moleculares y variedad de grupos funcionales cuyo objetivo es lograr depósitos uniformes y compactos, mientras que los abrillantadores pueden presentar moléculas cuyas composiciones son un poco más simples y logran mejorar el brillo del recubrimiento. Si bien en algunos casos estos compuestos pueden determinarse cuantitativamente en condiciones controladas de laboratorio, es conocido el hecho de que cuando están en electrolitos industriales y luego de un tiempo de trabajo se producen mezclas muy complejas de difícil cuantificación analítica sin recurrir a complejas técnicas de análisis, generalmente no disponibles en la industria. En los años 90, Kudryatsev [1] publicó una ingeniosa técnica electroquímica que permite cuantificar ambos aditivos en baños electrolíticos basado en trabajos previos [2]. Sin embargo no ha tenido la difusión práctica esperada debido a la complejidad instrumental necesaria y a la capacitación requerida del analista, generalmente no disponibles en laboratorios de control de plantas industriales. La primera etapa de este trabajo consistió en corroborar el funcionamiento del método de Kudryatsev para las condiciones de proceso existentes en una planta de cincado electrolítico de piezas de acero convencional. El cincado es realizado en medio alcalino libre de cianuros (ZnO 30 g/L + NaOH 210 g/L) a 50°C. En una segunda etapa se logró simplificar la técnica para que pueda realizarse con menor equipamiento y en menor tiempo que con el método original.

(1) CIDEPINT – (CICBA-CONICET) Av. 52 entre 121 y 122, (1900) La Plata. anelpire3@cidepint.gov.ar

(2) REDE-AR, Tenaris-Siderca, Campana 2804, Argentina

DESARROLLO Y RESULTADOS

El método de Kudryatsev se basa en la aplicación de una secuencia de escalones de potencial sobre un electrodo de disco rotante (EDR) de platino girando a $\omega=1500$ rpm, tal como la que se muestra en el esquema de la figura 1. Estos potenciales se controlan con un potenciostato (PAR 273) y se miden contra un electrodo de referencia de calomel saturado (ECS).

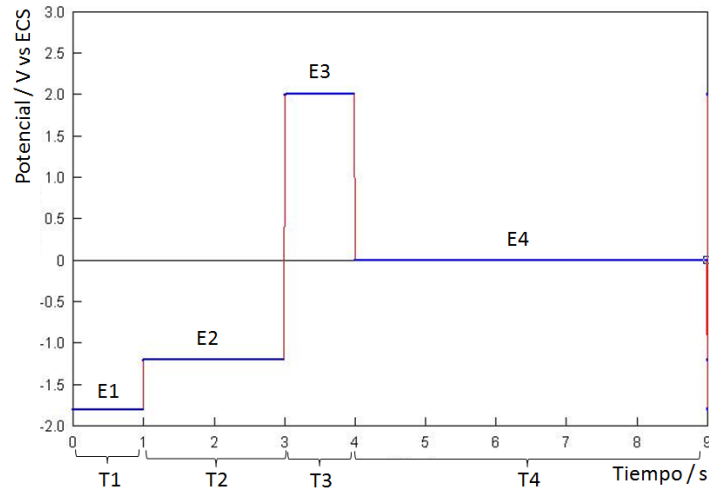


Figura 1. Secuencia de escalones de potencial característico.

La duración (T_i) y los valores de potencial (E_i) de estos escalones se adecuaron al electrolito y a las condiciones operativas industriales de manera que ocurran los siguientes procesos:

E1/T1: Depósito de Zn.

E2/T2: Disolución del Zn depositado durante la aplicación de E1.

E3/T3: Limpieza del electrodo, eliminando por oxidación restos de productos orgánicos que pudieran quedar adsorbidos sobre la superficie del mismo.

E4/T4: Normalización o estabilización del electrodo. Si no se realiza este tratamiento los resultados no son reproducibles.

La cantidad de Zn depositada durante la aplicación de E1, dependerá de las concentraciones de nivelador y/o abrillantador que se agreguen al electrolito. Esto puede observarse en los barridos de potencial de la figura 2, donde se muestra como la densidad de corriente de depósito de Zn y el correspondiente pico de disolución anódica disminuyen cuando se agrega un 4% de nivelador y 0.1 % de abrillantador (Todas las concentraciones son en % V/V).

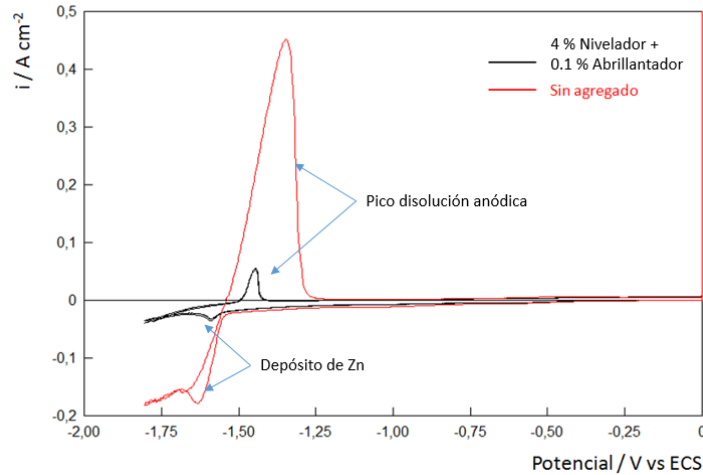


Figura2. Barridos de potencial para 30 g/L ZnO + 210 g/L NaOH registrado a 100 mV/s, $\omega=1500$ rpm y $T=50^\circ\text{C}$.

También se debe tener presente que la temperatura y la relación $R = [\text{Zn}^{2+}]/[\text{NaOH}]$ afectan la cinética de la reacción de depósito de Zn [3, 4]. En este trabajo se mantuvo una temperatura constante de $50^\circ\text{C} \pm 0.2$ y $R=7$, valores objetivo utilizados en el proceso industrial. En la figura 3 se muestra un detalle de una de las secuencias como la descrita en la figura 1.

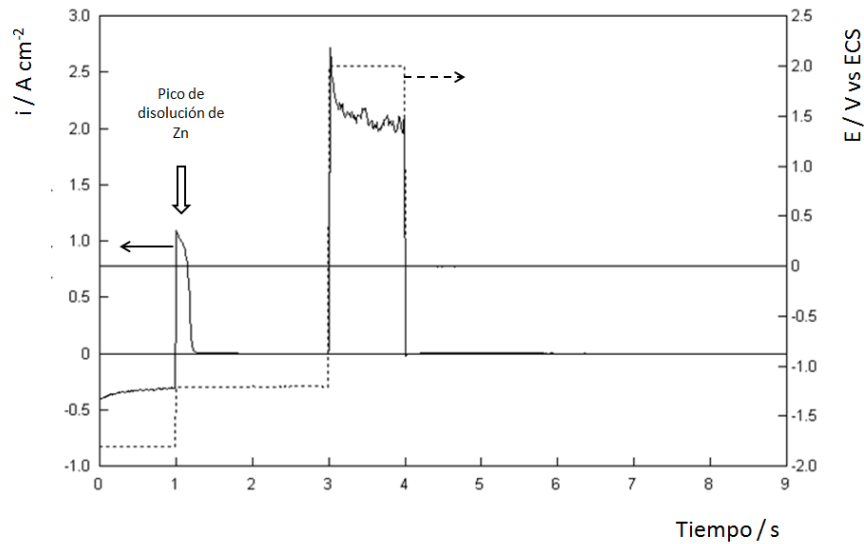


Figura 3. Respuesta en densidad de corriente de una secuencia de escalones de potencial.

Como la cantidad de Zn depositada durante E1 se disuelve completamente durante la aplicación de E2, el área del pico de redisolución anódica o la carga asociada a dicho proceso (Q), puede tomarse como cuantificación de la cantidad de Zn depositada durante la aplicación de E1 de acuerdo a:

$$Q = \int_{T_1}^{T_1+T_2} i dt \quad (1)$$

Esta densidad de carga obtenida de la integración de dicho pico durante la aplicación de E2 permite definir la efectividad de un aditivo nivelador como:

$$A\% = (1 - Q_{ad} / Q_0) \times 100 \quad (2)$$

donde Q_{ad} se obtiene aplicando (I) para un electrolito con aditivo y Q_0 para un electrolito sin aditivos. Este parámetro permite la cuantificación del nivelador. Por otro lado se define además el parámetro:

$$A_1\% = (1 - Q_s / Q_p) \times 100 \quad (3)$$

donde Q_s se obtiene aplicando (I) para un electrolito con nivelador y abrillantador y Q_p para un electrolito sólo con nivelador. Este parámetro permite calcular la concentración de abrillantador.

Determinación de aditivo nivelador.

Se prepara una solución estándar de 30 g/L ZnO + 210 g/L NaOH y se coloca un volumen V_1 sin aditivos en la celda y se aplica el programa de escalones de potenciales. Luego se realizan agregados sucesivos de a 1 ml de la solución estándar con 10% de nivelador y se alcula $A\%$ hasta obtener valores constantes. Con estos resultados se construye la curva de $A\%$ en función del volumen de solución agregada (V). De esta curva se obtiene gráficamente el volumen del punto de inflexión (V_{PI}) tal como se muestra en la figura 4. En este punto se alcanza la concentración crítica ($C_{crítica}$) de aditivo en la celda, valor a partir del cual, agregados sucesivos de nivelador no incrementan el valor de $A\%$.

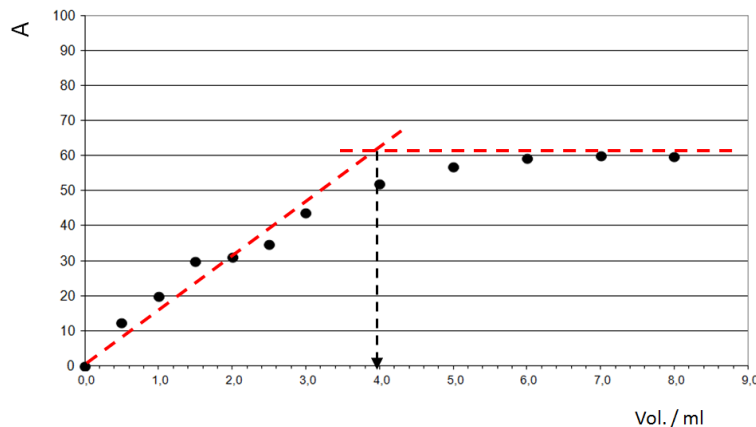


Figura 4. Obtención de la concentración crítica de nivelador.

Con V_{PI} y V_1 se obtiene fácilmente $C_{crítica}$ de acuerdo a:

$$C_{crítica} = 10\% V_{PI} / (V_{PI} + V_1) \quad (4)$$

Una vez obtenida la $C_{crítica}$ se determina una nueva curva de $A\%$ vs. V para la solución problema. Se agrega un volumen V_1 de electrolito sin aditivo y se hacen agregados de a 1 ml de electrolito de línea del cual se quiere medir la concentración del aditivo nivelador. Se determina V_{PI} del mismo modo que para $C_{crítica}$ obteniendo en este caso un volumen V'_{PI} . Se calcula la concentración incógnita de aditivo ($C_{muestra}$) según:

$$C_{muestra} = C_{crítica} (V'_{PI} + V_1) / V'_{PI} \quad (5)$$

Para el electrolito de trabajo industrial la definición de V'_{PI} es óptima para $C_{muestra} \geq 4\%$. Por lo tanto para asegurarnos mediciones correctas en todo el rango de concentraciones es ideal realizar sobre agregados de un 4% de nivelador antes de realizar la medida y luego restarle ese valor al resultado final.

Determinación de aditivo abrillantador

Se prepara una solución estándar con un agregado de 4% de nivelador y se coloca un volumen V_C de la misma en la celda electrolítica. Se aplican los escalones de potencial como los utilizados en la determinación del nivelador para esta solución y para agregados sucesivos de 1 ml de electrolito con 4% de nivelador y una concentración conocida de

abrillantador ($C_{0.1} = 0.1 \%$). Se calcula $A_1\%$ para cada agregado y se traza la curva correspondiente. Luego se determina la misma curva para un electrolito incógnita (SOL_X) del cual se quiere medir la concentración de abrillantador. Luego se determinan gráficamente V_{STD} y $V_{abrillantador}$ trazando una paralela al eje de abscisas que corte ambas curvas en un mismo valor de $A_1\%$, cercano a 30%, tal como se muestra en la figura 5.

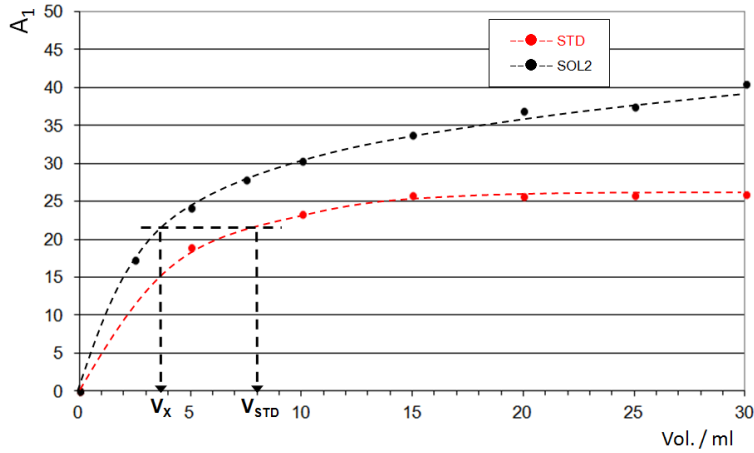


Figura 5. Curva de $A_1\%$ vs. V para el estándar con 4% nivelador + 0.1% abrillantador y para SOL_X .

La concentración de abrillantador (C_{abr}) se calcula con la siguiente fórmula:

$$C_{abr} = (C_{0.1} \cdot V_{STD}) / V_{abrillantador} \quad (6)$$

Simplificación determinación de nivelador.

Se decidió utilizar electrodos estacionarios de alambre de Pt y de acero y se realizaron ensayos a 30° C, 40° C y 50° C y en algunos casos a temperatura ambiente. En la Figura 6 se presentan curvas de $A\%$ vs V para un electrolito con 8% de nivelador a varias temperaturas para el electrodo de Acero.

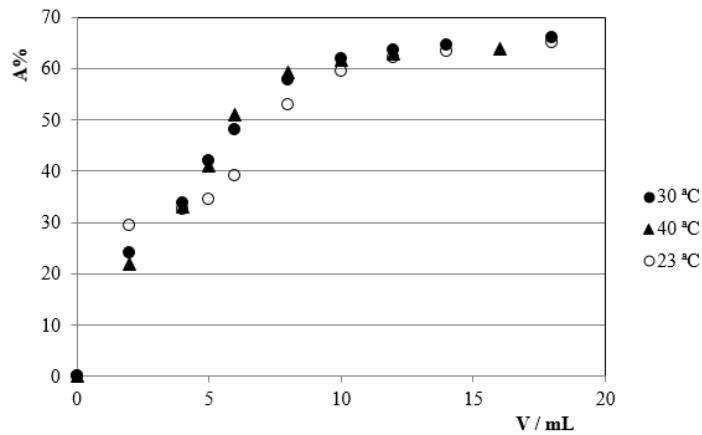


Figura 6. Dependencia de $A\%$ vs V a distintas temperaturas, alambre de Acero con 8% de nivelador.

Las curvas obtenidas a distintas temperaturas con el electrodo estacionario de Pt presentan una forma similar a aquella obtenida a 50°C con el EDR. Esto indica que es posible la determinación de V_{PI} con el electrodo estacionario. Resta cuantificar $C_{critica}$ para cada temperatura. En la Tabla 1 se presentan los resultados obtenidos con electrodos estacionarios de platino y acero:

	Temperatura				Material de electrodo
	26	30	40	50	
$C_{\text{critica}} (\%)$	0,88	0,82	0,70	0,64	Platino
	0,53	0,31	0,20	0,21	Acero

Tabla 1. Dependencia de C_{critica} con la temperatura.

Para verificar las simplificaciones del método (temperatura ambiente y electrodo fijo) se realizaron ensayos por triplicado con dos soluciones de concentraciones conocidas de nivelador, 6% y 10%, utilizando el electrodo de acero. Se midió la temperatura de la solución en cada caso para conocer el valor de la C_{critica} a aplicar (Tabla 1), y se calculó la concentración de nivelador a partir de los V'_{PI} y de la Ecuación 5. Los resultados se muestran en la tabla 2.

C Conocida (%)	C Calculada			Error (%)
6	5,52	5,52	5,71	7
10	9,50	10,40	10,40	4

Tabla 2. Cálculo de concentración de nivelador a distintas temperaturas.

El error porcentual es menor al 10%, el cual es aceptable para el control de rutina. Considerando la rapidez de la técnica respecto de la original, la aplicación del método en la línea de producción se torna posible.

Mediante observaciones periódicas del comportamiento de $A\%$ vs V , se pudo verificar que el valor asintótico que alcanza $A\%$ para V grandes es aproximadamente constante ($\approx 65\%$). Por lo tanto, se puede calcular V'_{PI} intersecando una recta horizontal en $A\% = 65\%$ con otra que pase por el origen y el punto de $A\%$ correspondiente a un agregado único de solución problema. Esto se observa con mayor detalle en la Figura 7, en la que se grafica $A\%$ vs V para un agregado único de muestra de 5 ml con concentración de 6% de nivelador.

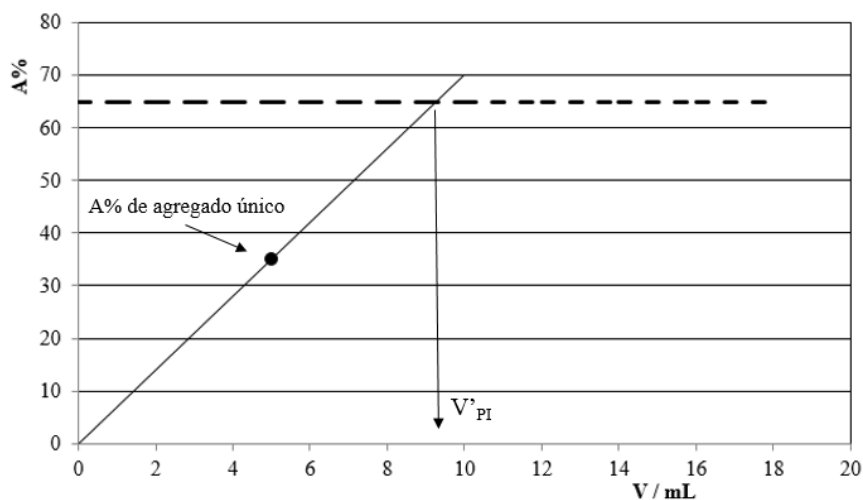


Figura 7. Ejemplo de cálculo con agregado único

Se realizaron determinaciones con los electrodos estacionarios de platino y de acero a 30 °C, 40 °C y 50 °C, con agregados únicos de 4, 5 y 6 ml para establecer cuál de ellos da mejores resultados. Para los agregados únicos de 5 y 6 ml se obtuvieron errores menores al 10%, valores comparables a los de la técnica con agregados completos.

Simplificación determinación de abrillantador.

Se realizaron determinaciones a temperatura ambiente y con electrodos estacionarios de platino y de acero. De las curvas $A_1\%$ vs. V se cuantificó la concentración de abrillantador utilizando diferentes valores de comparación en

ordenadas para confirmar si se mantiene 30% o si es necesario modificarlo. A modo de ejemplo en la tabla 3 se muestran los resultados obtenidos para el electrodo de acero.

A ₁ %	C _{abr} (%)	C _{Calculada}	Error (%)
20	0,05	0,06	20
	0,20	0,23	15
30	0,05	0,06	20
	0,20	0,22	10
35	0,05	0,05	0
	0,20	0,20	0
40	0,05	0,05	0
	0,20	0,20	0

Tabla 3. Cálculo de A₁% de corte para cuantificar C_{abr}.

Para ambos electrodos los resultados de la determinación de C_{abr} utilizando un A₁% estimado entre 35-45% resultan excelentes y se comprueba la factibilidad del método utilizando electrodos estacionarios.

En la figura 8 se representan las regresiones logarítmicas de las curvas de A₁% vs V para distintas C_{abr} a temperatura ambiente.

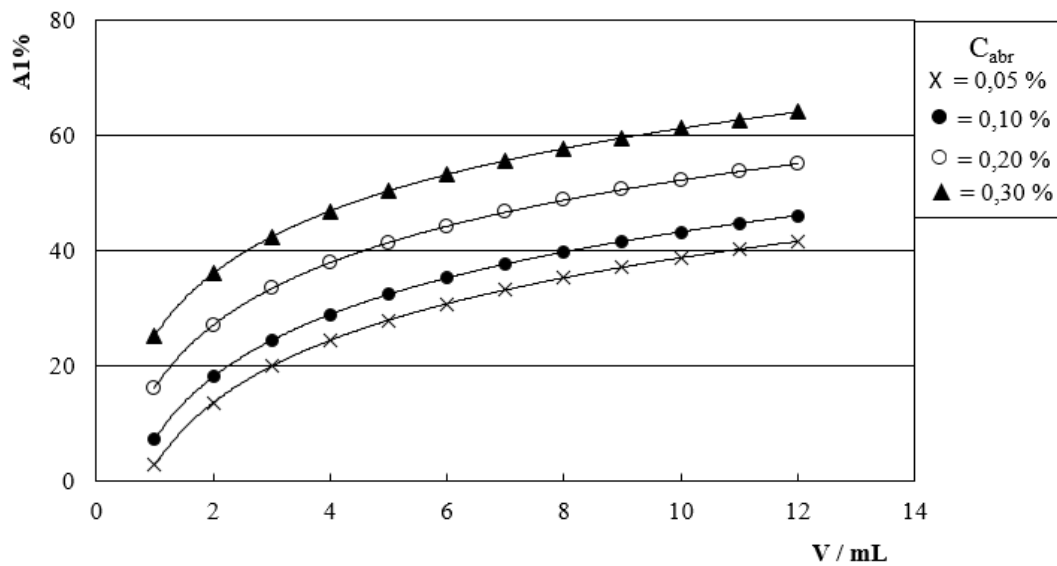


Figura 8. Regresiones de curvas de A₁% vs. V para diferentes C_{abr}. (

Las ecuaciones obtenidas presentan coeficientes de correlación ≈ 0.95 y son de la forma:

$$A_1\% = A \cdot \ln V + B \quad (7)$$

Del análisis de estas expresiones se desprende una funcionalidad del parámetro B con C_{abr}. Esto se analiza con mayor detalle en la figura 9, en la que se grafican directamente los parámetros A y B en función de C_{abr}.

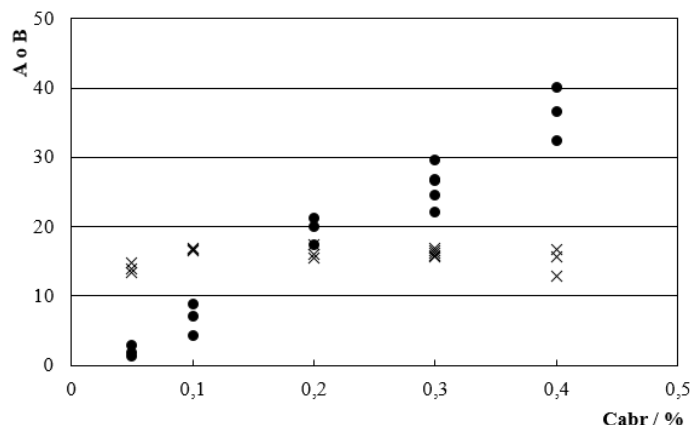


Figura 9. Dependencia de los parámetros A (x) y B (●) con C_{abr} .

Estos resultados indican que el parámetro A es independiente de C_{abr} , mientras que B no lo es. Luego, definiendo una expresión analítica entre B y C_{abr} , se podría obtener una relación biunívoca entre $A_{1\%}$ y C_{abr} . De este modo es posible calcular C_{abr} para una solución incógnita con un único agregado de muestra, reduciendo los tiempos de ensayo y la complejidad de la técnica experimental. Para lograr esto se evaluaron distintas regresiones de B vs C_{abr} (Lineal, logarítmica, cuadrática y potencial). A modo de ejemplo se muestran las ecuaciones correspondientes a la regresión potencial:

$$A_{1\%} = A * \ln(Vol) + (a * C_{abrillantador}^b)$$

$$C_{abrillantador} = \sqrt[b]{\frac{A_{1\%} - A * \ln(Vol)}{a}}$$

Los resultados para las diferentes correlaciones se muestran en la Tabla 4.

Cabr (%)	C_{abr} (%) calculada para diferentes regresiones de B			
	Lineal	Logarítmica	Cuadrática	Potencial
0,05	0,01	0,05	0,02	-
0,10	0,07	0,07	0,07	0,08
0,30	0,25	0,21	0,24	0,26

Tabla 4. Evaluación de las diferentes correlaciones de B vs C_{abr} .

En principio, cada una de las cuatro alternativas optimiza su exactitud en diferentes rangos de concentraciones. La regresión potencial resulta más efectiva para valores de concentración altos, mientras que la logarítmica representa mejor valores bajos de concentración. La concentración en la línea de producción está comprendida entre 0,05 % y 0,15% por lo que, realizando un sobre agregado de 0,1% de abrillantador a la muestra antes de realizar el ensayo, se estaría en un rango de concentraciones en el que la regresión potencial es la más adecuada para realizar el cálculo, con errores menores al 20%. Mediante la aplicación de esta nueva simplificación del método, será posible reducir notablemente el tiempo del ensayo y utilizar una menor cantidad de muestra.

CONCLUSIONES

Se adecuó la técnica de Kudryatsev al electrolito de cincado alcalino libre de cianuros utilizado en una planta de galvanizado de tubos, permitiendo la determinación analítica de los aditivos orgánicos, no posible hasta la fecha. Se eliminó la necesidad de utilizar un termostato para medir las concentraciones de nivelador y abrillantador en el electrolito. Se implementó el uso de electrodos estacionarios de platino y acero pudiendo eliminar la necesidad del

EDR. Se logró disminuir el tiempo de ensayo a través de los agregados únicos de muestra para la determinación de ambos aditivos.

Se mejoró la sensibilidad del método a través de sobre agregados a la muestra previo a la determinación, para ambos aditivos.

Referencias.

[1] A Method for Determining Additive Concentration in Alkaline Noncyanide Zinc Plating Baths. L.N. Solodkova and V.N. Kudryavtsev. Metal Finishing, May 1996. pp. 26-31.

[2] Cyclic Pulse Voltammetric Stripping Analysis of Acid Copper Plating Baths. D. Tench and J. White. J. Electrochem. Soc. Vol. 132, N° 4, April 1985, pp. 831-834.

[3] Cathodic processes on zinc in alkaline zincate solutions. V. Ravindran and V.S. Muralidharan. Journal of Power Sources 55 (1995) 237-241.

[4] Recent Progress in Bright Plating from Zincate Electrolytes. J. Darken. Transactions of the Institute of Metal Finishing. 1979, Vol. 57.