

PH BEHAVIOUR IN ACIDIC ZINC ELECTROPLATING BATHS

Paola Pary^(1,4)
Sonia Bruno⁽²⁾
Héctor A. Lazzarino⁽³⁾
Walter A. Egli⁽¹⁾

ABSTRACT

The pH of acidic zinc electroplating baths is known to affect some important factors of the industrial process: metallic zinc dissolution to prepare stock solution, conductivity of the electrolyte, morphology and surface quality of the coatings and corrosivity of the electrolyte. One specific subject is the conductor roll corrosion mechanism, also affected by the pH value of the solution. For these reasons the pH dependence on the temperature and composition of the acid electrolyte for electro galvanizing was studied. ZnSO₄ aqueous solutions were prepared according to the composition and concentration operating range of a standard electrogalvanizing process, using H₂SO₄ to adjust pH at values 1, 2 and 3 at 20°C. pH measurements were carried out with a combined glass electrode, varying the electrolyte temperature (every 10°C between 20 and 60°C) and composition (modification of Zn⁺² content and individual or simultaneous addition of usual contaminants: Fe⁺², Na⁺, Cr⁺³ y Cl⁻). The influence of calibrating the equipment at the sample's temperature to avoid errors due to the difference between the ideal and real isothermal point of the electrode, was also evaluated. A lineal algorithm that relates pH and temperature was found for this particular electrolyte, with a slope $\alpha = 0.01$. Our results show that the electrolyte temperature is the main process variable that modifies pH value of the solution, compared to sensibility to variations in the composition. These results allow the improvement of the process control system, so that the proper process corrections can be carried out.

Key words: pH, zinc electroplating, temperature, calibration

(1) CIDEPINT, CICPBA-CONICET. Av. 52 e/ 121 y 122, La Plata, CP 1900, Argentina, 0221-4831141, anelpire8@cidepint.gov.ar

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

(3) Siderar-Ternium, Florencio Varela 1888, Argentina

(4) Engineering School, National University of La Plata, Av.1 y 47, La Plata 1900, Argentina

COMPORTAMIENTO DEL PH DE SOLUCIONES ÁCIDAS DE ELECTROCINCADO

Paola Pary ^(1,4)
Sonia Bruno ⁽²⁾
Héctor A. Lazzarino ⁽³⁾
Walter A. Egli ⁽¹⁾

RESUMEN

Es sabido que el pH de las soluciones ácidas de electrocincado afecta algunas condiciones importantes para el proceso industrial: cinética de disolución de cinc metálico para preparar las soluciones, conductividad del electrolito, morfología y calidad de los depósitos y poder corrosivo del electrolito. Un punto específico es el mecanismo de corrosión de los rodillos conductores, también afectado por el pH. Por este motivo, se estudió la dependencia del pH con la temperatura y la composición del electrolito ácido de electro-galvanizado. Las soluciones acuosas de ZnSO₄ utilizadas se prepararon de acuerdo a la composición y al rango de concentraciones operativas de la línea de electrocincado, usando H₂SO₄ para regular el pH en los valores 1, 2 y 3 a 20°C. Se realizaron medidas de pH con electrodo combinado de vidrio, modificando la temperatura (cada 10°C entre 20 y 60°C) y la composición del electrolito (variación del contenido de Zn⁺² y agregado individual o simultáneo de contaminantes: Fe⁺², Na⁺, Cr⁺³ y Cl⁻). Asimismo, se evaluó la influencia de calibrar el equipo a la temperatura de las muestras, para evitar errores por desviación del punto isotérmico del sensor. Fue posible hallar un algoritmo lineal con pendiente $\alpha = 0.01$ que relaciona, para este electrolito en particular, su pH con la temperatura. Los resultados muestran que la temperatura es la principal variable del proceso que modifica el valor de pH de la solución, en comparación con la sensibilidad a cambios en la composición. El algoritmo hallado, permitirá mejorar el sistema de control, realizando ajustes de proceso más precisos.

Palabras clave: pH, electrocincado, temperatura, calibración.

INTRODUCCIÓN

El pH del electrolito durante el galvanizado electrolítico en medio ácido es de fundamental importancia, dado que esta variable de proceso modifica propiedades importantes de la solución, como por ejemplo su conductividad y su poder corrosivo. Es conocido además que el valor de pH de la solución también determina la morfología y la calidad de los depósitos obtenidos, llegando a producir distintos tipos de cambios de coloración sobre la superficie de los productos cincados así como también pérdida de eficiencia catódica. En los casos en que la concentración del catión metálico en el electrolito es controlada mediante disolución química de cinc sólido, la concentración de H⁺ incide directamente en la cinética de dicha reacción, afectando entonces la estabilidad y el control de este parámetro fundamental del galvanizado electrolítico.

En la planta de galvanizado electrolítico de bobinas de chapa de acero de Siderar en Florencio Varela se controla el pH mediante electrodos convencionales de bulbo de vidrio en dos puntos de medición. Esporádicamente se han presentado algunas inconsistencias en los valores medidos por ambos instrumentos frente a los controles realizados en laboratorio para las mismas soluciones que han forzado la realización de procesos de calibración no programados para asegurar la confiabilidad del proceso.

(1) CIDEPINT, CICPBA-CONICET. Av. 52 e/ 121 y 122, La Plata, CP 1900, Argentina, 0221-4831141, anelpire8@cidepint.gov.ar

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

(3) Siderar-Ternium, Florencio Varela 1888, Argentina

(4) Facultad de Ingeniería, UNLP, Av. 1 y 47, La Plata, Argentina.

En estudios previos se pudo verificar que el pH del electrolito afecta notablemente el proceso de corrosión de los rodillos conductores de la línea pudiendo dañar severamente la superficie de los mismos cuando nos acercamos a valores más bajos que 2.

Con el objetivo de determinar las posibles fuentes de error en la medición de pH en línea y en laboratorio se realizó un estudio sistemático de las variables operativas y condiciones de laboratorio en forma conjunta entre SIDERAR y CIDEPINT. De acuerdo a esto se realizaron determinaciones de pH en función de la temperatura para varias soluciones preparadas a partir de los componentes del electrolito de línea como así también para muestras del mismo, enviadas desde la planta, con el objetivo de comprender la influencia de las variables de proceso, principalmente de la temperatura, sobre el valor de pH de estas soluciones electrolíticas de cincado en medio ácido. Por otro lado, se analizaron las posibles fuentes de error al realizar medidas de pH.

DESARROLLO

Se prepararon soluciones de ZnSO₄ con 90 gramos de cinc por litro (soluciones 1 a 3) con pH 1, 2 y 3 a 20°C. Posteriormente, para evaluar el efecto de los distintos componentes del electrolito sobre el pH, se modificó la concentración de cinc a 80 y 100 g/L con pH = 2 a 20°C y se agregó FeSO₄, Na₂SO₄, Cr₂(SO₄)₃ y NaCl según la Tabla 1. El pH de todas estas soluciones fue ajustado utilizando H₂SO₄. Además se trabajó con la solución denominada LEZ, muestreada por personal de la línea durante un episodio de diferencia de lectura entre los dos puntos de medición. Por último, se llevaron a cabo ensayos utilizando 15 muestras recolectadas en la línea, ensayadas en laboratorio de la planta por personal de la empresa durante el mes de noviembre de 2013 (Tabla 2). Se midió la variación del pH de las soluciones de la Tabla 1 con la temperatura utilizando un pH-metro ALPHA PY-41 ALTRONIC con termocupla ALTRONIC TPA-V calibrado a 20°C con soluciones amortiguadoras (buffers) marca Anedra de pH 4 y 7 respectivamente. También se utilizó un buffer de pH 4 preparado en el CIDEPINT a partir de ftalato ácido de potasio, patrón primario, de acuerdo a lo indicado por la Oficina Nacional de Estándares de Estados Unidos [1]. Estos ensayos se repitieron calibrando el equipo para cada temperatura a la que se midieron las muestras de modo de corregir el error en las mediciones correspondiente a la desviación del punto isotérmico del electrodo, de acuerdo a recomendaciones de bibliografía consultada [2].

Los valores registrados de pH corresponden al rango de temperaturas de 20 a 60 °C con variación en intervalos de 10°C. La temperatura de las soluciones durante cada medición se mantuvo constante utilizando una celda encamisada de vidrio conectada a un termostato FRIGOMIX 1495. Se utilizó un agitador magnético para homogeneizar las soluciones.

Se realizó un muestreo en ambos puntos de medición de la línea (sensor 1 y sensor 2) determinando el valor de pH en forma conjunta con equipos de laboratorio de planta y de CIDEPINT, calibrando con buffers comerciales y patrones primarios (Tabla 3).

Muestra	pH a 20°C	Zn ⁺² (g/L)	Fe ⁺² (g/L)	Na ⁺¹ (g/L)	Cr ⁺³ (ppm)	Cl ⁻¹ (ppm)
Solución 1	1,00	90	0	0	0	0
Solución 2	2,00	90	0	0	0	0
Solución 3	3,00	90	0	0	0	0
Solución 4	2,00	80	0	0	0	0
Solución 5	2,00	100	0	0	0	0
Solución 6	2,00	90	2	0	0	0
Solución 7	2,00	90	0	18	0	0
Solución 8	2,00	90	0	0	30	0
Solución 9	2,00	90	0	0	0	100
Solución 10	1,99	90	2	18	30	100
LEZ	1,49	94,16	1,79	13,50	51,00	111,44

Tabla 1: composición de las soluciones estudiadas

Table 1: composition of the studied solutions

Muestra	Fecha	Hora	T ₁	pH sensor 1	pH s1 (corr. a 20°C)	T ₂	pH sensor 2	pH s2 (corr. a 20°C)	pH lab. (20°C)	pH CIDEPINT (20°C)
1	01/11/2013	11:40	63,0	2,02	1,59	63,2	1,76	1,33	1,64	1,41
2	02/11/2013	10:40	62,0	2,01	1,59	63,0	2,52	2,09	1,65	1,49
3	03/11/2013	10:00	62,0	2,00	1,58	63,0	2,60	2,17	1,65	1,59
4	04/11/2013	15:30	62,0	1,99	1,57	63,1	1,98	1,55	1,60	1,58
5	05/11/2013	09:45	62,0	2,00	1,58	63,8	1,95	1,51	1,59	1,57
6	08/11/2013	15:15	50,0	2,58	2,28	51,4	2,65	2,34	2,20	2,25
7	09/11/2013	12:15	62,0	2,19	1,77	62,9	2,23	1,80	1,70	1,68
8	11/11/2013	09:20	62,0	2,04	1,62	63,5	2,01	1,58	1,58	1,57
9	12/11/2013	09:50	56,0	2,01	1,65	57,6	2,06	1,68	1,60	1,55
10	13/11/2013	11:40	62,0	1,98	1,56	62,3	2,03	1,61	1,59	1,51
11	15/11/2013	16:50	62,0	1,98	1,56	63,0	2,04	1,61	1,65	1,55
12	16/11/2013	12:00	61,0	2,00	1,59	61,9	2,01	1,59	1,64	1,57
13	17/11/2013	16:15	62,0	1,98	1,56	63,2	1,94	1,51	1,54	1,51
14	19/11/2013	10:50	62,0	2,02	1,60	63,8	2,12	1,68	1,65	1,52
15	22/11/2013	10:07	61,0	1,97	1,56	63,0	2,02	1,59	1,57	1,51

Tabla 2: composición de las muestras tomadas en la línea de electrocincado

Table 2: composition of the samples taken at the zinc electroplating line

Sector	Muestra	Temperatura (°C)	pH empresa	pH empresa (20°C)	Temperatura (°C)	pH CIDEPINT	pH CIDEPINT (20°C)
Enfriamiento	Electrolito de línea	61,8	1,80	1,38	57,8	1,69	1,31
	Buffer pH=4 CIDEPINT	33,8	4,06	- ¹	31,7	3,91	-
Calentamiento	Buffer pH=7 Fisher	33,0	6,91	-	32,7	3,89	-
Laboratorio	Muestra de línea enf.	43,0	1,63	1,43	53,6	1,55	1,41
	Muestra de línea cal.	41,0	1,62	1,41	52,0	1,73	1,41

Tabla 3: medidas de pH en la línea de electrocincado

Table 3: pH measurements at the zinc electroplating line

RESULTADOS

Las medidas de pH en función de la temperatura para las soluciones de ZnSO₄ + H₂SO₄ y LEZ presentan, como se ve en la Figura 1, un comportamiento lineal del pH frente a la temperatura:

$$\text{pH}(T_2) = \text{pH}(T_1) + \alpha (T_2 - T_1) \quad (1)$$

La pendiente es la misma ($\alpha = 0.01$) para todos los valores iniciales de pH.

La variación de la concentración de cinc en el rango de estudio no genera una modificación significativa en el valor del pH medido (Figura 2), aunque tanto la adición de FeSO₄ como la de Cr₂(SO₄)₃ ocasiona una leve disminución en la pendiente de la regresión pH vs. T respecto de la solución sin Fe⁺² ni Cr⁺³ (Figuras 3 y 5). Contrariamente a este comportamiento, se ve que en el caso de la solución a la que se adicionó Na₂SO₄, el valor del pH medido en el mismo rango de temperaturas sufrió un leve aumento respecto de la solución sin agregados (Figura 4) mientras que el agregado de cloruros no ocasiona efectos notorios sobre los valores de pH medidos (Figura 6). Finalmente, puede verse que la adición de efectos de los diferentes iones agregados sobre los valores

¹ El valor de pH medido para muestras distintas del electrolito de electrocincado no se corrige a 20°C dado que el algoritmo (1) sólo es aplicable a este tipo de soluciones.

de pH medidos genera que la solución conteniendo a todos ellos se comporte en forma prácticamente igual a la solución preparada sólo con $ZnSO_4 + H_2SO_4$ (Figura 7).

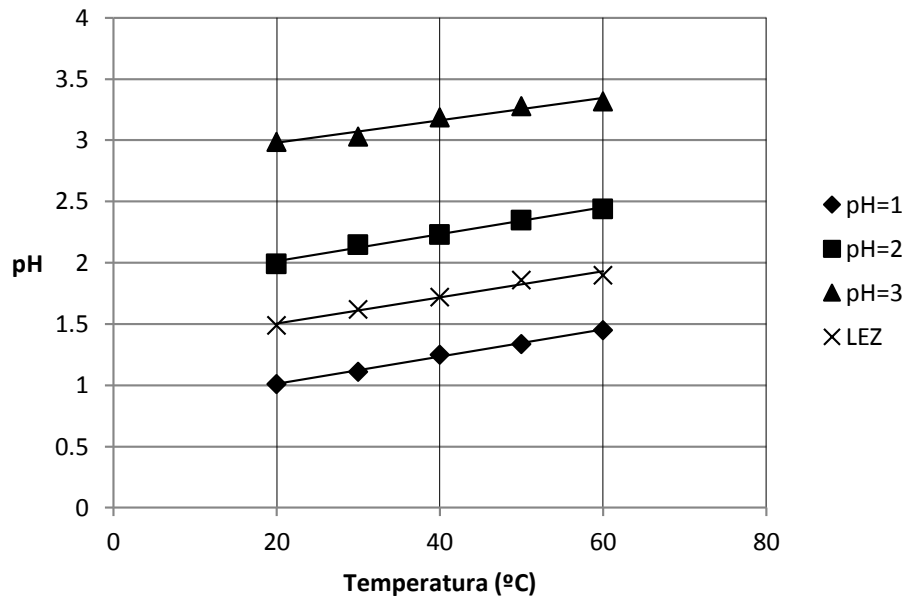


Figura 1: pH vs. Temperatura, soluciones de $ZnSO_4 + H_2SO_4$, $[Zn^{+2}] = 90$ g/L y LEZ
Figure 1: pH vs. Temperature, $ZnSO_4 + H_2SO_4$ solutions, $[Zn^{+2}] = 90$ g/L and LEZ

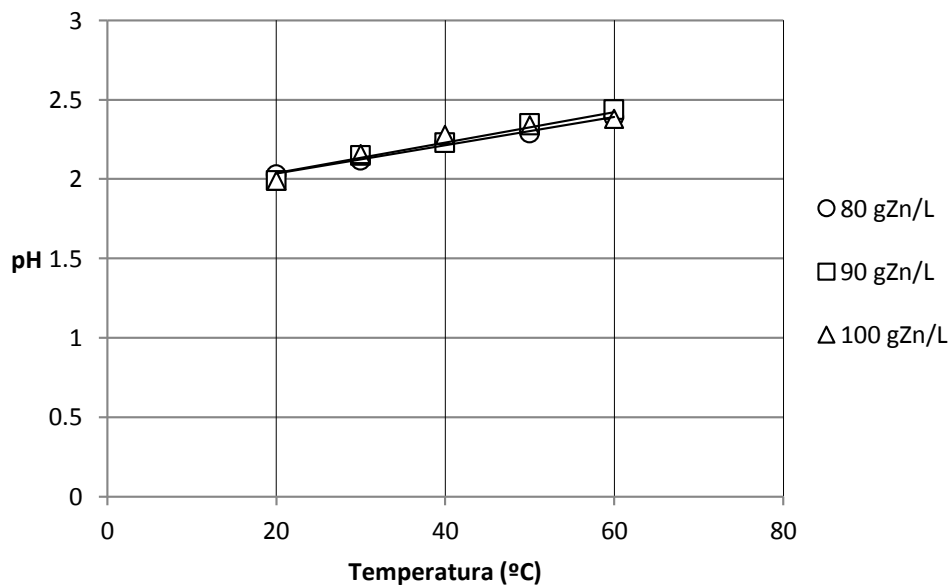


Figura 2: pH vs. Temperatura, soluciones de $ZnSO_4 + H_2SO_4$, diferentes concentraciones de Zn^{+2}
Figure 2: pH vs. Temperature, $ZnSO_4 + H_2SO_4$ solutions, different Zn^{+2} concentrations

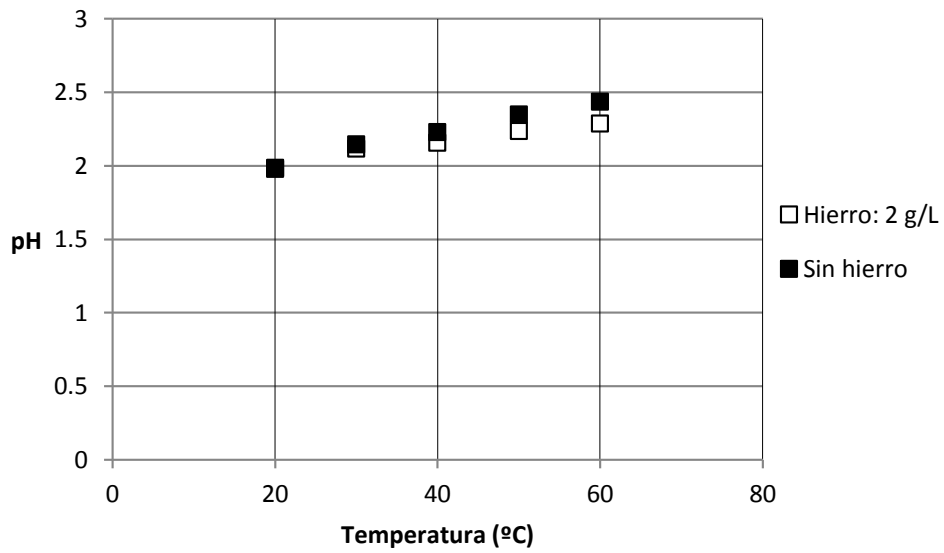


Figura 3: pH vs. Temperatura, soluciones de ZnSO₄ + H₂SO₄, agregado de Fe⁺²
Figure 3: pH vs. Temperature, ZnSO₄ + H₂SO₄ solutions, addition of Fe⁺²

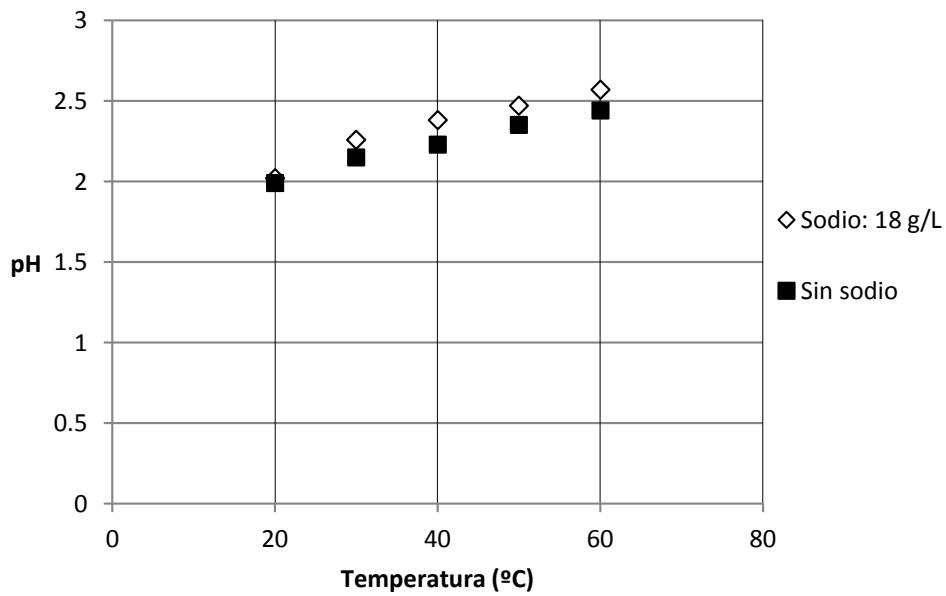


Figura 4: pH vs. Temperatura, soluciones de ZnSO₄ + H₂SO₄, agregado de Na⁺¹
Figure 4: pH vs. Temperature, ZnSO₄ + H₂SO₄ solutions, addition of Na⁺¹

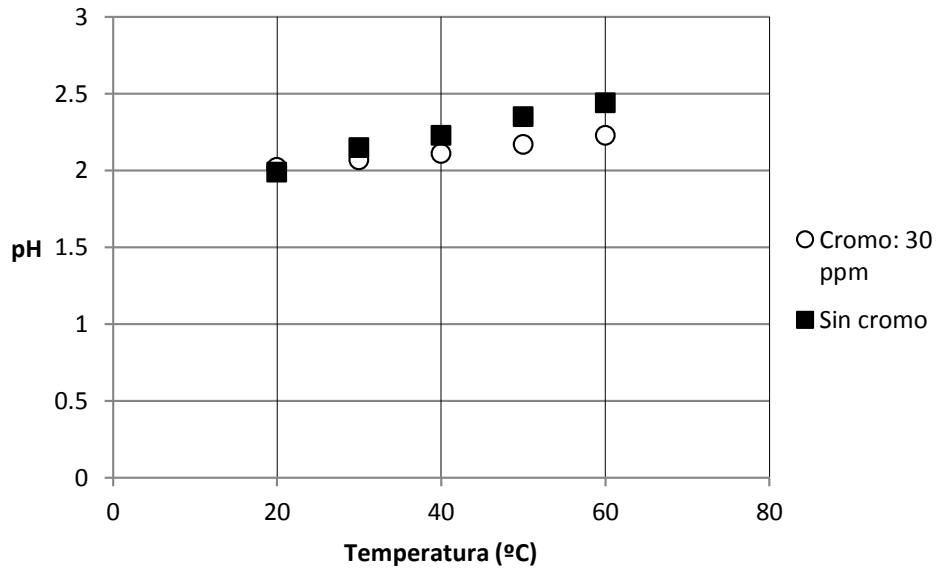


Figura 5: pH vs. Temperatura, soluciones de ZnSO₄ + H₂SO₄, agregado de Cr⁺³
Figure 5: pH vs. Temperature, ZnSO₄ + H₂SO₄ solutions, addition of Cr⁺³

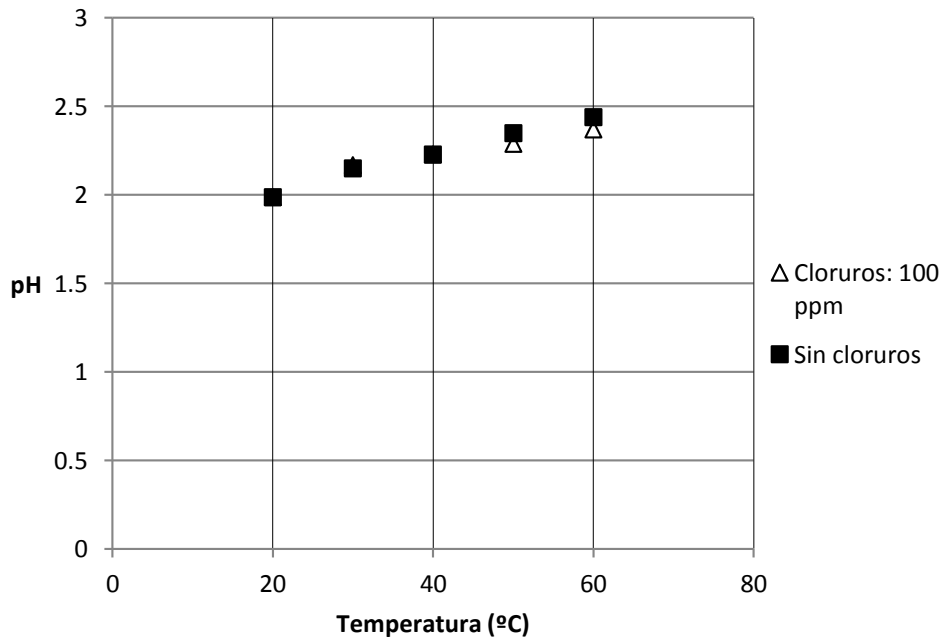


Figura 6: pH vs. Temperatura, soluciones de ZnSO₄ + H₂SO₄, agregado de Cl⁻¹
Figure 6: pH vs. Temperature, ZnSO₄ + H₂SO₄ solutions, addition of Cl⁻¹

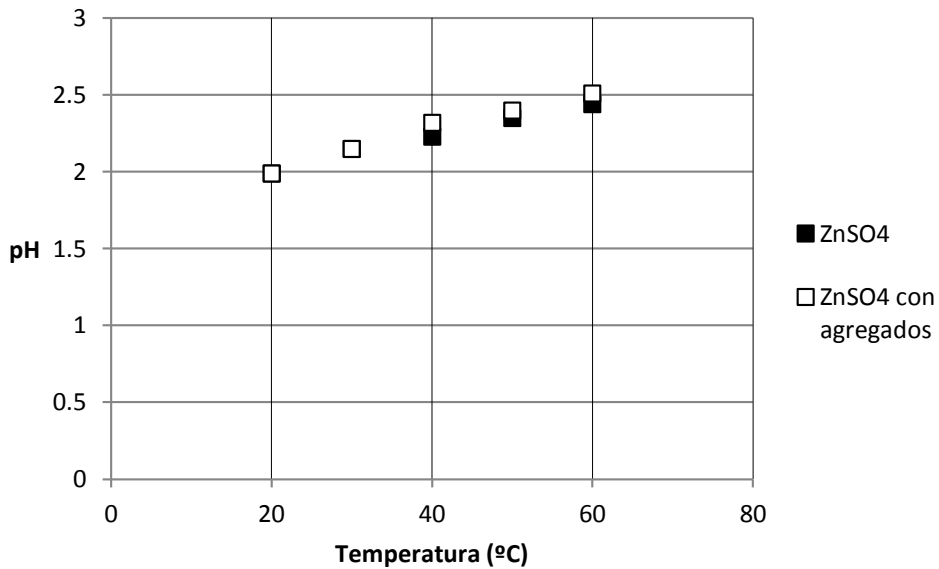


Figura 7: pH vs. Temperatura, soluciones de $ZnSO_4 + H_2SO_4$, agregado simultáneo de Fe^{+2} , Na^{+1} , Cr^{+3} y Cl^{-1}
Figure 7: pH vs. Temperature, $ZnSO_4 + H_2SO_4$ solutions, simultaneous addition of Fe^{+2} , Na^{+1} , Cr^{+3} and Cl^{-1}

El comportamiento encontrado al calibrar el sensor a la temperatura de las muestras es similar al hallado en los ensayos con calibración a 20°C, aunque el valor de los coeficientes R^2 correspondientes a las regresiones lineales disminuyó (0,70 vs. 0,90). Este resultado puede adjudicarse a la variación del pH de las soluciones amortiguadoras con la temperatura y la imposibilidad de los equipos convencionales de ajustar el valor de calibración en forma exacta, es decir, si la solución amortiguadora de pH = 4,00 a 20 °C tiene, por ejemplo, un valor de pH = 4,05 a 50 °C el equipo reconoce el valor 4,00 y no es posible modificarlo.

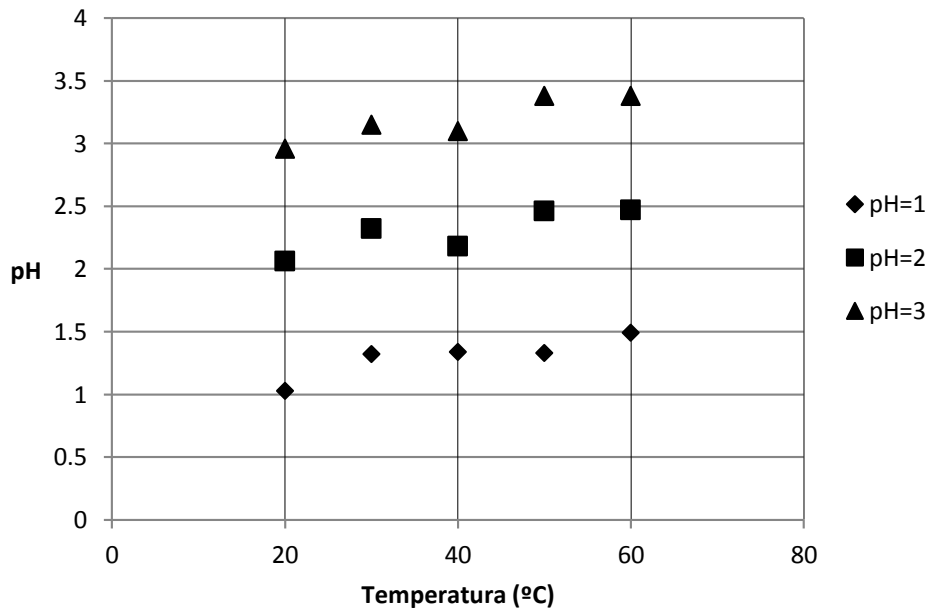


Figura 8: pH vs. Temperatura, soluciones de $ZnSO_4 + H_2SO_4$, $[Zn^{+2}]=90$ g/L, calibración a temperatura de la muestra
Figure 8: pH vs. Temperature, $ZnSO_4 + H_2SO_4$ solutions, calibration at sample's temperature

Respecto de las muestras de electrolito tomadas en planta, las temperaturas y pH leídos en los dos instrumentos de la línea se denominan “T₁”-“pH sensor 1” y “T₂”- “pH sensor 2”. Los valores de pH corregidos a 20 °C corresponden a los valores ajustados utilizando la dependencia lineal determinada en este trabajo (ecuación 1), de manera de poder comparar todos los valores que han sido medidos a distintas temperaturas. Los resultados demuestran una tendencia a valores más elevados en los datos informados por la empresa. En el caso de los valores de “pH sensor 1” se observa una mayor coincidencia con las mediciones realizadas en el CIDEPINT. Por otro lado, los valores de “pH sensor 2” presentan mayor desvío hacia valores superiores y una mayor dispersión (Figuras 9 y 10). La desviación estándar para el conjunto de datos medido por cada electrodo arrojó un valor de 0,28 para el sector de enfriamiento, 0,18 para el sector de calentamiento y finalmente, 0,19 y 0,16 para los valores del CIDEPINT y el laboratorio de la empresa respectivamente.

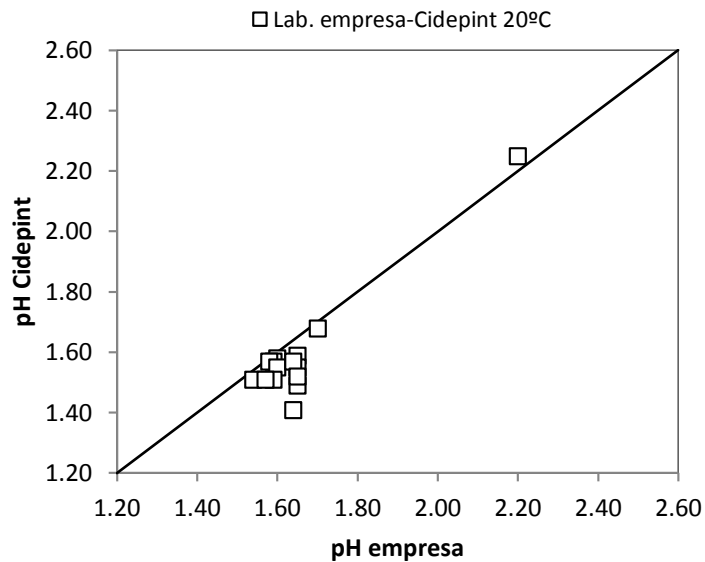


Figura 9: pH medido en laboratorio de la empresa y del CIDEPINT a 20°C
Figure 9: pH measurements at the company and CIDEPINT laboratories at 20°C

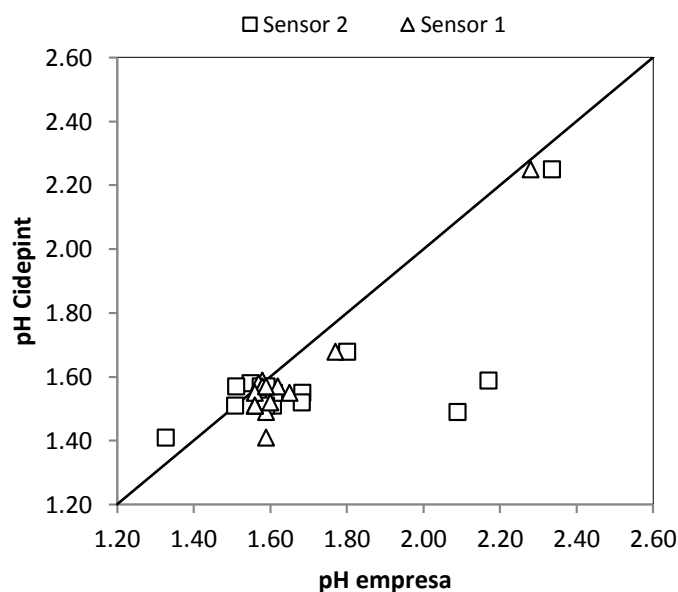


Figura 10: pH medido en circuitos de calentamiento y enfriamiento de línea de electrocincado y en el CIDEPINT
Figure 10: pH measurements from heating and cooling circuits at the zinc electroplating line and at CIDEPINT laboratory

CONCLUSIONES

Se determinó una relación lineal de pendiente $\alpha = 0,01$ entre el pH del electrolito de cincado en medio ácido y su temperatura (ecuación 1).

Utilizando esta ecuación es posible calcular el pH del electrolito de línea para diferentes temperaturas, considerando que la misma no tiene relación alguna con la compensación de la pendiente de la ecuación de Nernst que realiza en forma automática el sensor del pH-metro. Debido a este comportamiento, sería necesario informar conjuntamente con un valor de pH la temperatura a la cual el mismo fue medido. Asimismo, se debería definir el pH de trabajo de la línea siempre referido a una misma temperatura. El PLC de proceso debería tener en cuenta la ecuación (1).

Se concluye que la composición del electrolito ([Zn+2], [Fe+2], [Na+], [Cr+3] y [Cl-]) no modifica apreciablemente su pH dentro de los rangos de concentraciones estudiados y con la precisión necesaria para el control adecuado de proceso.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires y a SIDERAR por el apoyo económico para realizar este trabajo.

REFERENCIAS

- 1- Y.C. Wu, W. F. Koch, R. Durst. Standard reference materials: standardization of pH measurements. U.S. Department of commerce. National Bureau of Standards special publication 260-53. 1988.
- 2- Radiometer analytical. pH: theory and practice.
- 3- J.J. Barron Colin Ashton, L. Gary. The effects of temperature on pH measurement. Reagecon Diagnostics Ltd.
- 4- E. K. Springer. pH measurement guide. Hamilton.
- 5- D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, S. Crouch. Química analítica. 7ma. edición. Editorial Reverté.
- 6- E. Villarreal, S. Bello. Electroodos de medida y referencia. Electroquímica Parte 2. Anuies, 1975.
- 7- I.N. Levine. Físicoquímica. 5ta. Edición. Editorial McGraw Hill.