

DESARROLLO DE ELECTROLITO DE COBREADO EN MEDIO ALCALINO LIBRE DE CIANURO.

P. Pary^{a,b}, L.N. Bengoa^{a,b}, J. Baliño^a, P.R. Seré^a, W.A. Egli^a

RESUMEN

Desde ya hace muchos años en la industria de la galvanoplastia se utilizan los electrolitos basados en cianuro para obtener recubrimientos de cobre. Estos electrolitos son altamente tóxicos y se están haciendo numerosas investigaciones con el fin de obtener alternativas para su reemplazo. El objetivo del presente trabajo es estudiar el sistema de Cu^{+2} -glutamato como reemplazo del cianuro y evaluar su idoneidad para la obtención de recubrimientos de cobre alcalino moderado (pH8) sobre sustratos de acero y de Zamak con fines industriales y decorativos. Para ello se realizaron experiencias de cobreado en las distintas geometrías de celdas utilizadas en la industria a escala de laboratorio (celdas de cátodo plano con agitador magnético, celdas de cátodo oscilante y celdas de barril rotativo). Los depósitos obtenidos fueron caracterizados por diferentes técnicas. Se obtuvieron recubrimientos de cobre homogéneos, de aspecto brillante y de adecuada adherencia sobre los diferentes sustratos y en las distintas geometrías de celdas utilizadas.

INTRODUCCIÓN

Los electrolitos basados en cianuro se han utilizado en la industria de galvanoplastia durante muchos años para obtener recubrimientos metálicos de cobre, zinc, plata y oro de buena calidad. Sin embargo, debido a su alta toxicidad y su impacto extremadamente negativo en el medio ambiente durante la eliminación de los desechos [1], estos electrolitos se están reemplazando actualmente por baños electrolíticos libres de cianuro. Para el caso del zinc, éstos son principalmente soluciones alcalinas fuertes donde las funciones complejantes y polarizantes del cianuro las cumplen aniones metálicos cargados negativamente, junto con algunos aditivos orgánicos. Estos últimos son potencialmente adecuados para la producción de depósitos de zinc según los requisitos de calidad industrial y, por lo tanto, se han convertido en un importante tema de estudio. Del mismo modo, la electrodeposición de cobre se ha llevado a cabo utilizando electrolitos alcalinos que contienen cianuro para producir recubrimientos finos (recubrimientos

^aCentro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT), La Plata, Argentina

^bFacultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, Argentina

Autor principal: w.egli@cidepint.gov.ar

“strike”) que tienen como objetivo proteger los sustratos menos nobles que el cobre para los subsiguientes procesos de galvanización en medio ácido, aumentar la resistencia a la corrosión y también la adherencia del recubrimiento posterior. Por ejemplo, la industria de partes de automóviles aplica esta técnica a piezas fabricadas con zamak, una aleación de zinc-aluminio, que también contiene cobre, magnesio y concentraciones más bajas de hierro, níquel, plomo y cadmio [2]. Dado que esta aleación, no se puede revestir con cobre directamente de los electrolitos de sulfato ácido debido a la reacción de cementación del cobre y a la falta de adherencia, es esencial un sub-revestimiento de cobre depositado con los baños alcalinos cianurados donde el sustrato es pasivo, para lograr el objetivo perseguido [3,4]. Como se mencionó anteriormente, la alta toxicidad del cianuro, junto con la aplicación de regulaciones ambientales más severas han dirigido los esfuerzos de los investigadores hacia la búsqueda de nuevos sistemas de cobreado más amigables con el medio ambiente y alternativas menos tóxicas.

Hasta la actualidad se han estudiado diversas formulaciones [5-13]. Todas ellas contienen un compuesto que actúa como agente complejante, previniendo la precipitación de óxido de cobre a valores de pH superiores a 4. Por ejemplo, se sabe que los aminoácidos tienen la capacidad de reaccionar con el cobre formando complejos estables [14]. Entre ellos, los aminoácidos que tienen un segundo grupo carboxílico, tales como los ácidos aspártico y glutámico, han demostrado ser mucho más eficaces como agentes de adición que los que contienen solamente un grupo carboxílico, siendo el ácido glutámico ($C_5H_9NO_4$) el que tiene mayor efecto [15]. Además, este compuesto forma complejos cargados negativamente con Cu^{+2} a valores de pH superiores a 4 tal como lo hace el cianuro con el Cu^+ . En base a esto, podría esperarse que el anión glutamato (Glu^{-2}) sea un buen sustituto del cianuro y no sólo un aditivo, en sistemas donde las condiciones alcalinas son necesarias.

En la industria automotriz, electrónica, bijouterie, etc. se utilizan pequeñas piezas metálicas, muchas de ellas con formas intrincadas, que es necesario recubrir con un metal o aleación ya sea para mejorar su aspecto y/o aumentar su resistencia a la corrosión. Uno de los métodos más utilizados para aplicar éstos recubrimientos es el proceso de galvanoplastia en tambor rotativo. Independientemente del metal que se aplique como recubrimiento final, la primera etapa del proceso es el cobreado “strike” que se realiza en medio alcalino para evitar el cementado del sustrato (acero, zamak, cinc, etc.) y con baños a base de cianuro, el cuál es muy tóxico y contaminante.

La necesidad de reducir y/o eliminar al cianuro como complejante ha generado nuevas líneas de investigación cuyo objetivo es proponer alternativas de menor toxicidad y más simples desde el punto de vista del manejo de los residuos generados.

El objetivo del presente trabajo es estudiar el sistema de Cu^{+2} -glutamato [16] y evaluar su idoneidad para el recubrimiento de cobre alcalino moderado (pH 8) sobre sustratos de acero y de Zamak con fines industriales y decorativos. Para ello se realizaron experiencias de cobreado en las distintas geometría de celdas utilizadas en la industria a escala de laboratorio (celdas de cátodo plano con agitador magnético, celdas de cátodo oscilante y celdas de barril rotativo). Los depósitos obtenidos fueron caracterizados por diferentes técnicas.

DEPÓSITOS DE COBRE EN CELDA DE CÁTODO PLANO CON AGITACIÓN MAGNÉTICA

EXPERIMENTAL

Los depósitos de cobre se realizaron sobre placas de acero de $6,5 \text{ cm}^2$. Para delimitar el área de ensayo se utilizó una cinta resistente a la solución alcalina. El ánodo empleado fue de cobre de 13 cm^2 . Como celda de deposición electrolítica se utilizó un vaso de precipitado de vidrio de 250 ml ubicado sobre una platina calefactora para mantener la temperatura en 60°C y agitar mediante buzo magnético. El electrolito utilizado fue de $[\text{Cu}^{+2}] = 0,20 \text{ M}$ y $[\text{Glu}^{-2}] = 0,60 \text{ M}$ con pH 8 ajustado mediante adición de KOH. En algunos ensayos se agregó un nivelador comercial "B12" provisto por Laring S.A. en una concentración de 20 ml/l. Se obtuvieron recubrimientos 1, 5, 10, 15 y $30 \mu\text{m}$ de espesor a 3 densidades de corriente (j) de 8 A/ft^2 , 30 A/ft^2 , y 70 A/ft^2 . Antes del proceso de electrodeposición de cobre, las muestras fueron preparadas con distintos métodos:

Limpieza A: solución de hidróxido de sodio (NaOH) 23 g/l a 50°C ; $j=1 \text{ A/dm}^2$, polaridad anódica; luego decapado en solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 10% v/v a temperatura ambiente.

Limpieza B: solución de fosfato monosódico monohidratado ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 3,35 g/l, hidróxido de sodio (NaOH) 1,95 g/l y carbonato de sodio (Na_2CO_3) 2,38 g/l a 80°C ; $j=3 \text{ A/dm}^2$, polaridad catódica; luego decapado en solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 10% v/v a temperatura ambiente.

Limpieza C: solución de fosfato monosódico monohidratado ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 12,62 g/l, hidróxido de sodio (NaOH) 15,32 g/l y carbonato de sodio (Na_2CO_3) 30 g/l a 85°C ; $j=3$

A/dm², polaridad catódica; luego decapado en solución de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 10% v/v a temperatura ambiente.

Limpieza D: decapado en solución de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 10% v/v a temperatura ambiente.

Ensayo	Espesor (μm)	j (A/ft ²)	Preparación	Eficiencia (%)
1	1	8	D	100,00
2	5	8	D	98,61
3	10	8	D	96,14
4	30	8	D	96,77
5	1	30	D	100,00
6	5	30	D	99,32
7	10	30	D	100,00
8	15	30	D	100,00
9	30	30	D	97,39
10	1	70	D	100,00
11	5	70	D	100,00
12	10	70	D	100,00
13	15	70	D	98,81
14	30	70	D	99,50

Tabla 1: Ensayos de cobreado sin aditivo.

RESULTADOS

Los datos y resultados de los ensayos se muestran en las Tablas 1 y 2. La Tabla 1 corresponde a ensayos sin aditivo y la 2 con nivelador B12. El tiempo de decapado ácido fue de 15 segundos.

En las Tablas 1 y 2 se puede ver que la eficiencia de todos los ensayos se mantiene alrededor de 100%. Con respecto al ensayo 15, es posible que el valor obtenido se deba a un error en la medida del peso de la placa, y no se lo considera válido. Para verificar los valores de eficiencia obtenidos se seleccionaron las muestras 4 y 19 que corresponden a los ensayos sin y con aditivo, respectivamente realizados a 8 A/ft² y de 30 μm de espesor y se obtuvieron las imágenes de las Figuras 1 y 2 por microscopía electrónica de barrido (SEM) del espesor de los depósitos. Los espesores medidos se emplearon en el cálculo de la eficiencia para comparar con los resultados obtenidos por pesada.

Tabla 2: Ensayos de cobreado con aditivo B12

Ensayo	Espesor (μm)	j (A/ft^2)	Preparación	Eficiencia (%)
15	1	8	A	442,99
16	5	8	A	100,00
17	10	8	A	97,11
18	15	8	A	95,50
19	30	8	A	92,46
20	1	30	D	100,00
21	5	30	D	100,00
22	10	30	D	100,00
23	10	30	A	94,94
24	15	30	A	100,00
25	30	30	A	100,00
26	1	70	D	100,00
27	5	70	D	100,00
28	10	70	D	100,00
29	15	70	D	97,61
30	30	70	D	100,00
31	30	70	A	-

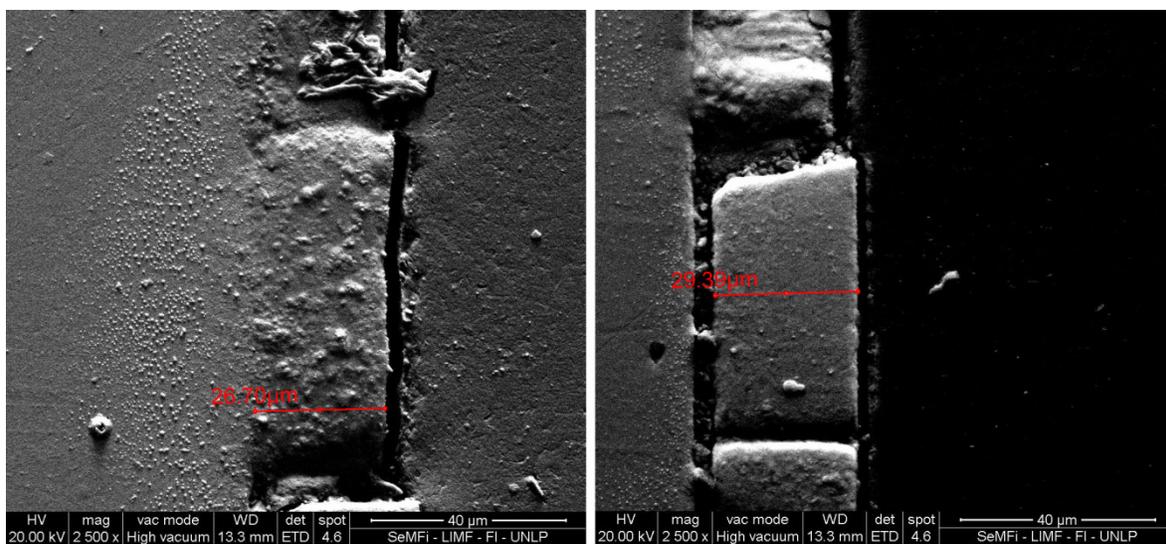


Figura 1. Fotografía SEM (2500X) de la muestra del ensayo 4

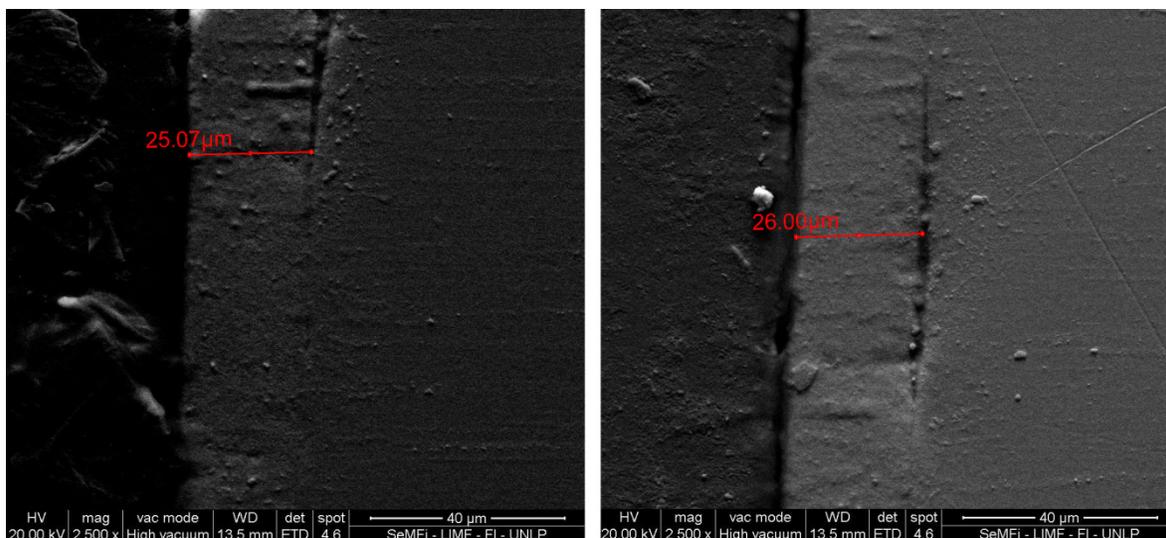


Figura 2. Fotografía SEM (2500X) de la muestra del ensayo 19.

Tabla 3: valores de eficiencia calculados por pesada y por SEM.

Ensayo	Masa teórica (g)	Masa pesada (g)	Esp. SEM (μm)	Ef. por pesada (%)	Ef. por SEM (%)
4	0,175	0,170	0,161	96,77	91,45
19	0,172	0,159	0,145	92,46	84,63

Una propiedad crítica del depósito es la adherencia al sustrato ya que si éste no es adherente deja de cumplir su función protectora. La adherencia se refiere a la fuerza de unión entre el sustrato y el recubrimiento y debe ser suficiente para resistir estrés térmico, mecánico y las características del medio donde se utilice la pieza. En los ensayos previos se comprobó que se obtenían depósitos de baja adherencia. En consecuencia, se buscó mejorarla modificando el tratamiento superficial previo según recomendaciones de la bibliografía [3]. Se seleccionó el ensayo 25 como base para realizar los ensayos 32 al 34 (Tabla 4) y luego comparar con este el cambio en la adherencia en función de la limpieza del sustrato. El tiempo de decapado ácido fue de 60 segundos.

Tabla 4: ensayos con aditivo Laring B12 y tiempos de decapado de 60 s.

Ensayo	Espesor (μm)	j (A/ft^2)	Preparación	Corriente en preparación (mA)
32	30	30	A	58,5
33	30	30	B	200
34	30	30	C	200
35	30	30	C	200

Como se observa en la Figura 3 que compara los ensayos 25 y 32, al aumentar el tiempo de decapado ácido de 15 a 60 segundos aumenta considerablemente la adherencia.

El ensayo 36 se realizó a 70 A/ft^2 para verificar si el incremento en la adherencia se mantenía a esa densidad de corriente. Se comparó esta placa con la 31 y se observó que utilizando la limpieza electrolítica con solución de fosfato (C) e incrementando el tiempo de decapado hasta 1 minuto el depósito resultaba completamente adherente.



Figura 3. Comparación del efecto de aumento de decapado ácido desde 15 segundos en el ensayo 25 (izquierda) a 60 segundos en el ensayo 32 (derecha).



Figura 4. Comparación del efecto de la limpieza superficial previa en la adherencia. Ensayos 31 (izquierda) y 36 (derecha) a 70 A/ft^2 .

En las Figuras 5 y 6 se muestran imágenes SEM de algunos de los depósitos. En ellas se observa que el recubrimiento sin aditivo presenta menor número de grietas que el realizado en presencia de B12. Sin embargo, el aditivo cambia la morfología del depósito metálico, volviéndolo más liso y nivelado.

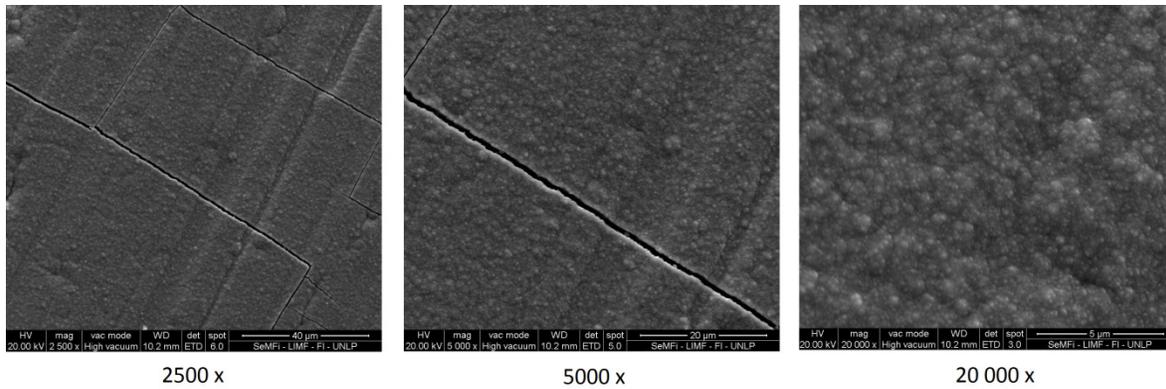


Figura 5. Fotografías SEM (2500X, 5000X y 20000X) de muestras obtenidas en un ensayo realizado a 30 A/ft² sin aditivo.

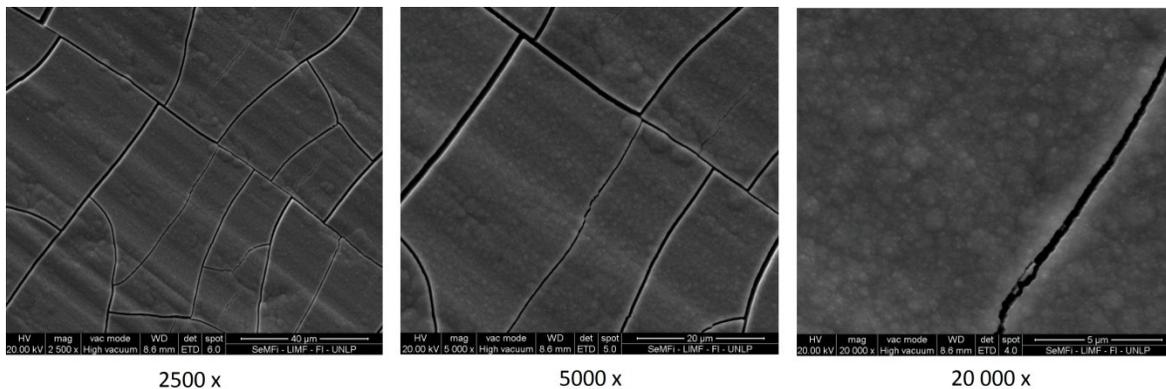


Figura 6. Fotografías SEM (2500X, 5000X y 20000X) de muestras obtenidas en un ensayo realizado a 30 A/ft² con aditivo Laring B12.

CONCLUSIONES PARCIALES

A medida que aumenta la densidad de corriente y el espesor el recubrimiento, el mismo pierde adherencia. Esto se puede corregir utilizando limpiezas electrolíticas, en especial la limpieza C con la cual se obtiene un recubrimiento adherente a 70 A/ft² y 30 μm de espesor. El aumento del tiempo de decapado con ácido sulfúrico mejoró considerablemente la adherencia. El agregado de aditivo B12 aumenta el brillo del depósito y permite trabajar a mayores densidades de corriente. La eficiencia obtenida en todos los ensayos es de alrededor de 100%.

DEPÓSITOS DE COBRE EN CELDA DE CÁTODO OSCILANTE

EXPERIMENTAL

Es una práctica habitual en la industria galvanoplástica agitar el electrolito para homogeneizar los gradientes de concentración generados por el consumo de iones metálicos en el cátodo y la generación de los respectivos productos de oxidación en el ánodo. También es un factor que mejora la homogeneidad térmica del sistema y ayuda a mejorar la distribución secundaria de corriente. Las técnicas más empleadas consisten en el burbujeo de aire o mejor aún, si se dispone del equipamiento necesario mover cíclicamente el cátodo con un sistema reciprocante. Un equipo de este tipo fue construido en el CIDEPINT (Figura 7) y se utilizó para recubrir con cobre muestras de acero y de Zamak de diferentes geometrías. La agitación se realizó a 20 ciclos por minuto.

Las piezas fueron previamente desengrasadas en NaOH 10% p/v a 40°C durante 2' y luego, decapadas en solución H₂SO₄ 10 %v/v a 50°C durante 2'. El electrolito usado es la solución descrita en los ensayos con electrodos planos. Para mejorar la adhesión al sustrato se agregaron 20 ml/l de tetraetilenpentamina (TEPA). La densidad de corriente fue de 0,045 A/cm² y la temperatura de 60°C.

La adhesión del recubrimiento se determinó mediante el ensayo de llama, método utilizado en la industria de galvanoplastia. En este procedimiento se expone la muestra recubierta a una llama durante 1' y luego se la sumerge en agua a temperatura ambiente de modo que sufra un enfriamiento brusco. La adherencia se considera adecuada siempre que el depósito no se ampolle, agriete o desprenda del sustrato.



Figura 7: Fotografía de la celda de cátodo oscilante

RESULTADOS

En las imágenes de las Figuras 8 y 9 se muestran piezas de diferentes sustratos (Zamak y acero) y distintas geometrías cobreadas. Tanto el aspecto como la adherencia del recubrimiento de cobre en todos los casos fueron adecuados.



Figura 8: medalla (6 cm diámetro) y manija de cierre de puerta de automóvil (longitud=8 cm) de Zamak recubierta con 10 μm de cobre en celda cátodo oscilante.

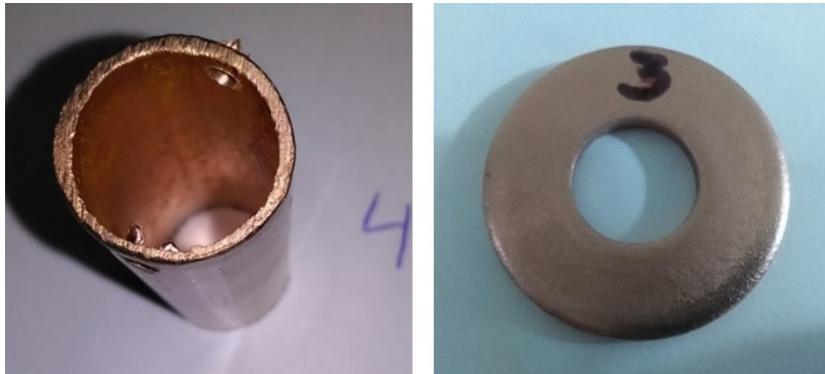


Figura 9: tubo de acero de 12 mm de diámetro y arandela de acero (4 cm de diámetro) recubiertos con 10 μm de cobre en celda cátodo oscilante.

CONCLUSIONES PARCIALES

Se obtuvieron recubrimientos de aspecto brillante, homogéneos y adherentes en los dos sustratos utilizados para esta experiencia.

DEPÓSITOS DE COBRE EN CELDA DE TAMBOR ROTATIVO

EXPERIMENTAL

El tambor utilizado se muestra en la Figura 10. Las piezas cobreadas (remaches de acero y tuercas) se muestran en la Figura 11. Como ánodo se utilizaron dos placas de cobre. La velocidad de rotación del tambor fue de 5 rpm y el contacto eléctrico catódico se realizó mediante una cadena de acero. Tanto la preparación de las muestras, la concentración del electrolito y las condiciones de ensayo (temperatura y densidad de corriente) fueron las mismas empleadas en los ensayos con cátodo oscilante.

Se colocaron 53 remaches dentro del tambor y se retiraron muestras a diferentes tiempos para determinar el incremento del espesor del recubrimiento de cobre en función del tiempo. Éste fue medido mediante “stripping” anódico en la cabeza de cada remache.

RESULTADOS

Los resultados indican que la adherencia, medida en las piezas que se extrajeron cada un minuto fue, en todos los casos, adecuada. No se observaron ni ampollas, agrietamiento o desprendimiento del recubrimiento.

En la Figura 12 se muestra la evolución del espesor del recubrimiento de cobre en muestras extraídas a distintos tiempos de electrólisis. El incremento de espesor sigue una tendencia lineal. La densidad de corriente para esta experiencia se fijó para obtener un ritmo de crecimiento del espesor de un micrómetro por minuto teniendo en cuenta una eficiencia Farádica de 100%, tal como ocurre para este proceso en celdas convencionales. Para este sistema se obtuvieron valores menores (8 $\mu\text{m}/\text{min}$). La eficiencia del proceso de cobreado en tambor depende de la cantidad y forma de las piezas que se colocan dentro del mismo, de la velocidad de rotación y, además, de la cantidad, forma y tamaño de los agujeros que tenga el tambor en sus paredes. Todas estas variables influyen en la caída óhmica entre ánodo y cátodo y en la continuidad del contacto eléctrico entre todas las piezas a recubrir. La influencia de dichas variables se analizará en trabajos posteriores.

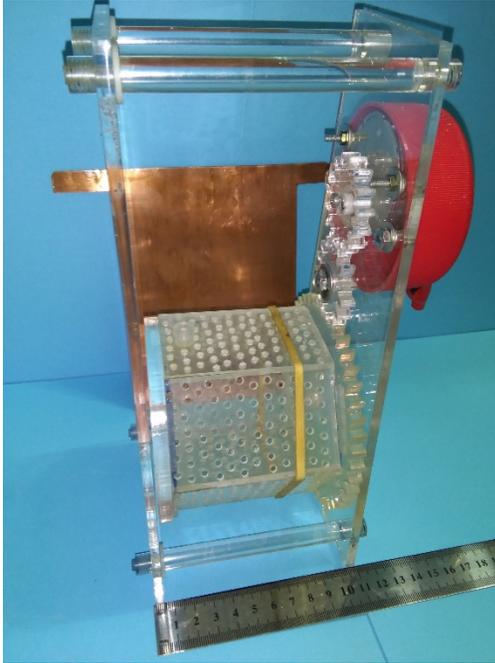


Figura 10. Fotografía del tambor utilizado y de los remaches de acero luego del proceso de cobreado.



Figura 11. Fotografía de pequeñas piezas cobreadas en tambor rotante (tuercas de 1.25 cm de diámetro y remaches de 1.50 cm de largo).

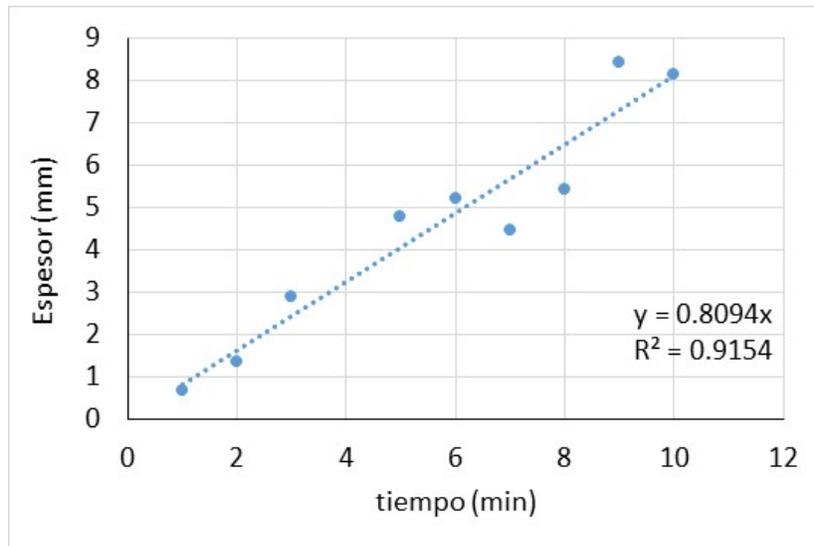


Figura 12. Evolución del espesor del recubrimiento de cobre (medido en la cabeza del remache)

CONCLUSIONES PARCIALES

Se obtuvieron recubrimientos de aspecto brillante, homogéneos y adherentes en pequeñas piezas de acero de diferentes formas.

CONCLUSIONES GENERALES

A lo largo de este trabajo se evaluó el potencial de un baño de cobreado electrolítico en base glutamato como posible reemplazo del baño cianurado actualmente empleado en la industria galvanoplástica. Los ensayos iniciales realizados en celda de Hull permitieron estudiar el efecto de las distintas variables de proceso (temperatura, composición del baño, densidad de corriente y aditivos) en una geometría, que pese a diferir de los procesos industriales, es simple y permitió ajustar todos estos parámetros para obtener depósitos brillantes, lisos y adherentes. Estos resultados se tomaron como base para los experimentos subsiguientes, realizados en sistemas que simulan el equipamiento industrial (cátodo oscilante y tambor rotatorio), necesarios para el adecuado escalado del proceso bajo estudio. En ambos casos fue posible obtener depósitos de adecuadas características, similares a las obtenidas con el baño cianurado. De esta forma, puede

concluirse que el baño Cu-Glu constituye una alternativa eco-compatible con un gran potencial para eliminar de forma definitiva el cianuro de los baños de cobreado.

REFERENCIAS

- [1]. N. Piccinini, G. N. Ruggiero, G. Baldi, and A. Robotto, *J. Hazard. Mater.*, **71**, 395 (2000).
- [2]. R. J. Barnhurst, in *ASM Handbook*, A. International Editor (1994).
- [3]. J. K. Dennis and T. E. Such, *Nickel and chromium plating*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England (1993).
- [4]. C. V. Pecequilo and Z. Panossian, *ElectrochimicaActa*, **55**, 3870 (2010).
- [5]. A. Survila and V. Uksien'ė, *Electrochimica Acta*, **37**, 745 (1992).
- [6]. Z. A. Hamid and A. A. Aal, *Surface and Coatings Technology*, **203**, 1360 (2009).
- [7]. S. S. Abd El Rehim, S. M. Sayyah, and M. M. El Deeb, *Applied Surface Science*, **165**, 249 (2000).
- [8]. S. Daniele and M. J. Pena, *Electrochimica Acta*, **38**, 165 (1993).
- [9]. J. C. Ballesteros, E. Cha[^]inet, P. Ozil, G. Trejo, and Y. Meas, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **645**, 94 (2010).
- [10]. L. C. Tomaszewski and T. W. Tomaszewski, U.S. Pat. 4,469,569 (1984).
- [11]. R. Stravitsky and B. D. Lovelock, U.S. Pat. 4,904,354 (1990).
- [12]. J. A. Kline, U.S. Pat. 4,933,051 (1990).
- [13]. E. Rohbani, U.S. Pat. 5,607,570 (1997).
- [14]. R. M. Smith and A. E. Martell, *Critical stability constants. Volumen 6-Second Supplement*, Plenum Press (1989).
- [15]. S. Adamek and C. A. Winkler, *Canadian Journal of Chemistry*, **32**, 931 (1954).
- [16] Pary, P, Bengoa, L.N, Egli, W. A. (2015) Electrochemical characterization of a Cu(II)-Glutamate alkaline solution for copper electrodeposition. *J. Electrochem. Soc.*, **162** (7), D275-D282.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al CONICET, a la CICPBA y a la Facultad de Ingeniería de la UNLP por el apoyo económico para llevar adelante el presente trabajo de investigación.