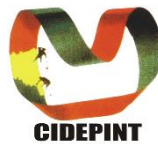
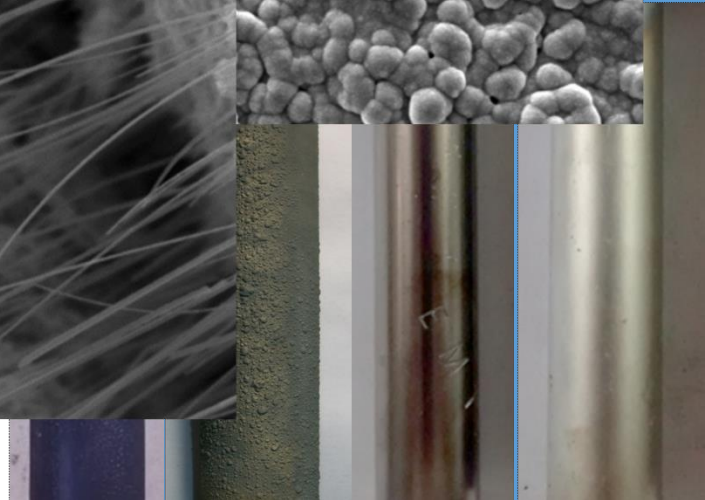
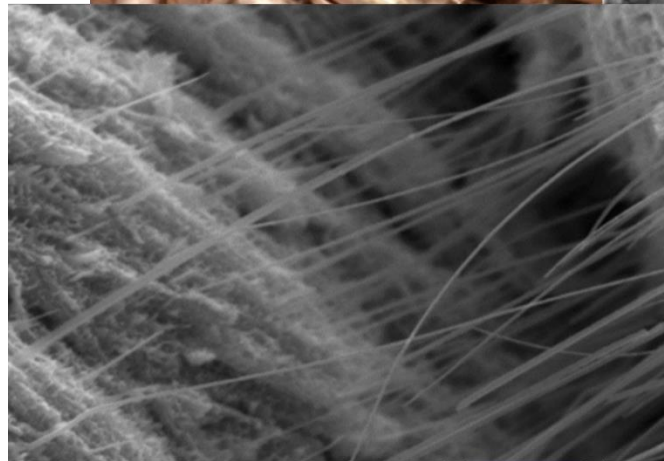
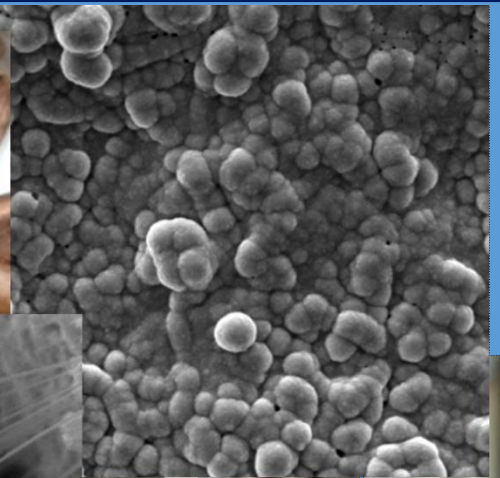


2018



# Depósito electrolítico de metales: influencia de aditivos y complejantes en el crecimiento de los cristales y en la calidad de los depósitos



Tesis de Doctorado

Ing. Paola Pary

Director: Dr. Walter A. Egli

Codirectora: Dra. Cecilia I. Elsner



Depósito electrolítico de metales: influencia de  
aditivos y complejantes en el crecimiento de los  
cristales y en la calidad de los depósitos

Tesis de doctorado

ING. PAOLA PARY

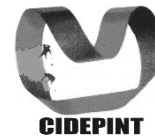
Presentada ante la Facultad de Ingeniería de la  
Universidad Nacional de La Plata  
como requisito para la obtención del grado académico  
de

DOCTORA EN INGENIERÍA

Dirección de tesis:  
Dr. Walter A. Egli  
Dra. Cecilia I. Elsner

Jurados de tesis:  
Dr. Abel C. Chialvo  
Dr. Gustavo Duffó  
Dr. Marcelo Ginés

La Plata, 23 de noviembre de 2018



## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, al Dr. Walter Egli, mi director de tesis: gracias por aceptarme en el grupo de investigación desde mi último año de estudiante de Ingeniería, por tus correcciones criteriosas que me ayudan a aprender, por el apoyo y el acompañamiento permanente a lo largo del desarrollo de esta tesis.

A mi co-directora, la Dra. Cecilia Elsner: gracias por los congresos que hemos compartido, el consejo en la parte de esta carrera que me resulta siempre más difícil que es la administrativa y la ayuda en la preparación de la defensa.

A mis compañeros del laboratorio de todos los días, el Ing. Pablo Seré y el Dr. Leandro Bengoa: muchas gracias por hacer grato el trabajo diario, por la ayuda en muchos de los experimentos presentados en esta tesis y por sus consejos siempre acertados.

A todo el personal del CIDEPINT en donde desarrollé esta tesis, en especial a Gabriel Mendivil y a Néstor Álvarez del área ANELPIRE. A la Ing. Julieta Baliño por las horas de trabajo compartidas y por ser una gran compañera y a la Ing. Ayelén Toledo por todo el trabajo realizado con el “CuGlu”.

A la Dra. Susana Cortizo y al Dr. Pablo Peruzzo, miembros del grupo de macromoléculas del INIFTA, quienes nos ayudaron a caracterizar los aditivos que usamos en esta tesis y me recibieron en su laboratorio algunos días en el intento de sintetizar algunos nuevos.

A la Lic. Susana Conconi y al Dr. J.F. Bengoa, por su ayuda en la caracterización de los recubrimientos obtenidos.

A Sonia Bruno y Mónica Zapponi: gracias a ustedes existe el “Capítulo 3”. Les agradezco muchísimo el aprendizaje sobre el abordaje y la solución de problemas en la industria.

Al CONICET que me otorgó la beca doctoral para realizar este trabajo y al Departamento de Ingeniería Química (FI, UNLP) por el financiamiento para divulgar el resultado de las investigaciones en los congresos a los que pude asistir.

A mi hermano: gracias por compartir conmigo la profesión y esta etapa, por tu opinión siempre honesta, por tu cariño y apoyo hasta el último minuto.

A Manuel: en este último tiempo creo que has escuchado la palabra “tesis” más veces que cualquier persona en su vida entera. Gracias por estar a mi lado, por tus palabras de aliento y por tu amor.

Por último, a mi Mamá: sin vos y tu ejemplo no estaría donde estoy hoy. Gracias por todo lo que nos has inculcado a Gastón y a mí y por estar siempre presente.



## ÍNDICE

<b>RESUMEN</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 1</b>	<b>4</b>
<b>INTRODUCCIÓN GENERAL Y OBJETIVOS</b>	
<b>CAPÍTULO 2</b>	<b>13</b>
<b>TÉCNICAS DE ESTUDIO EMPLEADAS</b>	
<b>Caracterización electroquímica</b>	
<i>Voltamperometrias lineal y cíclica</i>	13
<i>Cronoamperometria</i>	14
<i>Espectroscopia de impedancia electroquímica</i>	16
<i>Celdas electroquímicas</i>	19
<b>Caracterización de los aditivos empleados</b>	
<i>Cromatografía de intercambio iónico</i>	23
<i>Espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier</i>	23
<i>Espectroscopia de resonancia magnética nuclear</i>	25
<b>Obtención y caracterización de depósitos metálicos</b>	
<i>Celda de Hull</i>	26
<i>Celda de Haring-Blum</i>	30
<i>Eficiencia catódica</i>	32
<i>Microscopia electrónica de barrido y espectroscopia dispersiva de energía</i>	33
<i>Difracción de rayos X</i>	34
<i>Microscopia de fuerza atómica</i>	37
<i>Determinación de tensiones internas: método de tiras flexibles y ensayos con resortes</i>	38
<i>Cromatografía gaseosa</i>	41
<b>CAPÍTULO 3</b>	<b>44</b>
<b>ELECTROLITO DE CINCADO ALCALINO LIBRE DE CIANURO</b>	
<b>Introducción</b>	<b>44</b>
<b>Materiales y métodos</b>	<b>47</b>
<b>Resultados y discusión</b>	
<i>Caracterización química de los niveladores</i>	53
<i>Caracterización electroquímica</i>	58
<i>Estudio del envejecimiento de los recubrimientos</i>	68
<b>Conclusiones parciales</b>	<b>82</b>
<b>CAPÍTULO 4</b>	<b>84</b>
<b>ELECTROLITO DE COBREDO ALCALINO LIBRE DE CIANURO.</b>	
<b>FORMULACIÓN Y ESTUDIOS INICIALES</b>	
<b>Introducción</b>	<b>84</b>
<b>Materiales y métodos</b>	<b>87</b>
<b>Resultados y discusión</b>	
<i>Diagramas de equilibrio y distribución de especies</i>	91
<i>Celda de Hull estática</i>	98
<i>Caracterización electroquímica</i>	102



<i>Depósitos potenciostáticos a cortos tiempos: estudio de la nucleación</i>	111
<i>Caracterización de los depósitos</i>	115
<i>Poder cubriente del electrolito</i>	120
<i>Celda de Hull rotante y depósitos sobre ECR</i>	121
<b>Conclusiones parciales</b>	<b>123</b>
<b>CAPÍTULO 5</b>	
<b>ELECTROLITO DE COBREDO ALCALINO LIBRE DE CIANURO.</b>	<b>125</b>
<b>EVALUACIÓN DE ADITIVOS Y CELDAS DE USO INDUSTRIAL</b>	
<b>Introducción</b>	<b>125</b>
<b>Materiales y métodos</b>	<b>128</b>
<b>Resultados y discusión</b>	
<i>Caracterización química de los aditivos</i>	136
<i>Celda de Hull estática</i>	142
<i>Caracterización electroquímica</i>	145
<i>Tensiones internas</i>	149
<i>Depósitos de cobre sobre acero en distintas celdas</i>	149
<b>Conclusiones parciales</b>	<b>157</b>
<b>CAPÍTULO 6</b>	
<b>TRANSFERENCIA A LA INDUSTRIA</b>	<b>159</b>
<b>Puesta en marcha en planta de galvanoplastia</b>	<b>159</b>
<b>Métodos de control del electrolito en línea</b>	<b>160</b>
<b>CONCLUSIONES GENERALES</b>	<b>166</b>
<b>PRODUCIDO DE LA TESIS</b>	<b>168</b>
<b>GLOSARIO</b>	<b>171</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>176</b>



## RESUMEN

El presente trabajo de tesis contempla el estudio del electrodepósito de los metales cobre y cinc a partir de electrolitos alcalinos no cianurados.

El cinc es por excelencia el metal utilizado para proteger el acero de la corrosión. Si bien para gran parte de sus aplicaciones (construcción, automotriz, electrodomésticos) los recubrimientos se obtienen a partir de baños ácidos sulfato, los mismos presentan menor poder cubriente y no son brillantes. Por lo tanto, en algunos casos resulta favorable el empleo de electrolitos alcalinos. La alternativa que se ha encontrado a los electrolitos alcalinos cianurados es el empleo de baños de cincato, los cuales requieren el uso de aditivos niveladores y abrillantadores para lograr una calidad aceptable. Algunos de estos aditivos generan un fenómeno conocido como envejecimiento, el cual provoca la variación de las propiedades del recubrimiento, entre ellas, su resistencia a la corrosión. El estudio de este fenómeno se abordará con una formulación industrial a base de cincato y dos aditivos comerciales de la familia *polyquaternium*.

Los electrolitos de cobreado alcalinos se emplean principalmente en etapas intermedias del electrodepósito para obtener recubrimientos de muy bajo espesor (*strike plating*) sobre metales que sufren ataque químico en medios ácidos. De este modo, se protege el sustrato para procesos de terminación como el cobreado ácido, el niquelado o el cromado. A diferencia de lo que ocurre con el cinc, las alternativas sin cianuro que se han propuesto no han sido adoptadas masivamente en la industria, quedando acotadas a estudios de laboratorio. Se ha abordado entonces, el estudio de un electrolito sin cianuro a base de glutamato de sodio, incluyendo las etapas de formulación, caracterización



electroquímica del electrolito, obtención y caracterización de los depósitos obtenidos a partir del mismo y el estudio de varios aditivos niveladores que podrían ser utilizados con este nuevo electrolito.

Los estudios llevados a cabo a lo largo de esta tesis comprendieron la *caracterización electroquímica* de los electrolitos sin y con aditivos empleando técnicas de análisis como voltamperometrías, cronoamperometría y espectroscopia de impedancia electroquímica; la *obtención de depósitos metálicos* utilizando distintos tipos de celdas electroquímicas y sobre diferentes geometrías de electrodo y la *caracterización de los depósitos obtenidos* empleando diferentes microscopias, difracción de rayos X y cromatografía gaseosa, entre otras técnicas.

Respecto del electrolito para cincado sin cianuro, se pudieron identificar las estructuras químicas de los aditivos. Los estudios electroquímicos mostraron distinto grado de nivelado, en coincidencia con las diferencias en el aspecto y la morfología de los recubrimientos. Las diferencias estructurales y la incorporación de parte de uno de los aditivos en los depósitos generan diferentes tensiones internas cuya liberación provoca la ruptura del recubrimiento y el crecimiento de *whiskers*, factores que modifican la cinética de la reacción de cementación de cobre, indicativa de la resistencia a la corrosión del material.

Por otra parte, la formulación de un nuevo electrolito de cobreado alcalino sin cianuro a base de glutamato de sodio, realizada a partir del estudio del equilibrio y la distribución de especies en el sistema  $\text{Cu}^{2+}$ -glutamato, fue exitosa. La caracterización electroquímica permitió proponer un posible mecanismo de reacción en dos etapas con una especie  $\text{Cu}^{+*}$  soluble como intermediario catódico. Además, se pudo estudiar el efecto de varios niveladores orgánicos. Se



obtuvieron depósitos de cobre homogéneos y con adecuada adherencia en distintas condiciones operativas y diferentes arreglos de celdas, sin y con aditivos.

Como corolario de este trabajo de tesis, el electrolito de cobreado alcalino formulado por el grupo de trabajo fue patentado y se encuentra en período de prueba en talleres industriales de galvanoplastia.





## CAPÍTULO 1

### INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Los metales se han utilizado para recubrir objetos desde tiempos antiguos. Los egipcios, por ejemplo, recubrían vasijas, platos y estatuillas empleando láminas adheridas mecánicamente o depósitos logrados por métodos químicos [1].

El Imperio Romano utilizaba el dorado o plateado con mercurio para decorar paneles, armas y recubrir objetos fabricados con materiales menos costosos [2].

La galvanoplastia moderna se inició en el siglo XIX en distintas partes de Europa. Luigi Brugnatelli (Italia, 1761-1818) hizo uso del entonces reciente invento de Alessandro Volta, la pila eléctrica, para depositar oro y plata alrededor de 1805. Sin embargo, la Academia Francesa de Ciencias se negó a publicar sus reportes por lo que su trabajo no fue dado a conocer fuera de Italia [3]. Por este motivo, se siguieron usando métodos antiguos como el dorado con soluciones de cloruro de oro sobre arcilla (*water gilding*) y el dorado con mercurio (*fire gilding*) por varios años más.

Hacia 1840 otros investigadores hicieron descubrimientos similares a los de Brugnatelli en forma independiente. En Inglaterra, George y Henry Elkington fundaron la industria galvanoplástica en Birmingham y obtuvieron, en conjunto con John Wright (1808-1844), la primera patente para electrodepositar oro y plata a partir de baños de cianuro de potasio. La renuencia de los fabricantes tradicionales a comprar y utilizar la patente de los Elkington los forzó a fundar su propia industria (Elkington, Mason, & Co), la cual resultó sumamente exitosa recibiendo encargos de la corona inglesa y del emperador de Austria (Figura 1.1).



LONDON, 22, REGENT STREET, S.W.

LONDON, CITY, THE OLD MANSION HOUSE, 73, CHEAPSIDE.

LIVERPOOL, 25, CHURCH STREET.

MANCHESTER, ST. ANN'S SQUARE.

BY APPOINTMENT.

# ELKINGTON & CO., LD.

MANUFACTORY AND SHOW ROOMS, BIRMINGHAM.

**SILVER CHALLENGE VASE, VALUE £100.**

17137  
Electro-plate, 1 pint ... 15/  
Silver... .. £25 0 0

17154  
Silver, 3 pints, £21 0 0

17156  
Electro-plate 1/2 1 1 1/2 pints.  
Silver... .. 21/- 32/6 42/- 140/-

15814  
Electro-plate 16/- 18/- 28/6 37/6  
Silver... .. 42/- 63/- 105/- 126/-

15830  
Electro-plate, 2 pints... 44/  
Silver .. £10 10 0

15821  
Electro-plate, 2 pints, 2 handles ... 52/6  
Silver .. .. £10 10 0

**Figura 1.1.** Publicidad de la compañía de galvanoplastia Elkington (Birmingham)

La patente de los Elkington fue adaptada en Rusia para lograr el recubrimiento de piezas de gran tamaño, siendo un ejemplo de esto las láminas doradas empleadas en la cúpula de la catedral de Cristo el Salvador en Moscú (Figura 1.2). Moritz Hermann von Jacobi (1801-1874) fue quien desarrolló en San Petersburgo el dorado de esculturas y objetos de arte religioso.

A partir de la década de 1850, se inicia la adaptación de los procesos de electrodeposición para fines decorativos a otros usos, por ejemplo, aplicaciones de ingeniería. Entre los nuevos desarrollos, cabe consignar el uso de níquel, bronce y cinc como protección contra la corrosión. Entre 1870 y 1940 se mejoran las fuentes de corriente continua, lo cual facilitó la expansión de estas industrias.



**Figura 1.2.** Catedral de Moscú con su domo recubierto en oro electrolítico

En el siglo XX, las dos Guerras Mundiales generaron un sinfín de desarrollos tecnológicos. La galvanoplastia no quedó fuera de esto debido a la expansión de la industria de la aviación y la automotriz, las cuales fomentaron el uso del cromado y del niquelado. Por otro lado, la automatización de las líneas permitió una mayor producción [4].

A mediados del siglo XX, el desarrollo de la electrónica generó un resurgimiento de los electrodepositos de oro para la fabricación de circuitos eléctricos. Alan Turing (1912-1954), precursor de la computación moderna, contaba con un pequeño laboratorio para depositar oro a partir de cianuro de potasio y fabricar los circuitos que empleaba en sus desarrollos informáticos.



En la actualidad, los baños con cianuro se usan para depositar diversos metales y se estima que estos baños aún siguen representando una gran parte de los electrolitos empleados en la industria de la galvanoplastia [5]. Los baños cianurados de cobre para depósitos de bajo espesor ("strike"), formulados a partir de NaCN o KCN (50-120 g/L) y CuCN (30-40 g/L), se utilizan para depositar entre 0,5 y 2  $\mu\text{m}$  de cobre con el objetivo de proteger sustratos activos. También existen baños cianurados de cobre de alta eficiencia, con mayores concentraciones de CuCN (60-75 g/L), NaCN o KCN (80-100 g/L) los cuales se emplean para lograr altos espesores en poco tiempo. Los electrolitos para depositar cadmio son mayormente alcalinos cianurados, preparados a partir de NaCN y CdO en relaciones entre 3,5 y 6. Los baños cianurados para depositar oro son los más antiguos y comprenden diversas formulaciones de acuerdo al acabado que se quiera lograr y la configuración que se utilice para llevar a cabo el electrodeposición. Algunas aleaciones como el latón (Cu-Zn) y el bronce (Cu-Sn) se depositan principalmente a partir de electrolitos cianurados [6].

La conciencia ambiental y sobre la salud laboral surgida en la segunda mitad del siglo XX, acarrió la búsqueda de alternativas menos tóxicas que los baños cianurados. Las exigencias cada vez más estrictas respecto de los residuos generados y sus condiciones de disposición, favorecieron estos estudios, principalmente debido a los altos costos que las industrias deben afrontar para disponer este tipo de desechos [7].

El cobre y el cinc son dos de los metales con mayores aplicaciones en galvanoplastia, por lo que existen diversos estudios tendientes a desarrollar baños electrolíticos ecológicamente aceptables. Si bien el electrodeposición de ambos metales se puede realizar con electrolitos ácidos a base de sulfato, existen aplicaciones en los que su uso no es viable. Puntualmente, los depósitos



sobre materiales vulnerables al ataque de ácidos como el acero o el mismo cinc y sus aleaciones (Zamak®), requieren un medio de pH alcalino. Las formulaciones alcalinas sin cianuro propuestas hasta el momento incluyen el uso de ácidos carboxílicos, aminas, EDTA, tartrato, trietanolamina, entre otros [5, 8]. Todas estas especies actúan como complejantes del ion metálico y si bien presentan la clara ventaja de no estar formuladas a partir de un componente tóxico, su uso requiere mejor preparación superficial del sustrato para lograr una adecuada adherencia. Por otro lado, su control químico debe ser más exhaustivo para garantizar la estabilidad del baño dado que variaciones en el pH o en la relación de concentraciones ion/complejante pueden generar el precipitado de complejos no solubles y/u óxidos. Además, al ser alternativas relativamente recientes frente a los baños ácidos o alcalinos cianurados tradicionales, se requiere aún el desarrollo de los métodos de control del proceso.

De la variedad de formulaciones sin cianuro estudiadas, sólo algunas han alcanzado aplicación práctica en la industria. Tal es el caso de los baños de cincado alcalino a base de cincato que son utilizados exitosamente (Figura 1.3) [9].

Las formulaciones de baños de cobreado sin cianuro que se utilizan en aplicaciones industriales son las que contienen pirofosfato [10]. Estos baños son más difíciles de mantener ya que el contenido de pirofosfato libre (el que no forma el complejo con cobre y potasio) debe controlarse para evitar no sólo la corrosión de los ánodos sino también la disminución de la conductividad del electrolito; el amoníaco presente en la formulación del baño debe reponerse constantemente dado que se evapora durante la operación a temperaturas entre 30 y 50°C; el pirofosfato se hidroliza generando ortofosfato, el cual en altas

concentraciones genera depósitos con bandas de distintos colores y disminuye la conductividad del electrolito [11].



**Figura 1.3.** Línea de cincado alcalino sin cianuro (E.E.U.U).

Fuente: [www.republicconduit.com](http://www.republicconduit.com)

El empleo de aditivos en baños electrolíticos es un aspecto muy importante de la industria galvanoplástica. Su uso, aún en agregados del orden de los mg/L de electrolito, genera notorias modificaciones en propiedades del recubrimiento tales como el nivelado, el refinamiento de grano y el aumento del rango operativo de densidad de corriente, entre otros.

Los aditivos pueden clasificarse en cuatro grandes grupos: *refinadores de grano o abrillantadores*, *niveladores*, *inhibidores de dendritas* y *surfactantes o humectantes*. Los *abrillantadores* generan modificaciones en la superficie de los depósitos (rugosidad) de modo que, sin importar el espesor del recubrimiento,



el mismo sea brillante. Los *niveladores* tienen como objetivo producir depósitos con superficies lisas. Dado que en un proceso sin aditivos el electrodepósito ocurrirá en mayor medida en las protuberancias de la superficie [12], los aditivos niveladores suelen adsorberse preferencialmente en dichos sitios e inhibir el depósito allí. De manera similar actúan los *inhibidores de dendritas*, los cuales se adsorben en el sustrato para inhibir su crecimiento. Por último, los *surfactantes* previenen la aparición de poros en el depósito ya que favorecen la humectación del sustrato con el electrolito [13].

La lista de compuestos químicos que se utilizan como aditivos en soluciones electrolíticas es sumamente extensa. El descubrimiento del efecto de muchos de ellos ha sido fortuito. Por ejemplo, el uso de sulfuro de carbono como abrillantador en baños cianurados para depositar plata comenzó cuando se vio que moldes de cera, recubiertos con fósforo por inmersión en una solución que contenía  $CS_2$ , se plateaban en dichos baños y quedaban más brillantes que otros objetos que no habían sido tratados en  $CS_2$  [14]. Un resumen de los aditivos que se emplean para depositar diversos metales en una variedad de electrolitos se muestra en la tabla 1.1 [10, 13].

El uso que se hace de los aditivos suele estar basado en métodos empíricos de prueba y error o en experiencia de los operadores de las industrias, lo cual hace difícil generar conocimientos ordenados que perduren en el tiempo.

La caracterización de las moléculas utilizadas como aditivos en electrolitos en conjunto con estudios electroquímicos básicos y aplicados de los baños, permitiría encontrar relaciones con base científica, entre la naturaleza química de los aditivos y electrolitos con las propiedades de los recubrimientos que se obtienen a partir de ellos.



**Tabla 1.1.** Aditivos empleados en distintos baños electrolíticos

<b>Metal depositado</b>	<b>Electrolito</b>	<b>Aditivos</b>
<b>Cobre</b>	Sulfato ácido	Tiourea, polietilenglicol PM $\geq$ 2000, aminas, amidas, ácido propano-sulfónico, dextrina
	Alcalino cianurado	Sal de Rochelle, sulfuros, aminas, selenio, telurio, plomo, talio, heterociclos con S/N
	Alcalino al pirofosfato	Ácido cítrico
<b>Oro</b>	Alcalino cianurado	Ni, Ag, Co, Hg, Tl, Pb, Bi, pirofosfato, EDTA
	Ácido cianurado	Sales de Co, ácido cítrico
	Alcalinos al sulfito	Cd, Ti, Mo, W, Pb, Zn, Fe, In, Ni, Co, Sn, Cu, Mn, V, Sb, As, Se, Te, EDTA, ácido dietilenotriamino pentaacético, etilendiamina
<b>Níquel</b>	Watts	Tipo I: ácido benzoldisulfónico, ácido naftalentrissulfónico, bencenos sulfonados; tipo II: formaldehído, cumarina, butinodiol
	Ácido al fluoborato	Diparatoluensulfonamida, compuestos aromáticos sulfonados, sulfato de Cd
<b>Cinc</b>	Sulfato ácido	Dextrosa, dextrina, glucosa, gelatina, $\beta$ -naftol, levadura, regaliz
	Alcalino cianurado	Heterociclos orgánicos, aldehídos aromáticos, polivinilalcohol, gelatina, sulfuro de sodio
	Alcalino sin cianuro	Aldehídos, aldehídos aromáticos, polietilenglicol, polivinilalcohol, polímeros de sales cuaternarias de amonio, trietanolamina, EDTA, trietilpentamina.

En base a lo planteado precedentemente, los objetivos del trabajo de tesis son:

- ❖ Llevar a cabo estudios electroquímicos de aditivos niveladores para electrolitos de cincado libre de cianuro de uso industrial.
- ❖ Desarrollar nuevos electrolitos de cobreado libres de cianuro.





- ❖ Evaluar la influencia de la configuración del sistema sobre las características de depósitos de cobre sobre acero. Se simularán en laboratorio celdas en uso a nivel industrial (*rack* y tambor rotatorio).
- ❖ Caracterizar los depósitos obtenidos y correlacionar sus propiedades con las de los complejantes/aditivos a partir de los cuales fueron obtenidos.



## CAPÍTULO 2

### TÉCNICAS DE ESTUDIO EMPLEADAS

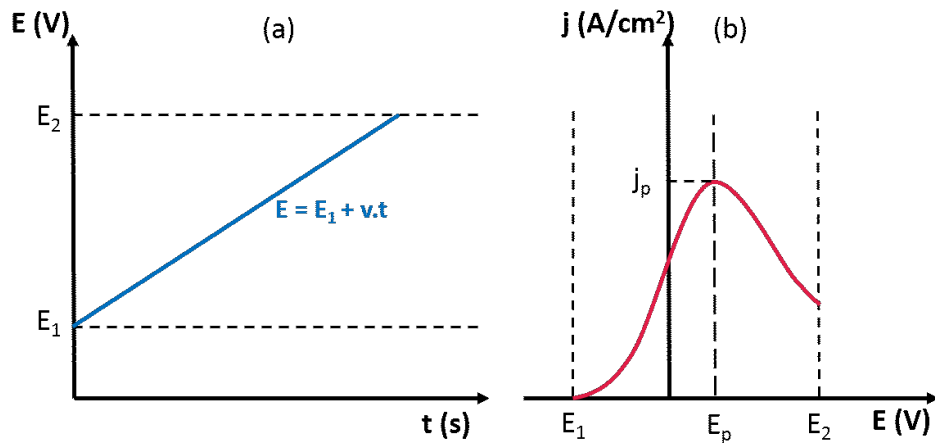
Las diferentes técnicas de estudio y el equipamiento utilizado en el desarrollo de este trabajo de tesis se describen en este capítulo.

#### **Caracterización electroquímica**

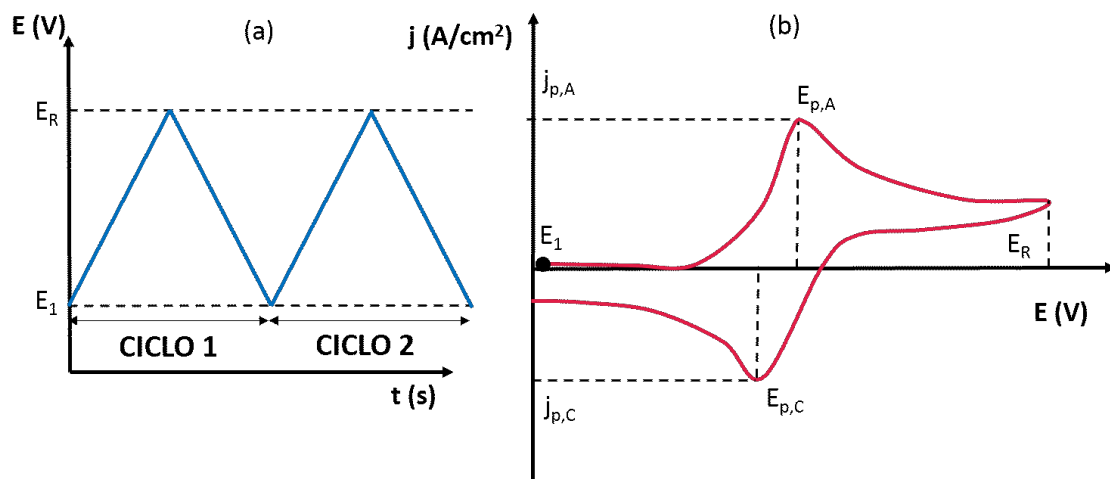
##### *Voltamperometrías lineal y cíclica*

Las técnicas voltamperométricas consisten en aplicar una perturbación lineal de potencial ( $E$ ) en función del tiempo ( $t$ ) a una determinada velocidad de barrido ( $v$ ) (Figura 2.1(a)). La respuesta en corriente ( $I$ ) o densidad de corriente ( $j$ ) del sistema se registra en función del potencial aplicado, obteniéndose una respuesta como la esquematizada en la figura 2.1(b). A partir de estos voltamperogramas es posible determinar los potenciales de pico ( $E_p$ ) y las densidades de corriente de pico ( $j_p$ ) características del sistema en estudio. Permite, entre otras cosas, detectar la ocurrencia de procesos secundarios, dilucidar mecanismos de reacción, evaluar la influencia del agregado de aditivos orgánicos en la respuesta del sistema en estudio, etc.

El caso más sencillo dentro de estas técnicas es la voltamperometría lineal (VL) en la que el barrido de  $E$  se realiza desde un valor inicial ( $E_1$ ) hasta un valor final ( $E_2$ ) en sentido anódico o catódico. La voltamperometría cíclica (VC) involucra un cambio en el sentido de barrido cuando se alcanza el potencial de retorno ( $E_R$ ) establecido tal como se muestra en la figura 2.2 (a) y la respuesta obtenida presenta la forma esquematizada en la figura 2.2 (b); la reiterada aplicación de la perturbación cíclica permite registrar la evolución del sistema en el tiempo y evaluar la eventual influencia de variables de proceso en el comportamiento de la reacción en estudio.



**Figura 2.1.** Voltamperometría lineal (a) Señal aplicada:  $E$  vs.  $t$  (b) Respuesta:  $j$  vs  $E$

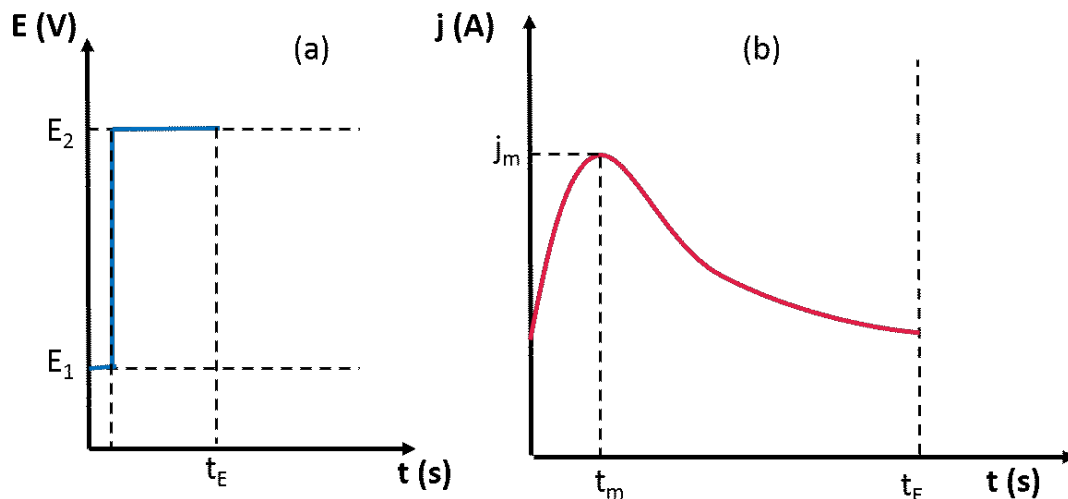


**Figura 2.2.** Voltamperometria cíclica (a) señal aplicada:  $E$  vs.  $t$  (b) respuesta:  $j$  vs  $E$

### Cronoamperometría

La cronoamperometría (CA) es un ensayo en el cual se genera un cambio instantáneo o escalón de potencial desde un valor inicial o potencial de reposo ( $E_1$ ) hasta un potencial de interés ( $E_2$ ) (Figura 2.3(a)) en el cual se registra la evolución de la corriente en función del tiempo (Figura 2.3 (b)). En el caso particular de los procesos de electrodeposición, los procesos de nucleación y

crecimiento traen aparejado un aumento del área electroactiva hasta un tiempo  $t_m$ . El consumo del ion metálico genera un aumento del espesor de la capa difusional y  $j$  decrece [15].



**Figura 2.3.** Cronoamperometría (a) señal aplicada: E vs. t; (b) respuesta: I vs t

Bajo ciertas condiciones, estos experimentos pueden brindar información acerca de los mecanismos de nucleación que dan origen a los electrodepósitos. De acuerdo a lo reportado en bibliografía [16] existen dos posibles mecanismos teóricos de nucleación:

- ❖ nucleación instantánea: implica la formación y el crecimiento de un número constante de núcleos en un período inicial corto.
- ❖ nucleación progresiva: los núcleos se forman, crecen y se superponen durante la totalidad del tiempo de ensayo. En consecuencia, el número de núcleos es una función del tiempo.

Dichos mecanismos se encuentran modelados por las ecuaciones de Scharifker y Hill [15]:



$$\frac{j^2}{j_m^2} = \frac{1,9542}{\frac{t}{t_m}} \left\{ 1 - \exp \left[ -1,2564 \frac{t}{t_m} \right] \right\}^2 \quad (2.1)$$

$$\frac{j^2}{j_m^2} = \frac{1.2254}{\frac{t}{t_m}} \left\{ 1 - \exp \left[ -2.3357 \frac{t^2}{t_m^2} \right] \right\}^2 \quad (2.2)$$

La comparación de los datos experimentales con los modelos descritos por las ecuaciones (2.1) y (2.2) permite asignar un mecanismo de nucleación al sistema en estudio. En general, los valores de  $E_2$  se seleccionan a partir de resultados de VL o VC de acuerdo al proceso que se quiera estudiar.

Estos modelos consideran núcleos hemiesféricos distribuidos aleatoriamente en la superficie del sustrato, los cuales crecen bajo control difusional. Además, para que sean aplicables, el transitorio de corriente debe presentar un máximo antes de estabilizarse al valor límite.

### Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) es un método electroquímico de corriente alterna que permite caracterizar las propiedades eléctricas de los materiales. Su uso es muy extendido y se aplica en el campo de baterías, corrosión, recubrimientos orgánicos y metálicos, sistemas biológicos, etc [17, 18]. Resulta de particular interés en estudios de adsorción de aditivos orgánicos [19, 20].

En las medidas se aplica una señal sinusoidal periódica (potencial o corriente) de amplitud constante y frecuencia variable y se registra la respuesta en corriente o potencial, según corresponda [18]. En los experimentos desarrollados en este trabajo de tesis, se trabajó potencioestáticamente, por lo



que la perturbación se corresponde con la ecuación (2.3) y la respuesta con la ecuación (2.4).

$$E(t) = E_0 \sin \psi t = E_0 \exp(j\psi t) \quad (2.3)$$

$$I(t) = I_0 \sin(\psi t + \chi) = I_0 \exp(j\psi t + \chi) \quad (2.4)$$

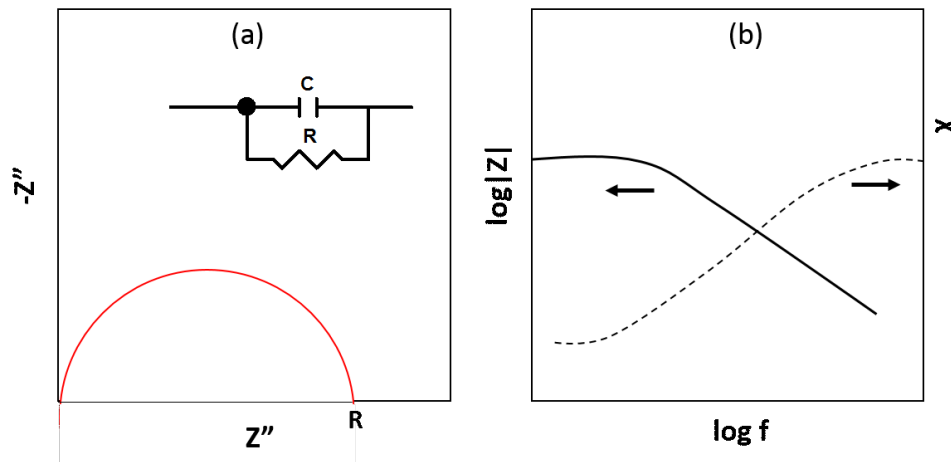
donde  $E_0$  es la amplitud de la perturbación,  $I_0$  es la amplitud de la respuesta,  $\psi$  es la frecuencia angular de la perturbación y  $\chi$  es el ángulo de desfase entre perturbación y respuesta. Del cociente de estas dos magnitudes, se obtiene la impedancia del sistema (ecuación 2.5).

$$Z(\psi) = \frac{E(t)}{I(t)} = Z \exp(j\chi) = Z (\cos \chi + j \sin \chi) \quad (2.5)$$

Los resultados se suelen presentar con gráficos de Nyquist (Figura 2.4 (a)) y Bode (Figura 2.4 (b)). En los diagramas de Nyquist se representa la parte imaginaria de la impedancia ( $Z''$ ) en función de su parte real ( $Z'$ ), mientras que en los diagramas de Bode se grafica el logaritmo del módulo de impedancia ( $|Z|$ ) y  $\chi$ , ambos en función de la frecuencia.

La obtención de los espectros de impedancia es sencilla pero la interpretación de los resultados obtenidos requiere del conocimiento del sistema desde el punto de vista físico, a fin de posibilitar la definición de los modelos capaces de representar el mismo de la manera más fidedigna posible. Una de las alternativas de procesamiento de la información se basa en la definición de circuitos eléctricos equivalentes, constituidos por elementos eléctricos R, C, etc. capaces de representar los fenómenos que ocurren en el sistema.

A modo de ejemplo, en la figura 2.4 se muestra la respuesta de un circuito RC en paralelo.



**Figura 2.4.** (a) Diagrama de Nyquist (b) Diagrama de Bode

Este tipo de circuito se asocia a reacciones heterogéneas siendo en este caso, R la resistencia a la transferencia de carga y C la capacidad de la doble capa electroquímica. También puede asociarse un circuito RC paralelo a procesos de adsorción sobre el electrodo (por ejemplo, aditivos o inhibidores) o a la presencia de recubrimientos orgánicos (películas de pintura sin fallas) [17, 18].

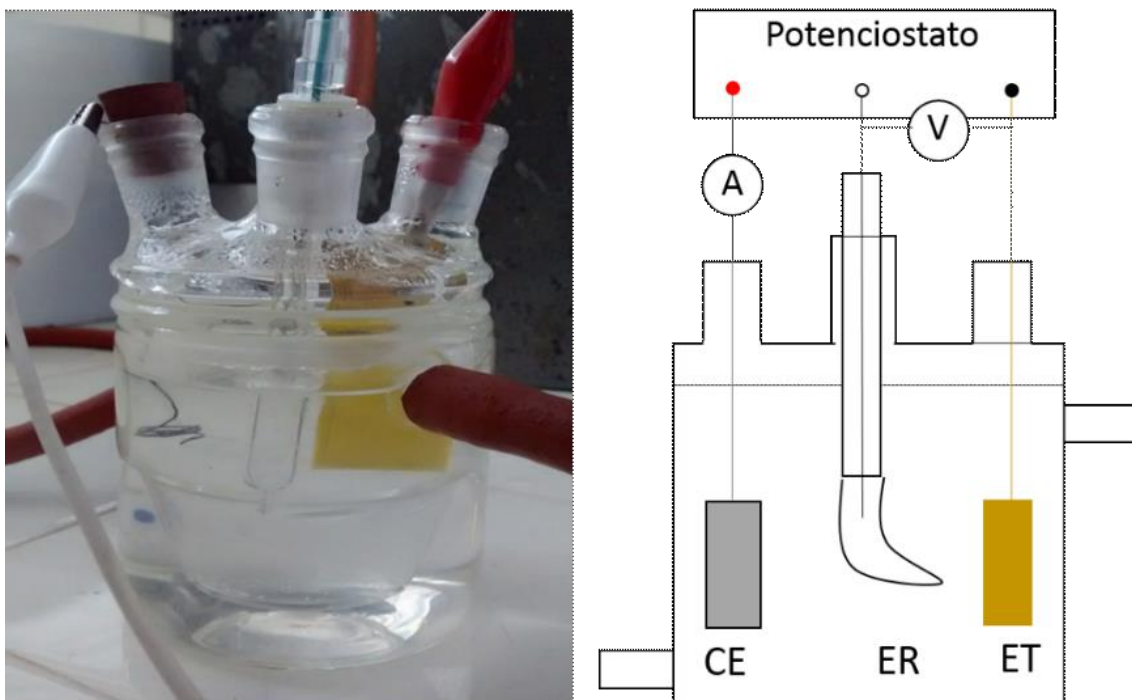
En algunos sistemas se observan desviaciones respecto al comportamiento ideal y el ajuste de los resultados con capacitores no resulta adecuado. Para dichos casos, se emplea un elemento de fase constante (EFC), el cual puede considerarse como un capacitor definido con respecto a un sistema de coordenadas rotado [17], y el ángulo de rotación depende de un factor n cuyo valor es 1 si se tiene un capacitor y disminuye a medida que la desviación aumenta.



### Celdas electroquímicas

Todos los ensayos en los que se aplicaron los métodos de caracterización electroquímica descriptos hasta aquí se han realizado usando una celda electroquímica de tres electrodos. La misma consta de un recipiente de vidrio de 100 mL de volumen con camisa. La recirculación de agua por la camisa permite controlar la temperatura del electrolito en estudio utilizando un termostato Frigomix 1495.

Los tres electrodos que conforman el sistema de medida son un electrodo de trabajo (ET), un contraelectrodo (CE) y un electrodo de referencia (ER) (Figura 2.5). En todos los experimentos de esta tesis se usó un electrodo de calomel saturado (ECS) (0,241 V/ENH) como ER por lo que todos los valores de potencial reportados se encuentran expresados respecto al mismo. Como ET se utilizaron dos geometrías de electrodo: electrodo plano (EP) y electrodo de disco rotante (EDR).



**Figura 2.5.** Celda utilizada en los ensayos de caracterización electroquímica





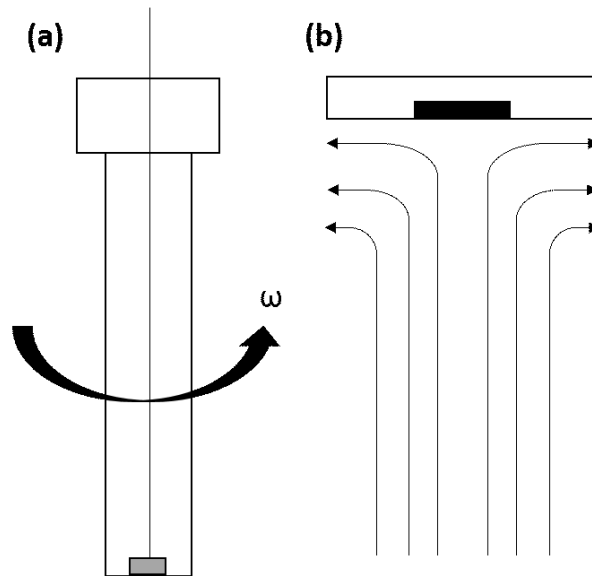
La geometría de EP es una configuración sencilla en la que tanto ET como CE son placas planas de sección rectangular. Esta simplicidad se traslada a las ecuaciones que representan distintos experimentos [21] y a su vez, resulta muy versátil para ensayos de caracterización de diversa índole, como microscopía, difracción de rayos X, entre otros. Sin embargo, no siempre resulta una geometría adecuada para los fines deseados y es por ello que resulta de interés el empleo de sistemas rotantes.

El EDR es un disco de un material conductor incluido en la base de un cilindro de material no conductor, cuyo eje de rotación es perpendicular a la superficie del disco. Esta geometría genera un patrón de flujo de solución definido matemáticamente por von Karman y Cochran [22] (Figura 2.6) en el cual el flujo del líquido está dado principalmente por convección forzada de forma tal que el acceso del mismo a la base del vástago es uniforme. Debido a ello, cuando se consideran los procesos de transporte de materia a la superficie del disco emplazado en la base del cilindro rotante, la accesibilidad del reactivo a la zona de reacción es uniforme e independiente de la posición en el disco. En estas condiciones de difusión convectiva, Levich [23] dedujo la expresión que representa el flujo máximo de materia hacia la zona electroquímicamente activa (ecuación 2.6):

$$j_L = 0,62 nFD^{0,67} \nu^{-0,166} c \omega^{0,5} \quad (2.6)$$

donde  $j_L$  es la densidad de corriente límite (A/cm<sup>2</sup>),  $n$  es el número de electrones intercambiados en la reacción de interés,  $F$  es la constante de Faraday (96485 C/eq),  $D$  es el coeficiente de difusión (cm<sup>2</sup>/s),  $\nu$  es la viscosidad cinemática (cm<sup>2</sup>/s),  $c$  es la concentración de la especie electroactiva (mol/cm<sup>3</sup>) y  $\omega$  la velocidad angular del EDR (rad/s).

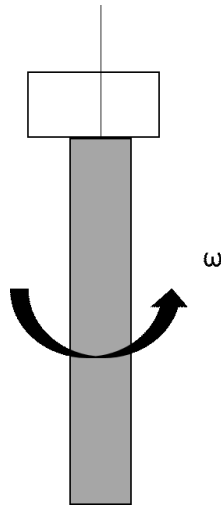
Posteriormente al trabajo de Levich, Newman [24] modelizó la distribución de corriente sobre el disco y encontró una funcionalidad de  $j_L$  en función del radio del disco.



**Figura 2.6.** EDR (a) esquema (b) patrón de flujo generado

De acuerdo a esto, si bien esta geometría resulta beneficiosa para el análisis de los procesos electroquímicos, no es adecuada cuando el objetivo es obtener y caracterizar depósitos metálicos ya que los mismos no tienen un espesor homogéneo.

Para superar este escollo, el electrodo de cilindro rotante (ECR) (Figura 2.7) es una alternativa viable para obtener recubrimientos de espesor constante [25].



**Figura 2.7.** Esquema de un ECR

Para esta geometría el transporte de materia está dado por un mecanismo combinado de convección-difusión y puede cuantificarse mediante correlaciones empíricas en función de números adimensionales que agrupan parámetros propios del electrodo y de la celda electroquímica (ecuación 2.7) [26]:

$$Sh = K Re^a Sc^b \frac{\nu^c}{\phi} \quad (2.7)$$

$$Sh = \frac{k_m \phi}{D} \quad (2.8)$$

$$Re = \frac{\pi \omega \phi^2}{\nu} \quad (2.9)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad (2.10)$$

Sh es el número adimensional de Sherwood (ecuación 2.8) que relaciona el transporte de materia por convección ( $k_m$ : coeficiente de transferencia de materia) y por difusión; Re es el número adimensional de Reynolds que relaciona las fuerzas convectivas y las viscosas en un fluido; Sc es el número adimensional de Schmidt que que relaciona las fuerzas viscosas y la difusión;  $\nu$  es la viscosidad cinemática ( $m^2/s$ ) y  $\phi$  es el diámetro del ECR (m).



A diferencia del EDR, el ECR se caracteriza por presentar régimen de flujo turbulento para bajas  $\omega$  [27], siendo el valor de  $Re$  crítico para la transición de régimen laminar a turbulento 100.

## **Caracterización de los aditivos empleados**

### Cromatografía de intercambio iónico

La cromatografía de intercambio iónico (CII) es un método de purificación que se basa en las propiedades eléctricas de las moléculas. El principio que rige su funcionamiento es que las moléculas cargadas se adhieren a una fase sólida insoluble o intercambiador de forma reversible de modo que dichas moléculas puedan ser asociadas o disociadas a partir de modificaciones en el ambiente iónico de la fase móvil. La fase sólida a emplear puede ser de naturaleza aniónica o catiónica dependiendo de la carga eléctrica de la molécula que se desee separar.

La separación se realiza en dos etapas. En primer lugar, se siembra la muestra en una columna que contiene la fase estacionaria. Para ello, se emplean *buffers* que permitan mantener las condiciones de pH tales que la/s molécula/s de interés se unan a la fase sólida en forma estable. Posteriormente, se eluye la columna con una fase móvil. En este caso, la misma estará constituida por *buffers* de diferente pH o fuerza iónica que permitan la remoción de la/s especie/s a separar del relleno de la columna.

### Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, conocida por sus siglas en inglés como FTIR, es un método de determinación de grupos



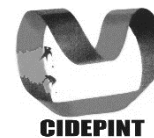
funcionales y estructuras moleculares. Al ser expuestas a la radiación del espectro infrarrojo (IR, longitud de onda ( $\lambda$ )=750 nm-1mm), las moléculas absorben radiación en longitudes de onda específicas, modificando su momento dipolar y aumentando su energía de su nivel basal a uno excitado. La frecuencia en que se produce dicho salto en la energía se relaciona con el cambio del momento dipolar y los posibles niveles de transición, características propias de cada grupo funcional [28]. En consecuencia, el análisis del espectro IR permite obtener información sobre los grupos funcionales y la estructura de una dada molécula. Es una técnica muy versátil ya que es posible analizar muestras de diversas características (sólidas, líquidas, etc). La región de trabajo más utilizada del espectro IR se encuentra entre los números de onda ( $1/\lambda$ ) 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$ , siendo útil en el análisis y caracterización de la mayor parte de los compuestos orgánicos e inorgánicos.

Un espectrómetro IR consiste de una fuente, un interferómetro, un portamuestra, un detector, un amplificador y un conversor de señal A/D conectado a una computadora. La fuente genera la radiación que pasa por la muestra a través del interferómetro y llega al detector. La señal es amplificada y digitalizada en el amplificador y conversor A/D para luego ser registrada en una computadora donde se resuelve la transformada de Fourier (TF)[29]. La señal medida es un interferograma en el que la intensidad (IT) se registra como función de una diferencia de camino óptico ( $\Delta d$ ) (ecuación 2.11)

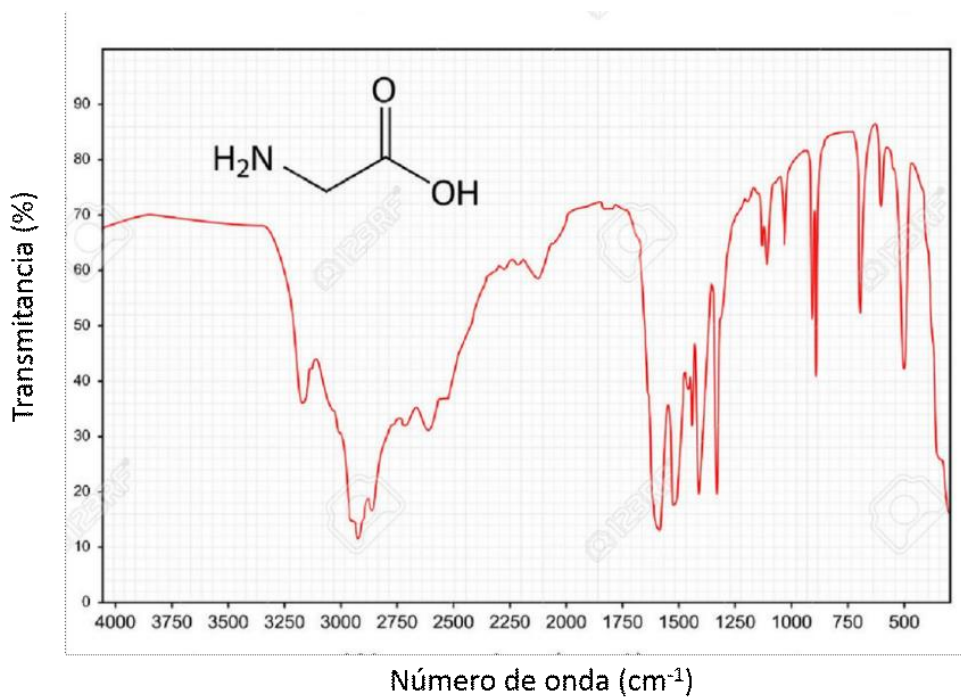
$$IT = I_k [1 + \cos 2\pi k \Delta d] \quad (2.11)$$

donde  $I_k$  es una constante que depende de la amplitud de la señal ( $k$ ).

Aplicando la TF a IT, se transforma el interferograma a un espectro IR, representado habitualmente como porcentaje de intensidad absorbida



(absorbancia) o transmitida (transmitancia) respecto de la radiación incidente vs. el número de onda (Figura 2.8).



**Figura 2.8.** Espectro FTIR de una muestra de glicina

### Espectroscopia de resonancia magnética nuclear

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) es una técnica que utiliza los momentos magnéticos de los núcleos atómicos para determinar estructuras moleculares. Es una técnica más compleja que la espectroscopia IR que la complementa, dado que es necesario recurrir a más de un espectro para completar la caracterización estructural de una molécula. Para moléculas orgánicas se emplean habitualmente los espectros de  $^1\text{H}$  (isótopo hidrógeno con 1 protón en el núcleo) y  $^{13}\text{C}$  (isótopo carbono 13 con 6 protones y 7 neutrones en el núcleo).

Cuando se sitúan dentro de un campo magnético, los núcleos activos de RMN (aquellos con momento magnético no nulo) absorben radiación electromagnética



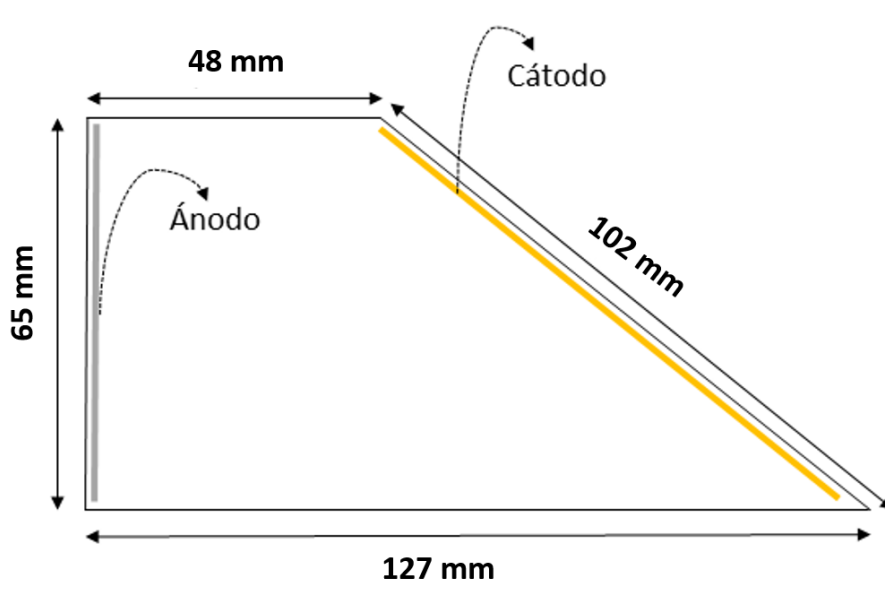
a una frecuencia característica de cada núcleo. La energía de la absorción y la intensidad de la señal son proporcionales a la fuerza del campo magnético. Dependiendo del entorno químico, las frecuencias de resonancia serán ligeramente diferentes. Esto se denomina desplazamiento químico. La interpretación del desplazamiento y la intensidad absorbida permiten obtener información sobre el número de átomos (H, C, etc.) presentes en la molécula y los grupos funcionales que se encuentran en su vecindad [30].

### **Obtención y caracterización de depósitos metálicos**

#### Celda de Hull

La celda de Hull es una celda electroquímica que, por sus características constructivas, permite la obtención y caracterización de depósitos metálicos en un amplio rango de densidades de corriente en una única experiencia [10]. Es muy utilizada en laboratorios de investigación para el desarrollo de nuevos electrolitos y en la industria galvanoplástica como método de control de los baños, dada la simplicidad de los ensayos y su bajo costo.

Existen dos variantes en cuanto a construcción de este tipo de celdas: la celda de Hull estática (CHE) y la celda de Hull rotante (CHR). La CHE es un recipiente de forma trapezoidal en el que el cátodo se ubica en forma oblicua respecto al ánodo, como se muestra en el esquema de la figura 2.9 [31].



**Figura 2.9.** Esquema de una celda de Hull estática

En esta celda, la distancia ánodo-cátodo es diferente para cada punto del electrodo. R. O. Hull encontró una expresión logarítmica que permite relacionar la densidad de corriente local ( $j_x$ ) en el cátodo con una distancia adimensional  $x$  (ecuaciones 2.12 y 2.13) calculada como el cociente entre la distancia al extremo de alta densidad de corriente del cátodo del punto cuya  $j_x$  se quiere calcular ( $l$ ) y la longitud total del cátodo ( $h$ ) (Figura 2.10).

$$j_x = j_{prom} \left[ c_1 \log \frac{1}{x} - c_2 \right] \quad (2.12)$$

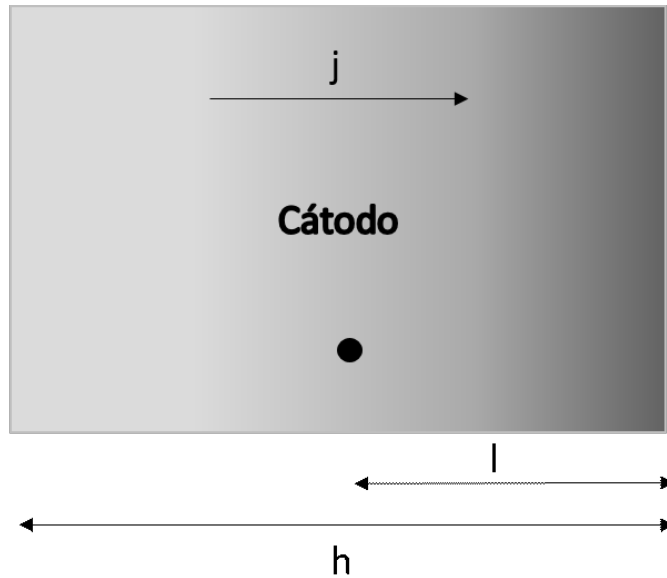
$$x = \frac{l}{h} \quad (2.13)$$

$j_{prom}$  es la densidad de corriente promedio, es decir, la  $I$  aplicada en el ensayo dividida por el área total del cátodo ( $A$ ). Las constantes  $c_1$  y  $c_2$  dependen de las dimensiones de la celda empleada y del electrolito. En los experimentos presentados en su trabajo original, Hull estableció valores promedio de  $c_1$  y  $c_2$  en base a datos de diversos electrolitos analizados. Las celdas normalizadas



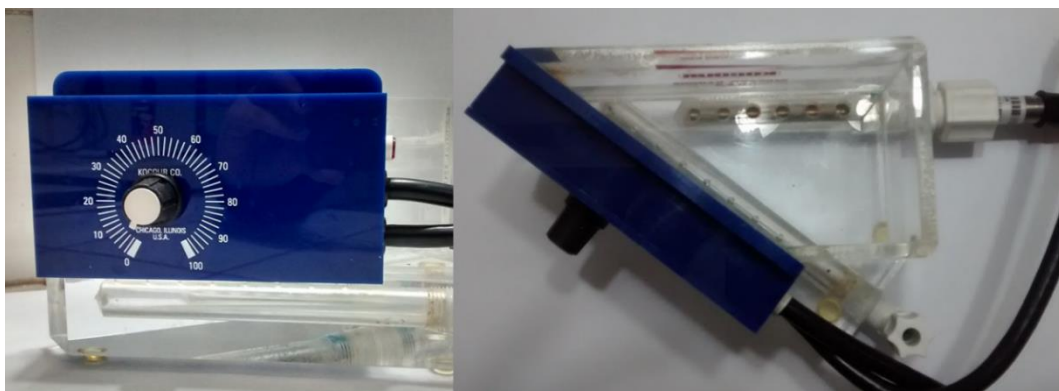


pueden ser de 267 mL o de 1000 mL, tomando  $c_1$  y  $c_2$  valores distintos en cada caso.



**Figura 2.10.** Distribución de densidad de corriente en cátodo de CHE

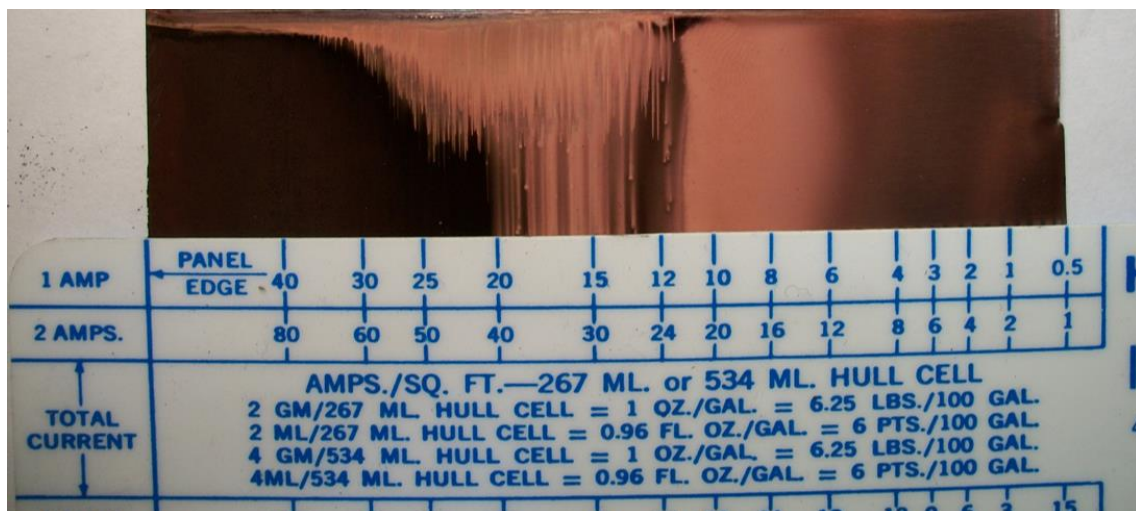
La  $I$  varía entre 1 y 5 A y el tiempo de ensayo se define de manera de obtener, en promedio, espesores del orden de los requeridos para el electrolito en estudio. En todos los ensayos llevados a cabo a lo largo de este trabajo de tesis se utilizó una celda marca Kocour® de 267 mL ( $c_1 = 2,33$ ;  $c_2 = 0,08$ ) con sistema de control de temperatura (Figura 2.11).



**Figura 2.11.** CHE marca Kocour® utilizada para los ensayos de esta tesis



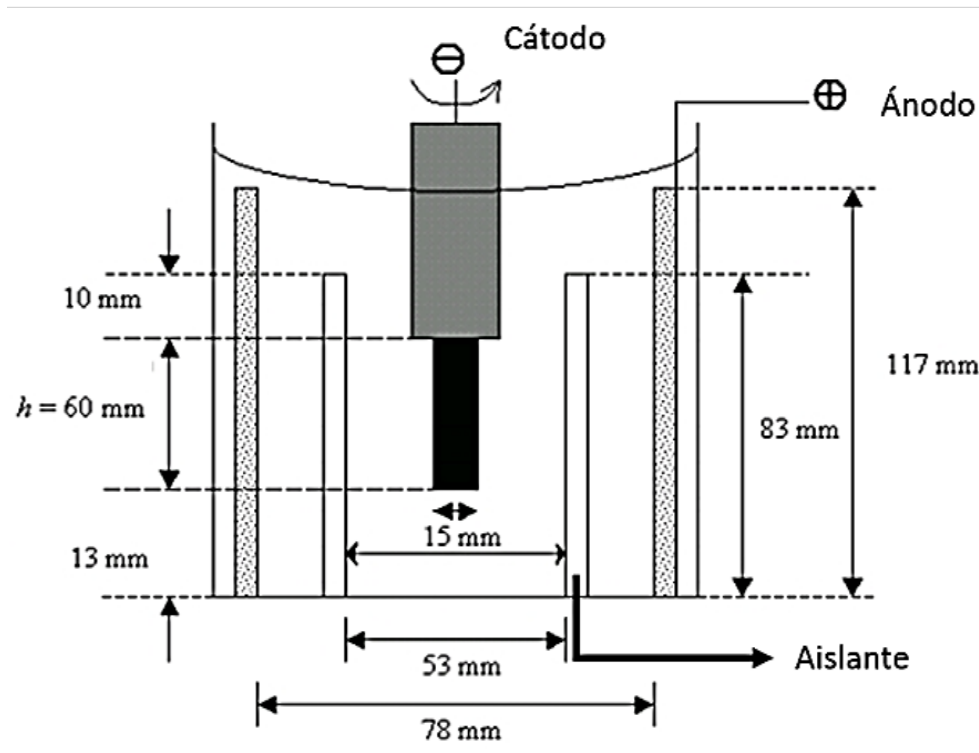
La interpretación de los datos de CHE es sencilla cuando se trabaja en depósitos de un único metal. El aspecto del recubrimiento varía a lo largo del cátodo de acuerdo al valor de  $j_x$ . Ya sea midiendo  $l$  y aplicando la ecuación 2.12 o usando la escala de calibración proporcionada junto con la celda comercial (Figura 2.12) pueden definirse rangos de  $j$  en los que la calidad del depósito resulta adecuada. Asimismo, comparando muestras obtenidas en condiciones operativas anómalas con aquellas correspondientes a condiciones óptimas, permite diagnosticar problemas en líneas de producción, como pueden ser disminución de la concentración de aditivos, operación fuera del rango de  $j$  especificado, entre otros.



**Figura 2.12.** Depósito de cobre en CHE con escala comercial para medir  $j_x$

La CHR representa una mejora respecto de su variante estática dado que los experimentos se llevan a cabo en condiciones controladas de transporte de materia debido a que el cátodo es un ECR [32]. El esquema de la CHR utilizada se muestra en la figura 2.13 y fue construida en el CIDEPINT de acuerdo al diseño de Madore *et al.* [32]. La variación de densidad de corriente a lo largo del

ECR se logra gracias al uso de un aislante concéntrico a la celda, entre el ánodo y el cátodo.



**Figura 2.13.** Esquema de la celda de Hull rotante empleada

Para esta celda,  $j_x$  se obtiene de acuerdo a la ecuación 2.14.

$$j(x) = j_{prom} \left[ \frac{0,535 - 0,458x}{\sqrt{0,0233 + x^2}} + 8,52 \cdot 10^{-5} e^{7,17x} \right] \quad (2.14)$$

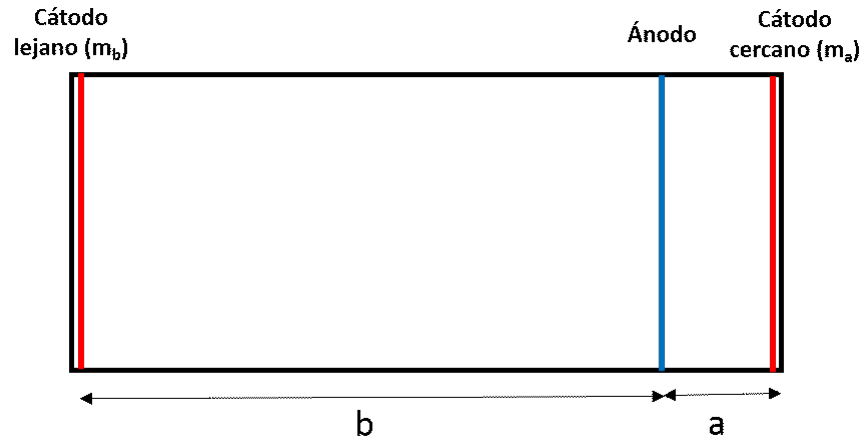
La definición de la distancia adimensional  $x$  está dada por la ecuación 2.13 siendo  $h$  en este caso, la longitud del ECR empleado como cátodo.

### Celda de Haring-Blum

La capacidad de un electrolito de generar recubrimientos de espesor uniforme sobre cátodos de formas complejas es una propiedad de interés en la industria



galvanoplástica. H.E. Haring y H. Blum [33] propusieron la construcción de una celda (CHB) que permite evaluar esta cualidad en distintos electrolitos.



**Figura 2.14.** Esquema de la celda de Haring-Blum (vista superior)

Siguiendo los diseños originales de Haring y Blum se construyó una celda de acrílico de sección rectangular, que cuenta con una camisa para controlar la temperatura del electrolito. En ella, se colocan dos cátodos, uno en cada extremo de la celda (Figura 2.14). Un cátodo, denominado cercano, se encuentra a una distancia “a” del ánodo y el otro, denominado lejano, a una distancia “b”. La relación  $b/a$  más empleada es 5 [34]. Las masas de metal depositadas en cada cátodo son  $m_a$  y  $m_b$ , respectivamente. El poder cubriente (PC) del electrolito que se desea caracterizar se calcula mediante la ecuación 2.15.

$$PC(\%) = 100 \frac{(b/a - m_a/m_b)}{b/a} \quad (2.15)$$

En ausencia de efectos de transporte de masa, la uniformidad de la distribución de corriente en una celda electroquímica depende de la relación entre la resistencia a la polarización en la superficie del electrodo y la resistencia óhmica del electrolito y está expresada (para sobrepotenciales catódicos suficientemente



altos en los que se pueda tomar la aproximación de Tafel de la ecuación de Butler-Volmer) por el número adimensional de Wagner (ecuación 2.16) donde  $\beta_c$  es la pendiente de Tafel catódica,  $\kappa$  es la conductividad del electrolito y  $L$  es una longitud característica adimensional [35].

$$Wa = \frac{\beta_c \kappa}{j_{prom} L} \quad (2.16)$$

Si se tiene una distribución de corriente primaria (efectos geométricos), la situación más desfavorable con  $Wa \rightarrow 0$ ,  $m_a/m_b$  será igual a 5 y el PC será cero. En el otro extremo, si en ambos cátodos se deposita igual cantidad de metal,  $m_a/m_b$  es 1 y el PC del electrolito es del 100%. Por lo tanto, este ensayo resulta una manera práctica de cuantificar el PC de un electrolito.

Existen algunas alternativas diferentes para calcular el PC propuestas por otros autores. De dichas alternativas la más usada es la de Field (ecuación 2.17) la cual ha sido incorporada a las normas británica de galvanoplastia e implica un cambio en la escala del PC, el cual resulta de 100% para una distribución totalmente homogénea ( $m_a/m_b=1$ ), cero para distribución de corriente primaria y tiende a -100% si no se deposita metal en el cátodo lejano ( $m_b=0$ ) [34].

$$PC (\%) = 100 \frac{(b/a - m_a/m_b)}{(b/a + m_a/m_b - 2)} \quad (2.17)$$

Dado que es la fórmula más utilizada, los resultados presentados en este trabajo de tesis serán calculados con la ecuación 2.17.

### Eficiencia Catódica

La ley de Faraday de la electrólisis establece que la masa ( $m$ ) de una sustancia depositada en un electrodo es directamente proporcional a la cantidad de electricidad (carga eléctrica,  $Q$  (C)) transferida a este electrodo.



$$m = \frac{Q \cdot PM}{n \cdot F} \quad (2.18)$$

donde PM es el peso molecular de la sustancia depositada, n es la cantidad de electrones involucrada en la reacción y F es la constante de Faraday (96485 C/mol).

La eficiencia catódica (EC) tiene en cuenta la Q que se utiliza para la reducción del metal y puede determinarse pesando el cátodo antes ( $m_i$ ) y después ( $m_f$ ) de llevar a cabo el depósito. De esta manera, la EC queda determinada por la ecuación 2.19.

$$EC (\%) = 100 \cdot \frac{(m_f - m_i)}{m} \quad (2.19)$$

### Microscopia electrónica de barrido y espectroscopia dispersiva de energía

La microscopia electrónica de barrido (MEB) es una técnica que permite observar muestras con resoluciones de 10 nm o incluso menores [18]. El principio de funcionamiento de los microscopios electrónicos consiste en generar un haz de electrones por calentamiento de filamentos de tungsteno o hexaboruro de lantano. Dicho haz es emitido desde un cañón y acelerado por medio de un ánodo con potencial positivo respecto de la fuente. Los electrones acelerados ingresan a una columna en la cual se ubican las lentes magnéticas y aperturas que enfocan el haz de electrones, dos bobinas deflectoras que permiten barrer una cierta área en la muestra y por último, el objetivo.

Los electrones interactúan con la muestra estudiada generando señales que son recogidas y amplificadas y luego, utilizadas para modular el brillo de un tubo de rayos catódicos. Las dos señales más empleadas para la obtención de imágenes son los electrones secundarios (ES) y los retrodispersados (ERD).



Los ES son electrones de baja energía emitidos por la muestra al interactuar con el haz primario. Las imágenes generadas brindan información de las regiones superficiales de la muestra siendo de utilidad para el estudio de su topografía. En cambio, los ERD tienen mayor energía y si bien en las imágenes se obtiene menos información sobre las características de la superficie, es posible identificar regiones con diferente composición química [36].

Al incidir sobre la muestra bajo estudio, los electrones producen vacancias en las órbitas internas de los átomos. La transición de electrones desde las órbitas externas para ocupar dichas vacancias libera energía en forma de luz con longitudes de onda de la región de rayos X ( $\lambda \approx 10^{-10}$  m). Al acoplar el microscopio electrónico con un espectrofotómetro de rayos X, es posible determinar la composición química de una muestra, mediante el conteo de la cantidad de fotones correspondientes a cada valor de energía. Esta técnica es la espectroscopia dispersiva de energía (EDE) y permite conocer la composición química elemental de una muestra.

Para la caracterización de los recubrimientos obtenidos en este trabajo de tesis, se usó un microscopio Quanta200 FEI con filamento de tungsteno equipado con un detector de EDE marca EDAX con rango de detección entre berilio (Be, Z=4) y americio (AM, Z=95).

### Difracción de rayos X

Los átomos que constituyen un sólido cristalino emiten rayos X de igual longitud de onda que el haz de rayos X incidente debido a la oscilación de sus electrones [37]. El fenómeno de difracción de rayos X (DRX) se atribuye a la interacción entre las ondas emitidas por los átomos del cristal, las cuales pueden sufrir interferencia constructiva o destructiva según sea la dirección de difracción.

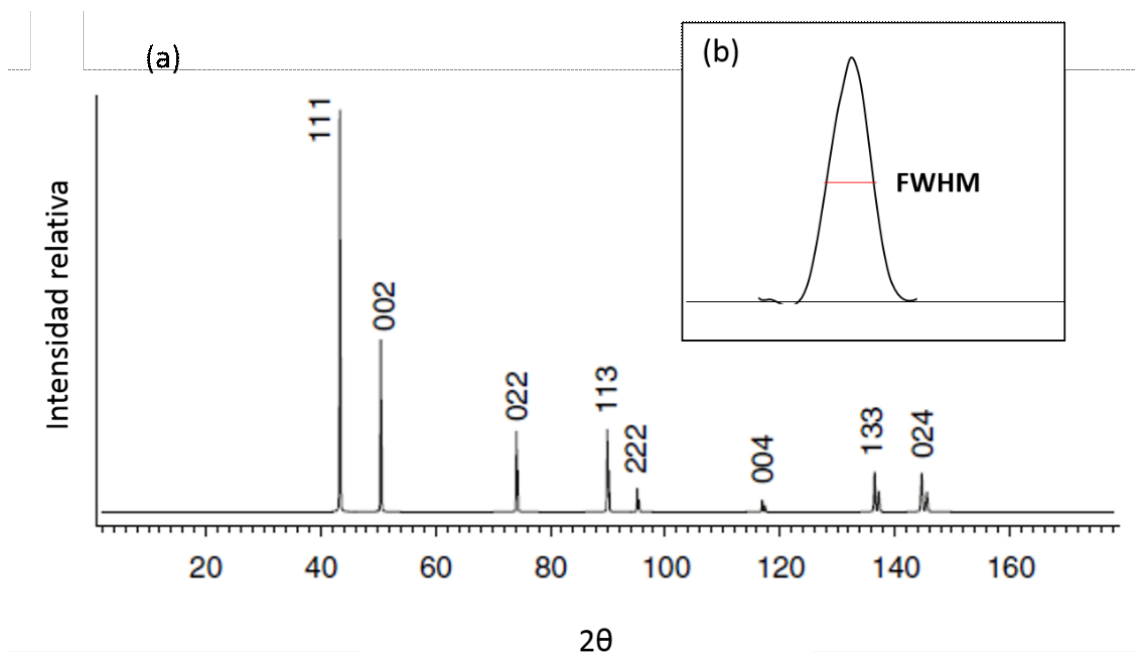


Este fenómeno puede describirse mediante la ley de Bragg (ecuación 2.20), la cual establece que para que exista interferencia constructiva, la diferencia en la distancia recorrida por dos ondas distintas debe ser un número entero de longitudes de onda [38].

$$N\lambda = 2d \sin \alpha \quad (2.20)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda del haz irradiado,  $N$  es el número entero de longitudes de onda,  $d$  la distancia entre planos atómicos y  $\alpha$  el ángulo de incidencia del haz.

Esta técnica resulta de utilidad en el estudio de sólidos cristalinos ya que sus estructuras ordenadas con planos ubicados a distancias propias del sistema cristalino de cada material permiten la identificación del material y de las fases cristalinas presentes en el mismo.



**Figura 2.15.** (a) Difractograma de una muestra de cobre (b) Ancho a media altura de un pico de difracción





Parámetros como el tamaño de cristalita ( $t_c$ ) pueden obtenerse del análisis de los difractogramas (Figura 2.15). La forma más sencilla de calcular el  $t_c$  es mediante la ecuación de Debye-Scherrer, considerando que el ensanchamiento del pico de difracción es originado por el tamaño del cristal de la muestra y por la óptica del instrumento de rayos X. Se supone que la red cristalina está libre de deformación y por lo tanto, se puede estimar el tamaño promedio de cristalita empleando la ecuación 2.21.

$$t_c = \frac{FF \lambda}{FWHM \cos \theta} \quad (2.21)$$

$$FWHM = FWHM (medido) - FWHM (instrumental) \quad (2.22)$$

donde FF es el factor de forma del cristal,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación usada, FWHM es el ancho a media altura del pico de difracción (Figura 2.14 (b)) y  $\theta$  es su posición. Las suposiciones realizadas en el desarrollo de la ecuación 2.21 implican que el valor de  $t_c$  obtenido puede ser empleado sólo con fines comparativos entre muestras.

Un sólido en el que los cristales se encuentran orientados al azar generará un difractograma coincidente con el patrón de difracción de polvos presentes en las bases de datos de DRX. Sin embargo, en los materiales que pasan por procesos de manufactura, se observa que los cristales no se orientan al azar sino que se encuentran orientados preferencialmente en alguna dirección, que dependerá del material y del proceso al que se lo someta [38]. Esta *orientación preferencial* puede cuantificarse mediante el coeficiente de textura (CT):

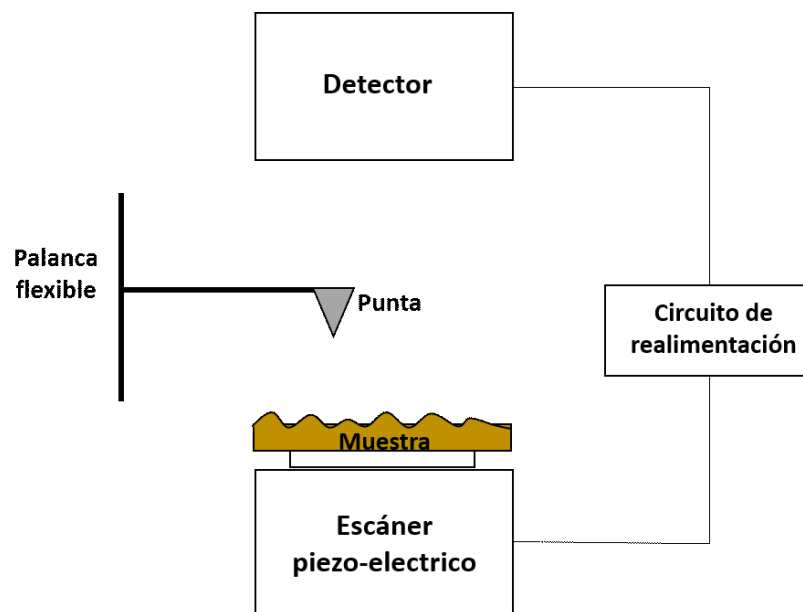
$$CT = \frac{I_{hkl} / I_{hkl}^0}{(1/NP) \cdot \sum (I_{hkl} / I_{hkl}^0)} \quad (2.23)$$



donde  $I_{hkl}$  e  $I_{hkl}^0$  son las intensidades difractadas del plano cristalino (h,k,l) del cristal y de polvo sin orientación preferencial usado como referencia, respectivamente, y  $NP$  es el número total de planos de reflexión considerados en el análisis de la muestra [39, 40].

### Microscopia de fuerza atómica

En la microscopia de fuerza atómica (MFA), una punta afilada situada en el extremo de una palanca flexible recorre la superficie de una muestra. El movimiento de barrido lo realiza un escáner piezo-eléctrico, y la interacción punta/muestra se monitorea reflejando un láser en la parte trasera de la palanca, que se recoge en un detector fotodiodo (Figura 2.16).



**Figura 2.16.** Esquema de microscopio de fuerza atómica

El fotodiodo está dividido en 4 segmentos, y las diferencias de voltaje entre los distintos segmentos (generalmente los 2 superiores respecto de los 2 inferiores) determinan con precisión los cambios en la inclinación o amplitud de oscilación



de la punta. Las constantes típicas de la palanca flexible son 0,001-100 N/m y se miden desplazamientos verticales del orden de 0,1 Å a 1  $\mu\text{m}$  [41].

En el estudio de recubrimientos metálicos, la MFA, complementada con ensayos electroquímicos, es una herramienta de utilidad para la determinación de mecanismos de nucleación, densidad de núcleos, morfología y en la caracterización de la topografía de la superficie de un recubrimiento.

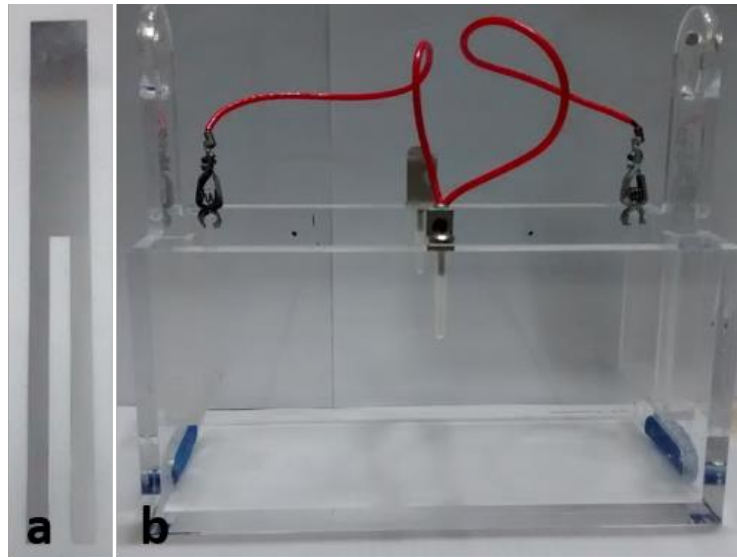
#### Determinación de tensiones internas: método de tiras flexibles y ensayo con resortes

Durante el crecimiento de un depósito electrolítico se desarrollan tensiones internas (TI) que tienen su origen en las interacciones entre los núcleos y granos que crecen, las condiciones en las que se obtenga el recubrimiento, el material que se está depositando y la naturaleza y geometría del sustrato [42]. La adherencia del depósito metálico al sustrato, la presencia de grietas en el mismo o el crecimiento de estructuras filamentosas (*whiskers*) desde la superficie son algunos fenómenos generados por esas TI. En consecuencia, su cuantificación resulta de importancia en la galvanoplastia.

El método de tiras flexibles (TI-T) consiste en depositar un espesor conocido del metal de interés en electrodos especialmente diseñados (Figura 2.17 (a)) utilizando la celda que se muestra en la figura 2.17 (b) (Specialty Test & Development Co).

Estos electrodos presentan dos extremos en forma de tira. Cada uno de ellos tiene una cara expuesta y la otra recubierta con una resina no conductora en forma alternada. Al realizarse el ensayo, el metal se deposita sobre la cara frontal de una tira y la posterior de la otra. Como resultado, debido a los

esfuerzos mecánicos generados por las TI del recubrimiento ambos extremos del electrodo se separan.



**Figura 2.17.** (a) Electrodo y (b) celda para determinación de TI

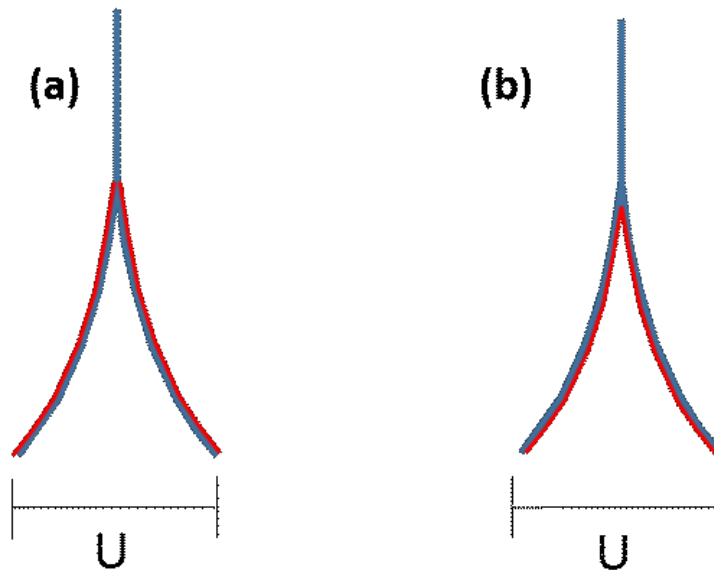
Para medir la separación, estos electrodos se colocan en un soporte especial y la distancia se mide en una escala específica (Figura 2.18) como “número total de incrementos” ( $U$ ). Conocido este valor, la TI se calcula mediante la ecuación 2.24:

$$TI = \frac{UKM}{3e} \quad (2.24)$$

donde  $K$  es una constante de calibración propia de los electrodos,  $M$  es el cociente entre los módulos de elasticidad del sustrato y del depósito y  $e$  es el espesor del depósito. De acuerdo a la magnitud de TI a medir, se usan dos tipos de electrodos de diferente material. Los electrodos fabricados con una aleación Cu-Fe se utilizan para  $14000 \leq TI \leq 106 \text{ kPa}$  y los de Ni-Fe para  $3500 \leq TI \leq 55000 \text{ kPa}$ . La naturaleza de la TI se evalúa de acuerdo a la posición de las caras aisladas del electrodo (sin depósito) como se muestra en la figura 2.19.



**Figura 2.18.** Medición del número total de incrementos



**Figura 2.19.** Comportamiento del depósito de acuerdo a la naturaleza de la TI (a) tracción (b) compresión



El método TI-T resulta de gran utilidad siempre que el electrolito a utilizar tenga pH menor a 9. En caso contrario, la resina que aísla las caras de los electrodos en las que no se desea que se deposite el metal se disuelve y en consecuencia, el método no es aplicable. Para determinar las TI en electrolitos muy alcalinos se propuso como alternativa realizar ensayos con resortes (TI-R). En estos ensayos, se obtiene el recubrimiento sobre resortes metálicos de constante elástica ( $k$ ) conocida. Se mide la variación en la longitud del resorte causada por el depósito ( $\Delta x$ ) y se calcula la TI con la ecuación 2.25.

$$TI = \frac{k \Delta x}{S} \quad (2.25)$$

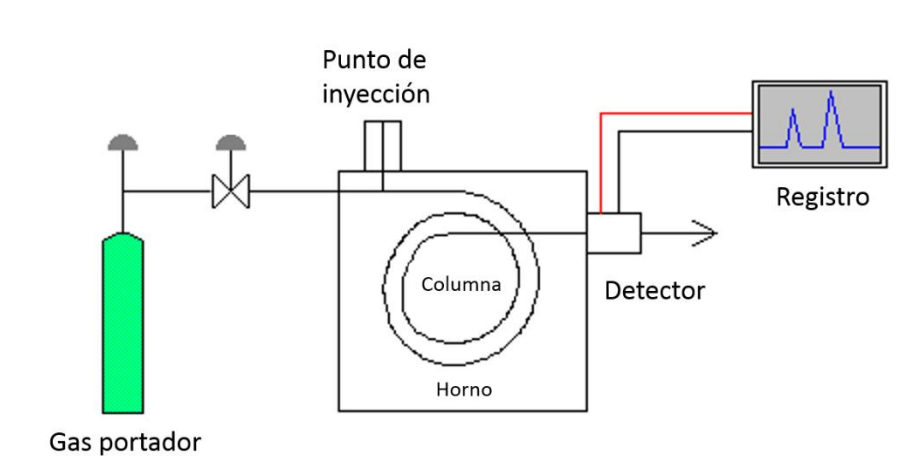
donde  $S$  es la sección transversal del alambre. Este método alternativo es sólo aplicable en forma comparativa y no brinda valores absolutos de TI.

### Cromatografía gaseosa

La cromatografía gas-líquido, denominada comúnmente gaseosa (CG), es una técnica que permite la separación y detección de especies gaseosas de bajo peso molecular a partir de la distribución de las mismas entre una fase gaseosa móvil y una fase líquida estacionaria contenida en una columna.

La configuración de los equipos para llevar a cabo los ensayos se esquematiza en la figura 2.20. La muestra se volatiliza y se inyecta por el punto de inyección en la columna, empacada o capilar, de longitud entre 1,5 a 10 metros.

La elución de la muestra se produce por el flujo de la fase móvil (gas portador), el cual no debe reaccionar químicamente con la muestra de interés por lo que en general, se utiliza argón, helio o nitrógeno dependiendo del detector con el que se cuenta.



**Figura 2.20.** Esquema de cromatógrafo gaseoso

Existen diferentes tipos de detectores, aunque su característica común es que deben responder rápidamente a bajas concentraciones de soluto. Los más empleados son:

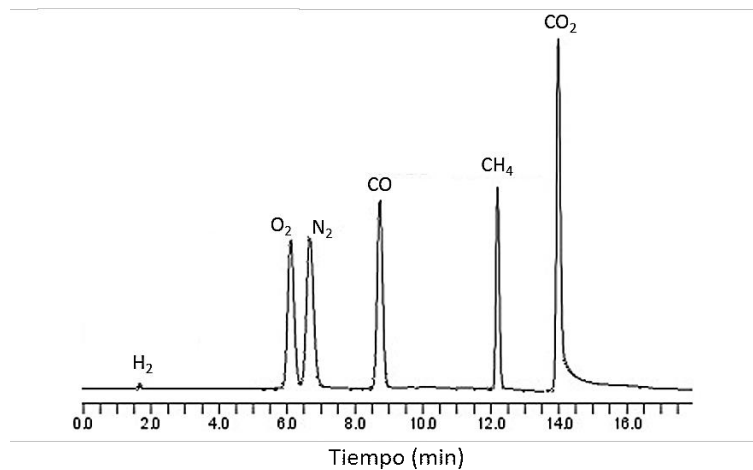
- ❖ detectores de ionización de llama: se mezcla el gas portador con hidrógeno. La mezcla que se eluye de la columna se combina con oxígeno y se quema en un mechero. Se registra la corriente generada por los iones y electrones producidos en la combustión. Son detectores muy sensibles, estables y con larga vida útil, por lo que son los más empleados.
- ❖ detectores de conductividad térmica (DCT): consiste en un filamento metálico (Pt, Au, W) que se calienta eléctricamente. Su temperatura depende de la conductividad térmica del gas en el que se encuentra. Se utilizan como gases portadores  $H_2$  y He, cuya conductividad térmica es 6-10 veces superior a la de los compuestos orgánicos. En consecuencia, una pequeña concentración de ellos generará una reducción importante en la conductividad térmica del efluente y finalmente en la temperatura



del detector. Son simples y no destruyen la muestra, pero se encuentran limitados a ciertos gases portadores.

Existen otros como los detectores de captura de electrones, selectivos a halógenos y combinados (termoiónicos, conductividad electrolítica, fotoionización).

En la figura 2.21 se muestra, a modo de ejemplo, el cromatograma de una muestra compuesta por varios gases.



**Figura 2.21.** Cromatograma de una mezcla de gases

La separación e identificación de los componentes de la mezcla se basa en el tiempo de retención. Dicho tiempo dependerá principalmente de la especie misma, de la interacción de la fase móvil con la fase estacionaria y de la temperatura de la columna, por lo que es necesario que la misma se encuentre termostatazada con control de hasta décimas de grado. La concentración de los compuestos identificados puede determinarse a partir del análisis cuantitativo del cromatograma. Para ello es necesario llevar a cabo una calibración que permita encontrar una relación entre el área o la altura de los picos obtenidos y la concentración [43].





### **CAPÍTULO 3**

#### **ELECTROLITO DE CINCADO ALCALINO LIBRE DE CIANURO**

##### **Introducción**

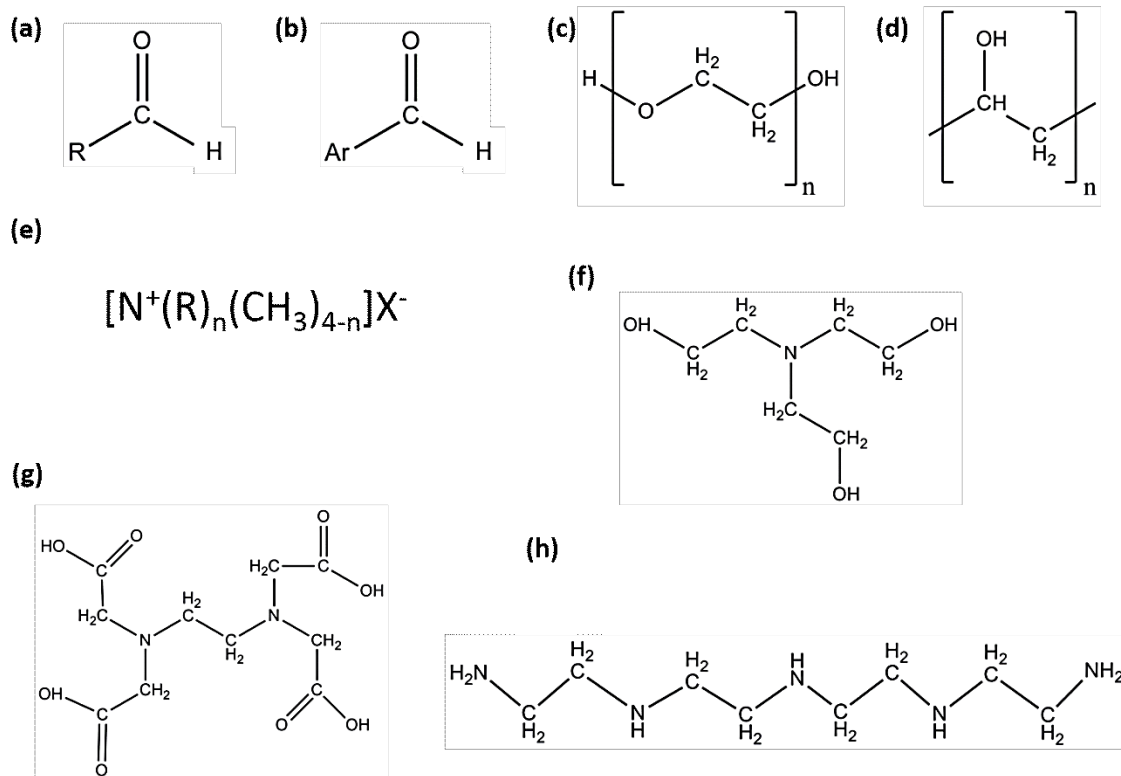
Los depósitos de cinc presentan un gran número de aplicaciones industriales. Aunque para muchas de ellas se emplean baños ácidos a base de sulfato, existen casos en los que se necesita operar con electrolitos alcalinos. Históricamente, en estos casos se han empleado baños a base de cianuro, al igual que para otros metales como el oro, la plata y el cobre.

En la galvanoplastia convencional los procesos de cincado alcalino libres de cianuro se usan masivamente a nivel industrial desde los años '90 debido a normativas más exigentes y una creciente conciencia ambiental y sobre la salud laboral. La producción de recubrimientos electrolíticos de cinc mediante electrolitos con cianuro pasó de un 97% en 1970 a un 20% del total en 1990 [8]. A pesar de su alta toxicidad, el cianuro brinda algunas ventajas respecto a las alternativas más eco-compatibles. Entre ellas pueden mencionarse la posibilidad de operar con mayores concentraciones de  $Zn^{2+}$  en los baños y a elevadas densidades de corriente, obteniendo depósitos de buen aspecto. A nivel industrial esto implica menores tiempos de residencia y, en consecuencia, una mayor productividad.

Para evitar que se generen depósitos pulverulentos, esponjosos y poco adherentes en los procesos de electrodeposición de cinc en medios alcalinos libres de  $CN^-$  se requiere el uso de niveladores y abrillantadores orgánicos. Esto posibilita su utilización en líneas industriales como, por ejemplo, las de cincado de tubos de acero para instalaciones eléctricas. Algunos de los aditivos de uso



más extendido se muestran en la figura 3.1, agrupados como abrillantadores (a-b), niveladores (c-f) y complejantes (g-h) [8, 44, 45]. En estas estructuras, R representa una cadena carbonada, Ar a un anillo aromático y n el número de veces que se repite una estructura en la molécula.



**Figura 3.1.** Aditivos de uso común en cincado alcalino sin  $CN^-$  como abrillantadores (a) aldehídos alifáticos (b) aldehídos aromáticos; niveladores (c) polietilenglicol (PEG), (d) polivinilalcohol (PVA), (e) sal cuaternaria de amonio; complejantes (f) trietanolamina (TEA), (g) ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), (h) tetraetilpentamina (TEPA).

El empleo de aditivos y la determinación de la ventana operativa para que los mismos cumplan su función adecuadamente es una complejidad adicional para estos sistemas. La adición de productos orgánicos a un baño electrolítico implica la modificación, no sólo de las propiedades físicas y estéticas de los recubrimientos sino también de su comportamiento frente al medio al que se encuentren expuestos durante su uso posterior. Se ha reportado que la



resistencia a la corrosión, las propiedades mecánicas y la morfología de los cristales de cinc en un recubrimiento electrolítico dependen de la interacción del nivelador o abrillantador orgánico agregado durante el proceso de electrodeposición [44, 46, 47]. Algunos niveladores generan el fenómeno conocido como “envejecimiento”, el cual se evidencia mediante ensayos de cementación de cobre. Este proceso implica que la reacción de cementación de cobre sobre la muestra que ha sido almacenada por algunos días ocurra a mayor velocidad que sobre un recubrimiento no envejecido. Es importante destacar que si bien los ensayos de cementación de cobre, establecidos en la norma ASTM 239A, se usan como método de detección de puntos delgados en los recubrimientos y son una medida indirecta de la resistencia a la corrosión, se emplean como método de control de calidad en líneas industriales de electrocincado, por lo que resulta imprescindible que los compuestos orgánicos que se agreguen al electrolito no perjudiquen el comportamiento de los recubrimientos frente a estos ensayos.

Los niveladores de la familia *polyquaternium* surgieron en la década de 1930 como agentes antimicrobianos y luego fueron empleados en productos de limpieza, cuidado personal y cosmético como suavizantes y acondicionadores de cabello [48]. En la actualidad se utilizan además para el cincado alcalino sin  $\text{CN}^-$ . Si bien los depósitos de cinc generados con esta familia de compuestos químicos son de buen aspecto, en particular las estructuras poliméricas con enlaces amida producen el fenómeno de envejecimiento en forma acentuada. En trabajos anteriores a esta tesis [49], se estudiaron varias alternativas comerciales que podrían funcionar como reemplazo de este compuesto buscando mantener no sólo la buena apariencia de los recubrimientos sino también evitar su posterior envejecimiento. De dichos estudios, se concluyó que



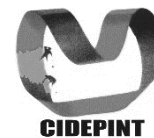
una alternativa viable sería el uso de niveladores *polyquaternium* con enlaces urileno en lugar de amida.

El objetivo del estudio presentado en este capítulo es caracterizar electroquímicamente los sistemas de cincado alcalino sin CN<sup>-</sup> empleando los aditivos LA (enlaces amida) y LU (enlaces urileno) como niveladores y comprender las causas que originan el envejecimiento. La posibilidad de relacionar propiedades o características de los aditivos con comportamientos no deseados en los recubrimientos resulta de gran importancia para el diseño de aditivos de la familia *polyquaternium* para galvanoplastia.

### **Materiales y métodos**

Para poder comprender las diferencias en el comportamiento de los depósitos de cinc generados con los aditivos LA o LU (provistos por la empresa Laring S.A.), se estudió la naturaleza química de éstos. Para ello y dado que los productos comerciales son formulaciones complejas que incluyen no sólo la molécula de nivelador en baja concentración sino también tensioactivos, antiespumantes, etc., fue necesario aislar los polímeros catiónicos que constituyen el principio activo de cada producto mediante CII.

Para lograr esto, se sembraron 100 mL de cada uno de los niveladores comerciales en una columna rellena con 3 gramos de resina Amberlite CG50-Tipo I, se eluyó primero con agua destilada y luego con solución 2M NaCl para eluir el polímero catiónico. Posteriormente, se evaporó el agua en rotavapor y se secaron las muestras. Los productos purificados fueron analizados por FTIR, <sup>1</sup>H-RMN y <sup>13</sup>C-RMN. Las medidas de RMN se hicieron a temperatura ambiente con D<sub>2</sub>O como solvente.



Para evaluar el comportamiento del sistema en presencia de cada uno de los polímeros catiónicos aislados, se prepararon soluciones de ZnO y NaOH en agua destilada según las características indicadas en la tabla 3.1, siendo  $R_z$  el cociente entre las concentraciones de NaOH y  $Zn^{2+}$ .

**Tabla 3.1.** Electrolitos empleados en el estudio del envejecimiento

<b>Electrolito</b>	<b>Zn<sup>2+</sup> (g/L)</b>	<b>R<sub>z</sub>=[NaOH]/[ZnO]</b>	<b>LA (mL/L)</b>	<b>LU (mL/L)</b>
S	30	7	0	0
SLA	30	7	25	0
SLU	30	7	0	25

El comportamiento electroquímico de estos electrolitos fue estudiado por VC en el rango de potencial comprendido entre 0 y -2 V con una  $v$  entre 20 y 50 mV/s, manteniendo la temperatura de trabajo en 50°C (temperatura de trabajo de la línea industrial). Como ET se utilizó un EP de acero SAE 1010 (Q-Panel® Smooth Finish QD-36, 0,50 mm × 20 mm × 20 mm).

Los fenómenos de adsorción y desorción de especies sobre un electrodo pueden estudiarse mediante EIE. Con el objetivo de caracterizar estos procesos para los aditivos orgánicos empleados, se llevaron a cabo ensayos con un ET constituido por una barra de cinc de 99,99% de pureza y de sección circular incluida en resina epoxídica Araldite® dentro de una vaina de vidrio para delimitar el área de cinc expuesta ( $A=0,19 \text{ cm}^2$ ). El CE fue un alambre de platino ( $A=1,6 \text{ cm}^2$ ). Antes de cada medida, el ET se pulió con papel de lija G1000 y se lavó con agua destilada de modo de tener la misma condición superficial al inicio de cada experimento. Como electrolito se utilizó una solución 5,25 M NaOH (igual pH que las soluciones de la tabla 3.1) para estudiar la interacción de los aditivos con el sustrato sin la interferencia de la reacción de reducción del cinc.

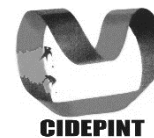


Para evaluar el efecto de los aditivos sobre los depósitos, se obtuvieron recubrimientos de cinc por vía galvanostática sobre ECR de acero SAE 1010 de 1,90 cm de diámetro externo y 10 cm de longitud ( $A=59,7 \text{ cm}^2$ ). Como pretratamiento, los electrodos se desengrasaron con agua caliente y un tensioactivo y posteriormente, se decaparon a temperatura ambiente en solución  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10% v/v durante 1 minuto. Los depósitos se generaron empleando una celda de vidrio de 2 litros con sistema de control de temperatura ubicada sobre una base de altura regulable para facilitar el posicionamiento del sistema rotante en el cual se montan los cátodos (Figura 3.2). Con el fin de simular las condiciones operativas del proceso industrial, la  $j$  fue de  $0,043 \text{ A/cm}^2$ , la  $\omega$  de  $80\pm 5 \text{ rpm}$  y la temperatura ( $T$ ) de  $50\pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figura 3.2.** Celda de cilindro rotante para obtención de depósitos de cinc

El tiempo de electrólisis requerido para lograr un espesor de cinc de  $15 \mu\text{m}$ , habitualmente usado en la aplicación de este tipo de recubrimientos, fue



determinado mediante la ley de Faraday. Los depósitos generados se lavaron con agua destilada, etanol y se secaron con corriente de aire caliente.

Dado que en los laboratorios de las plantas industriales de cincado alcalino el proceso de envejecimiento que ocurre en los almacenes se simula en forma acelerada realizando un calentamiento en estufa a 200°C durante 120 minutos, se decidió estudiar el proceso de envejecimiento de los depósitos obtenidos en el laboratorio sometiéndolos a tratamientos térmicos (TT) en estufa a 200°C por períodos de entre 8 y 120 minutos. El detalle de los ensayos realizados se presenta en la tabla 3.2.

**Tabla 3.2.** Depósitos de cinc sobre ECR

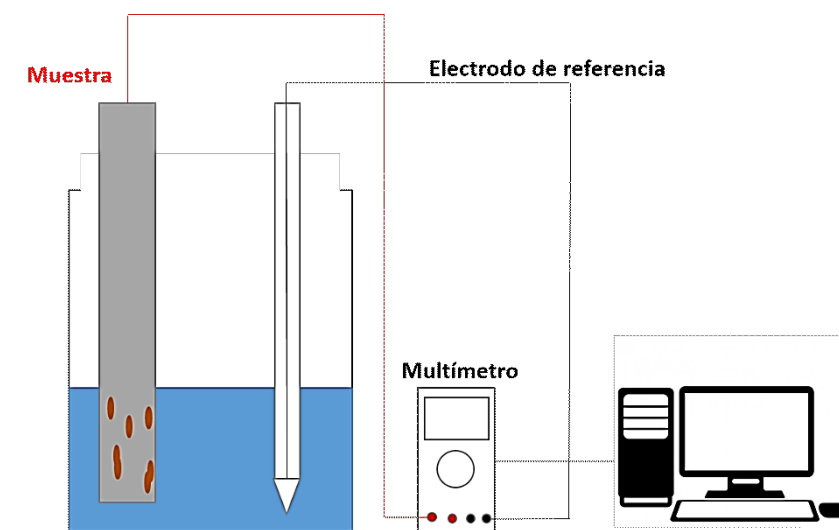
<b>Muestra</b>	<b>Electrolito</b>	<b>Duración del TT (min)</b>
S-0	S	0
S-120	S	120
LA-0	SLA	0
LA-8	SLA	8
LA-17	SLA	17
LA-34	SLA	34
LA-51	SLA	51
LA-68	SLA	68
LA-85	SLA	85
LA-102	SLA	102
LA-120	SLA	120
LU-0	SLU	0
LU-8	SLU	8
LU-17	SLU	17
LU-34	SLU	34
LU-51	SLU	51
LU-68	SLU	68
LU-85	SLU	85
LU-102	SLU	102
LU-120	SLU	120

La morfología y composición de los recubrimientos fueron estudiadas mediante MEB/EDE. Los recubrimientos fueron analizados por DRX empleando un goniómetro Phillips 3020 y un controlador 3710 con fuente de radiación CuK $\alpha$  ( $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ , filtro de níquel). El software FullProof Suite fue empleado para realizar



el análisis de la influencia de los aditivos orgánicos y la duración del TT en el  $t_c$  y la orientación cristalográfica [50]. Las TI de los depósitos se determinaron empleando el método TI-R.

La calidad de los depósitos de cinc se evaluó con el ensayo de cementación de cobre según la norma ASTM 239-A [51]. Para ello se preparó una solución supersaturada (36% p/p) de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  neutralizada por adición de 0,80 g/L de CuO y filtrada luego de 48 horas. El procedimiento consiste en contar el número de inmersiones (NI) de 1 minuto de duración en la solución a 18°C, hasta la aparición de cobre metálico cementado sobre la superficie del cilindro. Durante cada inmersión se registró el potencial electroquímico de la superficie del cátodo con un multímetro digital Proskit® MT-1860 y su correspondiente software de adquisición de datos, empleando la configuración que se muestra en el esquema de la figura 3.3.



**Figura 3.3.** Esquema del dispositivo experimental para monitorear la evolución del potencial durante los ensayos de cementación

Para analizar la posible incorporación y descomposición de los aditivos empleados, en base a los resultados de MEB se seleccionaron 5 muestras

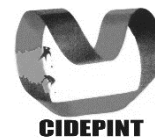




obtenidas con cada aditivo, las que fueron tratadas térmicamente para incentivar la liberación de gases. Con este fin, se picaron para poder introducir las en un reactor de acero inoxidable (Figura 3.4) por el cual se hizo circular un caudal de 150 cm<sup>3</sup>/min de argón durante 2 horas para asegurar una atmósfera inerte dentro del mismo. Posteriormente, se llevó la T del reactor a 250°C y se la mantuvo por otras 2 horas en condiciones de estanqueidad de modo de acumular los gases liberados por el recubrimiento. Los mismos fueron analizados por CG usando un DCT y una columna HAYESEP DB 100/120 para cuantificar los gases emitidos por cada muestra.



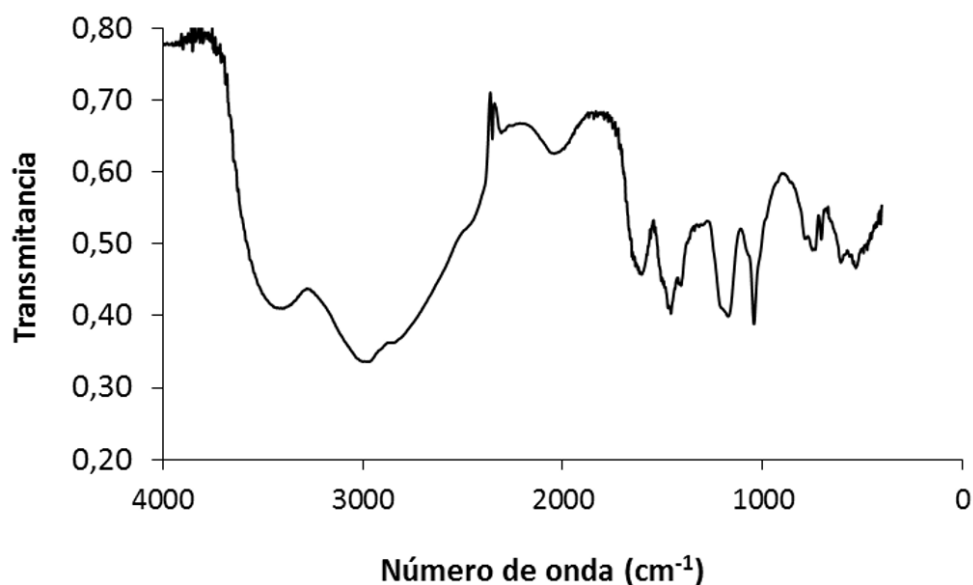
**Figura 3.4.** Horno de reacción acoplado a cromatógrafo



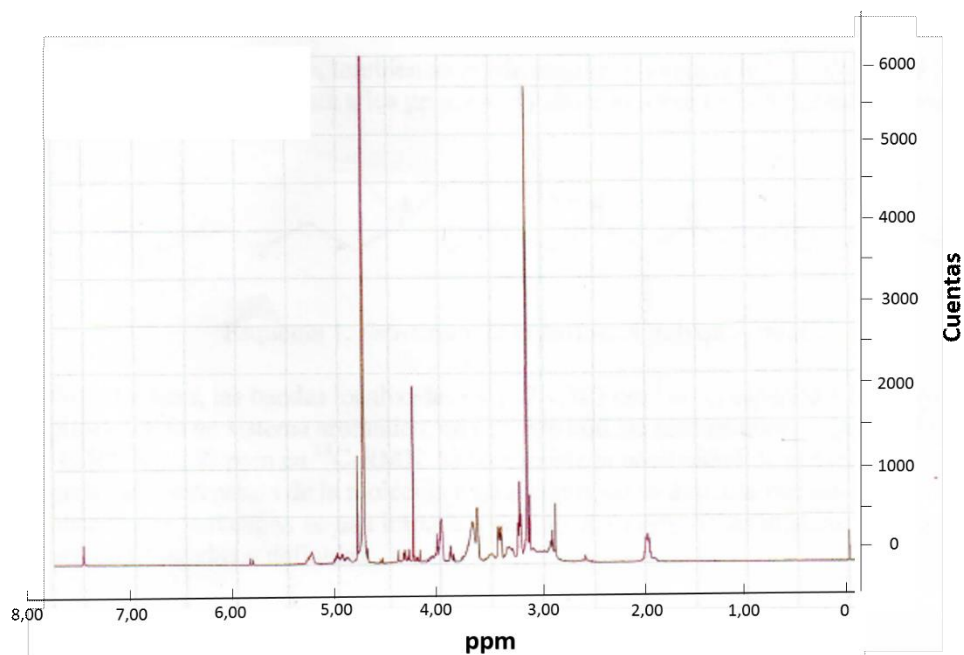
## Resultados y discusión

### Caracterización química de los niveladores

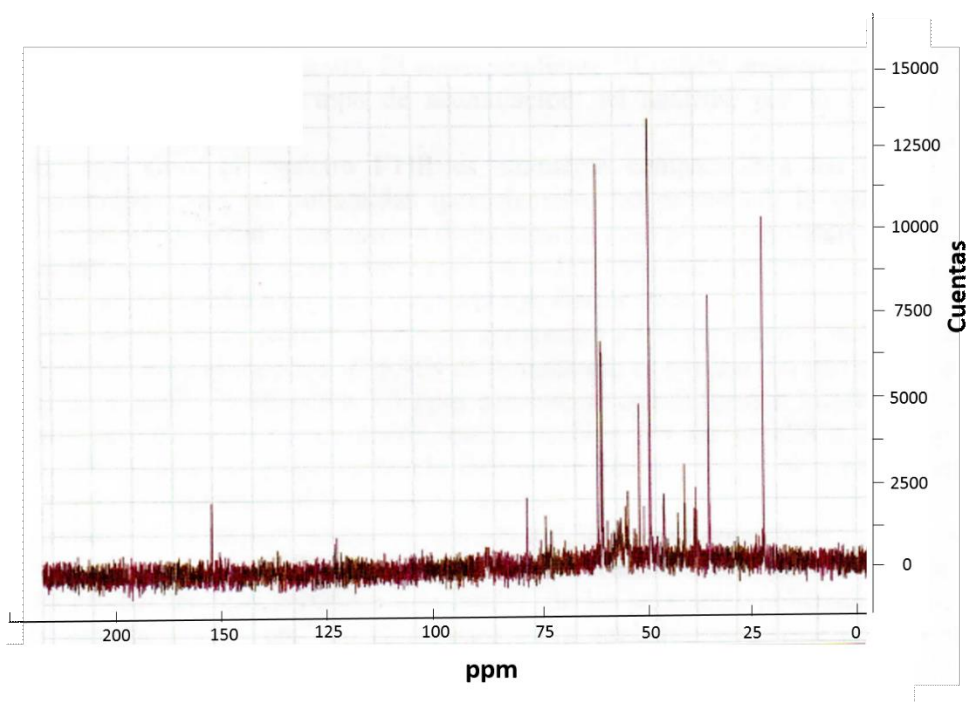
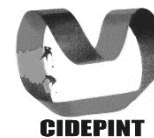
En la figura 3.5 se muestra el espectro FTIR para la muestra resultante de la purificación del aditivo LU y en las figuras 3.6 y 3.7 sus respectivos espectros  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN.



**Figura 3.5.** Espectro FTIR de la muestra purificada de aditivo LU

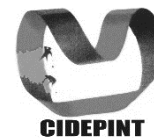


**Figura 3.6.** Espectro  $^1\text{H}$ -RMN de la muestra purificada de aditivo LU

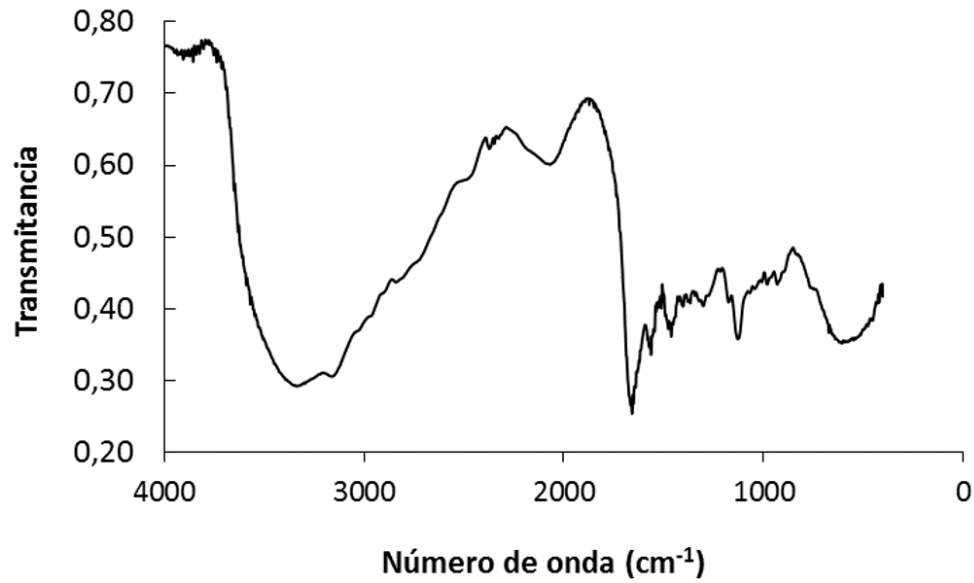


**Figura 3.7.** Espectro  $^{13}\text{C}$ -RMN de la muestra purificada de aditivo LU

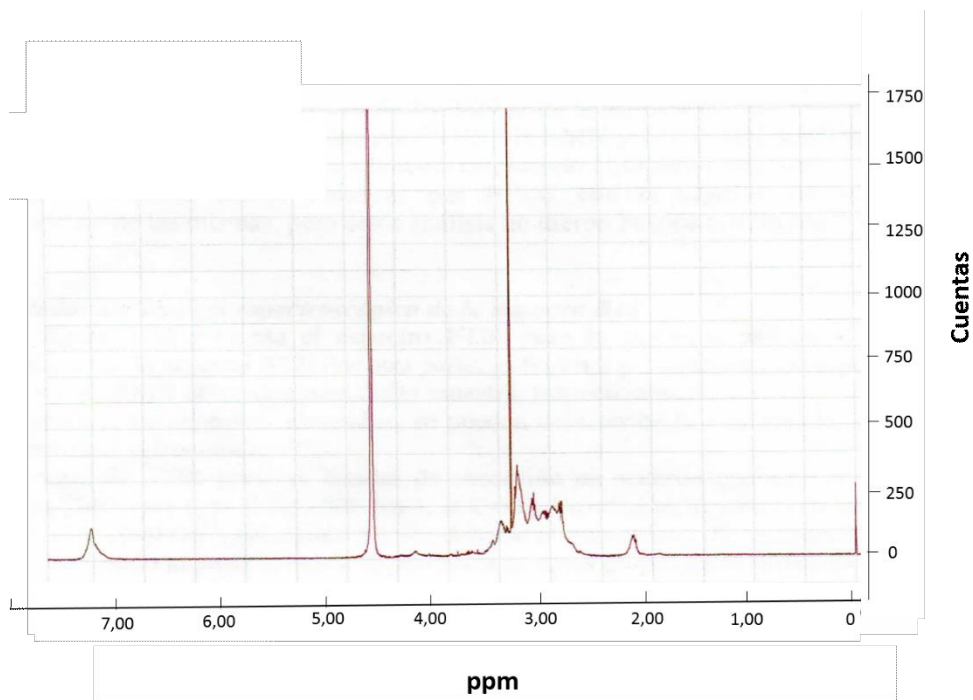
El espectro de FTIR presenta bandas de absorción en acuerdo con una estructura de poliurea ( $3400\text{ cm}^{-1}$  estiramiento N-H;  $1600\text{ cm}^{-1}$  estiramiento C=O). Además, se observan las bandas a  $1170\text{ cm}^{-1}$  y  $1040\text{ cm}^{-1}$  las cuales pueden vincularse al estiramiento C-O-C y C-N, indicando la presencia de estos grupos en la molécula de LU. Estas observaciones encuentran correlación con las señales encontradas en los espectros  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN. La señal localizada a 160 ppm en el espectro  $^{13}\text{C}$ -RMN se asigna al carbono perteneciente al grupo carbonilo de un grupo urea (-NH-CO-NH-). Por otra parte, en el espectro  $^1\text{H}$ -RMN se destaca la señal localizada a 3,15 ppm (singlete intenso) consistente con la presencia de grupos -CH<sub>3</sub> unidos a N tetra-sustituídos (sales de amonio cuaternarias), correspondiente con la presencia de la señal a 51,47 ppm en el espectro  $^{13}\text{C}$ -RMN. Esto último también se ve apoyado por la presencia de señales pertenecientes a grupos metilenos vecinos a un N cuaternario (3,23 y



3,42 ppm en  $^1\text{H}$ -RMN; 63,3 y 63,5 ppm en  $^{13}\text{C}$ -RMN) como así también a grupos  $-\text{CH}_2$  a dos carbonos de distancia de dicha estructura (1,98 ppm y 23,2 ppm en  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN, respectivamente). Además, las señales a 3,91 ppm y 64,4 ppm en  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN, respectivamente sugieren la presencia de grupos metilenos unidos a O. Por otra parte, las bandas localizadas en  $747\text{ cm}^{-1}$  y  $703\text{ cm}^{-1}$  en el espectro FTIR sugieren la presencia de un sistema aromático en concordancia con las señales a 7,5 ppm en  $^1\text{H}$ -RMN y 130 ppm en  $^{13}\text{C}$ -RMN. Si bien existe la posibilidad de que este grupo forme parte de la molécula bajo estudio, no se descarta que estas señales provengan de una impureza ya que, si bien se presentan agudas y definidas, tienen menor intensidad que el resto. La figura 3.8 corresponde al espectro FTIR de la muestra del aditivo LA purificada y la figura 3.9 al espectro  $^1\text{H}$ -RMN. No se presenta el espectro  $^{13}\text{C}$ -RMN ya que la relación señal/ruido fue muy baja para el tiempo de acumulación considerado. En este caso, el espectro FTIR es altamente comparable a los espectros típicos de las poliamidas, lo que indica que la sustancia bajo estudio pertenece a dicha familia. Esto puede constatararse por la presencia de las bandas a  $3400\text{ cm}^{-1}$  (estiramiento N-H),  $1654\text{ cm}^{-1}$  (estiramiento C-O),  $1559\text{ cm}^{-1}$  (deflexión N-H) y la señal ancha a  $600\text{ cm}^{-1}$  asignada a la flexión N-H. Las señales del espectro  $^1\text{H}$ -RMN soportan esta evidencia. En particular se destacan la señal ancha localizada a 7,5 ppm compatible con un protón localizado sobre un N perteneciente a un enlace amida, como también las señales a 2,20 ppm (grupo metileno unido al grupo carbonilo del enlace amida) y a 3,48 ppm perteneciente al grupo metileno unido al N del enlace amida.

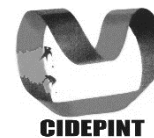


**Figura 3.8.** Espectro FTIR de la muestra purificada de aditivo LA



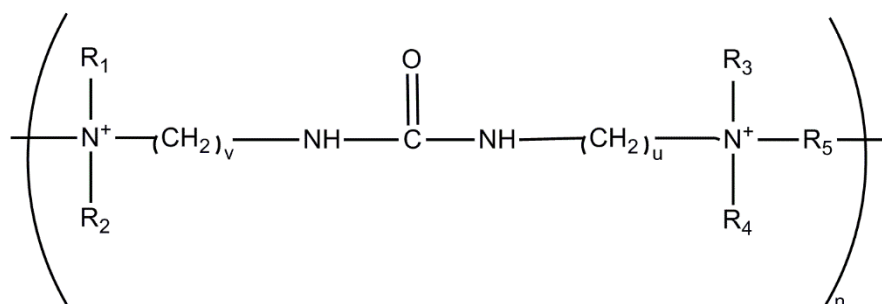
**Figura 3.9.** Espectro  $^1\text{H}$ -RMN de la muestra purificada de aditivo LA

Además, el singlete intenso localizado a 3,38 ppm es consistente nuevamente con la presencia de grupos  $-\text{CH}_3$  localizados sobre N cuaternarios, sugiriendo

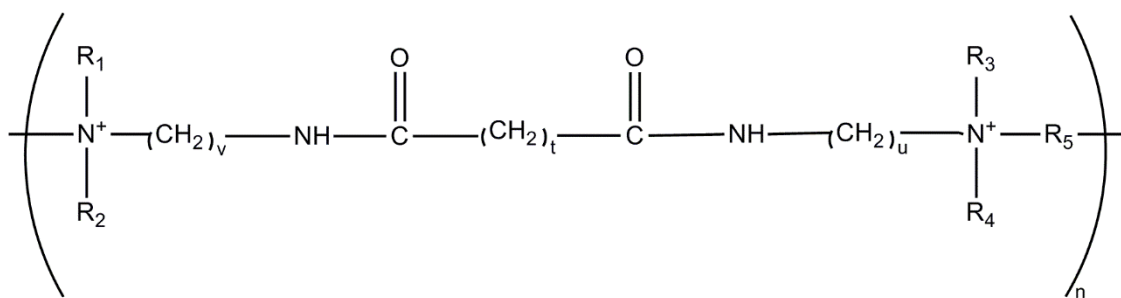


que la sustancia en estudio también pertenece a la familia *polyquaternium*. La señal del espectro FTIR ubicada a  $1124\text{ cm}^{-1}$  puede estar relacionada con la presencia de grupos C-N-C. Por otra parte, la ausencia de señales por encima de 3,5 ppm permite descartar que la sustancia en estudio presente grupos C-O-C en su estructura.

Todo lo descripto hasta aquí concuerda con las estructuras de aditivos de electrocincado alcalino sin cianuro registradas en la patente US6830674 [45] (Figuras 3.10 y 3.11). Para el aditivo LU y en base a esta estructura, se puede asignar el singlete localizado a 2,89 ppm en  $^1\text{H-RMN}$  a los grupos  $-\text{CH}_3$  ubicados sobre un N terminal protonado.



**Figura 3.10.** Estructura química para el aditivo LU



**Figura 3.11.** Estructura química para el aditivo LA

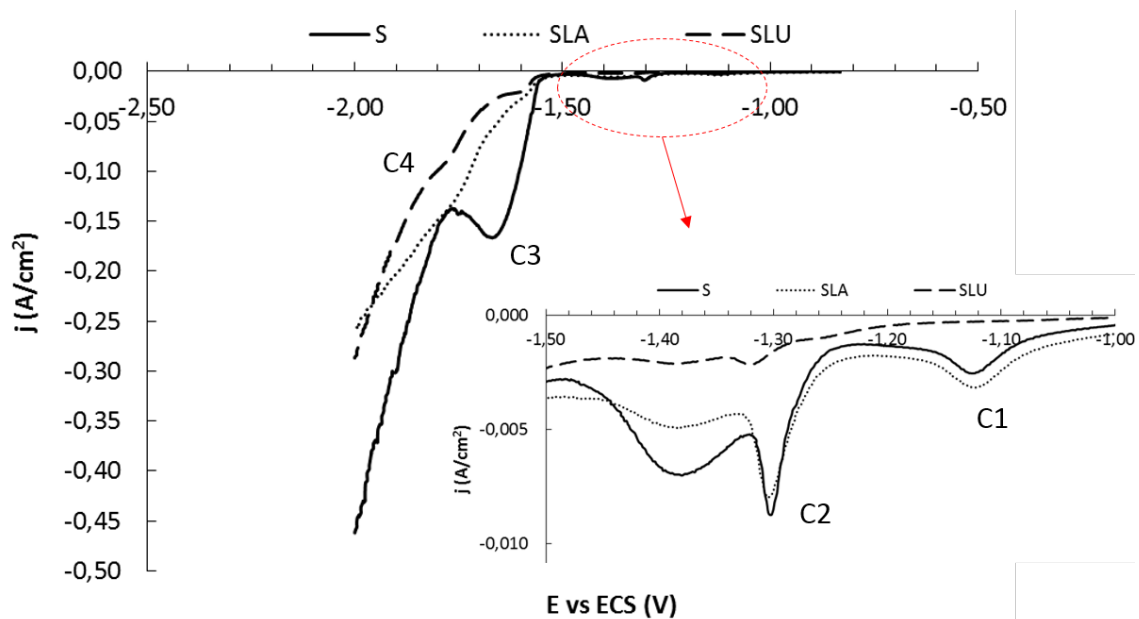
Si bien los estudios llevados a cabo permitieron identificar los grupos funcionales principales que definen las moléculas de los aditivos, las cadenas  $R_i$  no pudieron ser identificadas. En la literatura se establece que  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y



R<sub>4</sub> pueden ser -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> o -(CH<sub>2</sub>)OH mientras que R<sub>5</sub> puede corresponder a -(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub> con a entre 2 y 4, -CH<sub>2</sub>-CH-OH-CH<sub>2</sub>- o -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; u, v y t pueden ser iguales o diferentes con valores de entre 1 y 7 mientras que 2 ≤ n ≤ 200 [45].

### Caracterización electroquímica

Las VL y VC se realizaron sobre un electrodo de acero SAE 1010 con el objetivo de estudiar el efecto de los aditivos en el proceso de obtención de electrodepositos de cinc. La figura 3.12 muestra los resultados obtenidos en VL para los electrolitos sin aditivo (S), con nivelador LA (SLA) y con nivelador LU (SLU) presentados en la tabla 3.1.

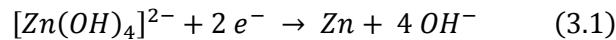


**Figura 3.12.** Respuesta voltamperométrica obtenida con  $v=20$  mV/s

Para el electrolito S, en el rango de potencial considerado, se definen tres picos catódicos. Los dos primeros (C1 y C2), de muy baja  $j$ , a -1,12 y -1,30 V respectivamente (detalle en figura 3.12), pueden adjudicarse a la reducción de



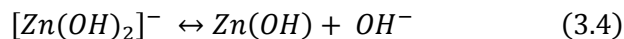
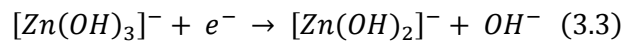
óxidos o hidróxidos de hierro sobre el electrodo de acero [52]. El tercer pico (C3) ubicado a -1,66 V corresponde a la reducción del complejo  $[Zn(OH)_4]^{2-}$  (ecuación 3.1), especie predominante en este tipo de electrolitos de alta alcalinidad [53-55].



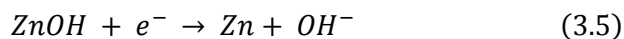
El mecanismo por el cual ocurre esta reacción fue propuesto originalmente por Bockris *et al.* y consta de 4 pasos. En primera instancia el complejo  $[Zn(OH)_4]^{2-}$  se disocia a  $[Zn(OH)_3]^-$ :



La segunda etapa corresponde a un paso con transferencia de carga en la que la especie producto de la disociación forma  $[Zn(OH)_2]^-$ , el cual es inestable y genera la precipitación de Zn(OH) en la siguiente etapa:



El último paso es el determinante de la velocidad de reacción e involucra la reducción del hidróxido para obtener cinc metálico e hidroxilos en el medio:



La presencia de LA no genera modificaciones en C1 y C2 mientras que al considerar LU C1 desaparece y se genera una disminución de la *j* de C2.

En presencia de ambos niveladores, se observa un desdoblamiento del pico C3 en C3' (-1,59 V) y C4 (-1,78 V). En particular C4 indica que está ocurriendo un proceso que requiere un mayor sobrepotencial que el asignado a C3/C3'. De acuerdo a Ortiz-Aparicio *et al.*, este proceso corresponde a la desorción de la película de aditivo y el consecuente depósito de cinc sobre aquellos sitios que se encontraban bloqueados a potenciales más anódicos [52]. Asimismo, los valores





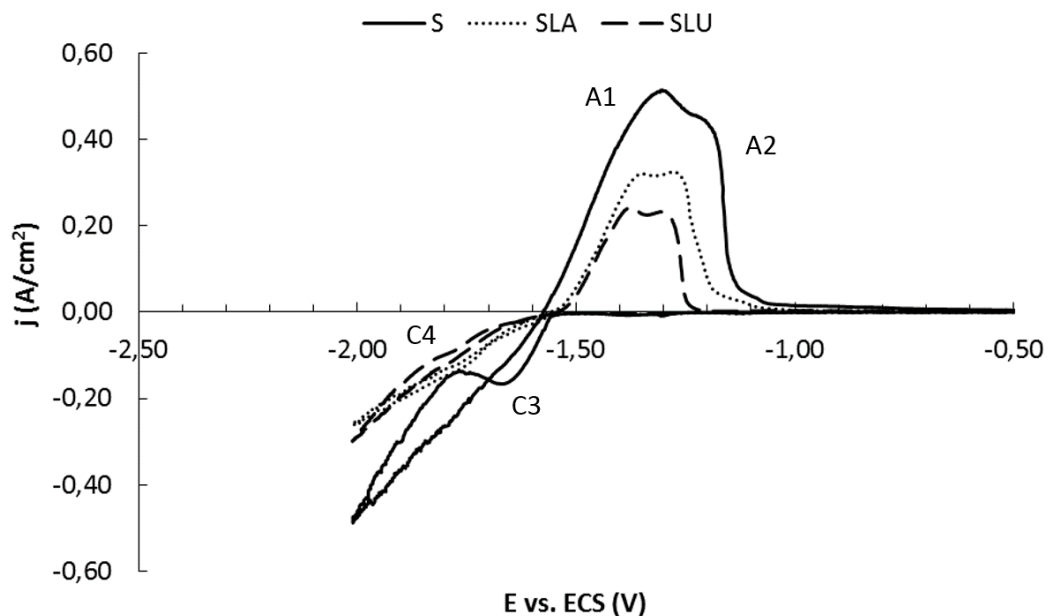
de  $|j|$  registrados para un mismo valor de potencial (Tabla 3.3), siempre son menores para LU.

**Tabla 3.3.** Potencial y densidad de corriente de picos catódicos de VL a  $v=20$  mV/s

	C1		C2		C3/C3'		C4	
	E (V)	$j$ (A/cm <sup>2</sup> )	E (V)	$j$ (A/cm <sup>2</sup> )	E (V)	$j$ (A/cm <sup>2</sup> )	E (V)	$j$ (A/cm <sup>2</sup> )
<b>S</b>	-1,12	-0,0025	-1,30	-0,0088	-1,66	-0,17	-	-
<b>SLA</b>	-1,12	-0,0030	-1,30	-0,0080	-1,59	-0,03	-1,78	-0,14
<b>SLU</b>	-	-	-1,31	-0,0021	-1,59	-0,02	-1,77	-0,09

En las VC presentadas en la figura 3.13, se observa un entrecruzamiento de las ramas catódica y anódica en la curva correspondiente a S. Esto indica un proceso de nucleación controlado por difusión [56-58]. No ocurre lo mismo en las curvas para SLA y SLU.

En el barrido anódico se definen dos picos, A1 y A2, a los valores de potencial mostrados en la tabla 3.4.



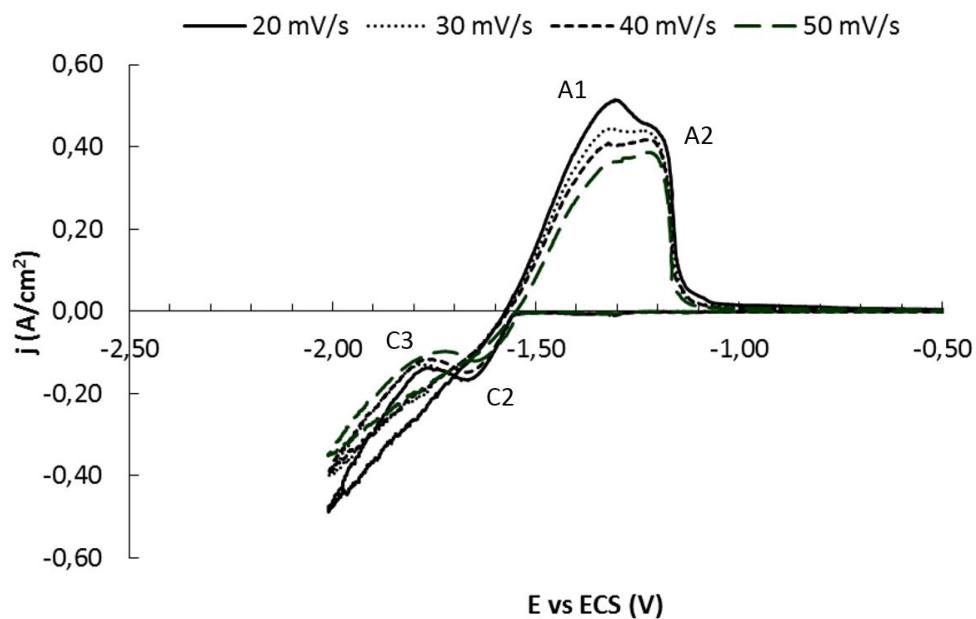
**Figura 3.13.** Respuesta voltamperométrica observada con  $v=20$  mV/s

**Tabla 3.4.** Potencial y densidad de corriente de picos anódicos en VC a  $v=20$  mV/s

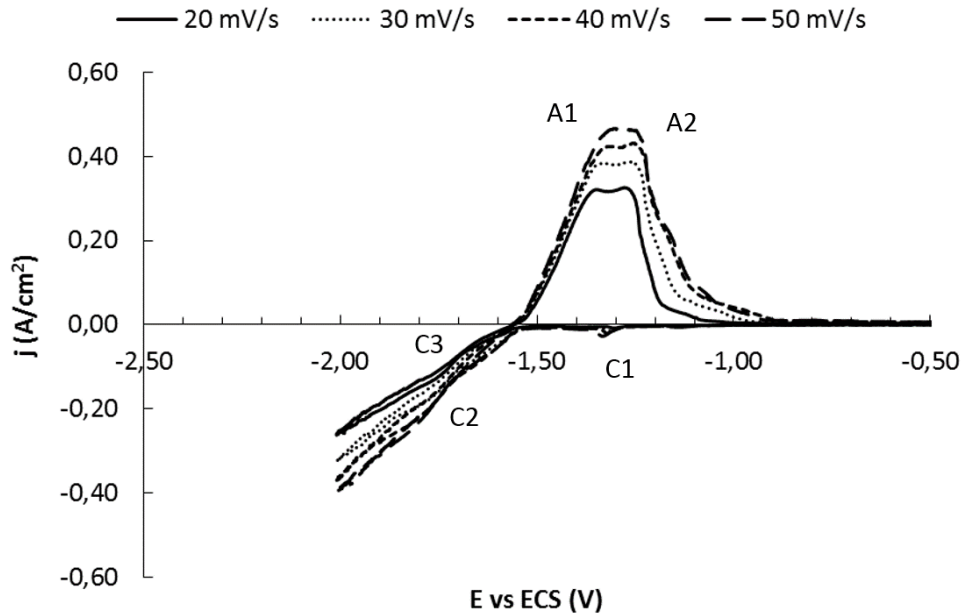


	A1		A2	
	E (V)	j (A/cm <sup>2</sup> )	E (V)	j (A/cm <sup>2</sup> )
<b>S</b>	-1,30	0,51	-1,19	0,42
<b>SLA</b>	-1,34	0,32	-1,26	0,31
<b>SLU</b>	-1,36	0,24	-1,29	0,23

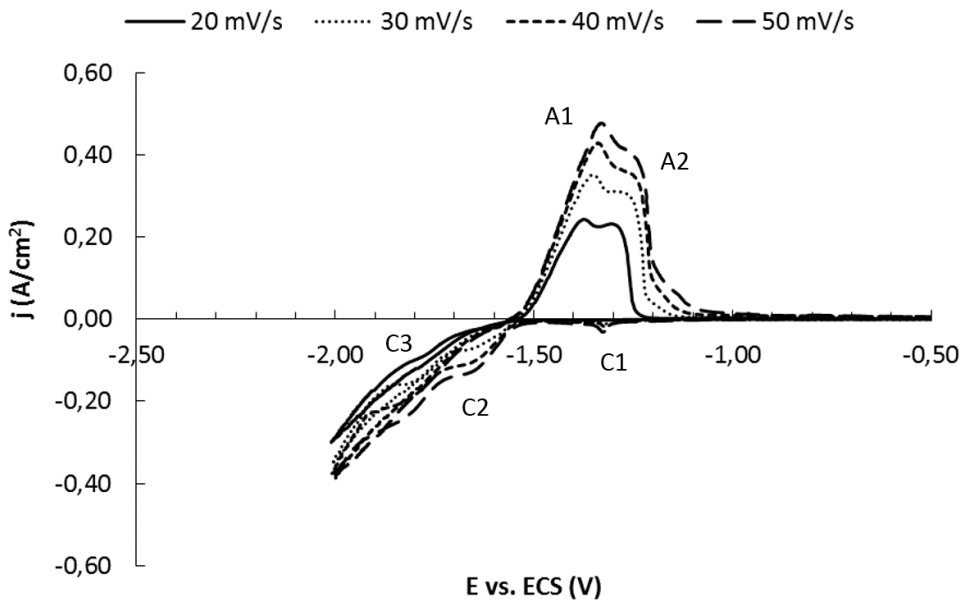
Este comportamiento difiere de lo reportado por otros autores, que registraron un único pico de oxidación desplazado a valores de potencial más anódicos al emplear polivinilalcohol y poliaminas como aditivos niveladores [52]. Sin embargo, generalmente se adjudican los dos picos anódicos A1 y A2 a la oxidación de  $Zn^0$  a  $[Zn(OH)_4]^{2-}$  y a  $[Zn(OH)_3]^-$ , respectivamente [59-61]. En particular, Cai *et al.* justifican esta asignación con el consumo de iones  $OH^-$  en la capa difusiva, favoreciendo la formación de la especie  $[Zn(OH)_3]^-$  y no la de  $[Zn(OH)_4]^{2-}$ . Por lo tanto, observan que el pico A2, correspondiente a este proceso, crece más rápido que A1. Para verificar esta asignación, se realizaron VC con los 3 electrolitos a distintas  $v$  (Figuras 3.14 a 3.16).



**Figura 3.14.** Respuesta voltamperométrica observada para S a distintas  $v$



**Figura 3.15.** Respuesta voltamperométrica observada para SLA a distintas  $v$



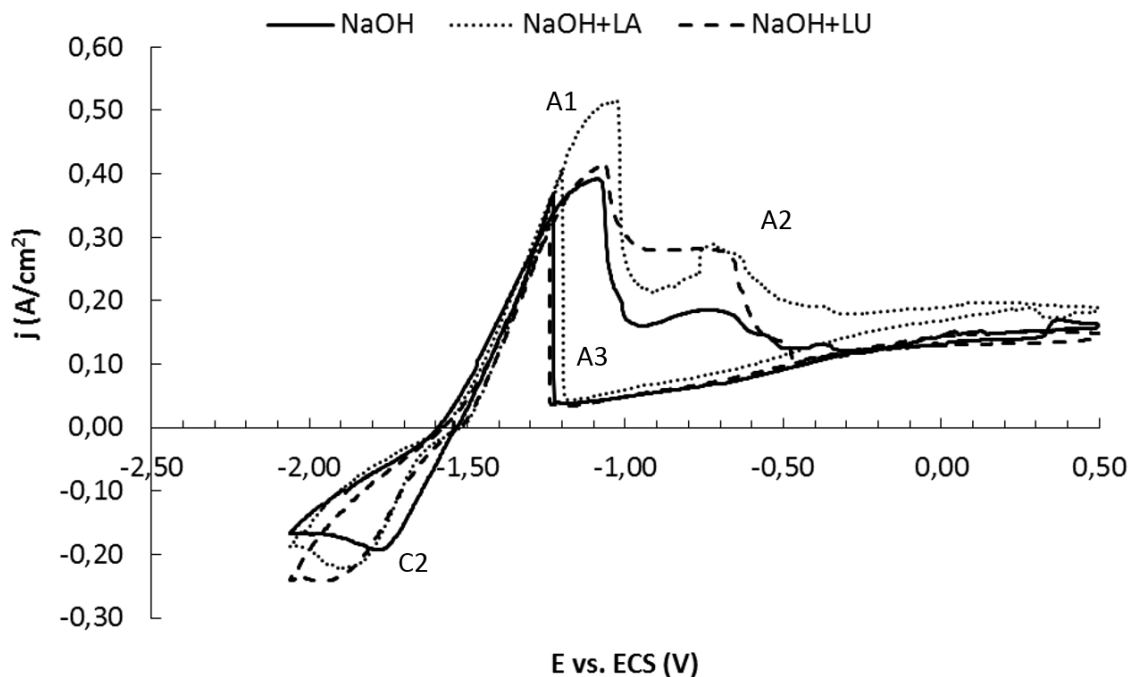
**Figura 3.16.** Respuesta voltamperométrica observada para SLU a distintas  $v$

Se observó que al aumentar  $v$ , el pico A1 crece más rápido que A2 excepto para SLA. Este comportamiento, opuesto al presentado por Cai *et al.* puede deberse



a que la concentración de álcali en los electrolitos en estudio es 5 veces superior a la empleada por los mencionados autores.

Los ensayos de EIE se realizaron en solución 5,25 M NaOH sin aditivos (NaOH), con LA (NaOH+LA) y con LU (NaOH) para evitar la interferencia de la reacción de reducción de  $Zn^{2+}$ . Por lo tanto, fue necesario realizar nuevamente las VC para estos medios de modo de tener identificados los potenciales a los cuales ocurren los distintos procesos. Las curvas registradas se muestran en la figura 3.17. El comportamiento hallado coincide con el reportado por Cai *et al.* [59] para electrodos de Zn en 1M KOH. Se observa el pico catódico C2 correspondiente a la reducción del complejo  $[Zn(OH)_4]^{2-}$ . En el barrido anódico, además de los picos A1 y A2, se observó un pico agudo A3 a aproximadamente -1,30 V. Los autores que han investigado la disolución y pasivación del Zn en medios alcalinos, han propuesto un mecanismo que contempla la formación de dos tipos de películas sobre el electrodo: tipo I, formada principalmente por la precipitación de  $Zn(OH)_2$ , no adherente y porosa; y tipo II, compacta y constituida por ZnO [62]. Al pasivarse el electrodo, la corriente disminuye al igual que la concentración de  $[Zn(OH)_4]^{2-}$  y el pH aumenta (menor consumo de  $OH^-$ ), provocando la redisolución de las películas de óxidos/hidróxidos formadas. Este proceso de redisolución es el que genera el pico A3 [59, 61, 63].



**Figura 3.17.** Respuesta voltanperométrica de Zn en 5,25 M NaOH a 50 mV/s

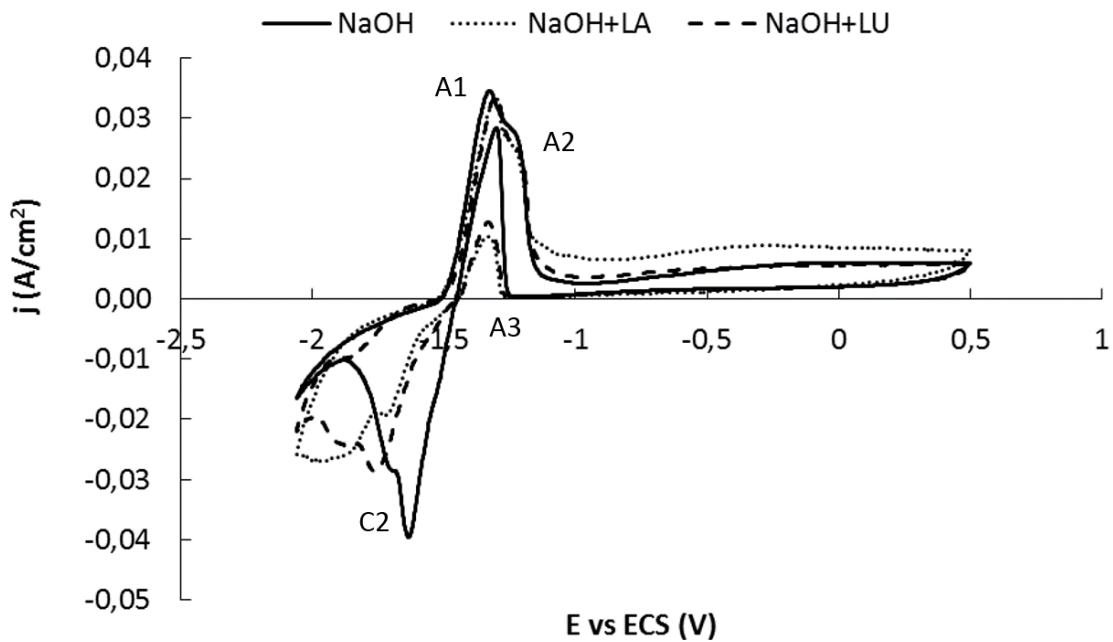
Los espectros de EIE se registraron para 4 valores de E comprendidos en el rango correspondiente al pico C2, con una amplitud de perturbación de 1 mA y en el rango de frecuencias de 50 – 0,40 kHz. Los valores de E fueron seleccionados a partir de los resultados de VC obtenidos con un ET equivalente y en soluciones de NaOH; los valores seleccionados fueron: -1,5, -1,6, -1,7 y -1,8 V.

La reactividad del sustrato de cinc, así como la alta alcalinidad de la solución dificultaron la obtención de respuestas bien definidas que permitan estudiar la adsorción de los aditivos sobre el electrodo. Dadas estas dificultades, se decidió disminuir la concentración de álcali a 0,5 M para reducir la agresividad del medio y repetir tanto las VC como las medidas de EIE.

En las curvas presentadas en la figura 3.18 puede observarse que la dilución del electrolito no trajo aparejados cambios significativos en los potenciales de

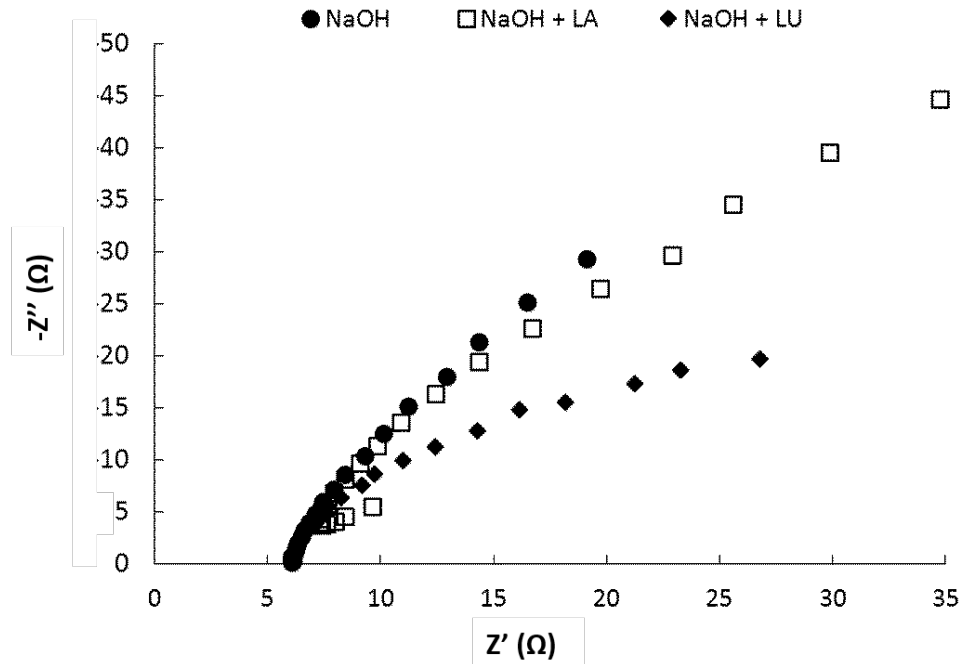


los picos catódicos. En consecuencia, los barridos de frecuencia en las medidas de EIE se realizaron en los mismos valores de potencial que en el caso anterior.



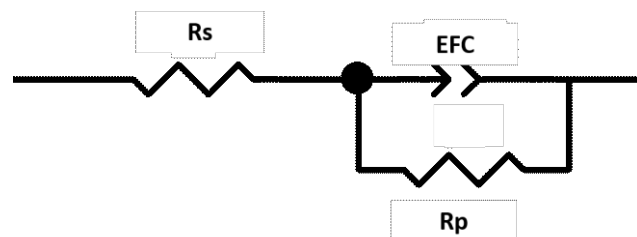
**Figura 3.18.** Respuesta voltamperométrica de Zn en 0,5 M NaOH a 50 mV/s

En la figura 3.19 se muestra, a modo de ejemplo, el diagrama de Nyquist registrado a -1,6 V dado que el comportamiento fue similar en todos los potenciales. En ningún caso y para el rango de frecuencias considerado, se observó la semicircunferencia completa mostrada en la figura 2.4.

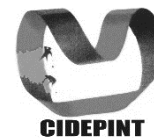


**Figura 3.19.** Diagrama de Nyquist obtenido a -1,6 V

Todas las curvas se ajustaron con el circuito eléctrico equivalente de la figura 3.20 [64] en el que  $R_s$  representa la resistencia óhmica del electrolito,  $R_p$  la resistencia a la transferencia de carga de la reacción de reducción del  $Zn^{+2}$  y EFC un elemento de fase constante que se vincula con la respuesta capacitiva de la interfaz cuando existen desviaciones respecto al comportamiento teórico esperado generadas, entre otras, por la rugosidad superficial, la distribución de sitios activos en la superficie de reacción, distribución de densidad de corriente, etc [18].



**Figura 3.20.** Circuito eléctrico equivalente utilizado para ajustar las curvas de EIE



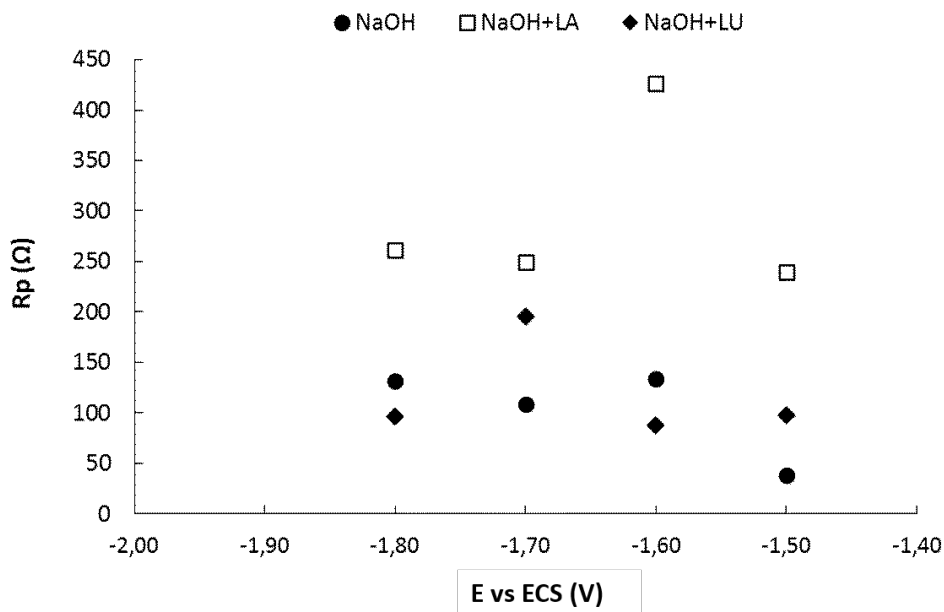
Un análisis cualitativo de los espectros de impedancia muestra en todos los casos un comportamiento capacitivo con ligeras desviaciones. El radio de la semicircunferencia registrada para el electrolito con LA es mucho mayor que la obtenida con el aditivo LU sugiriendo, en principio, que la interacción de LA con el sustrato es más fuerte que la de LU en el rango de potencial de interés para el electrodeposición. Esto es coincidente con la mayor polarización del cátodo observada en la VC de la figura 3.18 para el electrolito NaOH+LA. La polarización del cátodo es un efecto esperado de la adsorción de aditivos orgánicos en la superficie del electrodo debida al bloqueo parcial de la misma [65].

Esta hipótesis se confirma con los valores de  $R_p$  (Tabla 3.5) resultantes del ajuste de los datos con el circuito mostrado en la figura 3.20. En la figura 3.21 se muestra la dependencia de  $R_p$  con el potencial para los tres electrolitos. En general se observa que la presencia de aditivos genera una resistencia adicional para la reducción de  $Zn^{+2}$  la que resulta más significativa en el caso de LA.

**Tabla 3.5.** Parámetros obtenidos del ajuste de los datos al circuito de la figura 3.20

E (V)	Solución	$R_s$ ( $\Omega$ )	CPE. $10^6$ (C)	n	$R_p$ ( $\Omega$ )	$\chi^2$
-1,5	NaOH	5,96	7,0	0,84	38	0,0016
	NaOH+LA	4,65	1,7	0,68	240	0,0046
	NaOH+LU	6,56	1,5	0,63	98	0,0040
-1,6	NaOH	5,91	6,4	0,87	134	0,0015
	NaOH+LA	4,59	1,9	0,73	426	0,0049
	NaOH+LU	4,67	1,9	0,68	88	0,0043
-1,7	NaOH	6,02	7,1	0,91	109	0,0028
	NaOH+LA	6,01	2,1	0,79	249	0,0040
	NaOH+LU	6,21	2,7	0,73	196	0,0039
-1,8	NaOH	5,54	3,7	0,75	132	0,0030
	NaOH+LA	5,21	1,9	0,78	262	0,0064
	NaOH+LU	5,68	2,7	0,71	97	0,0041



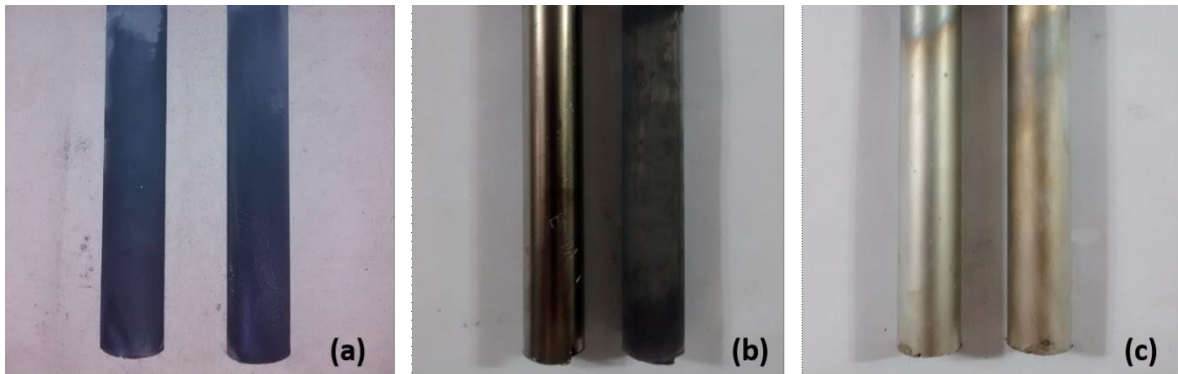


**Figura 3.21.**  $R_p$  vs. E para los tres electrolitos analizados

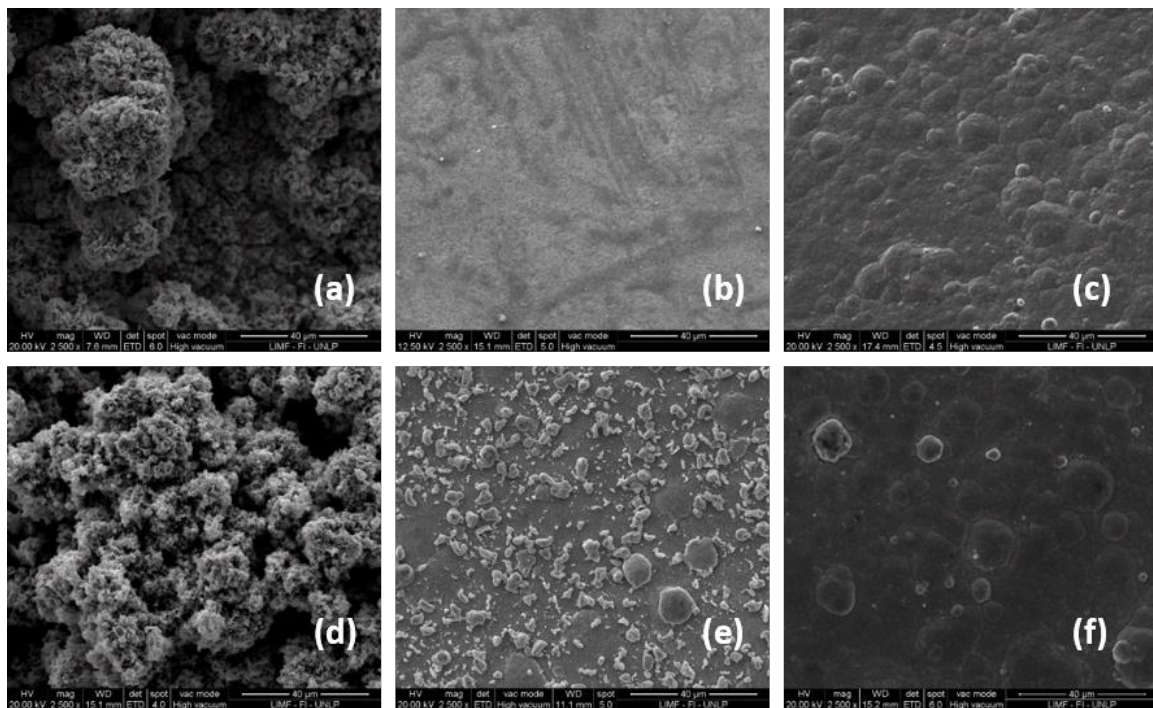
### Estudio del envejecimiento de los recubrimientos

Los recubrimientos obtenidos sobre ECR en la celda de la figura 3.2 con S, SLA y SLU presentaron aspectos superficiales muy diferentes. En la figura 3.22 se muestran las fotografías de los ECR para 0 y 120 minutos de TT. Las muestras S-0 resultaron rugosas, opacas y de color gris oscuro mientras que los depósitos LA-0 y LU-0 fueron lisos y brillantes. Luego de 120 minutos de TT, el color y el brillo de S-120 y SLA-120 resultaron significativamente diferentes respecto a su condición inicial mientras que la muestra SLU-120 permaneció prácticamente sin cambios respecto de SLU-0.

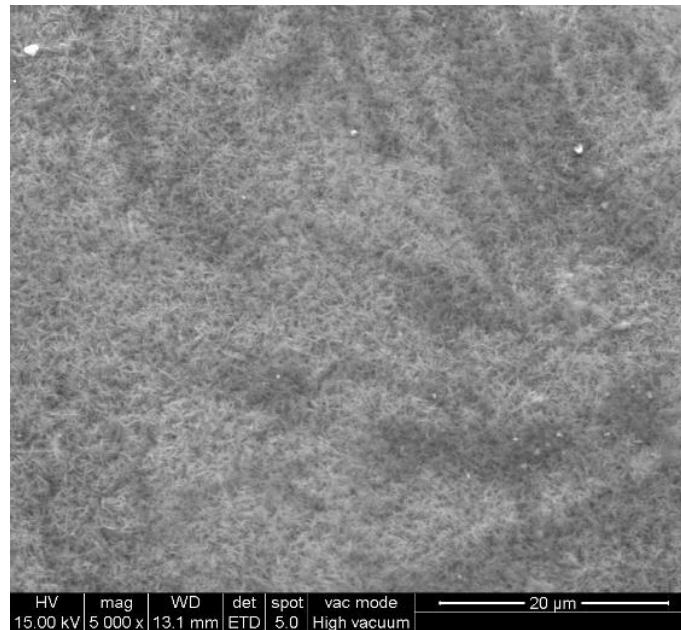
Las imágenes MEB de las superficies de los depósitos a 2500X se muestran en la figura 3.23. Los recubrimientos generados sin aditivos (Figura 3.23 (a) y (d)) presentan morfología globular, correspondiente con la apariencia macroscópica rugosa y sin brillo de la figura 3.22 (a). La muestra LA-0 presenta un aspecto liso y uniforme a 2500X (Figura 3.23 (b)) mientras que en el detalle de la figura 3.24 a 5000X se puede distinguir una estructura cristalina de tipo aguja.



**Figura 3.22.** Depósitos de cinc con (a) S (b) SLA y (c) SLU

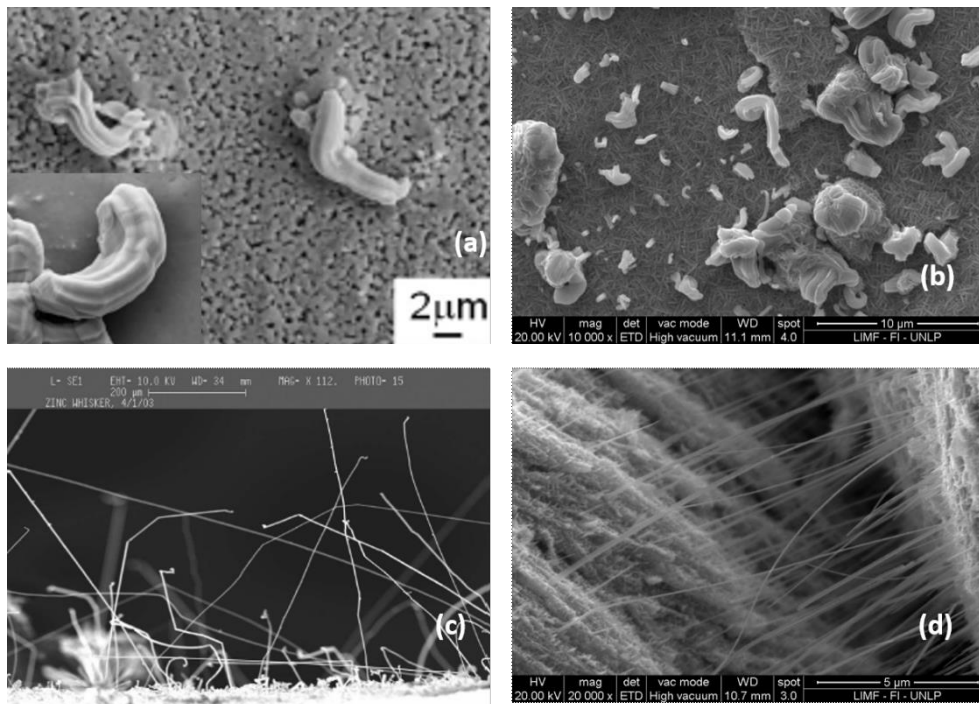


**Figura 3.23.** Depósitos de cinc (2500X) a  $t=0$  con (a) S (b) SLA y (c) SLU y a  $t=120$  minutos con (d) S (e) SLA y (f) SLU



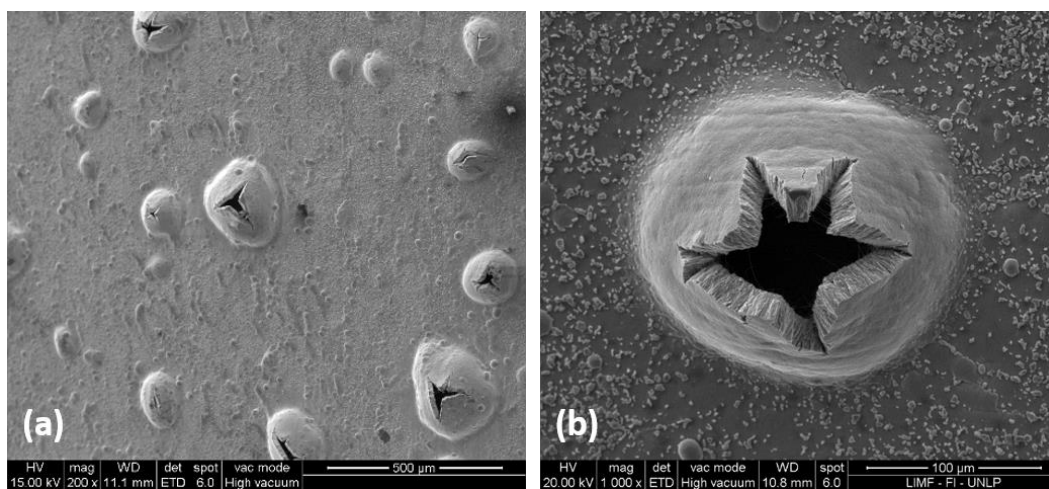
**Figura 3.24.** Morfología con cristales tipo aguja del depósito de cinc con SLA a  $t=0$

Durante el TT, inclusive a tiempos cortos, esta morfología sufre varios cambios. En primer lugar, aparecen *whiskers* de cinc a partir de  $t=8$  minutos y luego aparecen ampollas ( $t \geq 51$  minutos) que se rompen ( $t \geq 68$  minutos) generando fisuras en el recubrimiento. Los *whiskers* son estructuras que crecen desde capas inferiores del depósito metálico. Los metales que los producen son, entre otros, el cinc, el cadmio o el estaño [66]. Para el caso del estaño, también se ha reportado que la microestructura del depósito tiene influencia en la posterior generación de *whiskers* [67]. Habitualmente es un problema asociado al alivio de tensiones internas de los depósitos metálicos [68] que puede generar cortocircuitos al crecer entre partes metálicas de circuitos electrónicos o desprenderse y eventualmente, depositarse en zonas aledañas a la instalación [69]. En la figura 3.25 se presentan las imágenes MEB de los *whiskers* en depósitos de cinc obtenidos por Lindborg y Brusse junto con su comparación con los depósitos LA-8 y LA-68.

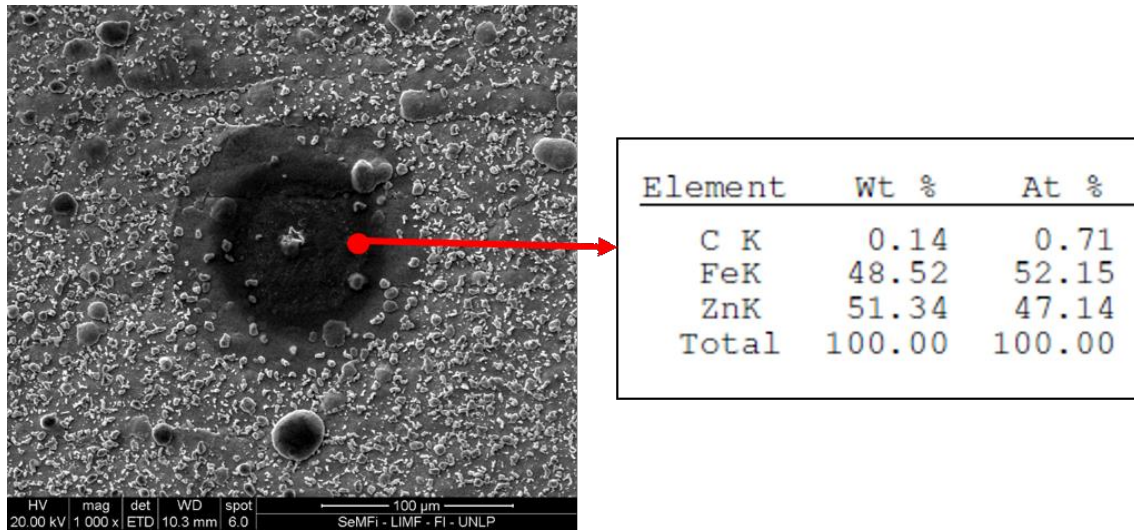


**Figura 3.25.** Micrografías de *whiskers* (a) depósitos de estaño ([67]), (b) depósito LA-8 (10000X), (c) depósitos de cinc ([69]), (d) depósito LA-68 (20000X).

Las ampollas por otra parte, podrían ser producto de una pobre adherencia al sustrato (Figura 3.26). Para descartar esto, se removió la cubierta de alguna de ellas y se analizaron con MEB/EDE y pudo confirmarse que debajo de las ampollas el sustrato está cubierto de cinc (Figura 3.27).



**Figura 3.26.** Micrografías de ampollas (a) 200X y (b) 1000X en depósito LA-68



**Figura 3.27.** Micrografía de ampolla descubierta en depósito LA-68

Los depósitos obtenidos con el aditivo LU presentan morfología globular, la cual no se ve afectada significativamente por los TT de hasta 120 minutos (Figura 3.23 (c y f)). No se observaron *whiskers* en ninguna muestra generada con LU. Las medidas de tensiones internas realizadas con resortes ( $k=103,9 \text{ Nm}^{-1}$ ) fueron consistentes con la aparición de *whiskers* y ampollas dado que el resorte recubierto con cinc en el baño SLA presentó un mayor cambio de longitud ( $\Delta x=3\text{mm}$ ) que aquel recubierto empleando LU ( $\Delta x=1\text{mm}$ ) (Figura 3.28). Empleando la ecuación 2.25, las TI calculadas fueron de tipo compresivas con valores de 489 Pa para LA y de 163 Pa para LU. En consecuencia, la aparición de ampollas y *whiskers* puede ser relacionada con mayores TI en los depósitos.



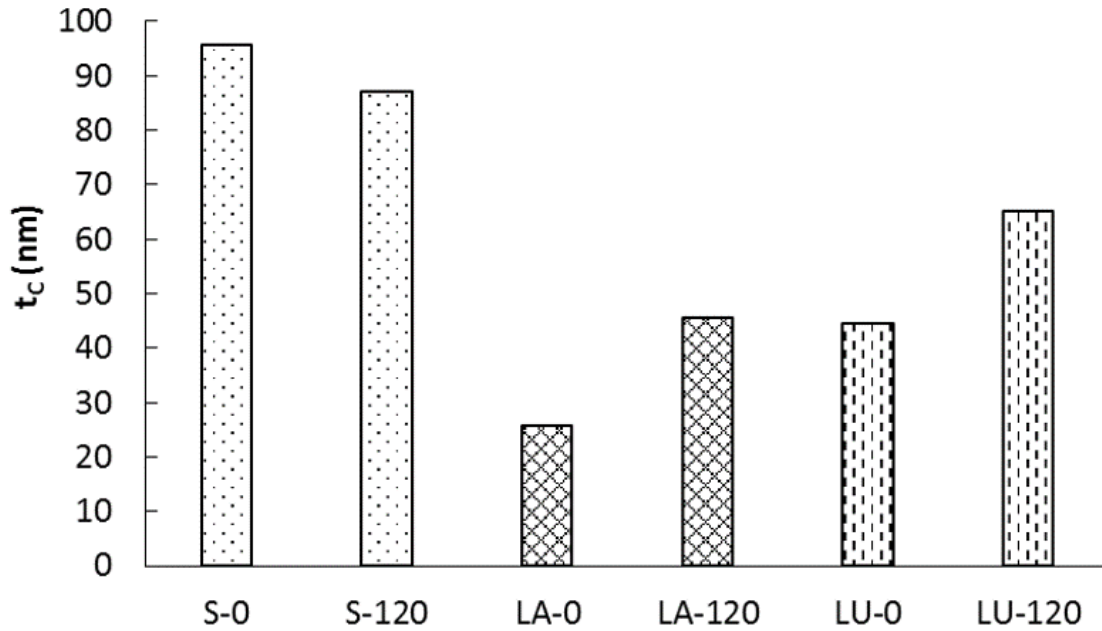
**Figura 3.28.** Tensiones internas de los recubrimientos con SLU y SLA

Las muestras S-0, S-120, LA-0, LA-120, LU-0 y LU-120 fueron analizadas mediante DRX. En la figura 3.29 se ve que a  $t=0$ , el menor tamaño de cristalita ( $t_c$ ) corresponde al nivelador LA, seguido por LU y finalmente, sin aditivos, lo cual es coherente con el efecto de refinamiento de grano esperado para niveladores orgánicos. Teniendo en cuenta el error experimental y las suposiciones que implica el cálculo de  $t_c$  con la ecuación 2.21, puede decirse que sin aditivos no hay variación significativa de este parámetro (9%). En cambio, comparativamente para las muestras con aditivos sí se observa un aumento de  $t_c$  (66 y 40%, respectivamente).

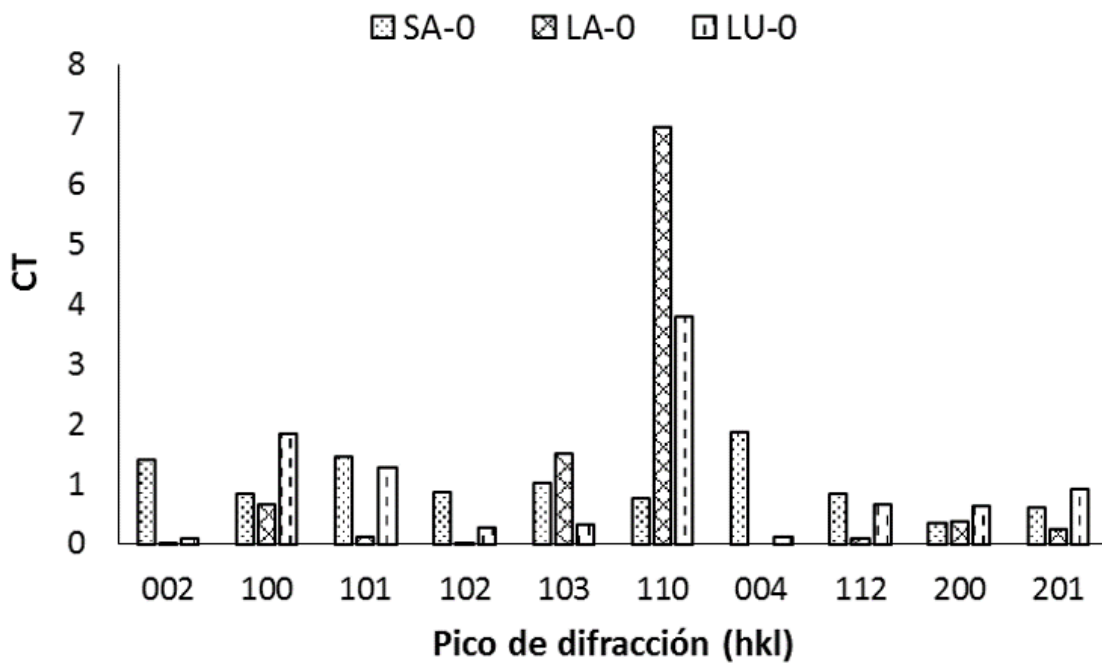
El coeficiente de textura (CT) fue calculado usando la ecuación 2.23. El depósito obtenido con S no presenta orientación preferencial mientras que con SLA o SLU, los cristales se orientaron paralelos al plano (110) (Figura 3.30). Si bien se han encontrado diferencias en el brillo de los depósitos (Figura 3.22), aquellos



con LA y LU tienen la misma orientación cristalográfica preferida. Esto coincide con los resultados reportados por Nikolic *et al.* [70].



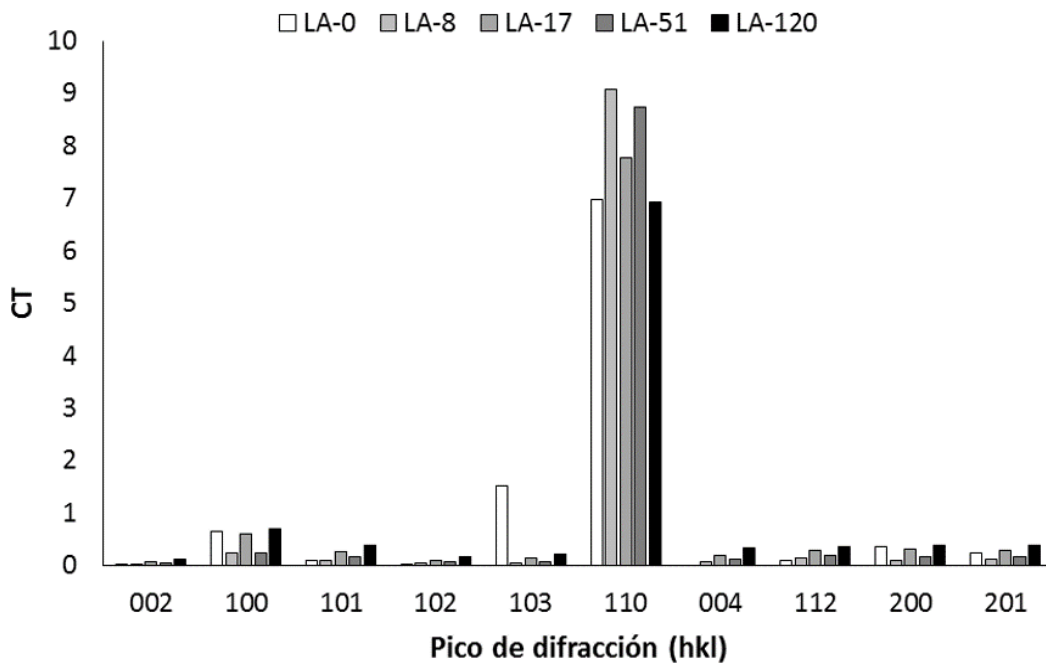
**Figura 3.29.** Tamaño de cristalita de muestras antes y después del TT



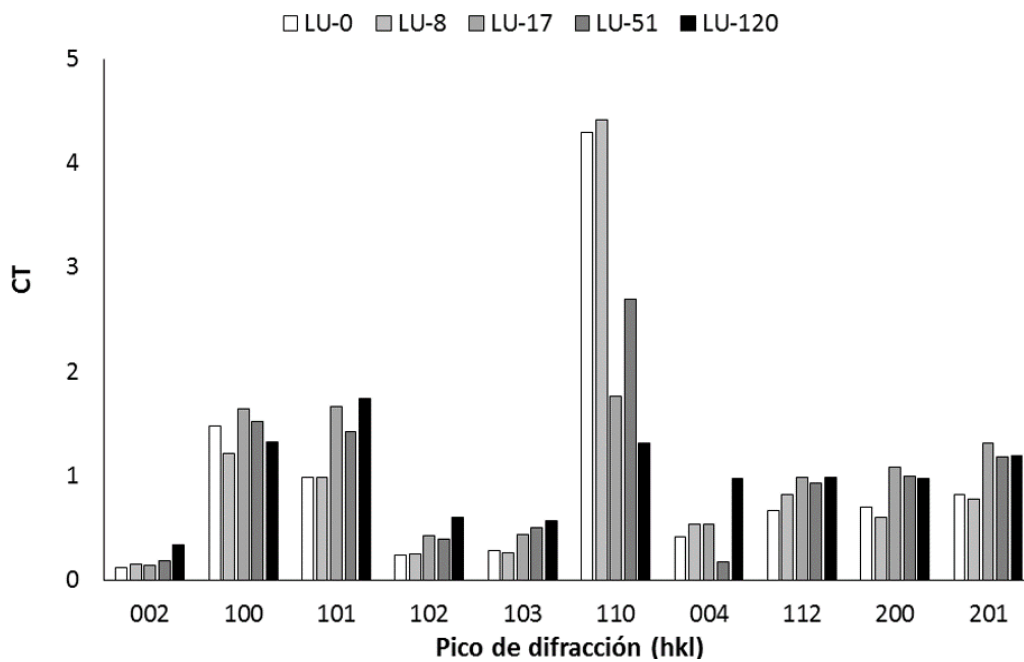
**Figura 3.30.** Coeficiente de textura de las muestras sin TT



El efecto del TT en la orientación cristalográfica de los depósitos de Zn se analizó para 5 muestras las cuales fueron seleccionadas teniendo en cuenta los tiempos en los que aparecen los *whiskers* y las ampollas (Figuras 3.31 y 3.32).



**Figura 3.31.** Coeficiente de textura de las muestras LA-t



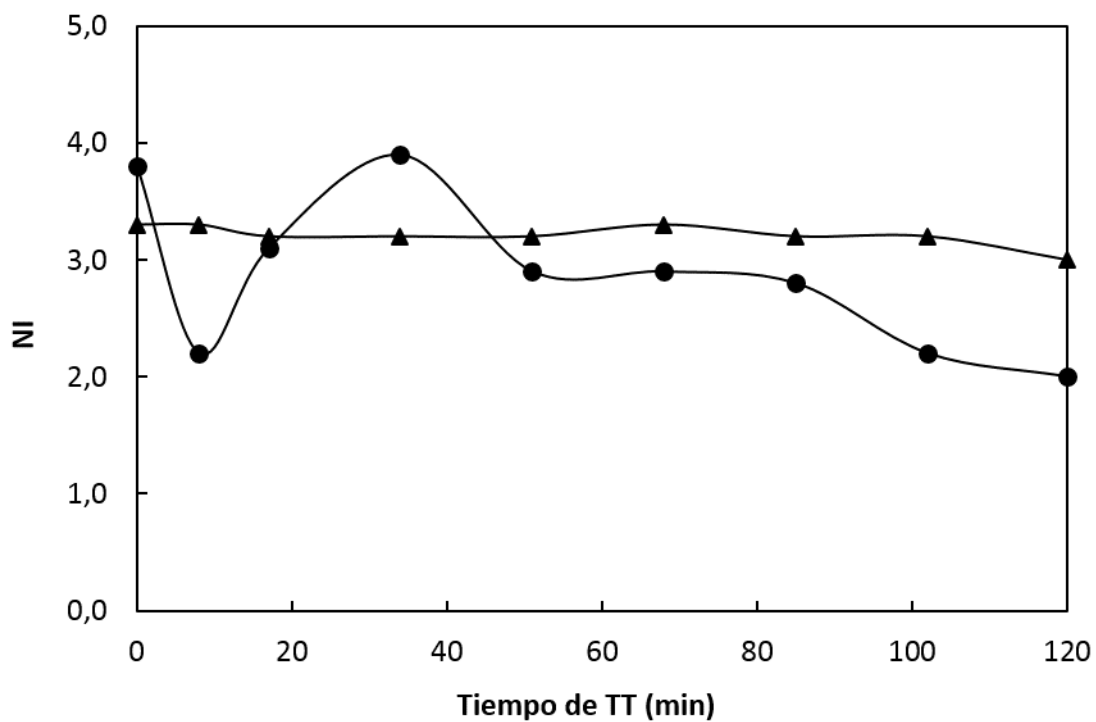
**Figura 3.32.** Coeficiente de textura de las muestras LU-t





Este efecto es poco significativo dado que los cristales se mantuvieron orientados paralelos al plano (110) en todas las muestras LA-t y LU-t aunque esta orientación es más marcada en las LA-t.

Las muestras consignadas en la tabla 3.2 se evaluaron según la norma ASTM 239A. La dependencia del NI con la duración del TT se presenta en la figura 3.33.



**Figura 3.33.** Número de inmersiones en  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  que resistieron los depósitos en función de la duración del TT para LA (●) y LU (▲)

Los depósitos con LA antes del TT mostraron  $\text{NI}=3,8$ , valor que fue variando con el tiempo de envejecimiento acelerado: inicialmente se observó una disminución a los 8 minutos, seguida de una recuperación hasta 3,9 para LA-34 y un nuevo descenso hasta 2 para LA-120. Por su parte, los depósitos con LU tuvieron un



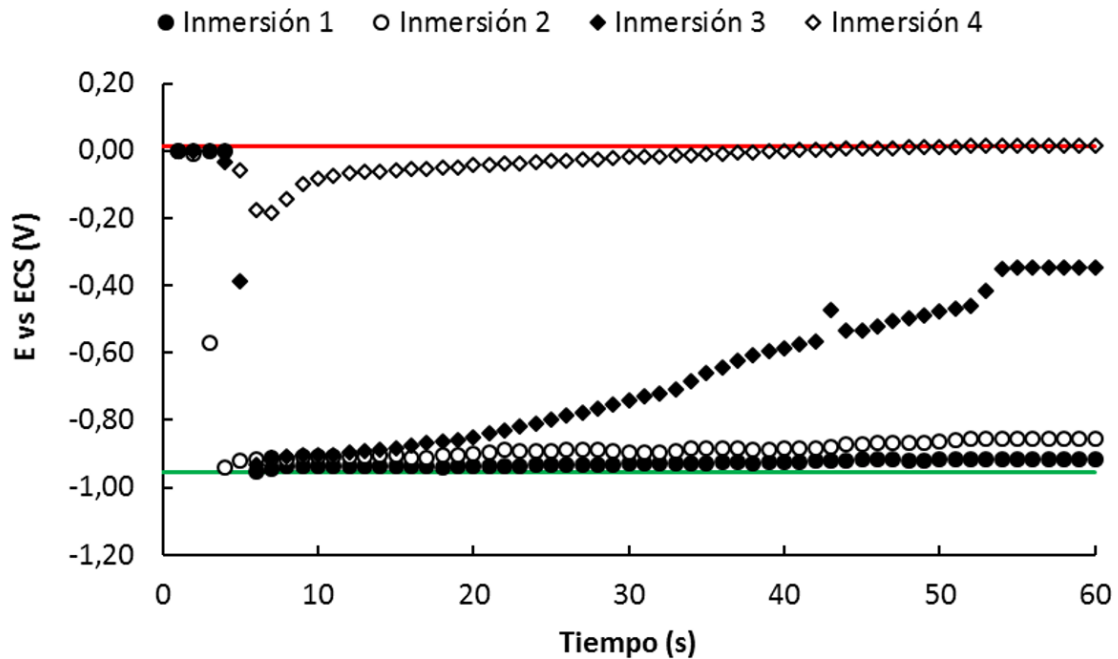
comportamiento claramente distinto dado que NI permaneció prácticamente constante (entre 3 y 3,2) a lo largo de todo el TT.

El registro del E de la superficie implica una mejora respecto del experimento detallado en la norma ya que operando de esta manera fue posible determinar NI fraccionarios en base a un criterio numérico, independizando el resultado del criterio del operador. Mediante este registro es posible realizar el seguimiento de la reacción de cementación de cobre sobre el cinc: cuando el valor del E registrado coincide con el E de reducción de cobre, se considera que toda la superficie se encuentra cubierta por este metal y el ensayo se considera finalizado.

En la tabla 3.6 se muestra el potencial inicial ( $E_i$ ) y el final ( $E_f$ ) para los tiempos de TT seleccionados y para ambos aditivos. En la figura 3.34 pueden verse, a modo de ejemplo, la evolución de E en función del tiempo para las inmersiones de la muestra LA-0.

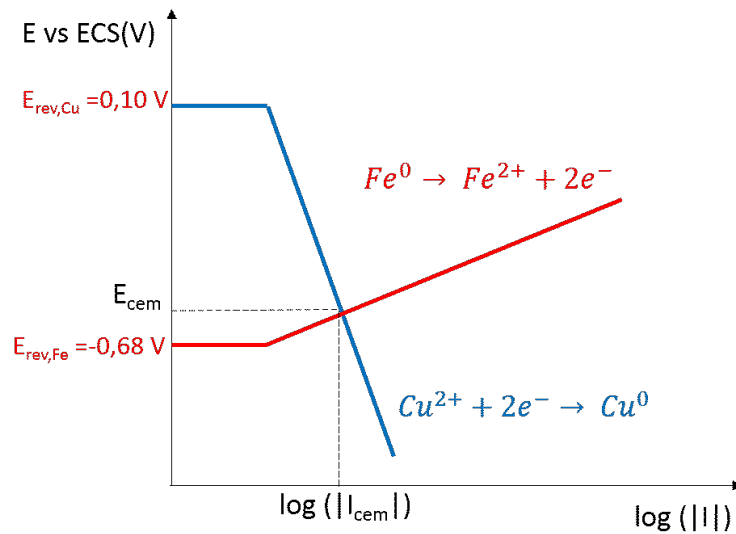
**Tabla 3.6.** Potenciales inicial y final en cementación de cobre

<b>Muestra</b>	<b><math>E_i</math> (V)</b>	<b><math>E_f</math> (V)</b>
<b>LA-0</b>	-0,954	0,014
<b>LA-8</b>	-0,897	0,017
<b>LA-17</b>	-0,587	0,049
<b>LA-51</b>	-0,583	0,048
<b>LA-120</b>	-0,561	0,043
<b>LU-0</b>	-0,889	0,048
<b>LU-8</b>	-0,868	0,049
<b>LU-17</b>	-0,871	0,053
<b>LU-51</b>	-0,873	0,054
<b>LU-120</b>	-0,859	0,053



**Figura 3.34.** Potencial vs. tiempo para la muestra LA-0.  $E_i$  y  $E_f$  se muestran en color verde y rojo, respectivamente.

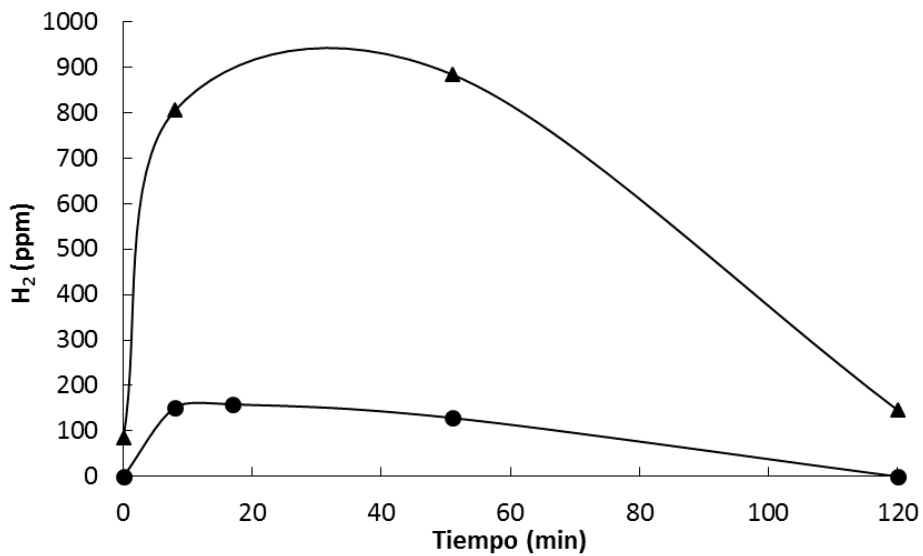
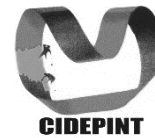
Como era esperable, todos los  $E_f$  son similares pero los resultados muestran diferencias notorias en los valores de  $E_i$  dependiendo del aditivo usado y del tiempo de TT. Las muestras LA-t con tiempos cortos de TT (LA-0 y LA-8) presentaron valores de  $E_i$  cercanos al potencial de reducción del cinc en la solución empleada y a la temperatura del ensayo (-1,00 V) mientras que para tiempos mayores de TT (LA-17 y LA-51) se registraron valores más próximos al potencial reducción de hierro (-0,68 V), los cuales corresponden a la cementación de cobre sobre el tubo de acero (Figura 3.35). En contraste con lo anterior, las muestras LU-t mostraron valores de  $E_i$  próximos al potencial de corrosión del cinc, sin importar la duración del TT.



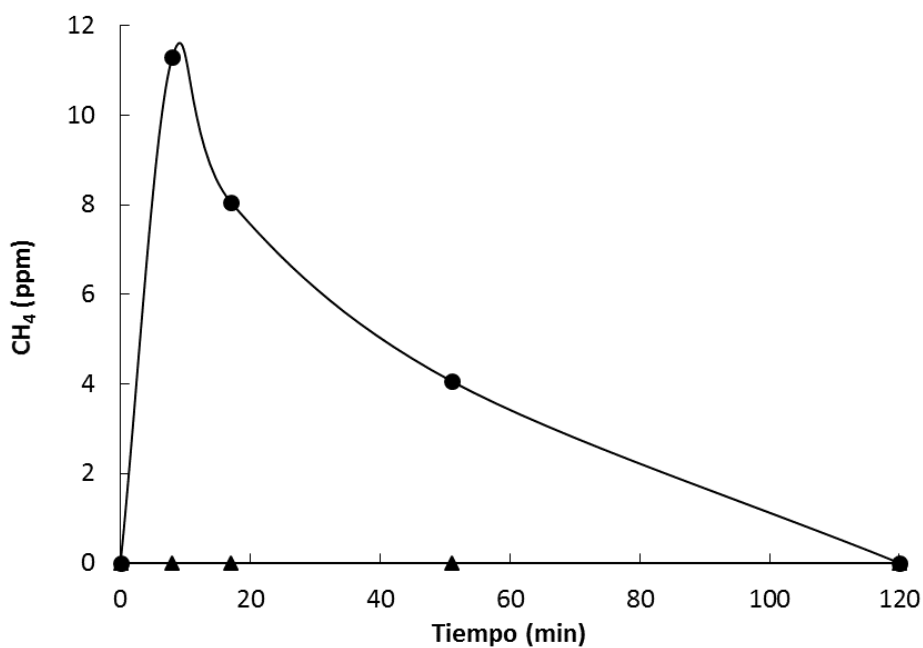
**Figura 3.35.** Diagrama de Evans para la cementación de cobre sobre hierro

Los valores de  $E$  registrados concuerdan con los cambios en la estructura de los recubrimientos LA-t que se mostraron en las imágenes MEB (Figuras 3.24 y 3.25). Cuando el TT no afecta la estructura del depósito (LA-0, LA-8 y LU-t) se observa una superficie de cinc homogénea, sin ampollas ni grietas. El  $E$  medido tiende al del hierro en aquellos casos en que la cubierta de cinc comienza a sufrir daños y resulta permeable a la solución de  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ .

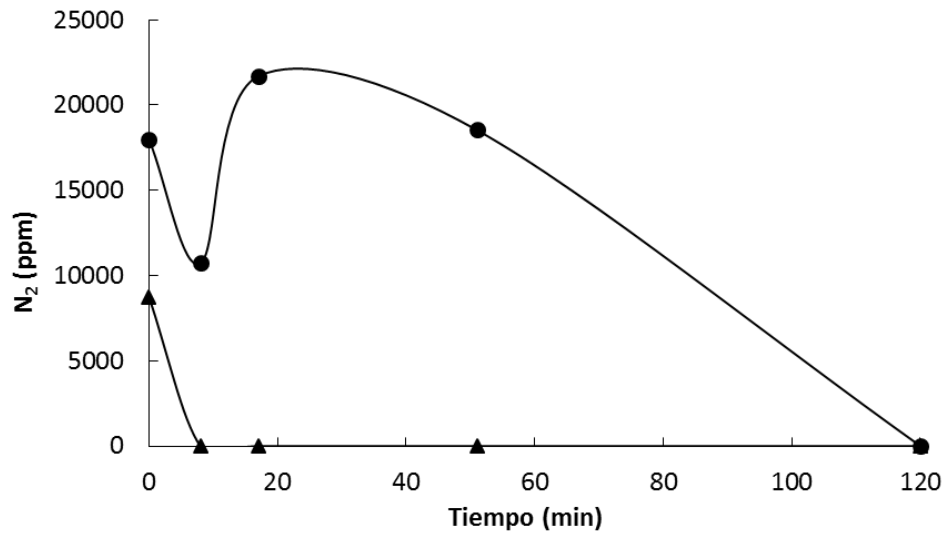
Los recubrimientos mencionados en la tabla 3.6 también fueron estudiados mediante CG. Se detectaron cuatro gases liberados por dichas muestras: hidrógeno, nitrógeno, dióxido de carbono y metano. Como puede verse en las figuras 3.36 a 3.39, el tipo y la cantidad de cada gas liberado variaron según el aditivo utilizado y la duración del TT.



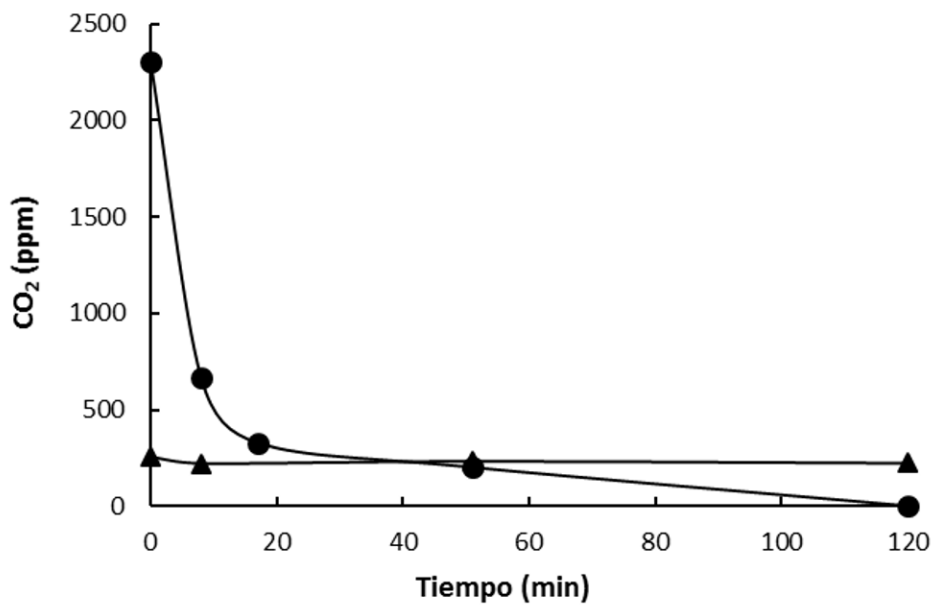
**Figura 3.36.** H<sub>2</sub> liberado por las muestras LA-t (●) y LU-t (▲) para diferentes tiempos de TT.



**Figura 3.37.** CH<sub>4</sub> liberado por las muestras LA-t (●) y LU-t (▲) para diferentes tiempos de TT.



**Figura 3.38.** N<sub>2</sub> liberado por las muestras LA-t (●) y LU-t (▲) para diferentes tiempos de TT.



**Figura 3.39.** CO<sub>2</sub> liberado por las muestras LA-t (●) y LU-t (▲) para diferentes tiempos de TT.

Para las muestras LA-0 y LU-0 se detectaron sólo N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, siendo la concentración de estos gases superior en LA-0. Durante el calentamiento en el



reactor las muestras LA analizadas liberaron  $N_2$  y  $CH_4$ , gases que no fueron detectados en la atmósfera del reactor para los recubrimientos LU-t. Otra diferencia notoria es que las muestras LU-t con  $t < 60$  minutos generaron mayor cantidad de  $H_2$ .

Una posible explicación del comportamiento observado es la incorporación del aditivo LA en los recubrimientos de cinc durante el electrodepósito y más tarde, su descomposición térmica durante el envejecimiento acelerado, liberando gases. Esta interacción más fuerte sería también la responsable del comportamiento observado en las medidas de EIE.

### **Conclusiones parciales**

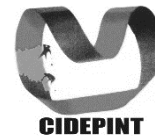
- ❖ Los estudios químicos llevados a cabo permitieron identificar dos niveladores orgánicos de uso industrial y relacionarlos con los productos comerciales conocidos. La principal diferencia observada entre ellos es la presencia de enlaces amida en LA y uniones urileno en LU.
- ❖ La caracterización electroquímica mediante VL y VC mostró la acción inhibidora de los mismos, evidenciada por una disminución de la  $j$  registrada respecto a la respuesta observada en el baño sin aditivos.
- ❖ Los resultados de los ensayos de EIE y su ajuste mediante circuitos eléctricos equivalentes ponen en evidencia una mayor adsorción del nivelador LA sobre el sustrato de cinc.
- ❖ A partir de las imágenes de MEB fue posible distinguir las diferencias morfológicas existentes entre los recubrimientos obtenidos con LA y LU.
- ❖ Las diferencias estructurales en los depósitos con LA y LU generan diferentes tensiones internas, siendo mayores aquellas medidas para los recubrimientos obtenidos con LA. La liberación de dichas tensiones



durante el TT provoca la ruptura del recubrimiento y el crecimiento de *whiskers*, factores que modifican la cinética de la reacción de cementación de cobre. Los recubrimientos obtenidos con LU no presentaron este comportamiento.

Se considera digno de mención que los resultados del estudio del envejecimiento de los recubrimientos de cinc presentados en este capítulo de la tesis sirvieron como fundamento para la implementación de un cambio de nivelador en la línea de cincado alcalino de tubos de acero Republic Conduit®, situada en Cedar Springs, Georgia, Estados Unidos.



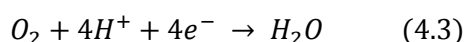
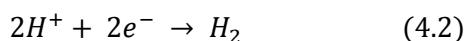
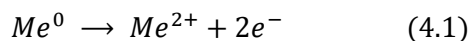


## CAPÍTULO 4

### ELECTROLITO DE COBREDO ALCALINO LIBRE DE CIANURO FORMULACIÓN Y ESTUDIOS INICIALES

#### Introducción

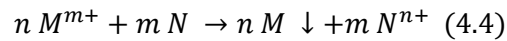
En la fabricación de grifería sanitaria, partes de vehículos, vajilla, tornillería, objetos decorativos diversos e inclusive artículos de bijouterie se emplean materiales de bajo costo como el acero y de buena colabilidad como el cinc y aleaciones como Zamak®. La desventaja de estos sustratos es que sufren corrosión y su aspecto no es adecuado para fines decorativos. Por lo tanto, es necesario someterlos a procesos que les provean resistencia a la corrosión y un acabado superficial brillante y homogéneo que resulte atractivo a la vista como son el cobreado en electrolitos de sulfato, el niquelado o el cromado, entre otros, los cuales se realizan con baños de pH ácido. Los sustratos mencionados son vulnerables al ataque corrosivo en dichos medios. Las reacciones de oxidación del hierro y del cinc en medios con  $\text{pH} < 7$  representadas por la ecuación 4.1 son ampliamente conocidas [71], siendo la reacción catódica complementaria la (4.2) o la (4.3) dependiendo de la disponibilidad de oxígeno [72]:



La cementación de cobre sobre  $\text{Fe}^0$  y  $\text{Zn}^0$  es otro factor a tener en cuenta y consiste en la precipitación electroquímica de un metal, presente como sal en

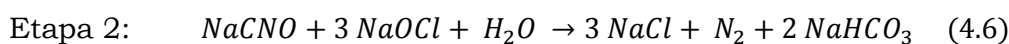
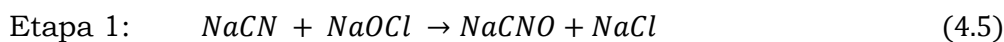


solución, sobre otro metal menos noble [73] y está descripta en forma general por la ecuación (4.4).



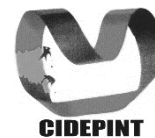
La forma de evitar tanto la corrosión como la cementación es proveer a las piezas a cobrear de una cubierta protectora. Esta etapa se lleva a cabo utilizando electrolitos de cobreado alcalinos que se formulan a base de cianuro cuproso. Los residuos provenientes de este tipo de procesos requieren tratamientos minuciosos para su disposición final, situación que genera costos adicionales a las industrias. En Argentina el límite de descarga de cianuro total a desagües cloacales, cuerpos de agua dulce o mar abierto es de 0,1 mg/L (Resolución 336/03, Autoridad del Agua).

El tratamiento más utilizado para residuos en los que el cianuro está formando complejos con  $\text{Cu}^+$  y metales nobles, es la oxidación por cloración alcalina [74].



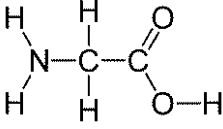
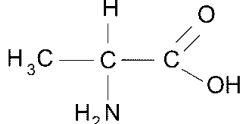
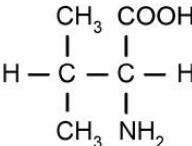
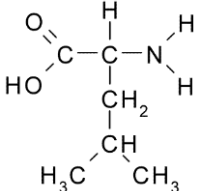
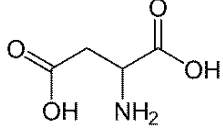
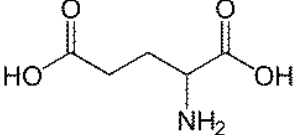
Para llevar a cabo este tratamiento, se debe diluir la solución electrolítica a tratar con el fin de evitar una reacción violenta y la emisión de  $\text{Cl}_2$ , lo cual genera un aumento del volumen de residuos a disponer.

La manipulación diaria de electrolitos cianurados resulta riesgosa para los trabajadores, en especial si se tiene en cuenta que las etapas previas al depósito incluyen los decapados ácidos y que la acidificación accidental de estas soluciones generaría liberación de ácido cianhídrico al ambiente, lo cual puede resultar en intoxicaciones graves e incluso la muerte. Consecuentemente, es necesario buscar alternativas más amigables con el medio ambiente, con residuos más inocuos y que favorezcan un entorno laboral menos peligroso.



Debido a esto, se decidió estudiar un electrolito de cobreado en medio alcalino libre de cianuro que permita obtener depósitos con propiedades comparables a los generados con los baños industriales habituales. Con este fin, se planteó como hipótesis reemplazar la acción complejante del cianuro con especies químicas que sean menos peligrosas. Se seleccionó una serie de aminoácidos simples, no tóxicos y que formen complejos estables con el cobre. Las constantes de equilibrio ( $K_{eq}$ ) correspondientes se presentan en la tabla 4.1 [75].

**Tabla 4.1.** Constantes de equilibrio de  $Cu^{2+}$  con distintos aminoácidos (25°C; 0,1 M)

<p><b>GLICINA (Gli)</b></p>  <p>Log <math>K_{eq}</math> (CuGli): <math>8,12 \pm 0,06</math> Log <math>K_{eq}</math> (CuGli<sub>2</sub>): <math>15,0 \pm 0,1</math></p>	<p><b>ALANINA (Ala)</b></p>  <p>Log <math>K_{eq}</math> (CuAla): <math>8,11 \pm 0,05</math> Log <math>K_{eq}</math> (CuAla<sub>2</sub>): <math>14,9 \pm 0,1</math></p>
<p><b>VALINA (Val)</b></p>  <p>Log <math>K_{eq}</math> (CuVal): <math>8,09 \pm 0,04</math> Log <math>K_{eq}</math> (CuVal<sub>2</sub>): <math>14,9 \pm 0,1</math></p>	<p><b>LEUCINA (Leu)</b></p>  <p>Log <math>K_{eq}</math> (CuLeu): <math>8,25 \pm 0,07</math> Log <math>K_{eq}</math> (CuLeu<sub>2</sub>): <math>15,2 \pm 0,1</math></p>
<p><b>ÁCIDO ASPÁRTICO (Asp)</b></p>  <p>Log <math>K_{eq}</math> (CuAsp): <math>8,88 \pm 0,08</math> Log <math>K_{eq}</math> (CuAsp<sub>2</sub>): <math>15,89 \pm 0,07</math></p>	<p><b>ÁCIDO GLUTÁMICO (Glu)</b></p>  <p>Log <math>K_{eq}</math> (CuGlu): <math>8,20 \pm 0,05</math> Log <math>K_{eq}</math> (CuGlu<sub>2</sub>): <math>14,9 \pm 0,1</math></p>



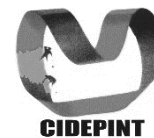
Todos los posibles complejantes mencionados presentan  $K_{eq}$  similares y del orden de la de los complejos  $[Cu(CN)_2]^-$  ( $\log K_{eq}=16,26$  a  $25^\circ C$ ) y  $[Cu(CN)_4]^{3-}$  ( $\log K_{eq}=21,6$  a  $25^\circ C$ ) [76]. Se seleccionó el ácido glutámico como reemplazante del cianuro dado que puede formar con el cobre complejos solubles de carga negativa al igual que el cianuro. Además es de bajo costo, su disponibilidad en el mercado es alta y es inocuo para la salud; de hecho, es utilizado en la industria alimenticia como realzador del sabor [77]. El ácido aspártico, de similar estructura, fue descartado en experiencias preliminares dado que los recubrimientos presentaron una adherencia muy pobre al sustrato.

En este capítulo se abordarán los estudios del sistema  $Cu^{2+}$ -ácido glutámico que permitan formular el electrolito, caracterizar su comportamiento electroquímico y finalmente, estudiar la influencia de la temperatura y el pH del baño, la relación glutamato/cobre y la densidad de corriente sobre las características de los depósitos de cobre.

## **Materiales y métodos**

A lo largo de este trabajo de tesis se desarrolló un electrolito alcalino sin cianuro para cobreado a base de glutamato de sodio ( $C_5H_8NO_4Na$ ), sal del ácido glutámico. Por lo tanto, al ser un sistema nuevo, se comenzó su estudio construyendo los diagramas de equilibrio y de distribución de especies en función del pH. Para esto se utilizó el software MEDUSA desarrollado por el Royal Institute of Technology (KTH) de Estocolmo, Suecia [78]. Las constantes y los potenciales de equilibrio fueron obtenidos de bibliografía [75, 79].

Se prepararon soluciones en base a  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  (0,2 M) y  $C_5H_8NO_4Na$ , variando el cociente entre la concentración molar de estos dos componentes ( $R_c$ ) y



ajustando el pH mediante la adición de KOH. Los electrolitos se evaluaron en CHE en las condiciones indicadas en la tabla 4.2.

**Tabla 4.2.** Ensayos en CHE

<b>Muestra</b>	<b>R<sub>c</sub></b>	<b>pH</b>	<b>T (°C)</b>
1	2	10	30
2	2	10	40
3	2	10	50
4	2	10	60
5	2,5	10	30
6	2,5	10	40
7	2,5	10	50
8	2,5	10	60
9	3	10	30
10	3	10	40
11	3	10	50
12	3	10	60
13	2	6	60
14	2,5	6	60
15	3	6	60
16	2	8	60
17	2,5	8	60
18	3	8	60

Como cátodo se usaron chapas de acero (Q-Panel® Smooth Finish QD-36) previamente decapadas en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10% v/v y como ánodo una chapa de cobre de pureza 99,9%. Al finalizar cada experiencia, los depósitos fueron lavados primero con agua, luego con etanol y secados en corriente de aire tibio. Se tomaron muestras de las zonas con diferente apariencia y se caracterizaron por MEB.

El comportamiento electroquímico de los electrolitos que presentaron resultados óptimos en CHE fue estudiado por VC usando un potenciostato-galvanostato EG&G Princeton Applied Research modelo 273A conectado a una computadora y controlado con el software CorrWare2®. El barrido de potencial se realizó entre 1 y -1 V con  $v=10 - 50$  mV/s y temperatura controlada en 60°C, siendo el ET un EDR de platino (0,041 cm<sup>2</sup>) y el CE un alambre de platino. Adicionalmente, para



comprender los procesos electroquímicos del sistema, se modificó el  $E_R$  a -0,5, -0,6, -0,7, -0,8 y -0,9 V.

Con el objetivo de estudiar el mecanismo de nucleación del cobre en este nuevo electrolito se generaron depósitos potencioestáticos a cortos tiempos (2,5 s) sobre electrodos de acero pulidos espejo (código 050060, marca Kocour®). Los valores de potencial a los que se obtuvieron los depósitos se seleccionaron a partir de los resultados de VC previos. El tamaño y la densidad de núcleos fueron determinados por MFA.

Por otra parte, se obtuvieron depósitos galvanostáticos de 15  $\mu\text{m}$  de espesor sobre electrodos de acero (Q-Panel QD-36) previamente decapados en solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10 % v/v a temperatura ambiente. Se usó una celda de vidrio ubicada sobre una platina calefactora con agitación magnética y como ánodo una chapa de cobre. Los recubrimientos se lavaron con agua destilada y etanol y se secaron en corriente de aire caliente. Los electrodos de acero se pesaron antes y después de realizar el depósito de manera de determinar la EC de acuerdo a la ley de Faraday (ecuación 2.19).

Las TI se determinaron con el método TI-T (ecuación 2.24) a distintas  $j$ . Los electrodos usados son comerciales (marca Specialty Test ®) de una aleación Cu-Fe y, en consecuencia,  $K=60,39$  N/m y  $M=0,971$  (capítulo 2, página 39)

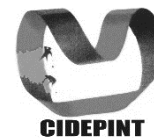
Los recubrimientos fueron caracterizados por DRX usando un goniómetro Philips 3020 y un controlador PW 3710 con radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54$  Å) y un filtro de níquel. El detector fue barrido entre  $10^\circ$  y  $100^\circ$  con un paso de  $0,04^\circ$  y 2 segundos por paso. La textura de los depósitos de cobre fue determinada usando el CT (ecuación 2.23).



La reflectancia de los depósitos se determinó empleando un espectrofotómetro Datacolor® 600 con radiación de xenón. El espectro de reflectancia se obtiene midiendo el porcentaje de la luz incidente que refleja la muestra de interés.

Se determinó el PC del electrolito en CHB con una relación  $b/a=5$ . Para esto se emplearon dos cátodos de acero por experimento (Q-Panel® Smooth Finish QD-36) los cuales se pesaron antes y después del ensayo para determinar la masa depositada sobre cada uno de ellos ( $m_a$  y  $m_b$ ). El PC se calculó con la ecuación 2.17.

La formulación seleccionada como óptima fue evaluada en CHR con  $I=2, 3$  y  $4$  A. Se emplearon como cátodos ECR de acero ( $h=6$  cm;  $\phi= 1,9$  cm) previamente decapados en  $H_2SO_4$  10% v/v. La velocidad de rotación del cátodo fue fijada en 400 rpm en base a estudios previos realizados en el laboratorio. La temperatura del electrolito se mantuvo en  $60\pm 5^\circ C$  mediante una cinta siliconada calefactora que rodea la celda de vidrio. Los resultados de estos ensayos permitieron seleccionar valores de  $j$  para obtener depósitos de cobre sobre ECR. Para esto, se empleó la CHR removiendo el aislante de modo que el depósito ocurra a una única densidad de corriente. Los cátodos fueron los mismos que para los ensayos de CHR al igual que su pretratamiento. Se trabajó a tres valores de  $j$ :  $0,010$  A/cm<sup>2</sup>,  $0,032$  A/cm<sup>2</sup> y  $0,075$  A/cm<sup>2</sup>. El espesor teórico de los recubrimientos fue de  $10$   $\mu m$ . Se determinó la EC de acuerdo a la ley de Faraday (ecuación 2.19).



## Resultados y discusión

### Diagramas de equilibrio y distribución de especies

Se construyeron los diagramas de equilibrio E vs pH del sistema  $\text{Cu}^{2+}$ -glutamato utilizando el software MEDUSA. Las constantes de equilibrio que se cargaron al mismo están listadas en la tabla 4.3 [75, 80, 81]. En dicha tabla M corresponde al ion metálico y Glu denota al ion glutamato. En el análisis de los mismos, se debe tener en cuenta que para que un electrolito tenga aplicación práctica, es importante que sea estable, sin precipitados ni especies sólidas que puedan depositarse sobre los electrodos e interfieran con el proceso de cobreado.

**Tabla 4.3.** Constantes de equilibrio empleadas

<b>Ion/ especie</b>	<b>Equilibrio</b>	<b>Constante de equilibrio (log <math>K_{eq}</math>)</b>
<b><math>\text{Cu}^{2+}</math></b>	MGlu/M. Glu	8,20
	MGlu <sub>2</sub> /M. Glu <sup>2</sup>	14,90
	MHGlu/MGlu.H	12,40
	MGluH <sub>2</sub> /MGlu.H <sup>2</sup>	14,60
	MGlu <sub>2</sub> H/MGlu <sup>2</sup> H	19,60
	MGlu <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /MGlu <sup>2</sup> .H <sup>2</sup>	23,90
	M <sub>2</sub> Glu/MGlu.M	2,11
<b>OH<sup>-</sup></b>	MOH/M.OH	-6,30
	MOH <sub>2</sub> /M.OH <sup>2</sup>	-11,80
	MOH <sub>3</sub> /M.OH <sup>3</sup>	-20,80
	MOH <sub>4</sub> /M.OH <sup>4</sup>	-50,90
	M <sub>2</sub> OH <sub>2</sub> /M <sup>2</sup> .OH <sup>2</sup>	-17,28
<b>H<sup>+</sup></b>	HGlu/H. Glu	9,51
	H <sub>2</sub> Glu/HGlu.H	13,32
	H <sub>3</sub> Glu/H <sub>2</sub> Glu.H	15,44
<b><math>\text{Cu}^+</math></b>	M <sup>2+</sup> /M <sup>+</sup>	2,59
<b>OH<sup>-</sup></b>		-14,00
<b>O<sub>2</sub> (g)</b>		-84,48
<b>H<sub>2</sub> (g)</b>		-1,38
<b>Cu (s)</b>		11,41
<b>Cu<sub>2</sub>O (s)</b>		6,88

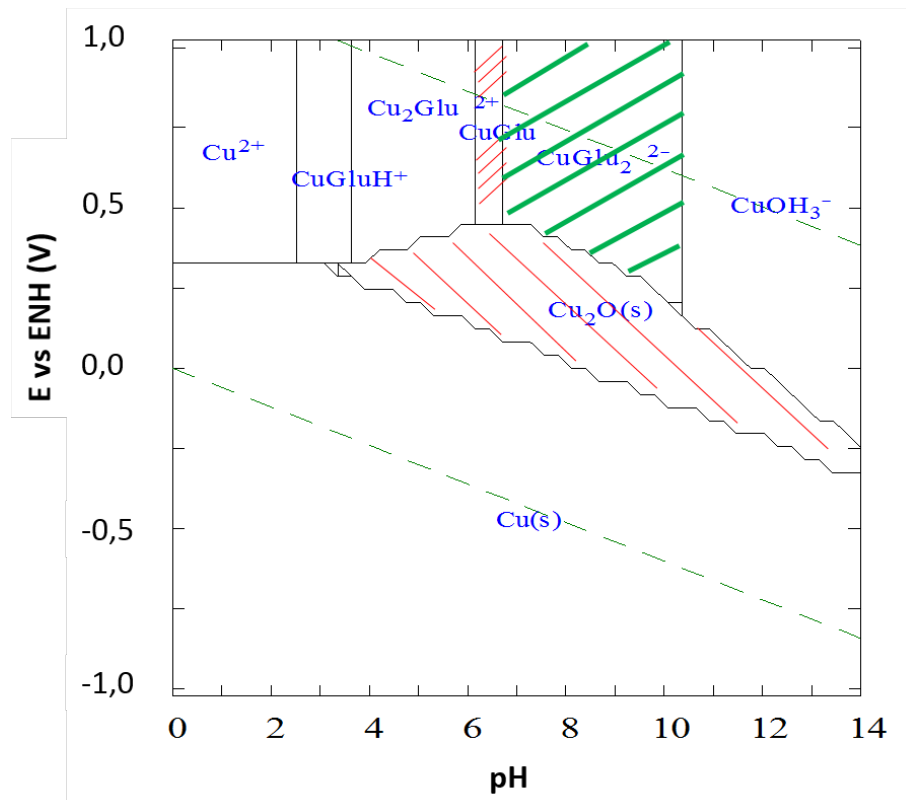
En las figuras 4.1 a 4.4 se ven los diagramas E vs pH con una concentración 0,2 M de  $\text{Cu}^{2+}$  ( $[\text{Cu}^{2+}]$ ), valor usual en baños de cobreado industriales, y distintos valores de  $R_c$ . Las zonas con líneas rojas son aquellas en las que existen especies



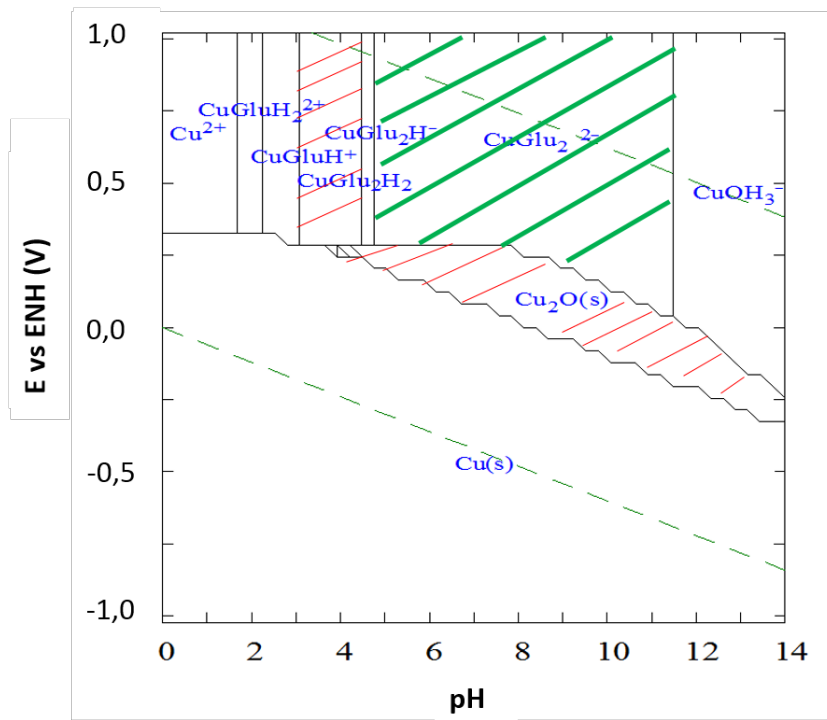


insolubles, es decir, zonas no deseadas. La zona objetivo, en la que se tiene un único complejo  $\text{Cu}^{2+}$ -glutamato soluble, se destaca con líneas verdes.

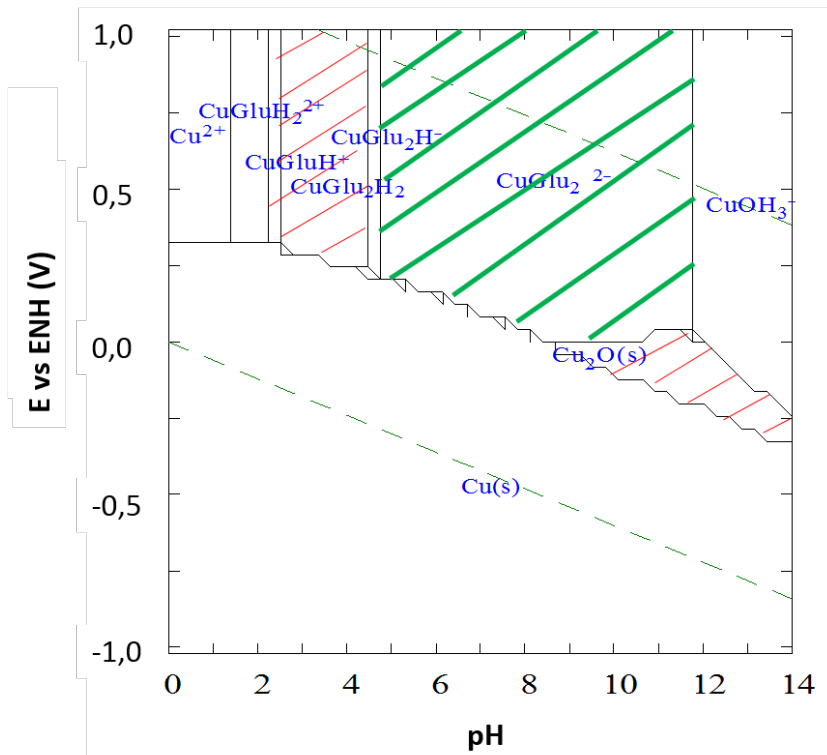
En primer lugar, se observa que a partir de  $E=0,5$  V/ENH las especies se encuentran en solución para todos los valores de pH. Este valor de E será tenido en cuenta más adelante para la construcción de los diagramas de distribución de especies.



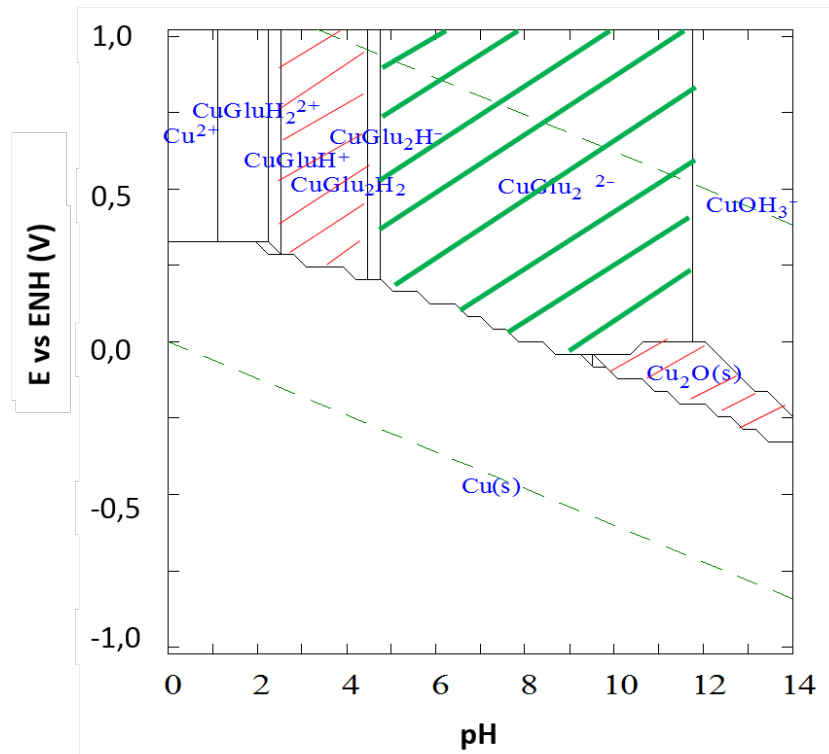
**Figura 4.1.** Diagrama de equilibrio a 30°C,  $[\text{Cu}^{2+}]=0,2$  M y  $R_c=1$



**Figura 4.2.** Diagrama de equilibrio a 30°C,  $[Cu^{2+}] = 0,2 \text{ M}$  y  $R_C = 2$



**Figura 4.3.** Diagrama de equilibrio a 30°C,  $[Cu^{2+}] = 0,2 \text{ M}$  y  $R_C = 3$

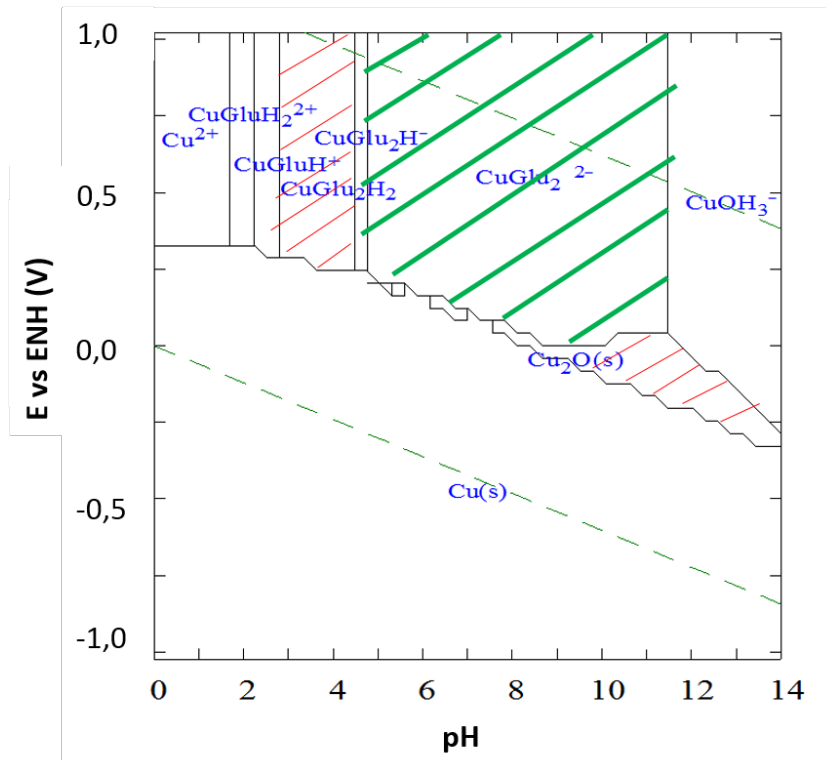


**Figura 4.4.** Diagrama de equilibrio a 30°C,  $[Cu^{2+}] = 0,2 \text{ M}$  y  $R_C = 4$

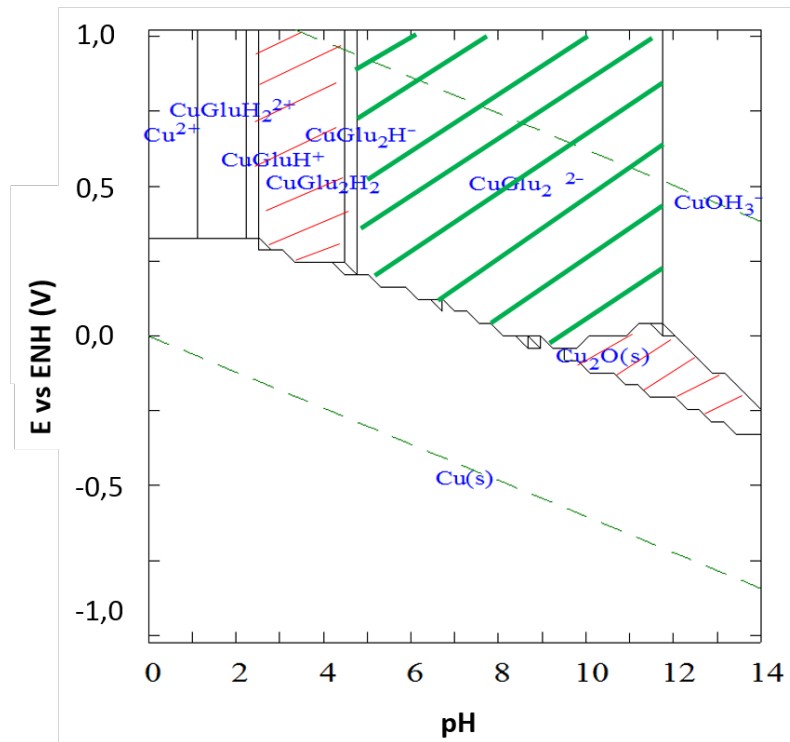
El  $Cu_2O (s)$  es indeseable ya que precipita en el baño y no vuelve a solubilizarse. Aparece para  $3 < pH < 14$  cuando  $R_C = 1$ . Sin embargo, al aumentar  $R_C$  este óxido se torna menos estable y tiende a desaparecer. Cuando  $R_C \geq 3$ , se presenta únicamente para  $pH \geq 10$ . Este comportamiento se mantiene para subsiguientes aumentos de  $R_C$  (diagramas no mostrados). En consecuencia,  $R_C = 3$  resulta ser el valor más favorable dado que al mantenerse constante la región de estabilidad del  $Cu_2O (s)$  con mayores contenidos de complejante, no tiene sentido práctico realizar agregados mayores. La inhibición de la formación de  $Cu_2O (s)$  en presencia de aminoácidos ha sido reportada para otros sistemas como son el  $Cu^{2+}$ -aspartato [82] y el  $Cu^{2+}$ -glicina [83]. Un análisis equivalente se llevó a cabo variando la  $[Cu^{2+}]$  (Figuras 4.5 a 4.7). El comportamiento es similar ya que la



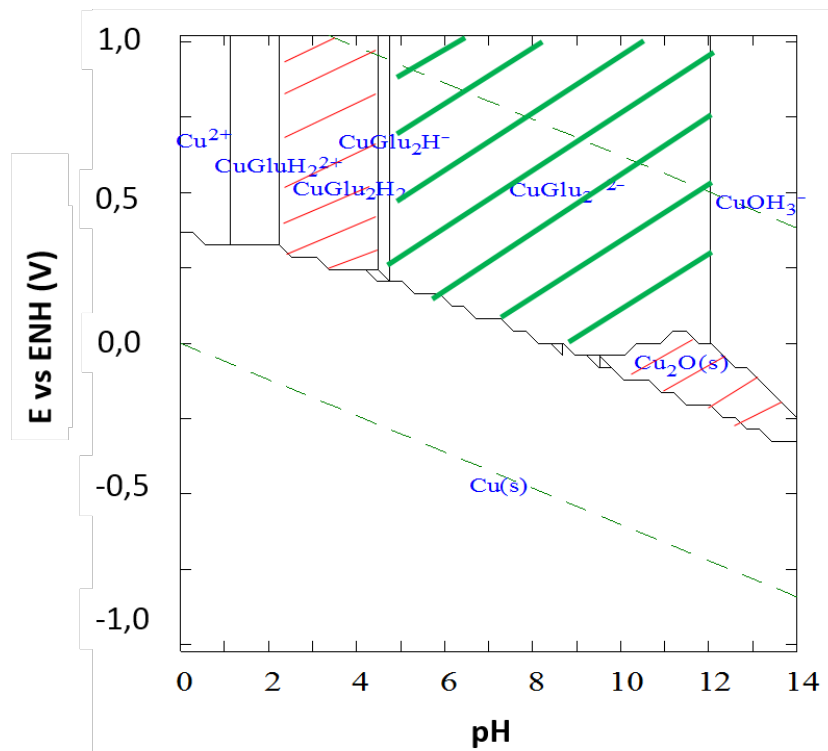
zona indeseada donde aparece el  $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$  se desplaza a valores de pH más alcalinos cuando se aumenta  $[\text{Cu}^{2+}]$ .



**Figura 4.5.** Diagrama de equilibrio a 30°C con  $R_c=3$  y  $[\text{Cu}^{2+}]=0,1 \text{ M}$



**Figura 4.6.** Diagrama de equilibrio a 30°C con  $R_C=3$  y  $[Cu^{2+}]=0,3$  M



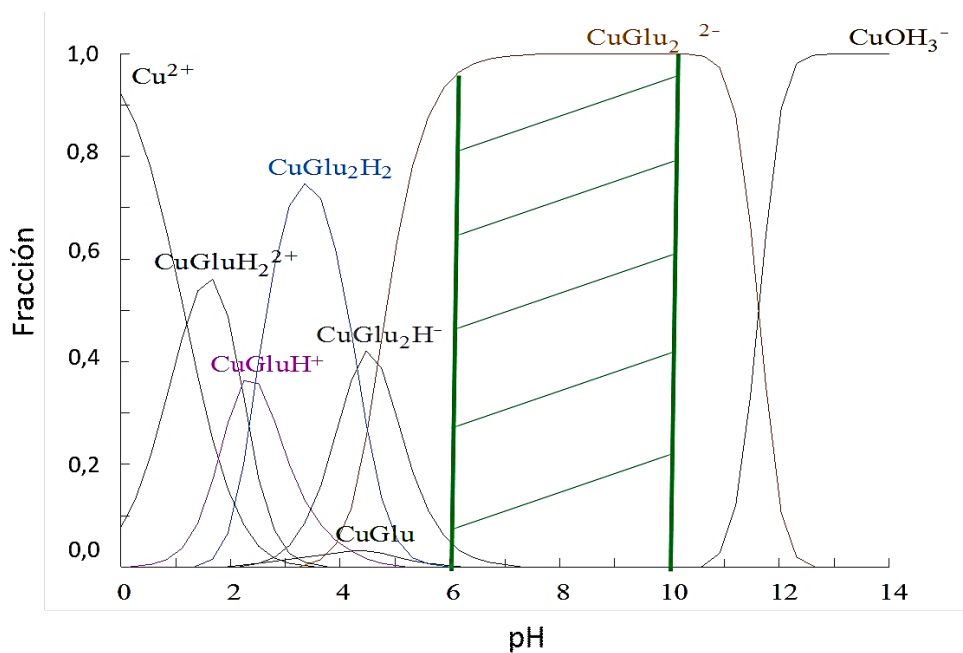
**Figura 4.7.** Diagrama de equilibrio a 30°C con  $R_C=3$  y  $[Cu^{2+}]=0,4$  M



Para  $[\text{Cu}^{2+}] \geq 0,2 \text{ M}$ , la región de estabilidad del  $\text{Cu}_2\text{O} (\text{s})$  aparece para  $\text{pH} \geq 10$  sin más modificaciones. Por lo tanto, se tomará  $0,2 \text{ M}$  como concentración de trabajo.

Seleccionados  $R_c$  y  $[\text{Cu}^{2+}]$ , correspondientes al diagrama de la figura 4.3, se construyó el diagrama de distribución de especies en función del pH (Figura 4.8). El mismo representa un corte transversal del diagrama E vs pH para un valor de E dado, en este caso  $0,5 \text{ V/ENH}$ . En el mismo puede verse la zona objetivo en el rango  $6 \leq \text{pH} \leq 10$ . Se trabajará con electrolitos de estos pH ya que en este rango se tiene únicamente el complejo  $\text{CuGlu}_2^{2-}$  en solución.

Los resultados hasta aquí presentados se utilizaron como punto de partida para definir valores de  $R_c$ , T y pH a considerar como posibles condiciones operativas para la obtención de depósitos de cobre de utilidad práctica.



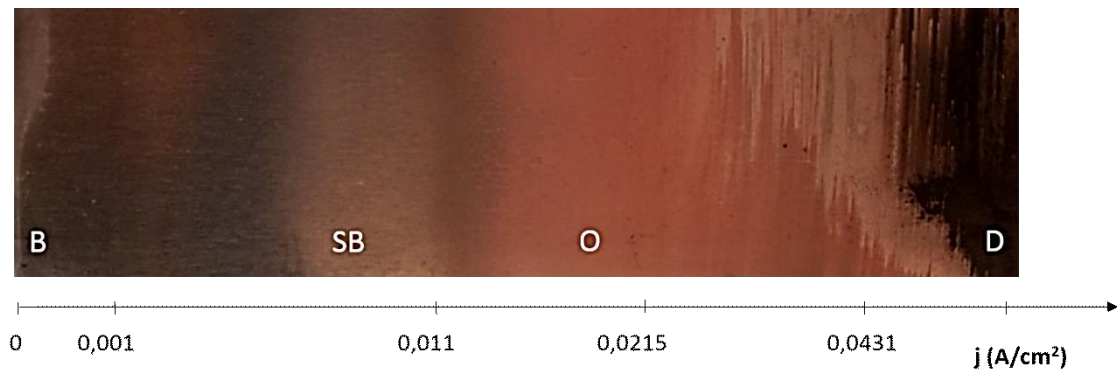
**Figura 4.8.** Distribución de especies a  $30^\circ\text{C}$  con  $[\text{Cu}^{2+}] = 0,2 \text{ M}$  y  $R_c = 3$



### Celda de Hull estática

Las formulaciones seleccionadas en el apartado anterior fueron evaluadas en CHE para determinar en qué condiciones era posible obtener depósitos de cobre de buena calidad sobre acero.

Tomando como referencia a la distribución de corriente pudieron distinguirse cuatro zonas (Figura 4.9): brillante (B), semibrillante (SB), opaca (O) y dendrítica (D). No todas estas zonas se presentaron en todas las muestras. Las 3 primeras, B, SB y O, resultan aceptables para las aplicaciones industriales de recubrimientos *strike*. La zona D se caracteriza por depósitos oscuros, pulverulentos y de baja adherencia por lo cual se descarta como posible región operativa.



**Figura 4.9.** Cátodo de celda Hull con las 4 zonas diferenciadas

En la figura 4.10 se presenta un glosario de las tramas que representan las zonas diferenciadas en los electrodos. Los resultados para las distintas condiciones ensayadas se presentan en las figuras 4.11 a 4.17.



Figura 4.10. Glosario para las figuras 4.11 a 4.17

❖ Efecto de la variación de T

El efecto de la temperatura a pH=10 sobre la extensión de distintas zonas se muestra en las figuras 4.11 a 4.13. Los resultados indican que al aumentar T la extensión de la zona D disminuye para  $R_c=3$  mientras que no se ve tan afectada para menores  $R_c$ . No se evaluaron mayores valores de T dado que los mismos implicarían mayores gastos en energía, mayor evaporación del electrolito generando una necesidad constante de reposición de agua y posible degradación de aditivos orgánicos que pudieran ser empleados.

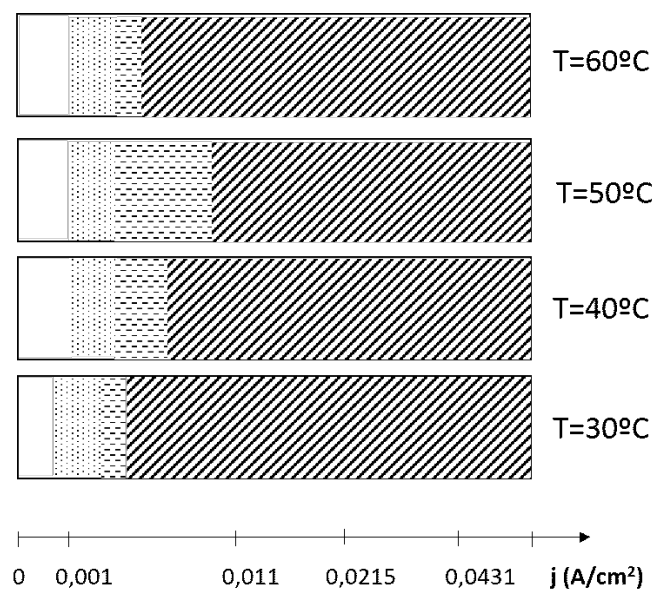
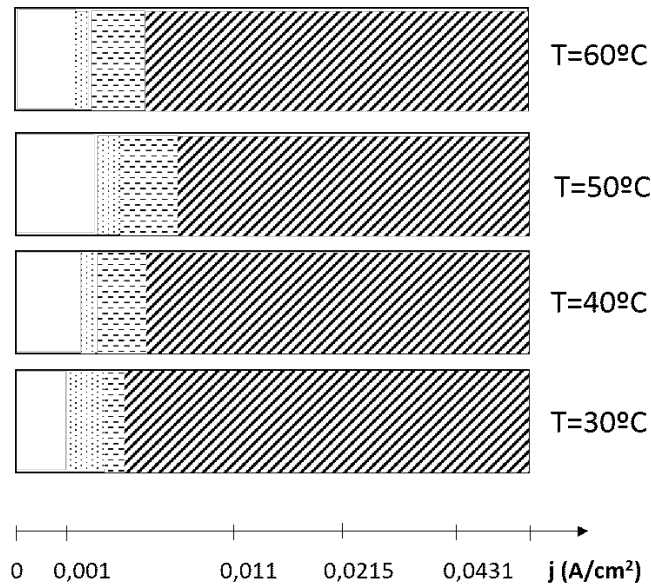
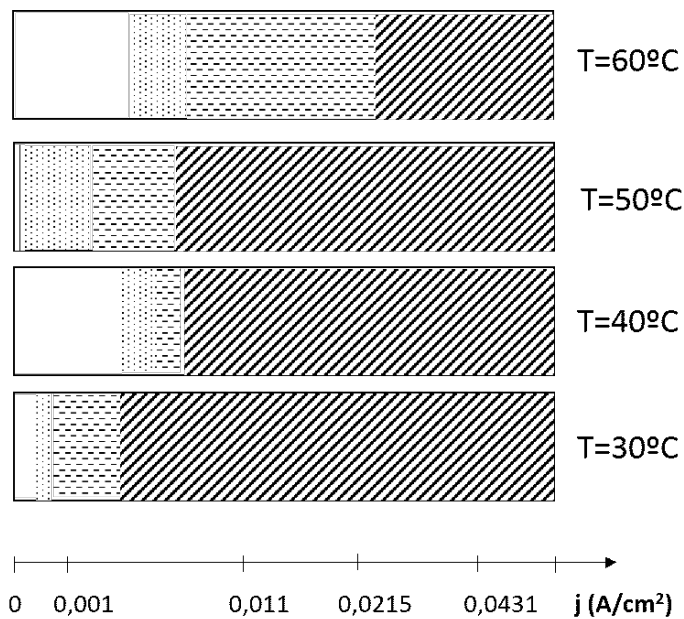


Figura 4.11. Efecto de la variación de T a  $R_c=2$  y pH=10.





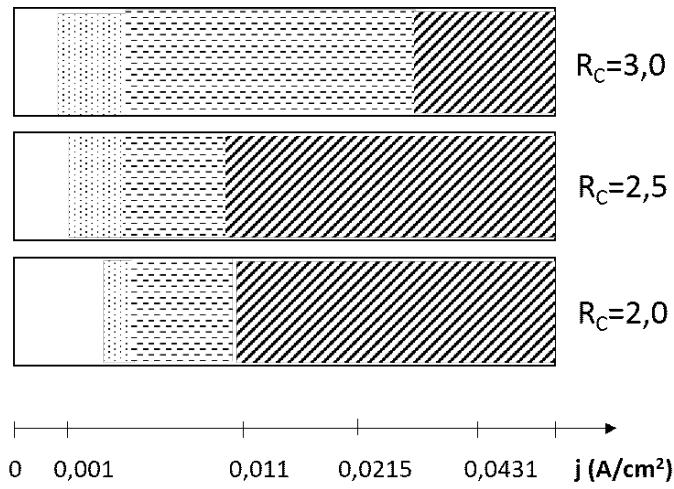
**Figura 4.12.** Efecto de la variación de T a  $R_c = 2,5$  y  $\text{pH} = 10$ .



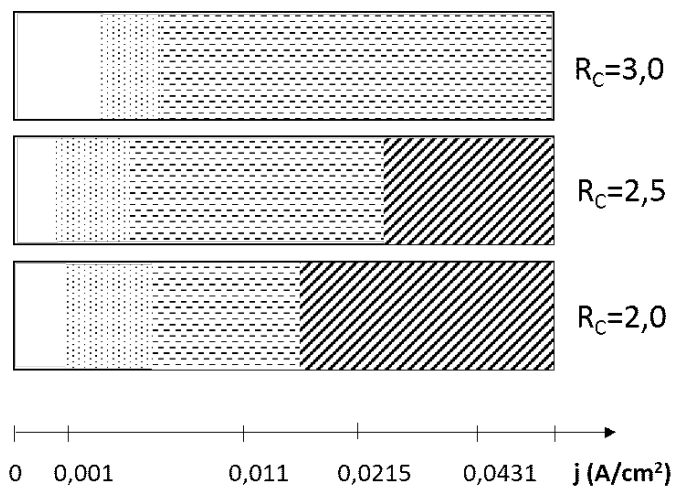
**Figura 4.13.** Efecto de la variación de T a  $R_c = 3$  y  $\text{pH} = 10$ .

❖ Efecto de la variación de  $R_c$

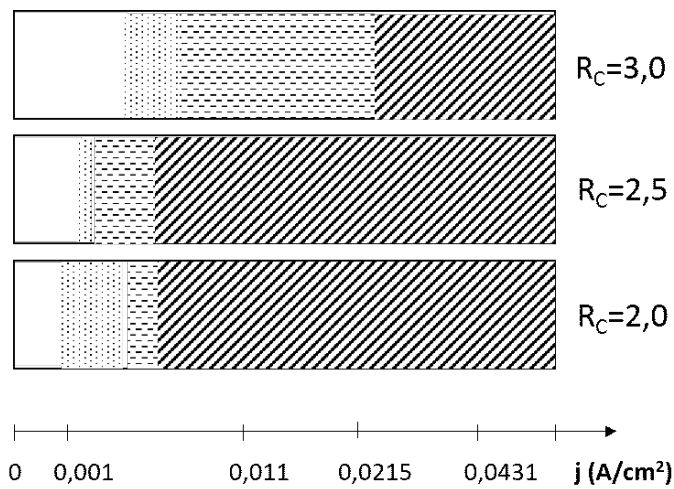
Como puede verse en las figuras 4.14 a 4.16, al aumentar  $R_c$  manteniendo T y  $\text{pH}$  constantes, el rango de j correspondiente a las zonas aceptables se incrementa, teniendo el mejor resultado cuando  $R_c = 3$ .



**Figura 4.14.** Efecto de la variación de  $R_C$  a  $T=60^\circ\text{C}$  y  $\text{pH}=6$ .



**Figura 4.15.** Efecto de la variación de  $R_C$  a  $T=60^\circ\text{C}$  y  $\text{pH}=8$ .

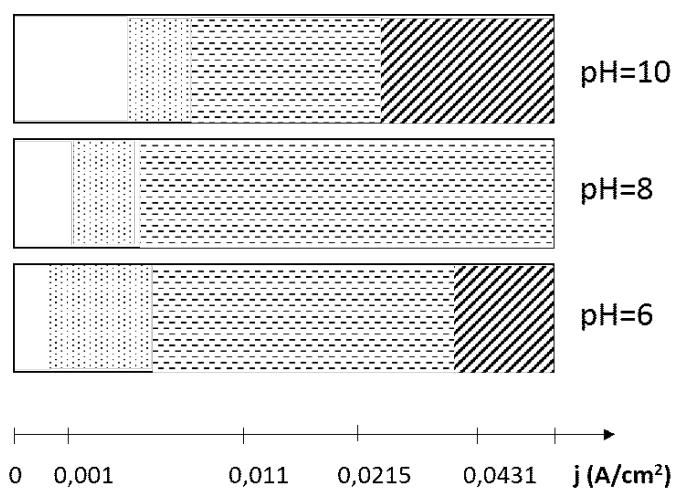


**Figura 4.16.** Efecto de la variación de  $R_C$  a  $T=60^\circ\text{C}$  y  $\text{pH}=10$ .



#### ❖ Efecto de la variación de pH

El efecto del pH se evaluó en las condiciones más favorables de T y  $R_c$  resultantes de los ensayos presentados previamente, es decir,  $T=60^\circ\text{C}$  y  $R_c=3$ . La zona B abarca un rango de j más amplio cuando el pH aumenta (Figura 4.17). Sin embargo, puede verse que a  $\text{pH} = 8$ , la zona D desaparece lo cual resulta favorable para la calidad de los depósitos de cobre.



**Figura 4.17.** Efecto de la variación del pH a  $R_c=3$  y  $T=60^\circ\text{C}$ .

Los resultados presentados muestran que es posible depositar cobre en las condiciones determinadas preliminarmente, siendo las más favorables  $T=60^\circ\text{C}$ ,  $R_c=3$  y  $\text{pH}=8$ . Esta combinación de variables elimina los depósitos dendríticos en la región de j estudiada ampliando la ventana operativa respecto al resto de las combinaciones.

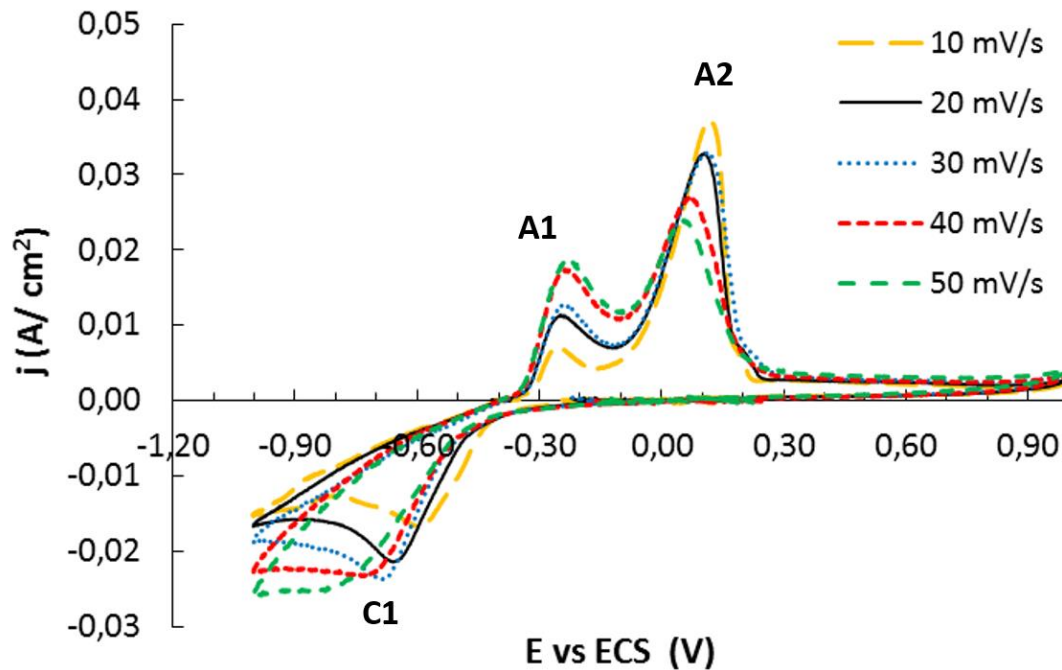
#### Caracterización electroquímica

El electrolito se estudió mediante VC con un EDR de platino con el fin de caracterizar las reacciones electroquímicas que ocurren en el sistema  $\text{Cu}^{2+}$ - glutamato.



En primer lugar, se realizaron las VC a distintas  $v$  entre -1 y 1 V con  $\omega=0$  rpm.

Las curvas obtenidas se muestran en la figura 4.18.



**Figura 4.18.** Respuesta voltamperométrica a distintas  $v$  con  $\omega=0$  rpm

Durante el barrido en sentido catódico, se observó únicamente el pico C1 a  $-0,60 \leq E \leq -0,80$  V, luego del cual la  $j$  alcanza una meseta correspondiente a su valor límite ( $j_L$ ). Esto es característico de una reacción que ocurre bajo control difusional ([84], página 29). La transferencia de carga es rápida y la velocidad de consumo de reactivo en el electrodo es mayor que la velocidad de abastecimiento del mismo desde el seno de la solución; se generan perfiles de concentración y el transporte de materia limita la velocidad de la reacción. En el barrido de retorno se registraron dos picos anódicos, A1 y A2. Los valores de  $E_p$  y de  $j_p$  de todos los picos se resumen en la tabla 4.4.



**Tabla 4.4.** Potencial y densidad de corriente de picos observados en VC a distintas  $v$

	<b>C1</b>		<b>A1</b>		<b>A2</b>	
	$E_p$ (V)	$j_p$ (A/cm <sup>2</sup> )	$E_p$ (V)	$j_p$ (A/cm <sup>2</sup> )	$E_p$ (V)	$j_p$ (A/cm <sup>2</sup> )
<b>10 mV/s</b>	-0,593	-0,0168	-0,262	0,0695	0,114	0,0370
<b>20 mV/s</b>	-0,658	-0,0214	-0,253	0,0112	0,102	0,0327
<b>30 mV/s</b>	-0,687	-0,0236	-0,244	0,0127	0,109	0,0329
<b>40 mV/s</b>	-0,727	-0,0231	-0,238	0,0173	0,068	0,0269
<b>50 mV/s</b>	-0,801	-0,0247	-0,231	0,0186	0,058	0,0239

La dependencia de  $j_p$  y de  $E_p$  con  $v^{1/2}$  y  $v$ , respectivamente, brindan información sobre el grado de reversibilidad de la reacción electroquímica. Cuando el proceso es reversible,  $E_p$  no depende de  $v$  mientras que  $j_p$  es una función lineal de  $v^{1/2}$  (ecuaciones 4.7 y 4.8) [85].

$$\left| E_p - E_{p/2} \right| = \frac{2,20 RT}{nF} \quad (4.7)$$

$$j_p = 2,69 \cdot 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C_0^* v^{1/2} \quad (4.8)$$

donde  $n$  es la cantidad de electrones puestos en juego en la reacción,  $A$  es el área del electrodo,  $D$  es el coeficiente de difusión del reactivo y  $C_0^*$  es la concentración en el seno de la solución del reactivo. Cuando el proceso es irreversible, tanto  $E_p$  como  $j_p$  son funciones de  $v$  (ecuaciones 4.9 y 4.10) [86].

$$\left| E_p - E_{p/2} \right| = E^{0'} - \frac{RT}{\alpha F} \left[ 0,780 + \ln \frac{D^{1/2}}{k^0} + \ln \left( \frac{\alpha F v}{RT} \right)^{1/2} \right] \quad (4.9)$$

$$j_p = 2,99 \cdot 10^5 \alpha^{1/2} A D^{1/2} C_0^* v^{1/2} \quad (4.10)$$

donde  $E_{p/2}$  es el potencial al cual  $j$  es la mitad de  $j_p$ ,  $E^{0'}$  es el potencial formal de electrodo,  $R$  es la constante universal de los gases (8,31 J/K. mol),  $T$  es la temperatura,  $\alpha$  es el coeficiente de transferencia,  $F$  es la constante de Faraday (96485 C/eq),  $D$  es el coeficiente de difusión del reactivo y  $k^0$  es la constante de velocidad de reacción.



En los resultados obtenidos, la  $j_p$  de C1 decrece linealmente con  $v^{1/2}$  mientras que  $E_p$  varía con  $v$  por lo que el proceso catódico es irreversible. Este comportamiento fue observado también por Bolzán para electrodepositos de cobre sobre carbón vítreo a partir de un electrolito de sulfato de cobre y ácido picolínico [87]. Lo mismo se observa para el pico anódico A2. En cambio, en A1  $j_p$  es lineal con  $v^{1/2}$  y  $E_p$  no varía con  $v$  por lo que el proceso asociado tiene un comportamiento de tipo reversible.

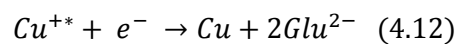
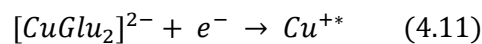
Las VC proveen información sobre la nucleación y el crecimiento del cobre metálico. Estos procesos ocurren luego de la reducción de los iones  $\text{Cu}^{2+}$  e implican la formación de una nueva fase sólida sobre el electrodo. Pueden ser los limitantes de la velocidad del proceso electroquímico dependiendo de la magnitud del sobrepotencial de cristalización. Este parámetro surge del mayor requerimiento de energía para la nucleación sobre un sustrato diferente respecto de la necesaria para lograr el depósito sobre el mismo metal, por lo que la reacción se inicia a valores de potencial distintos al reversible ( $E_{rev}$ ). El entrecruzamiento de las ramas catódicas y anódicas de una VC para la reducción de un metal indica esta limitación [88] y se produce debido a que la descarga del ion metálico se inicia a un valor de  $E$  más catódico que  $E_{rev}$ . Sin embargo, durante el barrido en la dirección anódica el depósito ocurre sobre los núcleos formados durante el barrido catódico, y el depósito continúa hasta  $E_{rev}$ , potencial a partir del cual comienza la disolución del metal. La diferencia entre el valor de potencial al cual comienza el proceso catódico y  $E_{rev}$ , se denomina sobrepotencial de nucleación [89].

En las VC de la figura 4.18 no se observa dicho entrecruzamiento por lo que puede decirse que la nucleación no es limitante de la velocidad de reacción para



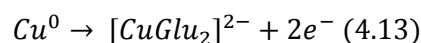
el sistema  $\text{Cu}^{2+}$ -glutamato, tal como ha sido reportado para otros electrolitos de cobreado [56, 58].

El proceso electroquímico al cual se asocia el pico C1 es la reducción de  $[\text{CuGlu}_2]^{2-}$  en dos etapas representadas, para el electrolito en estudio, por las ecuaciones 4.11 y 4.12 [90-92].



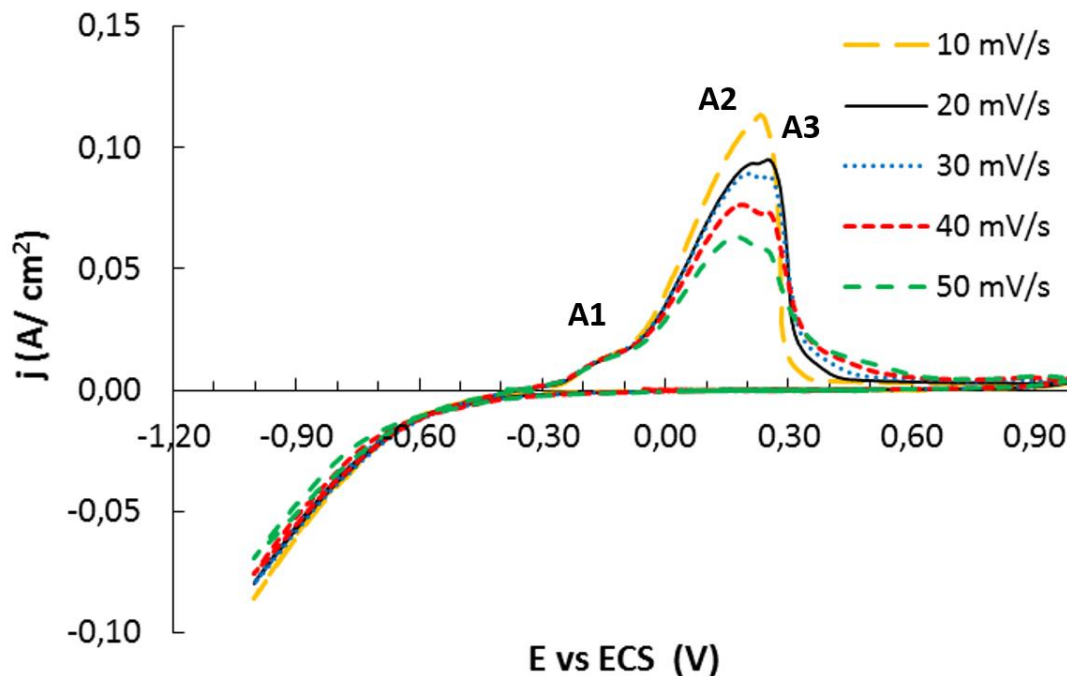
En estudios presentados para electrolitos de cobreado sin cianuro a base de amoníaco [91], ácido picolínico [87] o histidina [56], se han detectado dos picos catódicos. Sin embargo, para el sistema  $\text{Cu}^{2+}$ -glicina [93] se tiene un solo pico, al igual que se observó para el sistema  $\text{Cu}^{2+}$ -glutamato. Este resultado resulta lógico dada la naturaleza similar de estos dos agentes complejantes (Tabla 4.1). Las constantes de formación de complejos de  $\text{Cu}^+$  con aminas orgánicas son similares a las de los complejos de  $\text{Cu}^{2+}$  [94]. En base a esto, las constantes de formación de los complejos  $\text{Cu}^+$ -glutamato pueden considerarse similares a las de los de  $\text{Cu}^{2+}$ . Por lo tanto, la especie  $\text{Cu}^{+*}$  sería un complejo de  $\text{Cu}^+$  y glutamato. La aparición de un único pico catódico correspondería a un primer paso de reacción más lento (4.11) y una segunda etapa (4.12) más rápida.

Durante el barrido anódico aparecen dos picos A1 y A2. El segundo pico anódico (A2), de forma simétrica y más agudo que A1, corresponde a la disolución del cobre metálico (4.13) para formar el complejo  $[\text{CuGlu}_2]^{2-}$  y ha sido registrado a potenciales similares para distintos electrolitos de cobreado [56, 58, 87, 91-93, 95-98].





El primer pico anódico (A1) puede atribuirse a la oxidación del intermediario  $\text{Cu}^{+}$  generado en la reacción descrita por la ecuación 4.11. El aumento de  $j_p$  de este pico con  $v$  está dado por un menor consumo de  $\text{Cu}^{+}$  en el proceso catódico cuando la velocidad de barrido es mayor. Por otro lado, la disminución de la  $j_p$  con  $v$  para A2 está asociada a lo anteriormente descrito para A1, dado que al barrer más rápido se tiene menor tiempo para que se deposite el cobre. En la figura 4.19 se muestran las VC con el electrodo rotando a 1500 rpm.



**Figura 4.19.** Respuesta voltamperométrica a distintas  $v$  con  $\omega=1500$  rpm

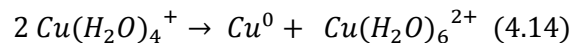
En este caso no se define el pico C1 por lo que puede considerarse que la reacción catódica ocurre bajo control activado, lo cual es esperable dado que la agitación elimina las limitaciones por transporte de materia. El primer pico anódico A1 se reduce a un pequeño hombro para todas las  $v$ . Este hecho apoya la hipótesis del intermediario  $\text{Cu}^{+}$  y se debe a que la rotación del electrodo favorece la remoción del intermediario soluble de las áreas próximas al



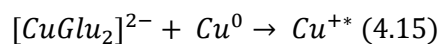


electrodo. La carga correspondiente a A1 es de  $\approx 300 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , consistente con el valor de  $353 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  requerido para formar una monocapa de  $\text{Cu}_2\text{O}$  [99] lo cual sugiere que A1 podría resultar de la oxidación de una monocapa de  $\text{Cu}^{+*}$  adsorbida. La disminución de la  $j_p$  de A2 con  $v$  se mantuvo respecto de las VC registradas con  $\omega=0$  rpm ya que, nuevamente, mayor  $v$  implica menor tiempo de depósito.

Se observó una división del pico A2 generando un pico anódico adicional, A3, a  $E_p \approx 0,30$  V. La aparición de este hombro ha sido observada en VC de electrolitos de  $\text{Cu}^{2+}$ -amoníaco cuando existe nucleación debida al desproporcionamiento de iones cuprosos sobre la superficie metálica generando iones cúpricos (reacción 4.14) [91].

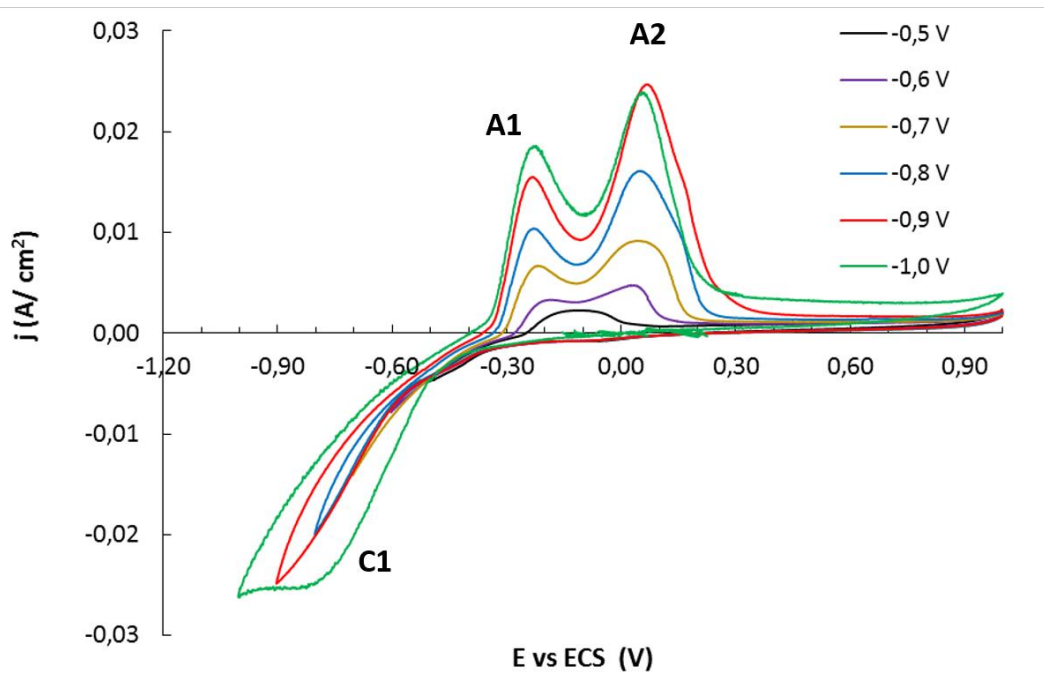


También se ha reportado que en soluciones de acetonitrilo, ocurre la reacción inversa (coproporcionamiento) y el  $\text{Cu}^{2+}$  con el  $\text{Cu}^0$  generan  $\text{Cu}^+$  [100, 101]. En el sistema  $\text{Cu}^{2+}$ -glutamato puede atribuirse a la reacción entre el  $[\text{CuGlu}_2]^{2-}$  que se acumula en la superficie a medida que transcurre la reacción 4.13 y el cobre metálico remanente.

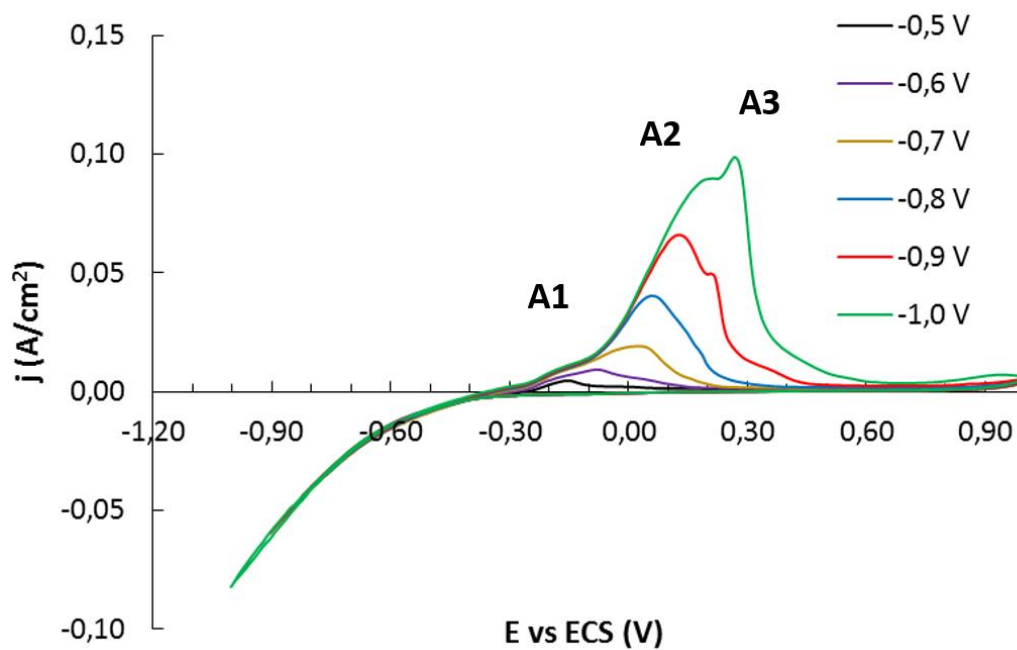


El  $E_R$  catódico se varió entre  $-0,5$  y  $-1,0$  V para comprender mejor los procesos electroquímicos que ocurren en el sistema  $\text{Cu}^{2+}$ -glutamato. Para  $\omega=0$  rpm y  $v=50$  mV/s (Figura 4.20), se observó un único pico anódico para  $E_R=-0,50$  V y dos para  $E_R \leq -0,60$  V, con  $j_p$  creciente para valores de  $E_R$  más catódicos, ya que en esas condiciones se genera más cobre metálico (mayor  $j_p$  en A2) y también, habrá mayor cantidad de  $\text{Cu}^{+*}$  que se oxida (mayor  $j_p$  en A1).

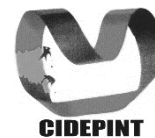
Al rotar el cátodo a 1500 rpm el pico A1 se reduce a un hombro (Figura 4.21) y A2 aumenta con  $E_R$  más catódicos.



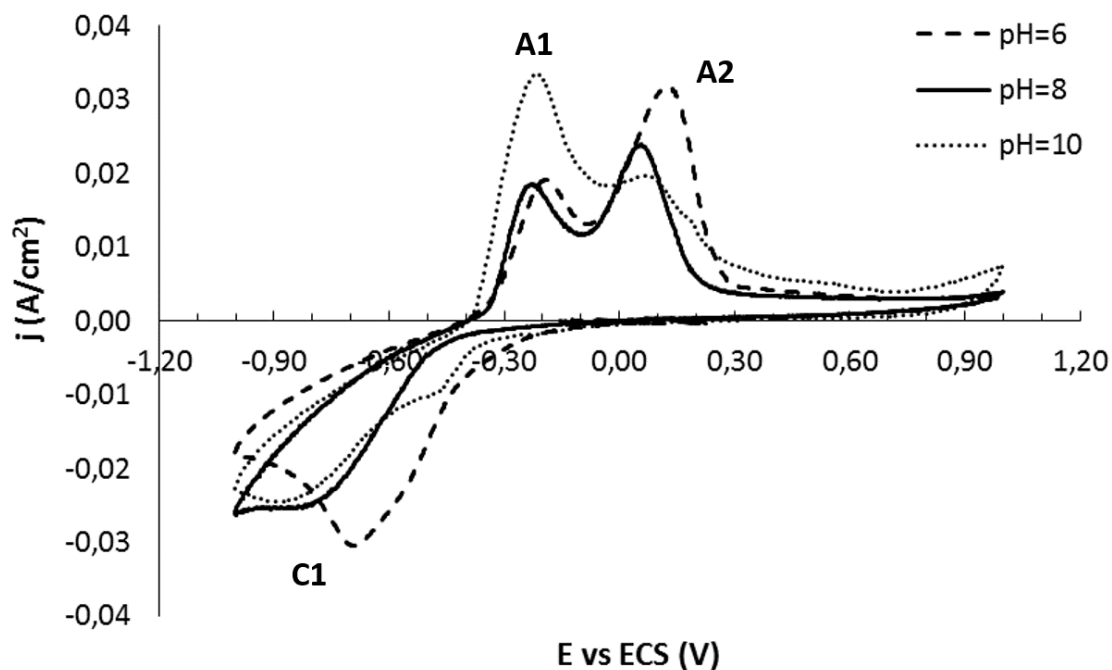
**Figura 4.20.** Respuesta voltamperométrica a distintos  $E_R$ ;  $\omega=0$  rpm y  $v=50$  mV/s



**Figura 4.21** Respuesta voltamperométrica a distintos  $E_R$ ;  $\omega=1500$  rpm y  $v=50$  mV/s



Las VC para tres valores de pH del electrolito con  $\omega=0$  rpm se presentan en la figura 4.22. Los valores de  $E_p$  y  $j_p$  correspondientes a cada una se resumen en la tabla 4.5.



**Figura 4.22.** VC a  $v=50$  mV/s en electrodo estático a distintos pH

**Tabla 4.5.** Potencial y densidad de corriente de picos observados a distintos pH y  $v=50$  mV/s

pH	C1		A1		A2	
	$E_p$ (V)	$j_p$ (A/cm <sup>2</sup> )	$E_p$ (V)	$j_p$ (A/cm <sup>2</sup> )	$E_p$ (V)	$j_p$ (A/cm <sup>2</sup> )
<b>6</b>	-0,714	-0,0297	-0,192	0,0189	0,124	0,0316
<b>8</b>	-0,801	-0,0247	-0,231	0,0186	0,058	0,0239
<b>10</b>	-0,826	-0,0237	-0,217	0,0336	0,086	0,0195

Puede verse que la reducción del  $[\text{CuGlu}_2]^{2-}$  ocurre a potenciales más catódicos cuando el pH del electrolito aumenta. Retomando los diagramas de equilibrio presentados al principio de esta sección, puede verse que para  $[\text{Cu}^{2+}]=0,2$  M y  $R_c=3$  (Figura 4.3), para pH 6 y 8 la frontera de la región de  $[\text{CuGlu}_2]^{2-}$  y  $\text{Cu}^0$  se

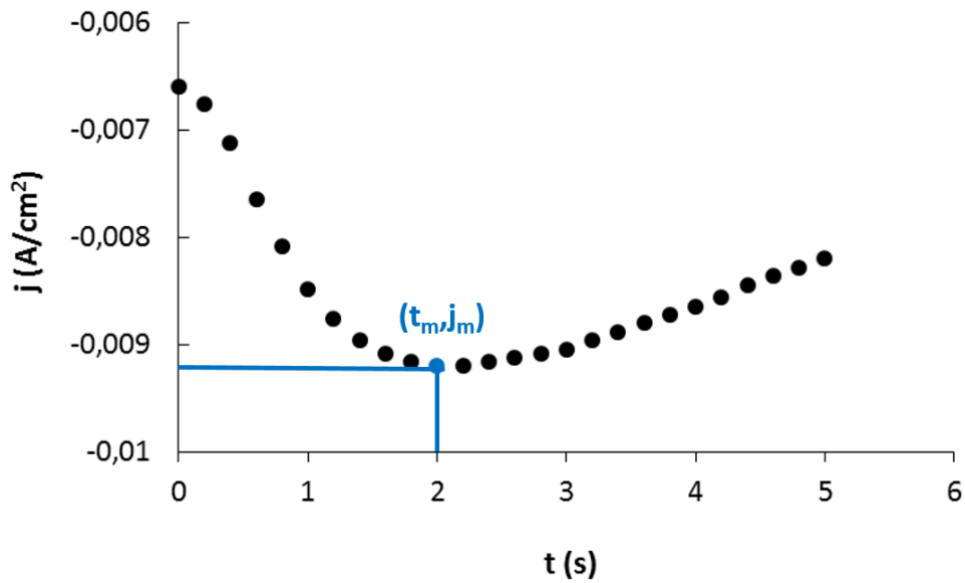


desplaza a potenciales menores cuando el sistema se alcaliniza. Por lo tanto, es razonable que el depósito metálico se forme a potenciales más catódicos. La  $j_p$  del pico catódico disminuye cuando el pH se vuelve más alcalino, indicando una menor extensión de la reacción de reducción de  $[\text{CuGlu}_2]^{2-}$  a  $\text{Cu}^0$ . A su vez, para  $\text{pH}=10$ , aparece la interferencia del  $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$  por lo que hay un pico catódico adicional a  $E=-0,47$  V y la  $j_p$  de A1 aumenta.

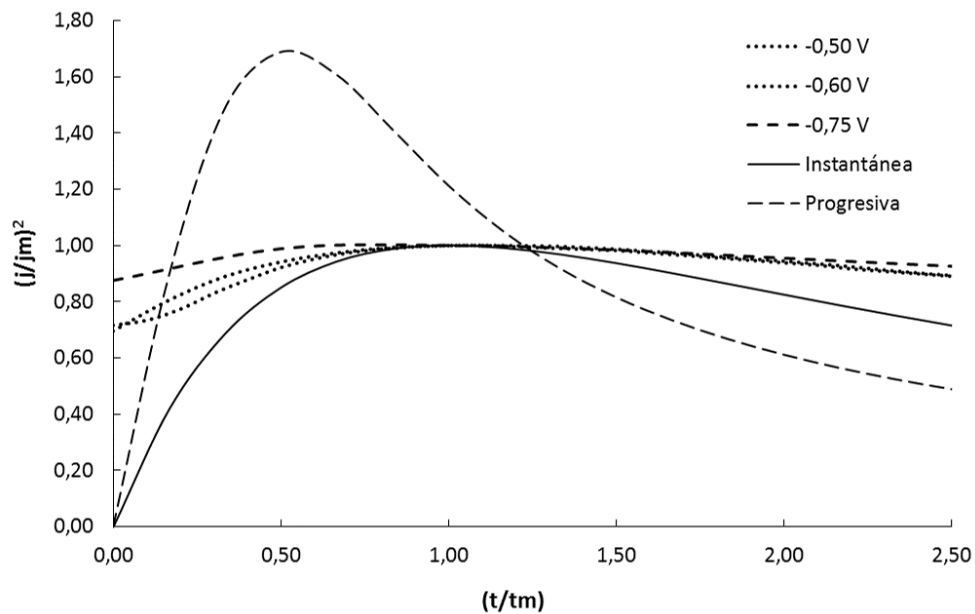
El pico A2 se define a potenciales diferentes para los 3 valores de pH. La presencia de A3 sólo se verifica a  $\text{pH}=10$ . Este valor de pH se corresponde con la interferencia del  $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$  (Figura 4.3). Consecuentemente, A3 puede ser asignado a la presencia de óxidos cuprosos en el electrodo [87].

#### Depósitos potencioestáticos a cortos tiempos: estudio de la nucleación

Con el objetivo de caracterizar los estadios iniciales de la nucleación del cobre a partir del electrolito  $\text{Cu}^{2+}$ -glutamato ( $[\text{Cu}^{2+}]=0,2$  M,  $R_c=3$ ,  $\text{pH}=8$ ,  $60^\circ\text{C}$ ) y caracterizar los cristales depositados, se llevaron a cabo depósitos potencioestáticos a  $-0,50$ ,  $-0,60$  y  $-0,75$  V. Estos potenciales se definieron a partir de las VC previamente analizadas, tomando valores cercanos al  $E_p$  del pico C1. La duración de los experimentos fue determinada mediante numerosos ensayos hasta lograr un depósito delgado y con cristales espaciados y se fijó en 5 segundos. En cada experiencia se registró la curva  $j$  vs  $t$  como la que se muestra en la figura 4.23. De cada una de ellas, se tomó el valor máximo de  $j$  catódica ( $j_m$ ) y el tiempo al que este ocurrió ( $t_m$ ). Estos valores se emplearon para construir las curvas  $(j/j_m)^2$  vs  $(t/t_m)$  que se muestran en la figura 4.24 conjuntamente con los modelos de nucleación teóricos introducidos en el capítulo 2 (ecuaciones 2.1 y 2.2).



**Figura 4.23.** Transitorio de corriente a  $E=-0,50$  V

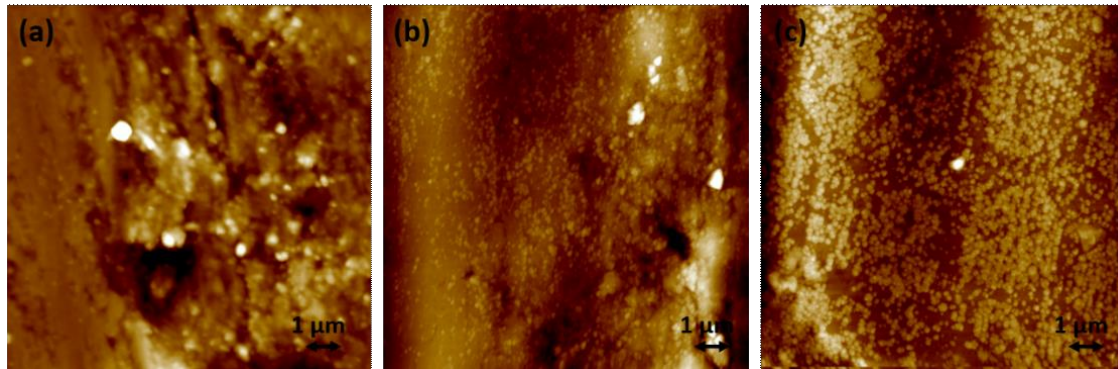


**Figura 4.24.** Modelos teóricos de nucleación y datos experimentales para el sistema  $\text{Cu}^{2+}$ -glutamato

Puede verse que para el electrolito  $\text{Cu}^{2+}$ -glutamato, el comportamiento es comparable al de la nucleación instantánea con ciertas desviaciones. Cuando

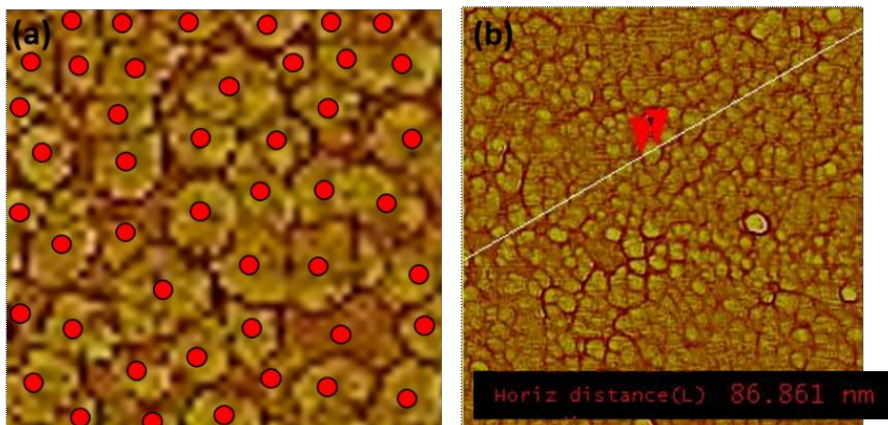


$(t/t_m) > 1$ , los datos se desvían del modelo posiblemente por la forma de los núcleos de cobre, ya que no son perfectamente esféricos (Figuras 4.25 y 4.26) [92].



**Figura 4.25.** Imágenes de MFA de los depósitos (a) -0,50 V (b) -0,60 V y (c) -0,75 V

Para los tres potenciales considerados, la densidad promedio de núcleos en la superficie fue del orden de  $10^8$  núcleos/cm<sup>2</sup> determinada por conteo en imágenes de MFA tomando cuadrantes de  $1 \mu\text{m}^2$  como se ve en la figura 4.26 (a), donde cada punto rojo indica un núcleo. Este valor se encuentra en el orden de los determinados por Grujicic *et al.* para cobre depositado empleando soluciones con amoníaco [91]. El tamaño de los mismos es muy pequeño (60-100 nm) y fue determinado con ayuda del software NanoScope® (Digital Instruments), midiendo el diámetro de varios núcleos a lo largo de una recta en la imagen tomada, como puede verse a modo de ejemplo en la figura 4.26 (b) para la muestra a -0,75 V, y luego tomando el valor medio de las medidas. Estos valores también son similares a obtenidos por Grujicic [92] en condiciones en las que la nucleación es instantánea.



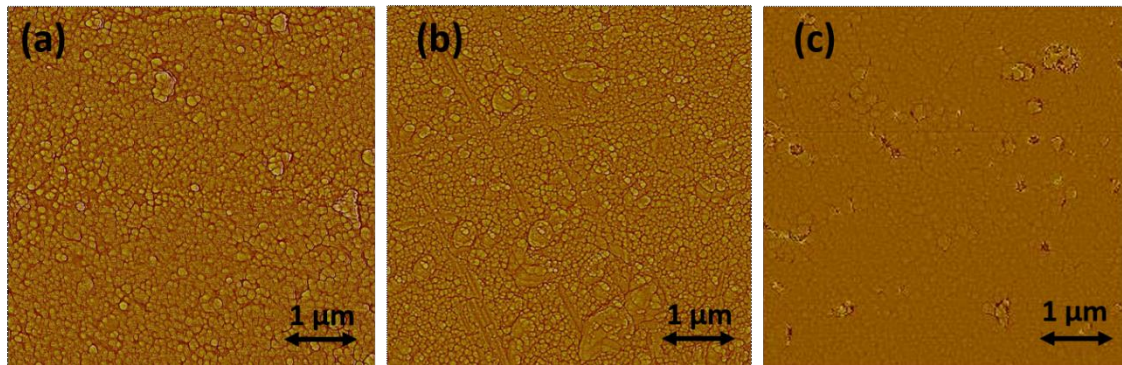
**Figura 4.26.** Caracterización de los núcleos por MFA en muestra a  $-0,75$  V

(a) densidad de núcleos; (b) determinación de tamaño de núcleo

La rugosidad aritmética promedio ( $R_a$ ), definida como el valor medio de rugosidad medido en relación a la línea media del perfil, también fue determinada mediante MFA. Se tomaron cuadrantes de  $100 \mu\text{m}^2$  de proyecciones planas de las imágenes como las que se ven en la figura 4.27. Cuando el potencial es más catódico,  $R_a$  aumenta dado que el tamaño de los núcleos también crece (Figura 4.28).

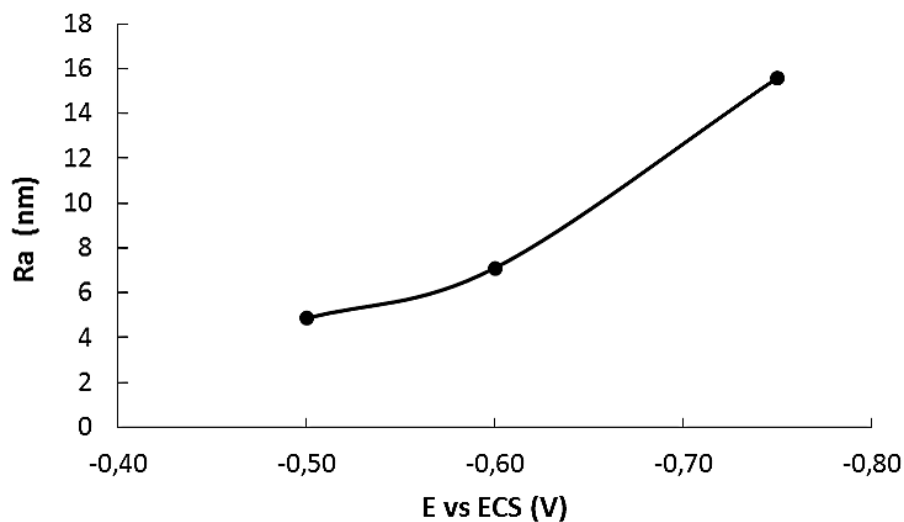
Sin embargo, si bien la masa de cobre depositada no fue la misma en los tres casos, la densidad de núcleos permanece aproximadamente constante con  $E$ . Este comportamiento correspondería al mecanismo de nucleación instantánea determinado por cronoamperometría. El depósito comienza a formarse a partir de núcleos muy pequeños que cubren el sustrato por completo al inicio del proceso.

De lo expuesto, puede deducirse que con este electrolito sería viable obtener superficies lisas aun sin utilizar aditivos orgánicos que nivelen el depósito.



**Figura 4.27.** Proyecciones de las imágenes de MFA de los depósitos potenciostáticos

(a) -0,50 V (b) -0,60 V y (c) -0,75 V



**Figura 4.28.** Rugosidad de los depósitos potenciostáticos

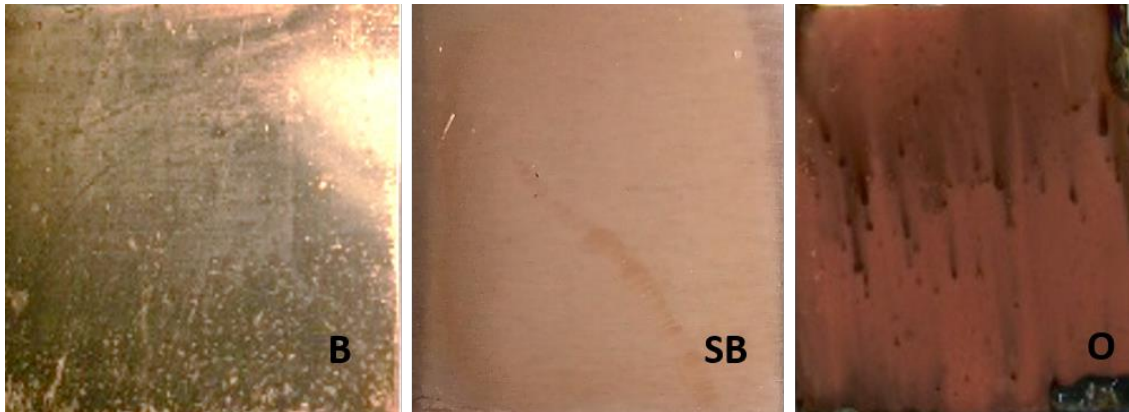
#### Caracterización de los depósitos

Los experimentos en CHE permitieron definir rangos de pH,  $R_c$ , T y j en los cuales resulta posible la obtención de depósitos de cobre de calidad aceptable. Se seleccionaron las condiciones pH=8, T=60°C y  $R_c=3$  dado que son aquellos valores en los que el rango de j sin depósitos dendríticos o quemados es más amplio. Se obtuvieron depósitos con control galvanostático a tres j: 0,005, 0,01 y 0,02 A/cm<sup>2</sup>. Las mismas fueron elegidas en base a los resultados de CHE ya





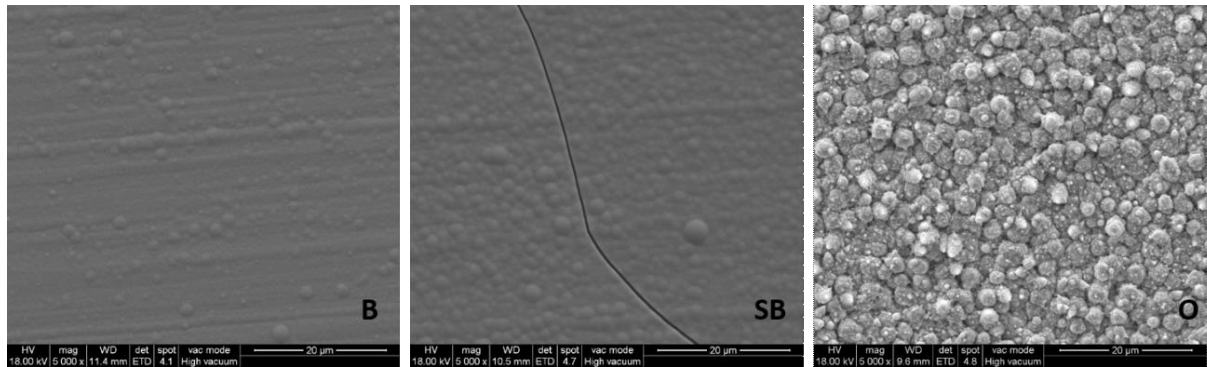
que corresponden a las zonas B, SB y O definidas en la figura 4.9. Todos los recubrimientos resultaron homogéneos (Figura 4.29).



**Figura 4.29.** Depósitos galvanostáticos de 15  $\mu\text{m}$  de espesor obtenidos a 0,005 A/cm<sup>2</sup>, 0,01 A/cm<sup>2</sup> y 0,02 A/cm<sup>2</sup>

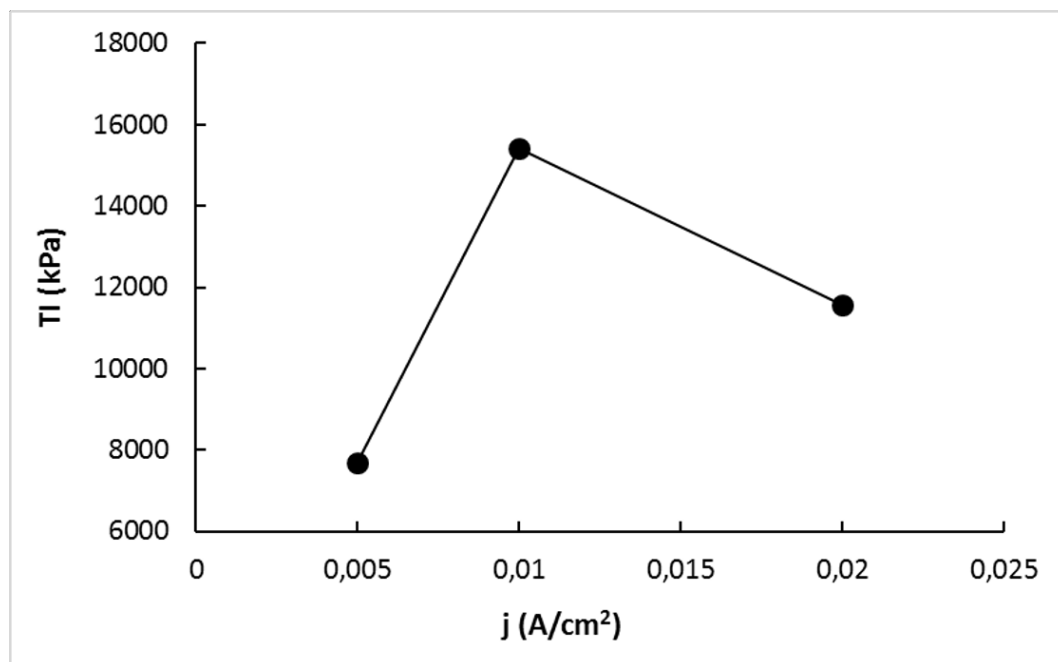
Las imágenes MEB presentadas en la figura 4.30 muestran para los depósitos B y SB una superficie lisa con morfología globular característica de los depósitos metálicos que ocurren bajo control mixto [102].

Por otro lado, la superficie del depósito O presenta estructuras precursoras de dendritas. Estas estructuras crecen en forma ordenada y en direcciones definidas sobre protuberancias de la superficie del cátodo. Estos puntos se encuentran bajo control activado mientras que la porción plana del electrodo se encuentra bajo control difusional [102]. En todos los casos la EC resultó cercana al 100%.



**Figura 4.30.** Imágenes MEB (5000X) de los depósitos galvanostáticos de 15  $\mu\text{m}$  de espesor obtenidos a 0,005  $\text{A}/\text{cm}^2$ , 0,01  $\text{A}/\text{cm}^2$  y 0,02  $\text{A}/\text{cm}^2$

Se midieron las TI de los depósitos por el método TI-T utilizando el mismo electrolito y los mismos valores de  $j$  con los que se obtuvieron los depósitos (Figura 4.31).



**Figura 4.31.** TI de los depósitos obtenidos a distintas  $j$

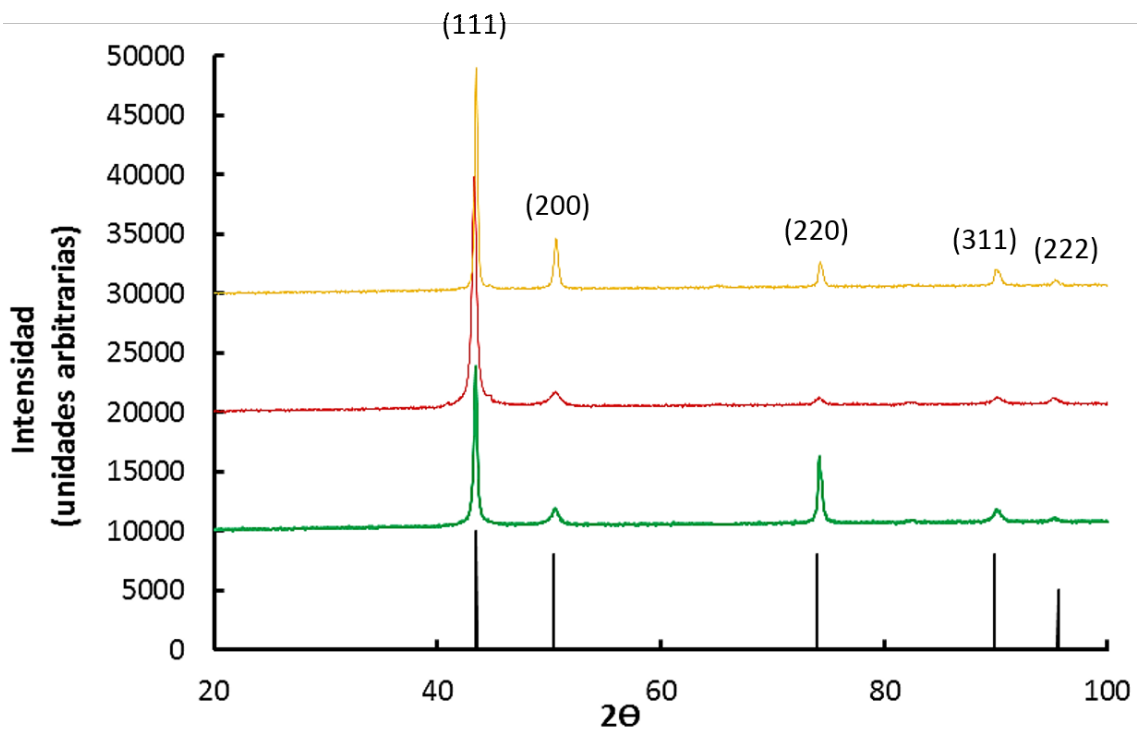
Los valores de TI en función de  $j$  presentaron el mayor valor (16000 kPa) para  $j=0,01 \text{ A}/\text{cm}^2$  lo cual permite explicar la presencia de grietas en el recubrimiento



SB como se ve en la figura 4.30. En todos los casos las TI fueron fuerzas de tracción ya que las caras cubiertas de los electrodos quedaron en el lado cóncavo de la tira.

Los depósitos planos mostrados en la figura 4.29 se caracterizaron adicionalmente por DRX. En la figura 4.32 se presentan los difractogramas obtenidos. En el rango de  $2\theta$  considerado, se detectaron 5 picos de difracción correspondientes a los planos (111), (200), (220), (311) y (222) del Cu.

Se calculó el CT con el fin de determinar si los depósitos de cobre crecieron con alguna orientación cristalográfica preferencial. Haciendo uso de un patrón de difracción de polvo para cobre (sin orientación preferida) como referencia y la ecuación 2.23 se calcularon los CT que se muestran en la tabla 4.6.



**Figura 4.32.** Difractogramas del patrón de polvo de cobre (negro) y de los depósitos B (verde), SB (rojo) y O (amarillo)

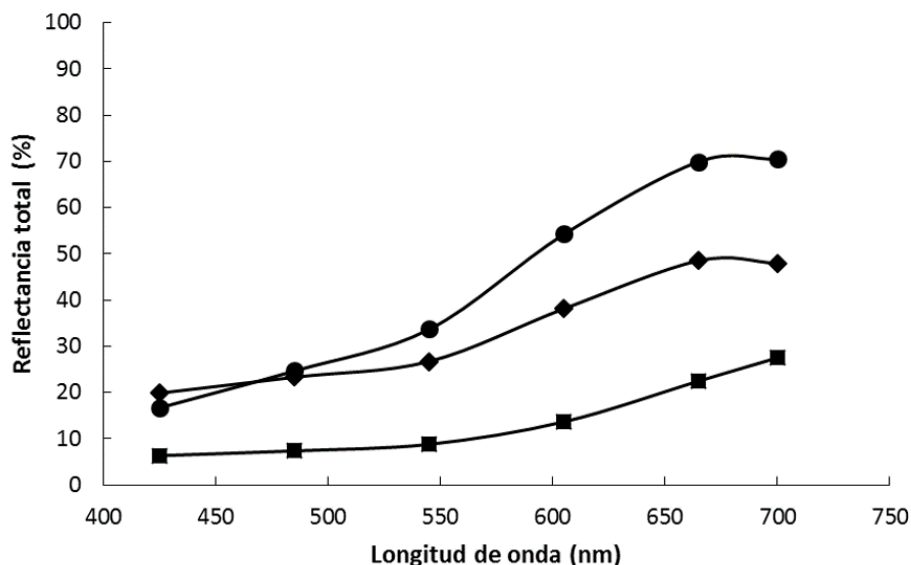


**Tabla 4.6.** CT de los depósitos de cobre obtenidos

Pico (hkl)	Posición (2 $\theta$ )	CT B	CT SB	CT O
(111)	43,42	0,98	2,00	1,46
(200)	50,55	0,32	0,38	0,93
(220)	74,19	1,38	0,49	0,67
(311)	90,02	1,12	0,36	0,50
(222)	95,22	1,24	1,76	1,45

Las muestras SB y O presentan orientación preferencial en el plano (111) paralelo a la superficie del recubrimiento ya que los CT para (111) y (222) son significativamente superiores a los CT de los planos restantes. No ocurre lo mismo con el depósito B cuyos CT para todos los planos son aproximadamente iguales. En consecuencia, puede decirse que este recubrimiento no muestra una orientación preferencial marcada.

Se midió la reflectancia total de los recubrimientos (Figura 4.33), la cual representa el porcentaje de la radiación incidente reflejado por la superficie de la muestra. Las muestras B y SB con morfología globular son más brillantes que las O. Para  $\lambda \leq 550$  nm los valores medidos para B y SB son muy similares, a pesar de que los CT muestran orientaciones cristalográficas diferentes.





**Figura 4.33.** Reflectancia de los depósitos B (•), SB (♦) y O (■)

Algunos autores han estudiado la relación entre la orientación cristalográfica del depósito metálico con el brillo de los mismos. En particular, Nikolić *et al.* han reportado que para el caso de depósitos de cobre no existe asociación directa entre el brillo y la orientación de los cristales ya que han medido valores de reflectancia similares tanto en recubrimientos con orientación preferencial (200) como en otros con estructura menos ordenada [103]. En este trabajo, a pesar de que los valores de CT calculados para las tres condiciones consideradas fueron distintos, los valores de reflectancia no presentaron diferencias significativas.

#### Poder cubriente del electrolito

Se empleó la CHB para determinar el PC del electrolito bajo estudio ( $[Cu^{2+}] = 0,2$  M,  $R_c = 3$ ,  $pH = 8$ ,  $T = 60^\circ C$ ) en las mismas  $j$  a las que se obtuvieron las muestras B, SB y O caracterizadas precedentemente.

Los resultados muestran que el PC no depende de  $j$  en el rango analizado y es de alrededor del 45%. Este valor, de acuerdo al criterio establecido por Field, implica que el PC de este electrolito es mejor que el correspondiente a la distribución primaria de corriente ( $PC = 0$ ). A su vez, es más alto que el reportado para baños de cobreado ácido ( $PC = -30\%$  a  $-60\%$ ) pero no alcanza al hallado con baños de cobre cianurado con sal de Rochelle como aditivo ( $PC = 90\%$ ) [104]. Sin embargo, es posible que se pueda mejorar este valor mediante el agregado de aditivos orgánicos, en especial si se prevé la utilización de este electrolito en el cobreado de piezas con geometrías intrincadas que requieran mayores valores de PC para lograr depósitos homogéneos.



### Celda de Hull rotante y depósitos sobre ECR

La CHR se empleó para obtener recubrimientos a distintas  $j$  y, por ende, de distinta apariencia, sobre ECR. Se obtuvieron depósitos para 3 valores de  $I$ . A manera de ejemplo, en la figura 4.34 se muestra el ECR con depósito obtenido a 2 A. Las zonas de distinta apariencia se representan de acuerdo al glosario de la figura 4.10.

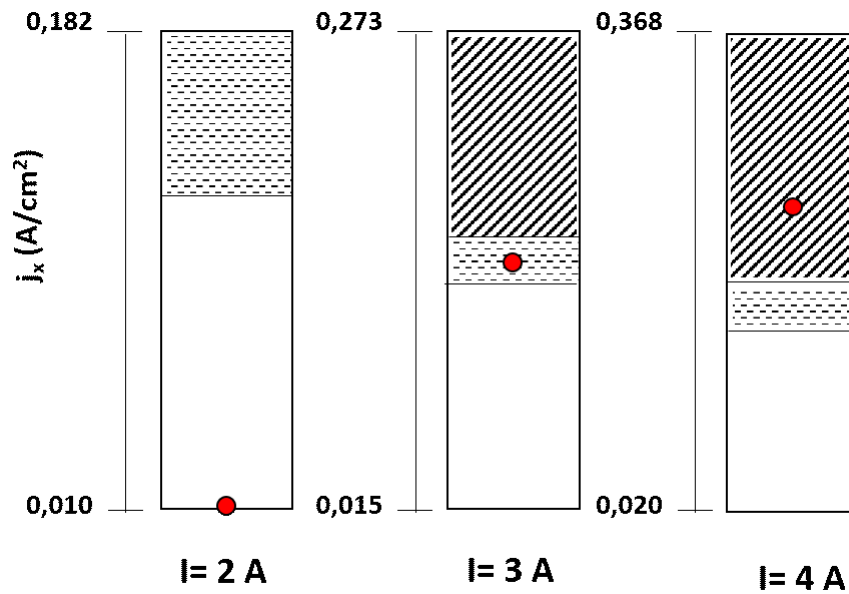
Para  $I=2$  A, sólo se distinguen las zonas depósitos B y O y al aumentar la  $I$ , puede verse la zona D, la cual ocupa un mayor rango de  $j$  cuando  $I=4$  A. En este tipo de depósitos en los que el cátodo rota, no se observó la zona SB.



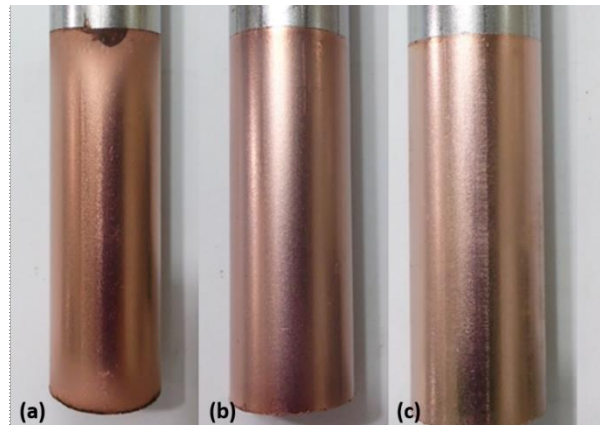
**Figura 4.34.** Recubrimiento obtenido en CHR con  $I=2$  A

Una vez conocidos los rangos de  $j$  en que se presenta cada tipo de depósito (B, O y D), se seleccionaron tres valores de  $j$  (marcados con un punto rojo en la figura 4.35) para obtener recubrimientos en una única condición.

Los depósitos sobre ECR de acero generados a 0,010, 0,032 y 0,075 A/cm<sup>2</sup> se muestran en la figura 4.36.



**Figura 4.35.** Efecto de la variación de I en CHR



**Figura 4.36.** Depósitos de cobre sobre ECR a  $j$  (a)  $0,010 \text{ A/cm}^2$  (b)  $0,032 \text{ A/cm}^2$  y (c)  $0,075 \text{ A/cm}^2$

En los tres casos, los depósitos fueron brillantes, no se observaron zonas desprendidas y la EC fue del 100 %. Estos resultados muestran el potencial del



electrolito  $\text{Cu}^{2+}$ - glutamato para la obtención de depósitos en celdas con configuraciones de cátodo en movimiento.

### **Conclusiones parciales**

- ❖ El estudio del equilibrio y la distribución de especies en el sistema  $\text{Cu}^{2+}$ - glutamato permitió definir las composiciones óptimas preliminares de un electrolito de cobreado alcalino sin cianuro. Las condiciones operativas iniciales para generar depósitos de buena calidad fueron definidas a partir de ensayos en CHE.
- ❖ La caracterización electroquímica mediante VC permitió proponer un posible mecanismo de reacción en dos etapas con una especie  $\text{Cu}^{+*}$  soluble como intermediario catódico.
- ❖ Por medio de la técnica de CA en combinación con MFA, se estudiaron las etapas iniciales del mecanismo de formación de los núcleos de cobre y se vio que presenta características compatibles con el mecanismo de nucleación instantánea. Además, fue posible caracterizar los núcleos de cobre formados a  $t= 2,5$  s en cuanto a tamaño promedio y densidad superficial.
- ❖ Se obtuvieron depósitos de cobre sobre EP de acero homogéneos y con adecuada adherencia para espesores compatibles con usos industriales. Las grietas presentes cuando  $j=0,01$  A/cm<sup>2</sup> pudieron ser correlacionadas con un máximo en la TI del depósito. Los recubrimientos presentaron orientación preferencial en el plano (111) únicamente para  $j \geq 0,01$  A/cm<sup>2</sup>.
- ❖ En todas las condiciones evaluadas, la EC fue aproximadamente del 100% y el PC del electrolito, determinado en CHB, fue de  $\approx 45$  %.





- ❖ Los depósitos obtenidos sobre ECR resultaron de buen aspecto y adecuada adherencia. La EC en este caso también fue aproximadamente del 100% para  $j$  entre 0,010 y 0,075 A/cm<sup>2</sup>.



## CAPÍTULO 5

### ELECTROLITO DE COBREDO ALCALINO SIN CIANURO

### EVALUACIÓN DE ADITIVOS Y CELDAS DE USO INDUSTRIAL

#### Introducción

Tal como se mencionó en el capítulo anterior, el reemplazo del cianuro con glutamato de sodio como agente complejante del ion cúprico en baños alcalinos de cobreado resulta beneficioso desde el punto de vista de la salud y el medioambiente.

El reemplazo del cianuro en baños de cincado alcalino trae aparejada la necesidad de usar niveladores y abrillantadores para obtener depósitos de calidad aceptable. Los resultados del capítulo 4 mostraron que en el caso del electrolito  $\text{Cu}^{+2}$ -glutamato esto no resulta imprescindible, pudiendo obtener depósitos de buena apariencia y adherencia. Esto lo vuelve ideal como alternativa a los baños *strike*. Sin embargo, puede ser beneficioso agregar aditivos niveladores y/o abrillantadores cuando se requiera un depósito de cobre con acabado final más exigente o cuando las piezas a cobrear tengan geometrías irregulares específicas y se necesite un alto PC. Existen numerosos aditivos inorgánicos y orgánicos que funcionan como niveladores y/o abrillantadores en depósitos de cobre, entre los que pueden mencionarse las aminas y las sales cuaternarias de amonio, similares a los usados para cincado (Figura 3.1) [49].

La cantidad, tamaño y forma de las piezas que se desee recubrir determinarán el tipo de celda a utilizar. Las configuraciones más comunes utilizadas en la industria son celdas tipo *rack* y tambor rotatorio (*barrel plating*) [105].



En las *celdas rack* (Figura 5.1) las piezas a cubrir se fijan a un soporte metálico que las sostiene y además, proporciona el contacto eléctrico por medio de ganchos o pinzas en su parte superior. Dicho soporte está conectado a la fuente de potencia que proporciona la corriente eléctrica continua requerida para realizar el depósito. En algunos casos en los que se requiere agitación, se lo conecta también a un motor que genera un movimiento de oscilación o bien se burbujea aire desde el fondo.



**Figura 5.1.** Celda tipo *rack* industrial con electrolito de cobreado

Los ánodos son placas de cobre electrolítico (pureza > 99,9%) de dimensiones acordes a la celda que se colocan sobre las paredes de la misma quedando a ambos lados de las piezas a recubrir.

Este tipo de celda se emplea cuando se requieren depósitos homogéneos y de buen aspecto final, en piezas delicadas que no deben entrar en contacto con otras como ocurre en un tambor rotatorio y en especial, cuando las mismas son de tamaño considerable y el uso de un tambor rotatorio disminuiría la



producción. Este tipo de configuración se utiliza para recubrir autopartes (paragolpes), piezas de vajilla, etc.

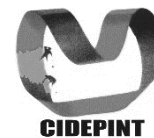
Las desventajas de estas celdas radican en el mayor requerimiento de mano de obra para armar y desarmar los soportes con las piezas sujetas, los mayores costos que implica adaptar dichos soportes a piezas diferentes y también su limpieza, enmascarado y mantenimiento.

Las celdas de tambor rotatorio (Figura 5.2) se utilizan cuando la cantidad o el pequeño tamaño de las piezas a recubrir hacen poco práctico o imposible colocarlas en una percha (*rack*). Las piezas se introducen una única vez en el tambor al principio del proceso y éste va pasando de cuba en cuba para completar la limpieza, el enjuague y el electrodeposición ya sea de forma manual o automática.



**Figura 5.2.** Ejemplo de una celda industrial típica de tambor rotatorio

Los tambores son en general de sección hexagonal con un lado removible para la carga y descarga de las piezas. Se fabrican con materiales que no sufren el ataque de las soluciones de preparación superficial (ácidos y/o álcalis) y



electrolitos varios, típicamente con polipropileno. El contacto eléctrico se realiza mediante un elemento móvil dentro del tambor (cadena, alambre, etc). El propio movimiento de rotación del tambor agita el electrolito.

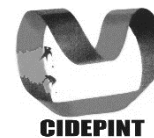
Estas celdas son más económicas y requieren menos mano de obra que las de *rack* [106]. Además, presentan la ventaja de funcionar para una gran variedad de geometrías de piezas siempre que su tamaño sea pequeño. Sin embargo, la variación del espesor de recubrimiento entre las piezas puede ser considerable aún con un buen contacto eléctrico [107]. Se utilizan mayormente para recubrir piezas pequeñas como bijouterie, tornillos, tuercas y conectores eléctricos.

En este capítulo se presenta la aplicación práctica del electrolito de cobreado en medio alcalino sin cianuro introducido en el capítulo 4 como etapa preliminar a su transferencia a la industria. Los estudios se llevaron a cabo en celdas a escala laboratorio construidas copiando los diseños industriales de cobreado alcalino: celda *rack* y tambor rotatorio. Además, se estudió el efecto de algunos aditivos orgánicos habitualmente usados en la industria.

### **Materiales y métodos**

Se empleó como electrolito el seleccionado en el capítulo 4 como el más favorable para la obtención de depósitos de cobre: 0,2 M de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y 0,6 M de  $\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}_4\text{Na}$  con agregado de KOH hasta  $\text{pH}=8$  y  $T=60^\circ\text{C}$ .

Se evaluaron distintos aditivos orgánicos en tres concentraciones cada uno (Tabla 5.1). Los mismos se encuentran disponibles comercialmente y difieren en la concentración a las que son provistos por lo que fueron agregados al baño en cantidades que permitan tener una concentración (g/L) de principio activo comparable en todos los casos.



**Tabla 5.1.** Aditivos evaluados

<b>Aditivo</b>	<b>Concentración</b>
<b>TEPA</b>	10 mL/L
<b>TEPA</b>	20 mL/L
<b>TEPA</b>	30 mL/L
<b>PQ-2</b>	1,2 g/L
<b>PQ-2</b>	2,4 g/L
<b>PQ-2</b>	3,6 g/L
<b>PQ-7</b>	7,5 g/L
<b>PQ-7</b>	15,0 g/L
<b>PQ-7</b>	22,5 g/L

El aditivo TEPA es una solución de tetraetilenpentamina 30% p/p (Sigma Aldrich). La tetraetilenpentamina es un producto químico conocido y fácil de adquirir; forma complejos estables con varios iones metálicos, entre ellos el  $Zn^{2+}$  ( $\log K_{eq} = 15,1 \pm 0,3$ ) y el  $Cu^{+2}$  ( $\log K_{eq} = 22,8 \pm 0,1$ ) [94]. Siendo que este aditivo se utiliza exitosamente para obtener depósitos de cinc y aleaciones Zn-Ni [108-110] y que la  $K_{eq}$  de los complejos de  $Cu^{2+}$  es superior al valor reportado para aquellos de  $Zn^{2+}$ , se decidió evaluar este aditivo para el cobreado.

Los niveladores PQ-2 y PQ-7 son productos comerciales utilizados en la fabricación de productos cosméticos [111] y representan variantes de la familia *polyquaternium* presentada en el capítulo 3. Para dilucidar su estructura química, se aislaron los polímeros catiónicos que constituyen el principio activo de cada uno. Para lograr esto, se sembraron 100 mL de los productos comerciales en una columna rellena con 3 gramos de resina Amberlite CG50-Tipo I, se eluyó primero con agua destilada y luego con solución 2M de NaCl. Posteriormente, se evaporó el agua en rotavapor y se secaron las muestras en tambor de vacío hasta peso constante. Los productos purificados fueron analizados por FTIR,  $^1H$ -RMN y  $^{13}C$ -RMN. Las medidas de RMN se hicieron a temperatura ambiente con  $D_2O$  como solvente.



Los aditivos se evaluaron en CHE para las concentraciones de la tabla 5.1 utilizando como cátodo chapas de acero (Q-Panel® Smooth Finish QD-36) previamente decapadas en  $H_2SO_4$  10% v/v y como ánodo una chapa de cobre de pureza 99,9%. Al finalizar cada experiencia, los depósitos fueron lavados primero con agua, luego con etanol y secados en corriente de aire tibio. En base a los resultados de CHE se seleccionó una concentración óptima de cada aditivo para continuar el estudio.

Las VC se realizaron con un potenciostato-galvanostato EG&G Princeton Applied Research modelo 273A conectado a una computadora y controlado con el software CorrWare2®. El barrido de potencial se realizó entre 1 y -1 V con  $v=20$  mV/s y  $T=60^\circ C$ , siendo el ET un EDR de platino ( $0,041$  cm<sup>2</sup>) y el CE un alambre de platino.

En todos los ensayos de obtención y caracterización de los recubrimientos, la densidad de corriente de trabajo fue de  $j=0,045$  A/cm<sup>2</sup>, la que corresponde al requerimiento de producción industrial y establece una velocidad máxima de cobreado de 1  $\mu m/min$ .

Las TI se determinaron con el método TI-T (ecuación 2.24). Los electrodos usados son comerciales (marca Specialty Test®) de una aleación Cu-Fe ( $K=60,39$  N/m y  $M=0,971$ ) para el electrolito sin aditivos (blanco) y de Ni-Fe ( $K=39,93$  N/m y  $M=0,810$ ) para los electrolitos con aditivo, dado que los valores de TI son menores y se requieren electrodos de mayor sensibilidad.

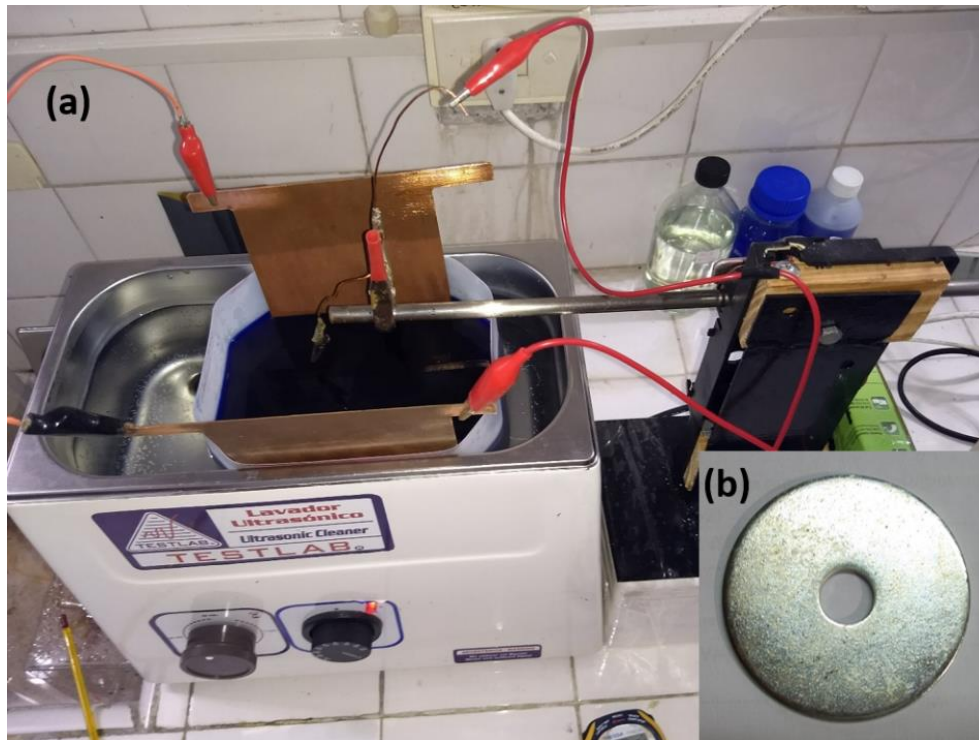
Para la obtención de recubrimientos, en primer lugar, se trabajó sobre EP de acero (Q-Panel QD-36) previamente decapados en solución de  $H_2SO_4$  10 % v/v durante 1 minuto a temperatura ambiente. Se utilizó una celda de vidrio colocada sobre una placa calefactora con agitación magnética y control de temperatura. De este modo, pudo evaluarse con una configuración sencilla el



efecto de los aditivos, antes de pasar a las celdas que simulan las condiciones industriales, las cuales requieren mayores volúmenes de solución y son más complejas desde el punto de vista de preparación de los ensayos (control de temperatura, preparación y trasvase de mayores volúmenes). El tiempo de electrólisis se ajustó para obtener depósitos de 5  $\mu\text{m}$  de espesor teórico.

Se construyó una celda tipo *rack* con cátodo oscilante (Figura 5.3 (a)). La misma consta de un motor eléctrico y por medio de un brazo metálico, el movimiento de rotación del motor se transforma en movimiento lineal oscilatorio de la barra metálica de la celda, la cual completa 60 oscilaciones por minuto. El contacto eléctrico al cátodo se realiza por medio de una pinza metálica que se encuentra conectada a la fuente de corriente por un cable y a un soporte en el que se coloca la pieza a recubrir. En esta celda, se cobrearon arandelas de acero de 5,4 cm de diámetro (Figura 5.3 (b)). La preparación superficial de las mismas consistió en un decapado inicial con HCl 33% v/v a  $T=45^{\circ}\text{C}$  y por 2 minutos, luego una limpieza electroquímica catódica ( $j= 0,070 \text{ A/cm}^2$ ) en NaOH 10% p/p a  $T=45^{\circ}\text{C}$  durante 2 minutos y finalmente, un decapado en solución  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10 %v/v con  $T=40\text{-}50^{\circ}\text{C}$  durante 2 minutos. Se las enjuagó con agua destilada antes de colocarlas en la celda, colgadas de la barra metálica por medio de una pinza. Como ánodo se utilizaron dos placas de cobre electrolítico de gran área (aproximadamente  $100 \text{ cm}^2$  cada una). La celda se colocó dentro de un baño termostático para mantener la  $T=60\pm 5^{\circ}\text{C}$ . Se fijó el tiempo de electrólisis para obtener un espesor teórico de 3,8  $\mu\text{m}$ , idéntico al depositado en la determinación de TI. Finalizados los experimentos, las muestras se lavaron con agua destilada y etanol y se secaron con aire caliente.





**Figura 5.3.** (a) Celda de cátodo oscilante; (b) arandela de acero a cobrear

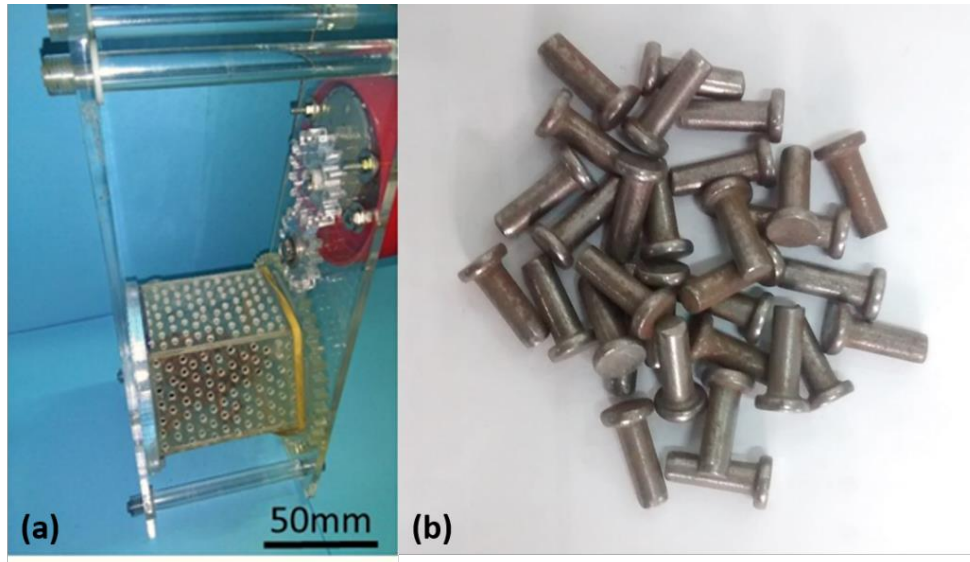
Se construyó una celda de tambor rotatorio de 1000 mL de capacidad (Figura 5.4 (a)) que permite simular las condiciones industriales de trabajo. Dado que el material del tambor debe soportar la temperatura de operación y ser químicamente resistente al electrolito, se utilizaron seis placas de acrílico las cuales fueron cortadas en rectángulos de 40 cm<sup>2</sup> y biseladas para lograr un buen apoyo entre las caras del tambor.

El área abierta (AA) del tambor determina el acceso del electrolito y de la conducción iónica a las piezas a cobrear y se define de acuerdo a la ecuación 5.1.

$$AA = \frac{N_a \cdot \pi \cdot D_a^2}{4 \cdot A_p} \quad (5.1)$$

donde  $N_a$  es el número de agujeros,  $D_a$  es el diámetro del agujero y  $A_p$  es el área total que se va a perforar. En el presente caso, se fijó  $A_p=240$  cm<sup>2</sup> y  $D_a=0,4$  cm.

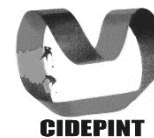
Por lo tanto, tomando el AA recomendado de 0,23 [106], el número total de agujero  $N_a$  resulta igual a 440 agujeros lo que implica 74 agujeros por cara del tambor.



**Figura 5.4.** (a) Celda de tambor rotatorio; (b) remaches de acero a cobrear

Al igual que en el sistema industrial, una de las caras laterales del tambor es removible y permite la carga y descarga de las piezas. El sistema está montado sobre dos láminas laterales de acrílico y tres barras de sección circular también del mismo material. Sobre este soporte se encuentran montados tres engranajes (Figura 5.4 (a)) y un motor AC de velocidad variable conectado a un reóstato. La velocidad de rotación del tambor utilizada fue de 5 rpm comparable a la utilizada en los sistemas industriales y el contacto eléctrico catódico con las piezas a cobrear se realizó mediante un cable trenzado de cobre con un peso en su extremo libre.

En esta celda se cobrearon remaches de acero (Figura 5.4 (b)) de 5 cm<sup>2</sup> de área cada uno. Se llevó a cabo la misma preparación superficial que para las arandelas de acero. La carga recomendada en estas celdas es del 40-60% del

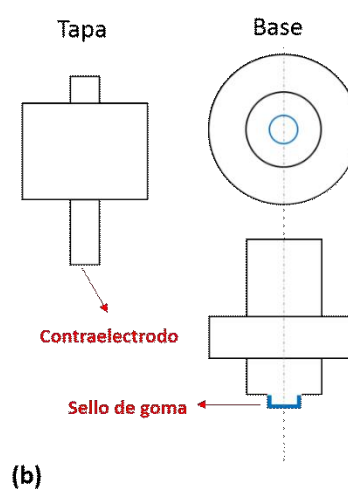
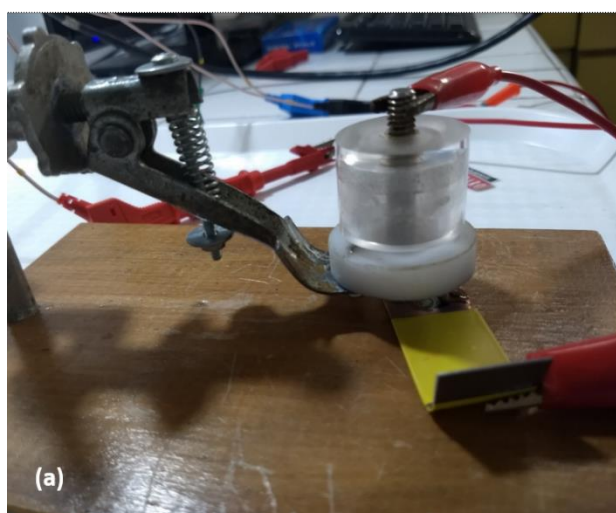


volumen total del tambor [106]. De acuerdo a esto se trabajó con lotes de 50 piezas (área  $\approx 250 \text{ cm}^2$ ).

Como ánodo se utilizaron dos placas de cobre de gran área (aproximadamente  $200 \text{ cm}^2$  cada una). El tiempo de ensayo se fijó tal que el espesor teórico de los recubrimientos sea de  $3,8 \mu\text{m}$ , idéntico al depositado en la determinación de TI. Todos los depósitos se lavaron con agua destilada y etanol y se secaron en corriente de aire caliente.

La caracterización morfológica de los depósitos se realizó mediante MEB.

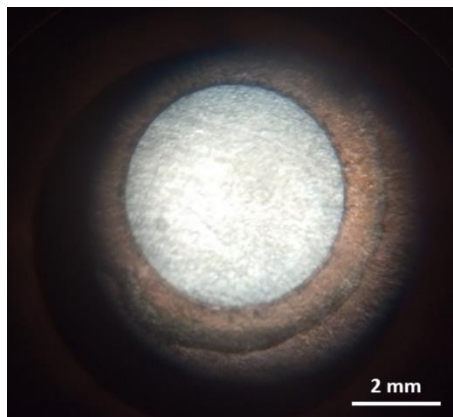
Se construyó una celda de acrílico (Figura 5.5 (a)) para medir el espesor real de los recubrimientos tomando como referencia el equipo Couloscope® [112]. La celda consta de dos partes, una tapa y una base (Figura 5.5 (b)) construidas a partir del mecanizado de una barra de acrílico de sección circular. La tapa de la celda contiene una barra de acero inoxidable que funciona como contraelectrodo. En su base, la celda tiene una abertura de 5 mm de diámetro alrededor de la cual hay un anillo de goma que se coloca sobre la muestra y sella la celda por la acción de un resorte ubicado en el soporte (Figura 5.5 (a)).





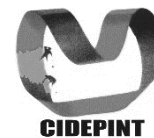
**Figura 5.5.** Equipo para medición de espesores de depósitos (a) celda armada durante ensayo (b) croquis de la celda

Esta celda se utilizó para medir el espesor real de los depósitos de cobre sobre acero por disolución anódica empleando un potenciostato AUTOLAB modelo Pgstat 204 y una solución de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  10% p/v y 80 g/L de  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  [113]. El área de depósito disuelto se midió al finalizar cada ensayo utilizando una lupa (Figura 5.6) y se estimó el espesor utilizando la ley de Faraday (ecuación 2.18). De esta manera, fue posible calcular la EC para las distintas condiciones ecuación 2.19).



**Figura 5.6.** Medición de área de depósito disuelto bajo lupa

La adherencia de los depósitos fue determinada mediante el ensayo de llama, utilizado como método de control de los baños en la industria galvanoplástica. El mismo consiste en calentar la pieza cobreada sobre la llama de un mechero durante 30 segundos e inmediatamente después sumergirla en agua a temperatura ambiente. Luego se adhiere al depósito una cinta adhesiva transparente, se retira la misma y se la pega en un papel blanco. La adherencia del depósito se considera adecuada siempre que no se desprenda del sustrato.

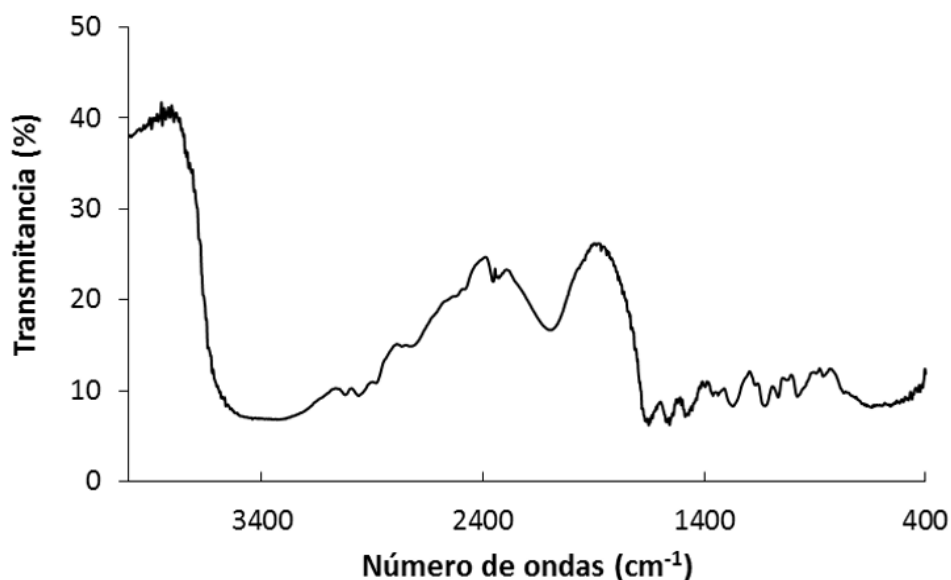


## Resultados y discusión

### Caracterización de los aditivos

En los estudios presentados en este capítulo se emplearon los tres aditivos orgánicos detallados en la tabla 5.1. Como se mencionó previamente, el aditivo TEPA es una solución de tetraetilenpentamina disponible comercialmente y por tanto, no fue necesario llevar a cabo su caracterización química. Sin embargo, los otros dos niveladores, PQ-2 y PQ-7, son aditivos comerciales cuya estructura química no se encuentra totalmente definida en las hojas técnicas y por ello, se caracterizaron por FTIR y RMN para identificar los grupos funcionales y estructuras poliméricas predominantes en cada uno de ellos.

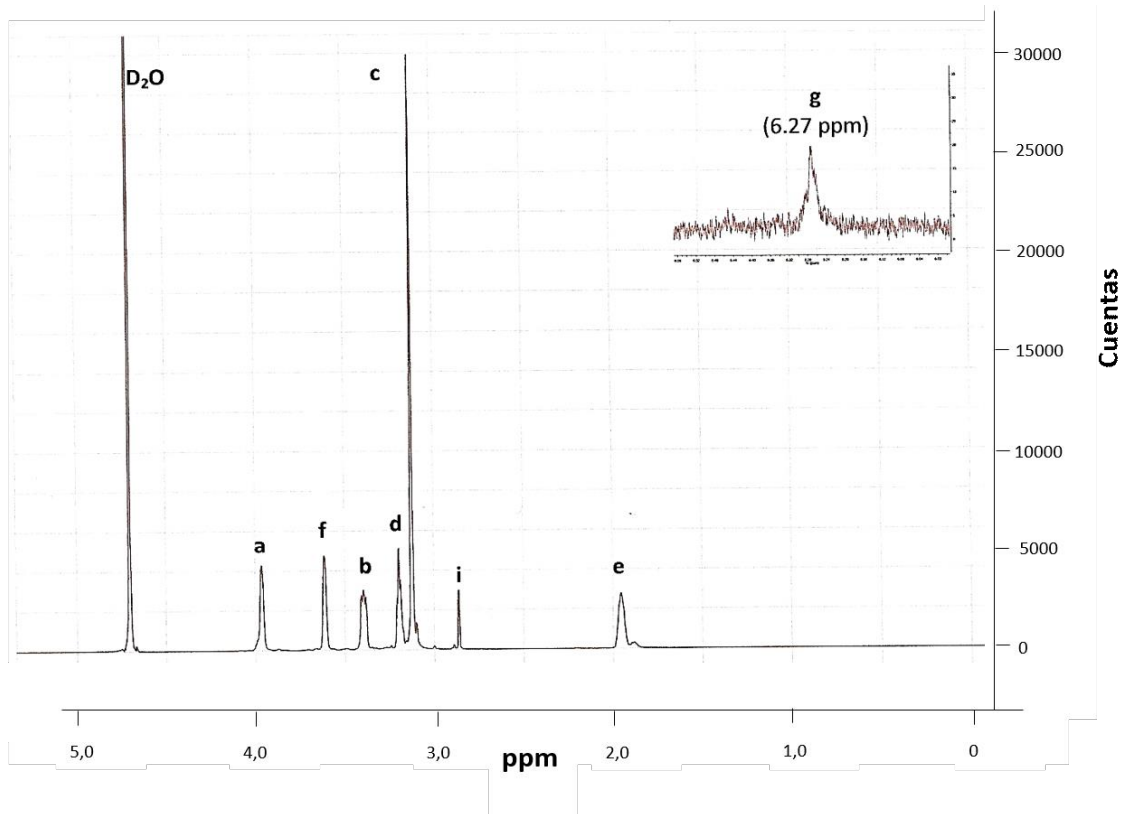
En la figura 5.7 se muestra el espectro FTIR para la muestra resultante de la purificación del aditivo PQ-2. El espectro presenta bandas de absorción de acuerdo con una estructura de poliurea donde se destacan la banda ancha centrada a  $3400\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al modo de vibración  $\nu\text{N-H}$ , la banda centrada a  $1659\text{ cm}^{-1}$  (amida  $\nu\text{C=O}$ ) y la banda centrada a  $1565\text{ cm}^{-1}$  (amida combinación de  $\delta\text{N-H}$  y  $\nu\text{C=O}$ ).



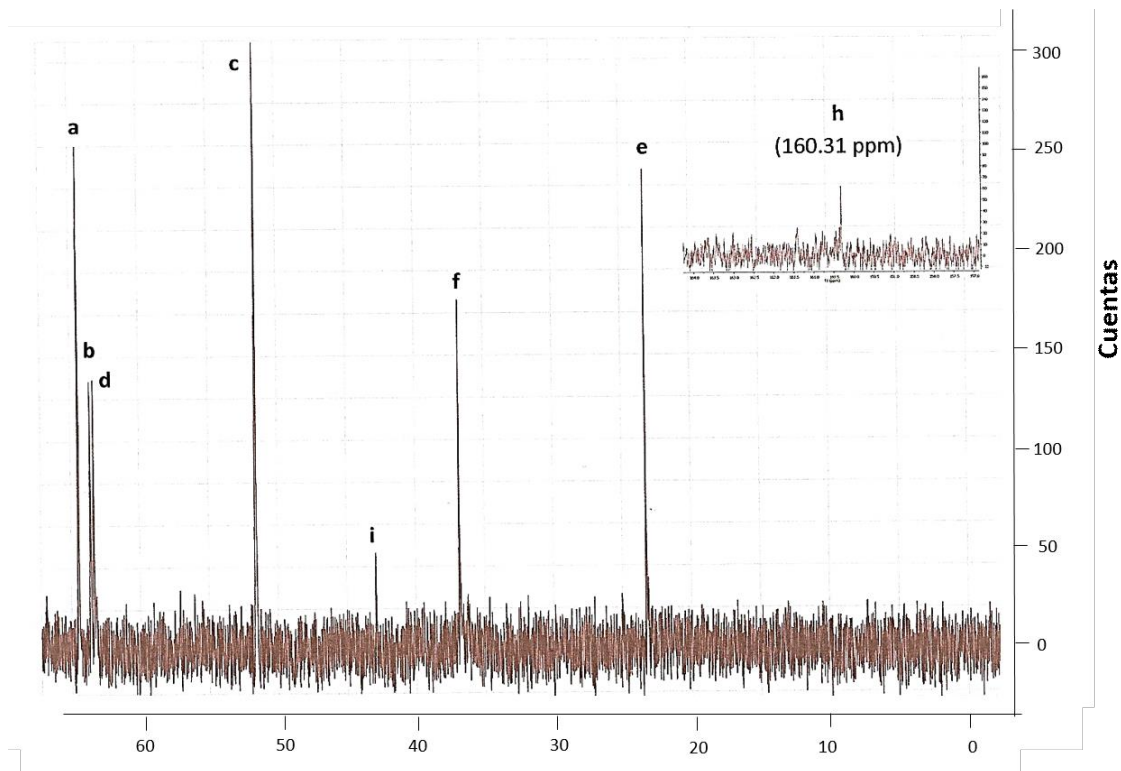
**Figura 5.7.** Espectro FTIR de la muestra purificada de aditivo PQ-2



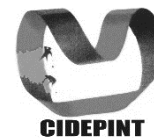
Las señales del espectro FTIR concuerdan con lo observado en los espectros  $^1\text{H}$ -RMN (Figura 5.8) y  $^{13}\text{C}$ -RMN (Figura 5.9). El carbono unido al grupo carbonilo de un grupo urea ( $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$ ) presenta las señales localizadas a 160 ppm en el espectro  $^{13}\text{C}$ -RMN (indicado como “h” en el detalle de la figura 5.9) y a 6,27 ppm en el espectro  $^1\text{H}$ -RMN (indicado como “g” en el detalle de la figura 5.8). A su vez, las señales a 3,15 ppm de  $^1\text{H}$ -RMN y 51,57 ppm de  $^{13}\text{C}$ -RMN (indicadas como “c”) se corresponden con la presencia de grupos  $-\text{CH}_3$  unidos a N tetra-sustituídos, característica de las sales de amonio cuaternarias. Esto también se ve apoyado por la presencia de señales pertenecientes a grupos metilenos vecinos a un N cuaternario (3,20 y 3,39 ppm en  $^1\text{H}$ -RMN; 63,34 y 63,59 ppm en  $^{13}\text{C}$ -RMN, indicadas como “b” y “d”, respectivamente) como también a estos mismos grupos situados a dos C de distancia de dicha estructura (1,95 ppm en  $^1\text{H}$ -RMN; 23,26 ppm en  $^{13}\text{C}$ -RMN, indicadas como “e”). La señal presente a 2,86 ppm del espectro  $^1\text{H}$ -RMN (indicada como “i”) puede vincularse a la presencia de H de grupos  $-\text{CH}_3$  unidos a un N cuaternario protonado. Por lo tanto, puede decirse que existen extremos  $-(\text{NH}(\text{CH}_3)_2)^+$  en la molécula. La señal a 42,91 ppm del espectro  $^{13}\text{C}$ -RMN se corresponde con los C de dichos grupos metilo. Por último, las señales registradas a 3,96 ppm y 64,46 ppm en  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN, respectivamente (indicadas con “a”), sugieren la presencia de grupos metilenos unidos a átomos de O.



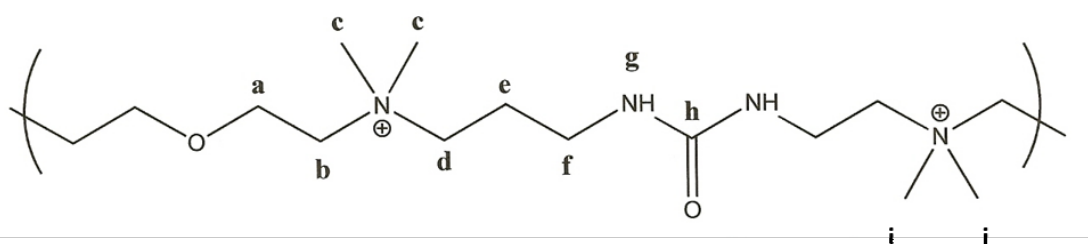
**Figura 5.8.** Espectro  $^1\text{H}$ -RMN de la muestra purificada de aditivo PQ-2



**Figura 5.9.** Espectro  $^{13}\text{C}$ -RMN de la muestra purificada de aditivo PQ-2

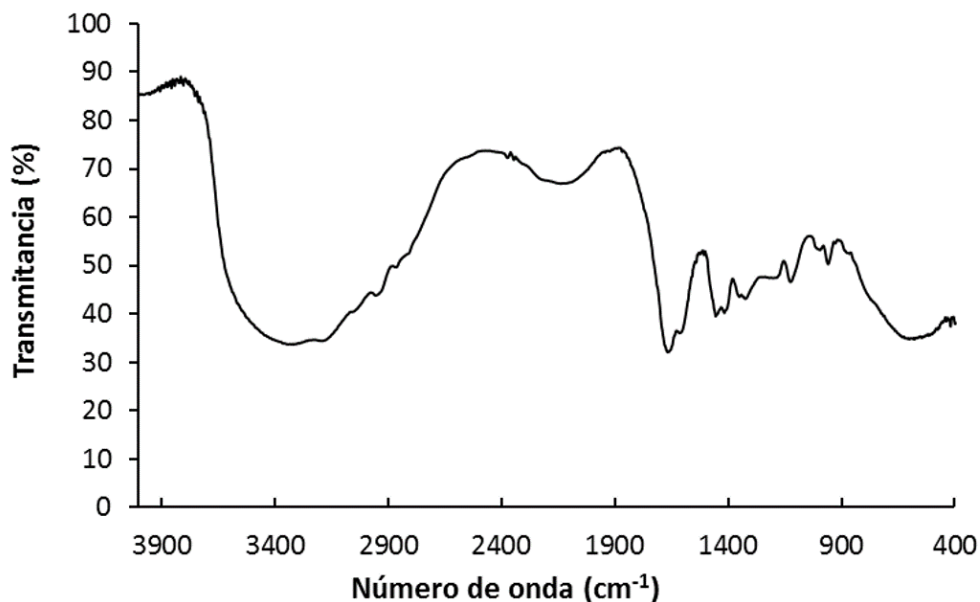


Todo lo descripto concuerda con la estructura mostrada en la figura 5.10 en la que se señala con letras el grupo funcional que pertenece a cada señal de los espectros de RMN. Esta molécula es compatible con la del compuesto *polyquaternium-2*, principio activo también del aditivo LU empleado en electrolitos de cincado alcalino (capítulo 3).



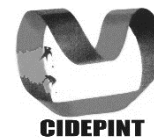
**Figura 5.10.** Estructura del *polyquaternium-2*

En la figura 5.11 se muestra el espectro FTIR para la muestra resultante de la purificación del aditivo PQ-7.



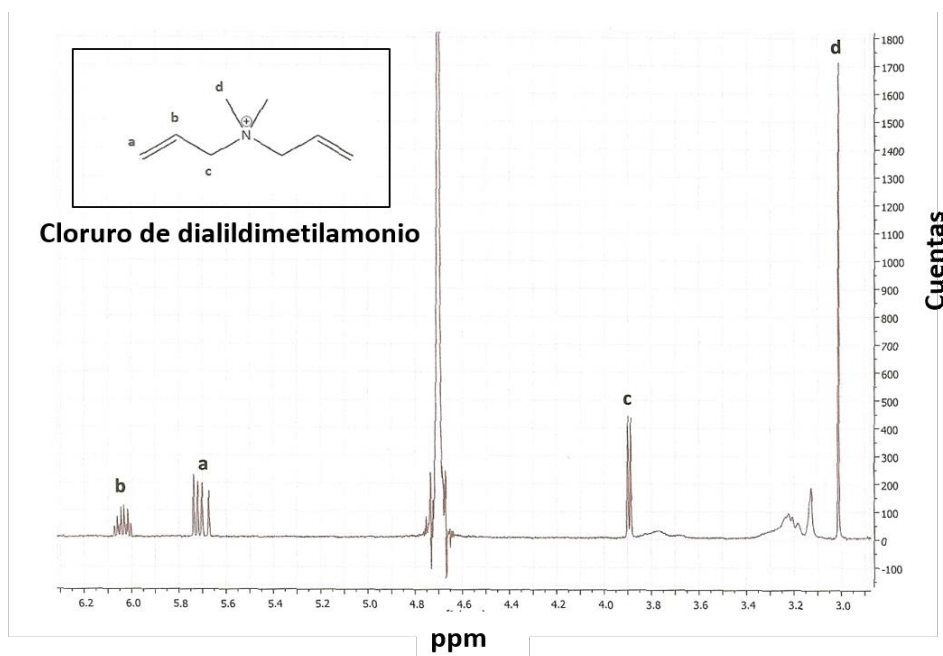
**Figura 5.11.** Espectro FTIR de la muestra purificada de aditivo PQ-7



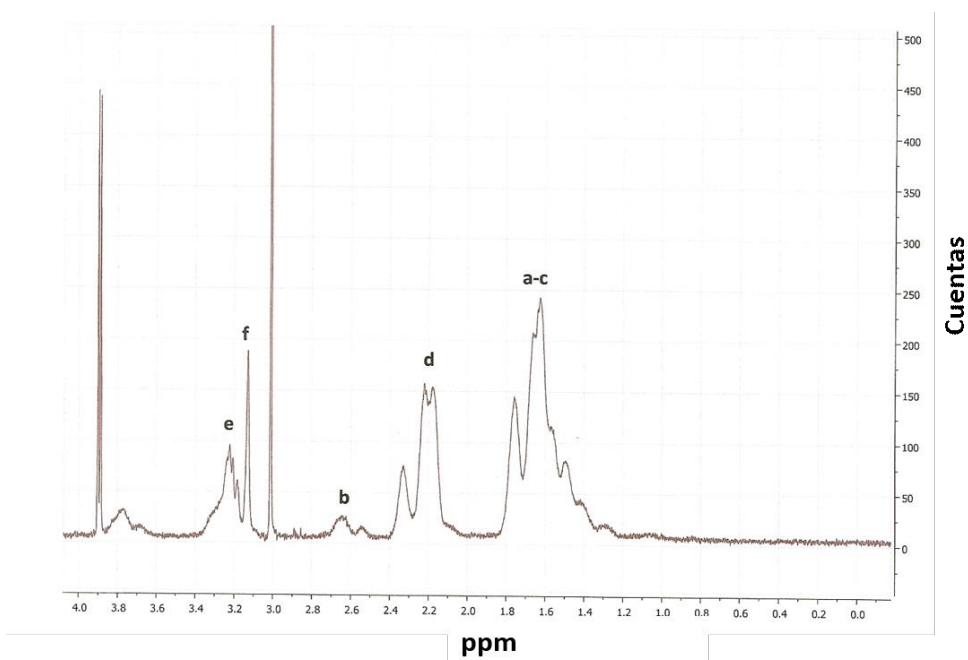
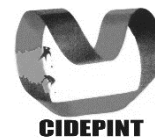


Este espectro es comparable con los espectros observados habitualmente para las amidas. Las bandas localizadas a  $3400\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{NH}$ ),  $1665\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C=O}$ ) y  $1609\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta\text{NH}$ ) sugieren que la sustancia estudiada puede ser de un polímero conteniendo acrilamida en su composición.

El espectro  $^1\text{H}$ -RMN se muestra en las figuras 5.12 y 5.13. La relación señal/ruido en el espectro  $^{13}\text{C}$ -RMN fue muy baja y debido a ello no se muestra dicho espectro.



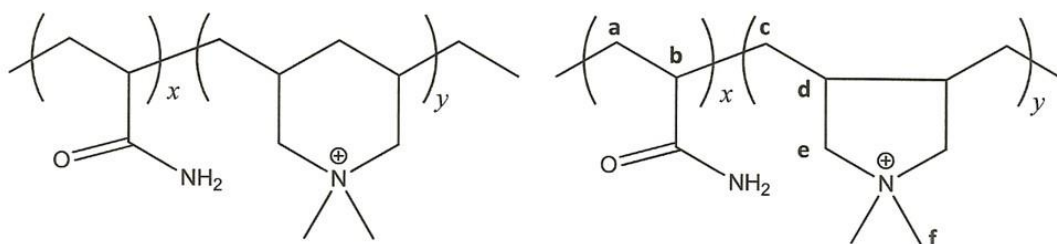
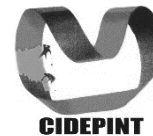
**Figura 5.12.** Espectro  $^1\text{H}$ -RMN de la muestra purificada de aditivo PQ-7. Asignación de las señales agudas.



**Figura 5.13.** Espectro  $^1\text{H}$ -RMN de la muestra purificada de aditivo PQ-7. Asignación de las señales anchas

En el espectro  $^1\text{H}$ -RMN se observan señales agudas y otras más anchas. Las señales agudas a 6,04, 5,71, 3,89 y 3,01 ppm pueden ser atribuidas a la presencia del monómero cloruro de dialilmetilamonio (detalle en figura 5.12), que al tener también carga positiva no se ha separado completamente del polímero en la etapa de purificación. Así, las señales a 6,04 y 5,71 ppm corresponden a los protones situados sobre los carbonos con dobles enlaces, la señal a 3,89 ppm se correlaciona con los hidrógenos del grupo metileno y el singlete intenso localizado a 3,01 ppm pertenece a los hidrógenos de los grupos metilos unidos al nitrógeno cuaternario.

Esto podría sugerir que la sustancia bajo estudio se trata de un compuesto de la familia *polyquaternium* obtenido a partir del mismo. Dependiendo de las condiciones en las que se lleve a cabo la reacción de polimerización, se pueden obtener distintas estructuras, como las de la figura 5.14 [114].



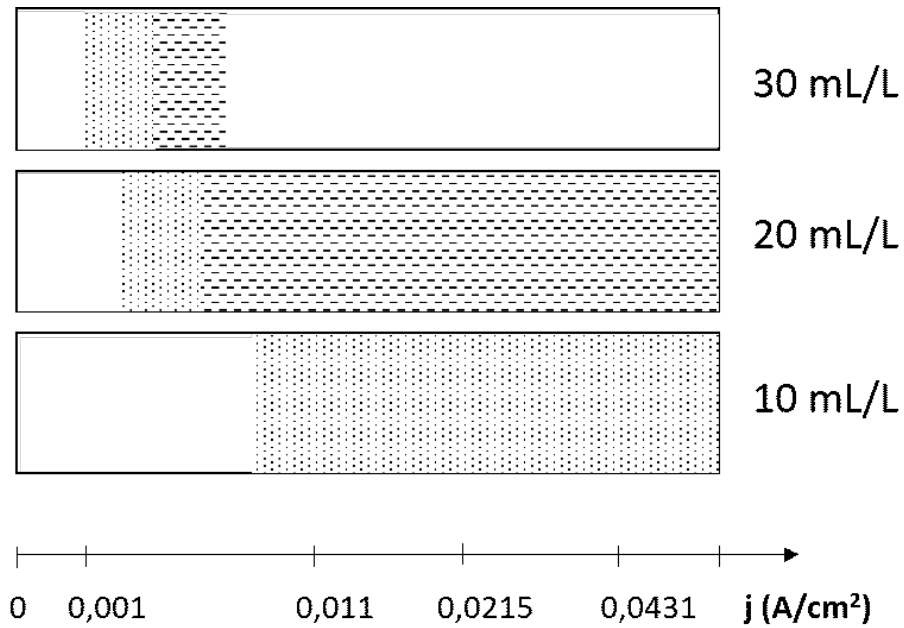
**Figura 5.14.** Estructuras presentes en el aditivo *polyquaternium-7*

Aunque la posibilidad de obtener diferentes estructuras dificulta la asignación clara de las señales presentes, se destacan las correspondientes a los hidrógenos de los grupos metilos unidos a un nitrógeno cuaternario (3,12 ppm) y la señal a 3,2 ppm perteneciente a los metilenos adyacentes a dicho nitrógeno (asignación en la figura 5.14).

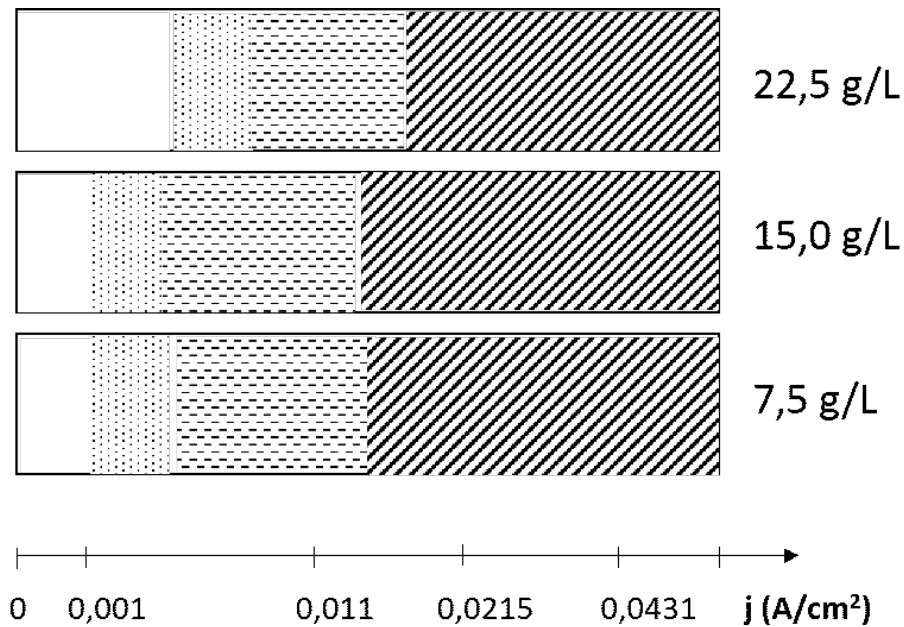
#### Celda de Hull estática

Los aditivos TEPA, PQ-2 y PQ-7 en las concentraciones indicadas en la tabla 5.1 fueron evaluados en CHE con el fin de seleccionar la concentración adecuada en cada caso para obtener depósitos de cobre de buena calidad. Los resultados obtenidos se muestran en las figuras 5.15 a 5.17. Las tramas de estas figuras corresponden al glosario de la figura 4.10.

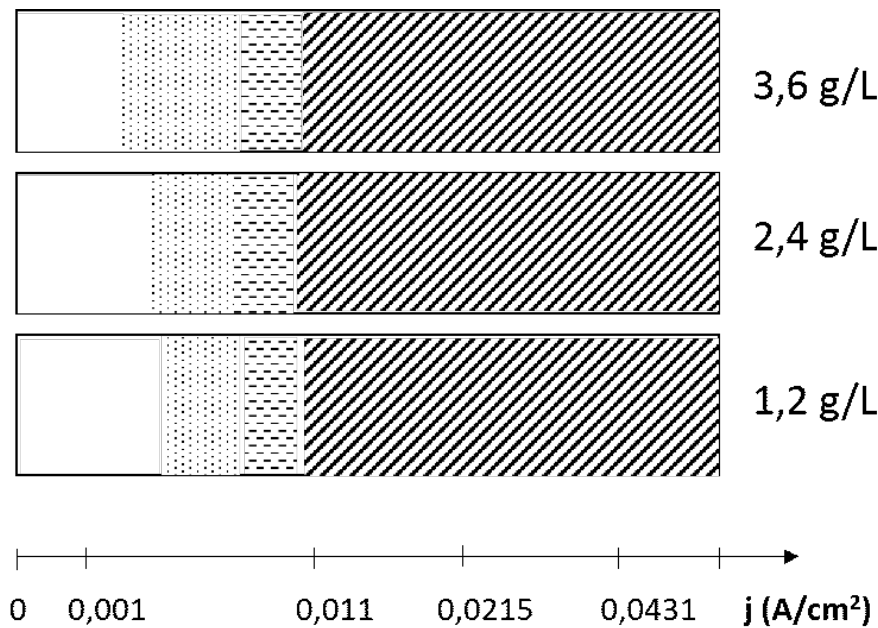
El aditivo TEPA no genera zona D en el rango de  $j$  estudiado. Además, la muestra obtenida con 30 mL/L presentó depósito B tanto a  $j \leq 0,0043 \text{ A/cm}^2$  como a  $j \geq 0,0129 \text{ A/cm}^2$ . En consecuencia, desde el punto de vista del aspecto, esta resulta ser la más adecuada de las tres concentraciones estudiadas ya que permitiría operar tanto a bajos como a altos valores de  $j$ . Eventualmente, podría ser considerado, además, como un abrillantador para ser usado en conjunto con un nivelador.



**Figura 5.15.** Efecto de la concentración de TEPA



**Figura 5.16.** Efecto de la concentración de PQ-7

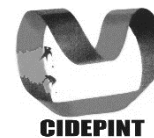


**Figura 5.17.** Efecto de la concentración de PQ-2

Al utilizar PQ-7, si bien se logró ampliar el área de depósito B al agregar 22,5 g/L del aditivo, se descartó esta concentración por problemas de solubilidad del aditivo en el baño. Este tiene una textura de gel y en dicha concentración no se disuelve completamente en el electrolito, se adhiere al cátodo y genera zonas en que no se deposita cobre. No se observaron diferencias en la distribución de corriente con 7,5 g/L y 15,0 g/L y, por lo tanto, se elige la menor concentración para minimizar el consumo de aditivo.

Al emplear el aditivo PQ-2 en una concentración de 3,6 g/L se observó un aumento del rango de  $j$  para depósito SB en detrimento de depósito B. Se obtuvieron resultados similares con 1,2 y 2,4 g/L. Por lo tanto, al igual que con PQ-7, se elige la menor concentración para minimizar el consumo de aditivo.

De acuerdo a lo anterior, se seleccionaron las concentraciones de la tabla 5.2. El electrolito sin aditivos corresponde a la solución base seleccionada en el capítulo 4 (0,2 M de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; 0,6 M de  $\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}_4\text{Na}$ ; pH=8).



**Tabla 5.2.** Electrolitos seleccionados

<b>Electrolito</b>	<b>Concentración de aditivo</b>
<b>Sin aditivos</b>	-
<b>TEPA</b>	30 mL/L
<b>PQ-7</b>	7,5 g/L
<b>PQ-2</b>	1,2 g/L

### Caracterización electroquímica

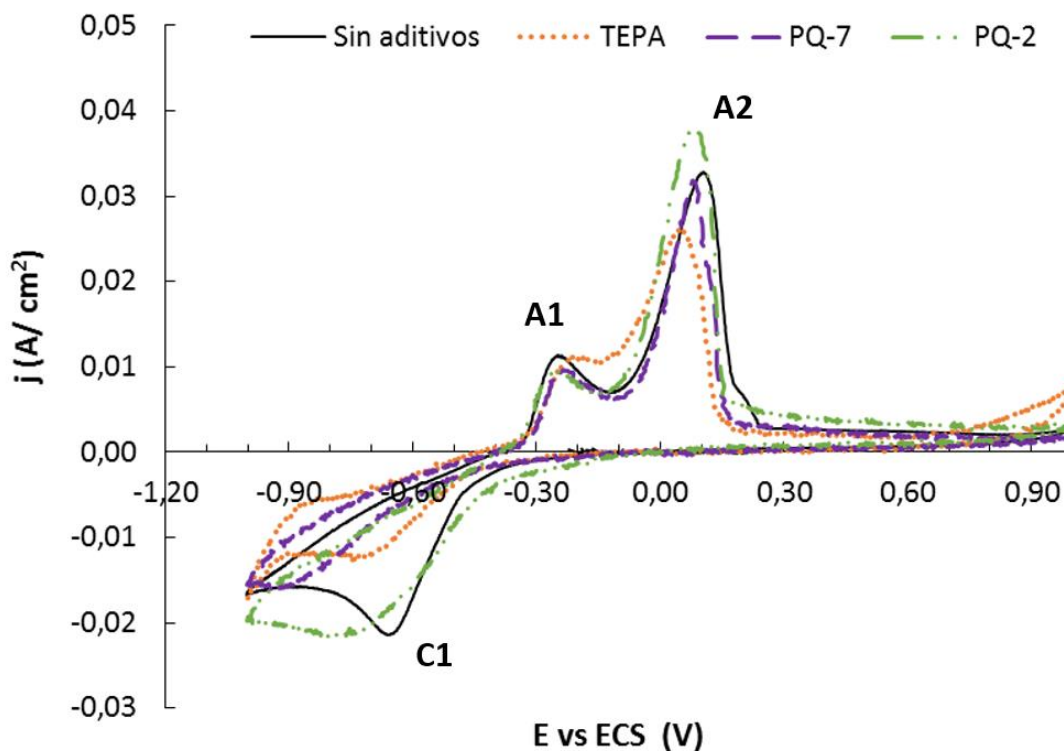
Los electrolitos mencionados en la tabla 5.2 se caracterizaron mediante VC con el fin de comprender el efecto de los aditivos sobre las reacciones electroquímicas que ocurren en el sistema  $\text{Cu}^{2+}$ -glutamato con respecto a los resultados obtenidos en el capítulo 4 en baños sin aditivos.

En primer lugar, se realizaron las VC a distintas  $v$  con  $\omega=0$  rpm. Las curvas obtenidas se muestran en la figura 5.18.

Durante el barrido en sentido catódico y al igual que con el electrolito sin aditivos, en todos los casos se observó el pico C1 entre  $-0,65 \leq E \leq -0,90$  V, luego del cual  $j$  alcanza una meseta correspondiente a su valor límite ( $j_L$ ). La polarización del cátodo es un efecto esperado de la adsorción de aditivos orgánicos en la superficie del electrodo debida al bloqueo parcial de la misma [65]. Todos los aditivos produjeron el corrimiento del  $E_p$  de C1, siendo TEPA y PQ-2 los de menor efecto de polarización con  $E_p$  similares y PQ-7 el de mayor efecto, generando un corrimiento el valor de  $E_p$  de 245 mV en sentido catódico. En general, se considera que una mayor polarización del cátodo es indicativo de una acción más eficiente del nivelador [115-117].

En el barrido anódico de retorno, al igual que con el electrolito sin aditivos, se registraron dos picos, A1 y A2, aunque con algunas variaciones de comportamiento de acuerdo al nivelador agregado al baño.

No se observaron diferencias significativas en el pico A1, atribuido en principio a la oxidación del intermediario  $\text{Cu}^+$  [118] generado en la reacción descrita por la ecuación 4.10.

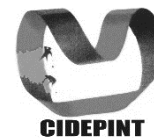


**Figura 5.18.** Respuesta voltamperométrica a  $v=20$  mV/s para los distintos electrolitos con  $\omega=0$  rpm

**Tabla 5.3.** Potencial y densidad de corriente de picos observados a 20 mV/s con los distintos electrolitos

Electrolito	C1		A1		A2	
	$E_p$ (V)	$j_p$ (A/cm <sup>2</sup> )	$E_p$ (V)	$j_p$ (A/cm <sup>2</sup> )	$E_p$ (V)	$j_p$ (A/cm <sup>2</sup> )
<b>Sin aditivos</b>	-0,658	-0,0214	-0,253	0,0112	0,102	0,0327
<b>TEPA</b>	-0,719	-0,0124	-0,208	0,0108	0,046	0,0249
<b>PQ-7</b>	-0,903	-0,0158	-0,231	0,0079	0,081	0,0320
<b>PQ-2</b>	-0,739	-0,0213	-0,254	0,0090	0,081	0,0370

En el capítulo anterior se había propuesto la asignación del pico A2 a la oxidación del  $\text{Cu}^0$  a  $\text{Cu}^{2+}$ . En presencia de TEPA esta reacción comienza a



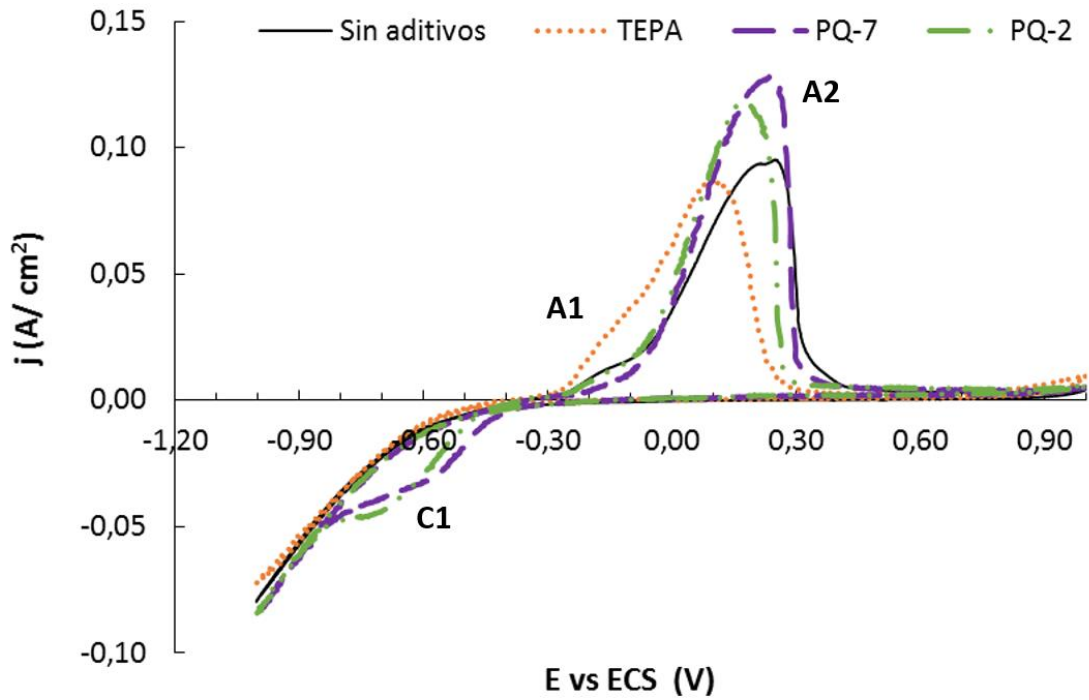
potenciales más bajos mientras que el agregado de los niveladores PQ-7 y PQ-2 no generó modificaciones de consideración en este pico respecto del electrolito sin aditivo.

En la figura 5.19 se muestran las VC para  $\omega=1500$  rpm. En ausencia de aditivos, no se observa C1 por lo que puede decirse que la reacción catódica ocurre bajo control activado. Este comportamiento se verificó al utilizar TEPA, pero no así con PQ-2 y PQ-7 por lo que podría atribuirse a un aporte difusional generado por el mayor PM de los aditivos PQ respecto al TEPA. Para verificar esta hipótesis, se repitieron las VC con  $\omega=3000$  rpm (Figura 5.20). Al rotar el electrodo a una mayor  $\omega$  y favorecer el transporte de materia, se ve efectivamente que el pico C1 no se define.

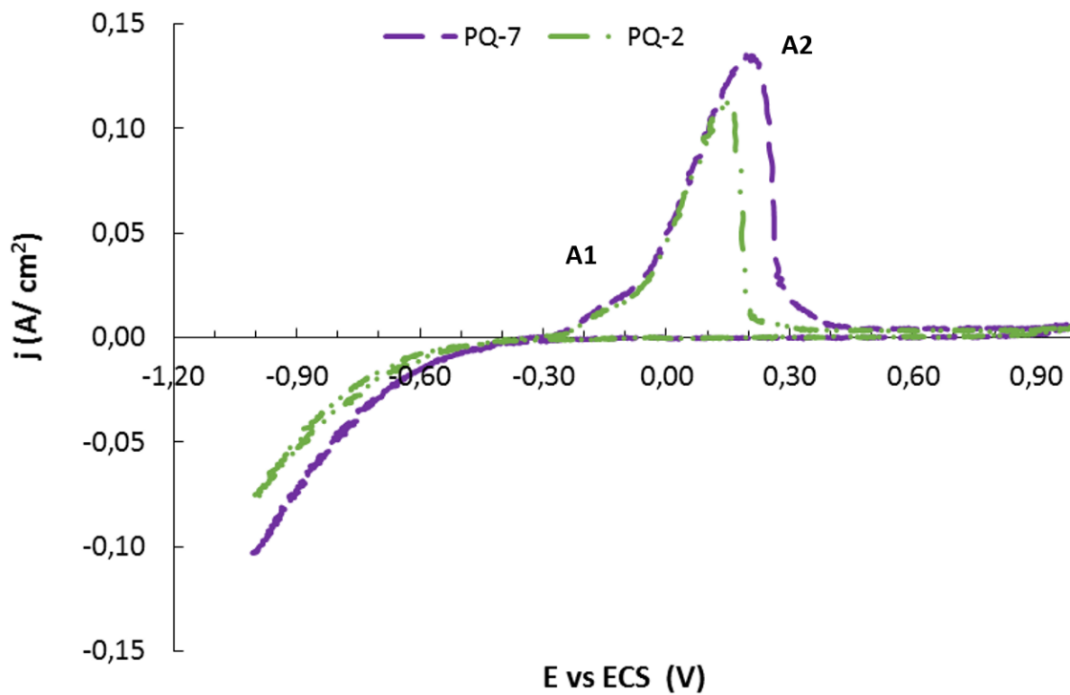
Por otro lado, el primer pico anódico A1 se reduce a un pequeño hombro dada la remoción del intermediario soluble  $\text{Cu}^{+}$  de las áreas próximas al electrodo ocasionada por la rotación [118].

El desdoblamiento del pico A2 (pico A3), registrado en el electrolito sin aditivos no se evidenció al utilizar ninguno de los 3 niveladores evaluados. En consecuencia, la reacción de coproporciónamiento de cobre se vería inhibida en presencia de estas moléculas.





**Figura 5.19.** Respuesta voltamperométrica a  $v=20$  mV/s para los distintos electrolitos con  $\omega=1500$  rpm

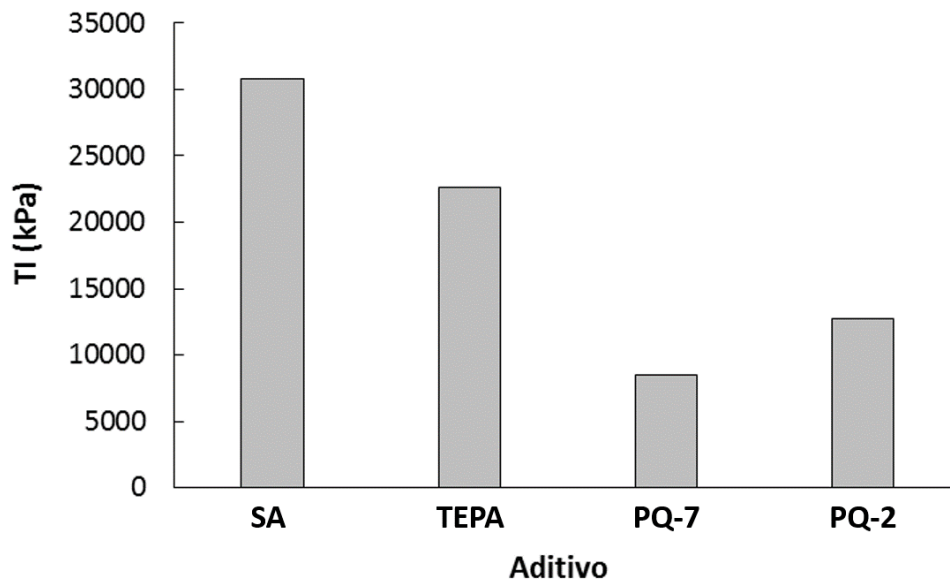


**Figura 5.20.** Respuesta voltamperométrica a  $v=20$  mV/s para los electrolitos con PQ-7 y PQ-2 a  $\omega=3000$  rpm



### Tensiones internas

Los valores de TI medidos para los distintos electrolitos a  $j=0,045 \text{ A/cm}^2$  (correspondiente a una velocidad de cobreado de  $1 \mu\text{m/min}$ ) se muestran en la figura 5.21. En todos los casos las TI fueron fuerzas de tracción ya que las caras recubiertas de los electrodos quedaron en el lado cóncavo de la tira. El depósito obtenido sin aditivo presentó el mayor valor. El menor valor se registró al emplear el aditivo PQ-7 y fue de 8490 kPa.



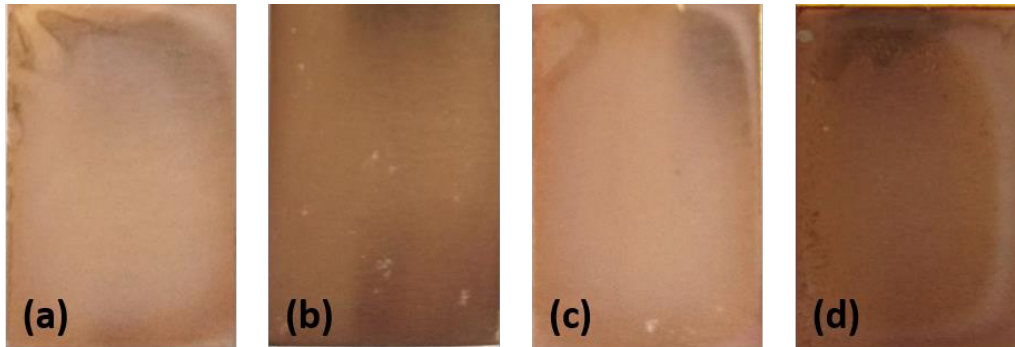
**Figura 5.21.** TI de los depósitos de cobre obtenidos con los distintos electrolitos

### Depósitos de cobre sobre acero en distintas celdas

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en los distintos tipos de celda y con los electrolitos indicados en la tabla 5.2 a  $j=0,045 \text{ A/cm}^2$  y  $T=60^\circ\text{C}$ . En la figura 5.22 se muestran los depósitos de cobre obtenidos sobre EP de acero en una celda de vidrio de configuración simple para evaluar los aditivos antes de pasar a la celda *rack* y al tambor rotatorio. Todos los recubrimientos



obtenidos resultaron homogéneos, brillantes y ninguno se despegó del sustrato ni presentó grietas.



**Figura 5.22.** Depósitos sobre EP de acero (a) sin aditivo (b) TEPA (c) PQ-7 y (d) PQ-2

La eficiencia catódica de cada depósito, calculada a partir del espesor medido por disolución anódica, se muestra en la tabla 5.4.

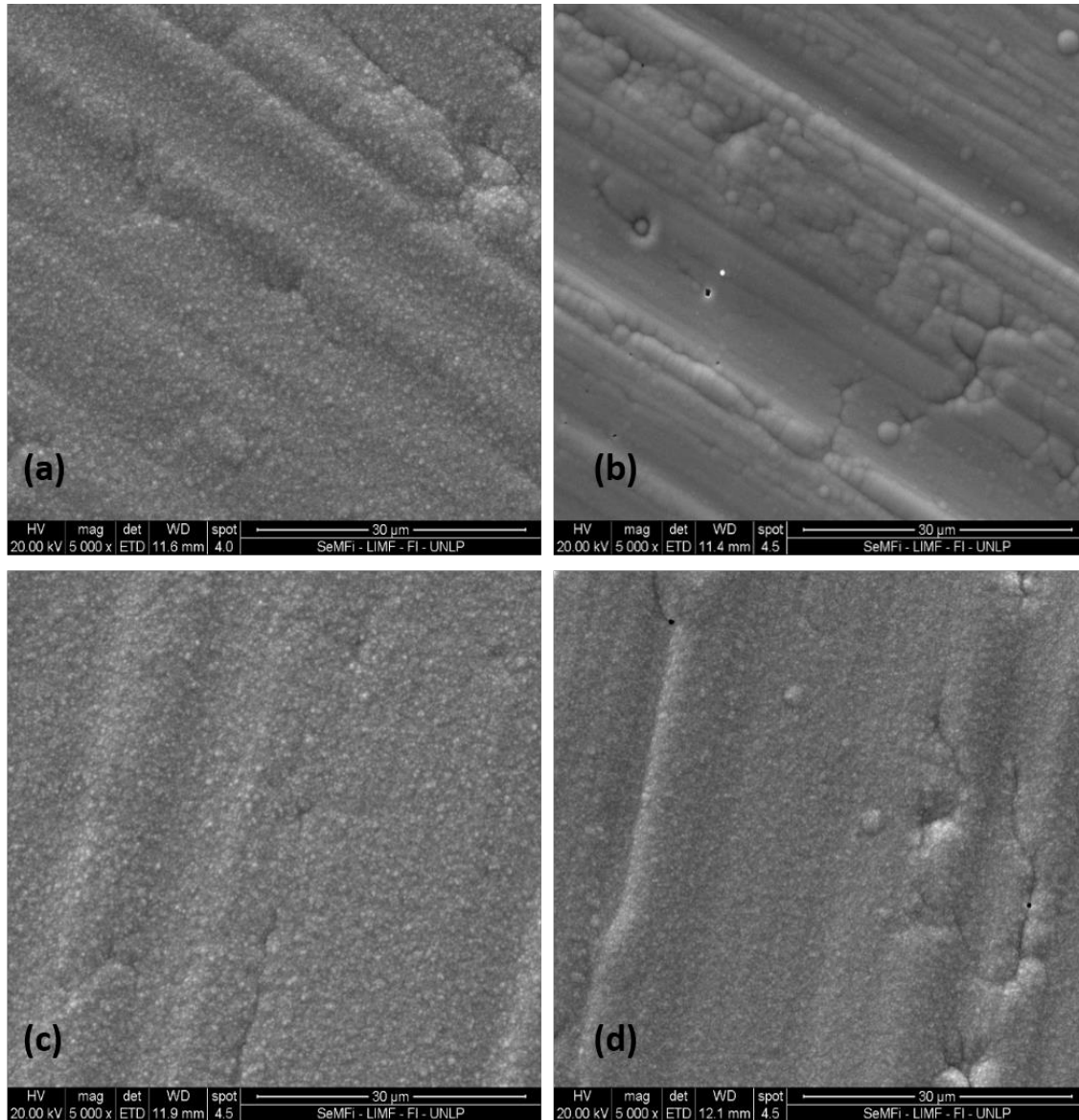
**Tabla 5.4.** Espesor medido y eficiencia catódica

<b>Electrolito</b>	<b>Espesor medido (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>EC (%)</b>
<b>Sin aditivo</b>	2,5	50
<b>TEPA</b>	2,6	52
<b>PQ-7</b>	2,8	56
<b>PQ-2</b>	2,3	46

Como puede verse, el aumento de  $j$  disminuye la EC respecto de las determinaciones realizadas en el capítulo 4. Si bien no se aprecian grandes variaciones, TEPA Y PQ-7 mejoran la EC respecto del electrolito sin aditivo siendo PQ-7 el más efectivo alcanzándose una EC de 56%. Por el contrario, al emplear PQ-2 la EC fue más baja que sin aditivo.

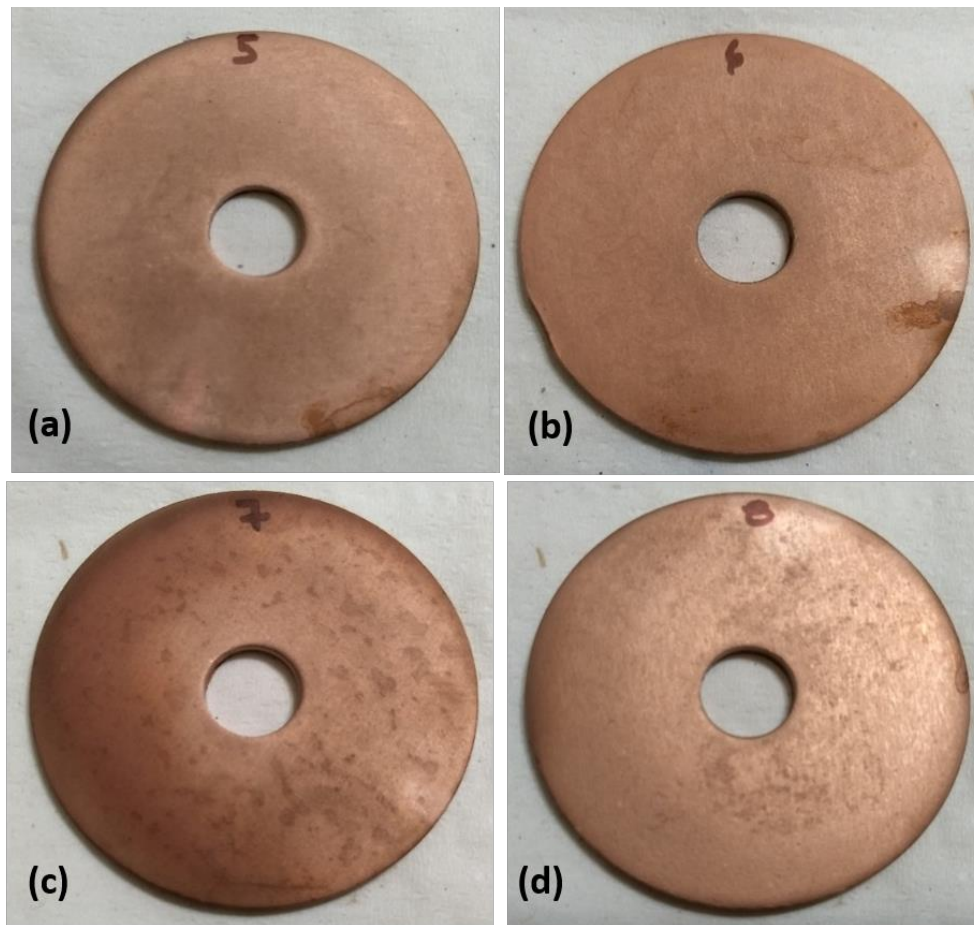
En la figura 5.23 se muestran las imágenes MEB de los depósitos planos a 5000X. No se notaron diferencias considerables en la morfología de los depósitos sin aditivo frente a los que se obtuvieron con PQ-7 y PQ-2. El recubrimiento con

TEPA presenta una superficie menos rugosa que los demás y copia en mayor medida la topografía del sustrato base.



**Figura 5.23.** Imágenes MEB de depósitos sobre EP de acero (a) sin aditivo (b) TEPA (c) PQ-7 y (d) PQ-2

Los depósitos de cobre sobre arandelas de acero en celda *rack* con cátodo oscilante se presentan en la figura 5.24.



**Figura 5.24.** Depósitos sobre arandelas de acero (a) sin aditivo (b) TEPA (c) PQ-7  
(d) PQ-2.

Los recubrimientos en todas las arandelas fueron opacos, homogéneos y ninguna mostró grietas o zonas desprendidas del sustrato. Todos los depósitos tuvieron adecuada adherencia de acuerdo al ensayo por llama.

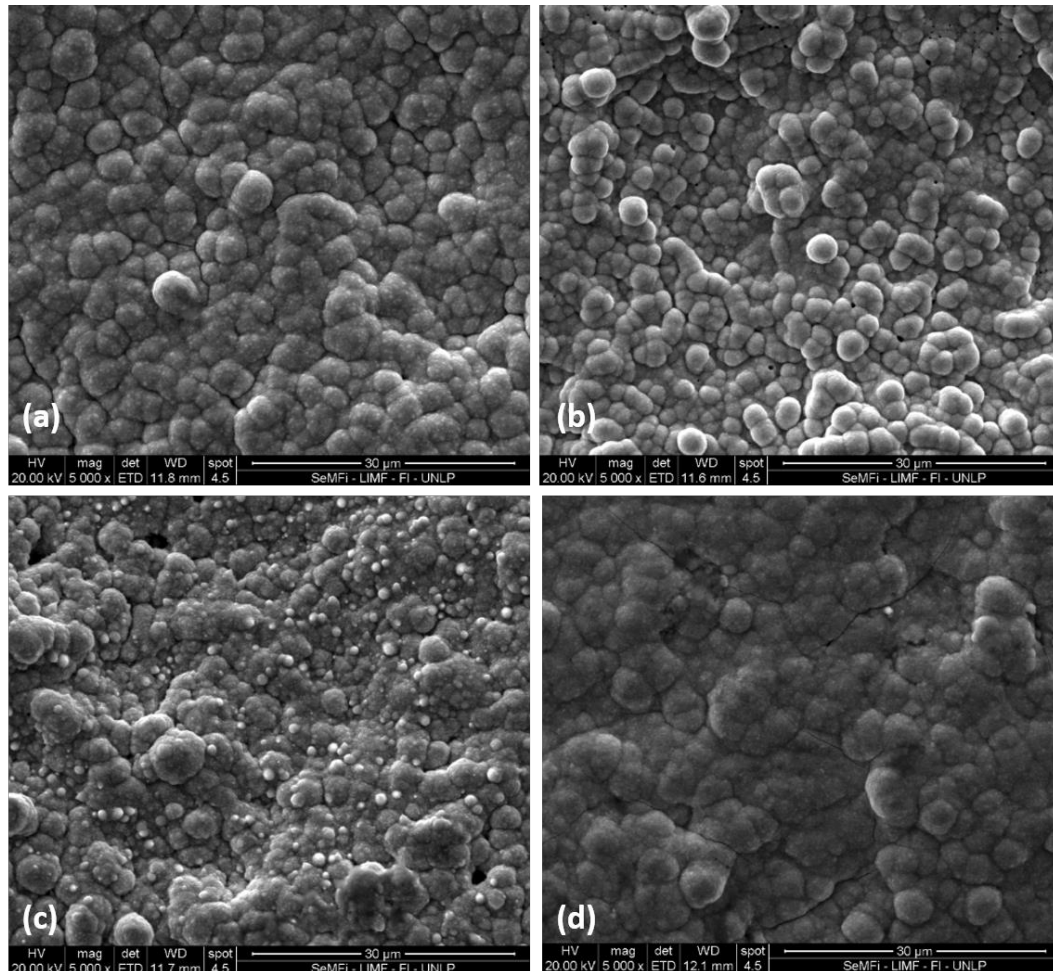
En la tabla 5.5 se muestran los resultados de espesores promedio de ambas caras determinados por disolución anódica y la eficiencia catódica estimada. Al igual que en caso de los depósitos sobre EP se ve que cuando se trabaja a mayor  $j$ , la EC es inferior a la determinada en el capítulo 4. Los aditivos PQ-7 y PQ-2 generaron un aumento de EC respecto del caso sin aditivos.

**Tabla 5.5.** Espesores estimados y eficiencia catódica

<b>Electrolito</b>	<b>Espesor medido promedio (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>EC promedio (%)</b>
<b>Sin aditivos</b>	2,3	61
<b>TEPA</b>	1,7	46
<b>PQ-7</b>	2,7	70
<b>PQ-2</b>	2,4	63

En la figura 5.25 se muestran las imágenes MEB de los recubrimientos a 5000X.

La morfología observada es globular en todos los casos.



**Figura 5.25.** Imágenes MEB a 5000X de depósitos sobre arandelas de acero (a) sin aditivo (b) TEPA (c) PQ-7 (d) PQ-2

En la figura 5.26 se muestran los remaches cobreados utilizando una celda de tambor rotatorio. Los remaches cobreados sin aditivo resultaron oscuros y

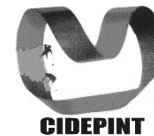
opacos, el lote cobreado con TEPA fue brillante, de color más claro que el resto y aquellos obtenidos con los aditivos PQ-7 y PQ-2 también fueron opacos pero su coloración fue más clara que la del lote sin aditivos.



**Figura 5.26.** Remaches cobreados en tambor rotatorio (a) sin aditivo (b) TEPA (c) PQ-7  
(d) PQ-2

El ensayo de adherencia por llama se realizó sobre 3 remaches de cada lote y el depósito no se desprendió en ningún caso.

Se evaluó el espesor del recubrimiento por disolución anódica sobre tres piezas tomadas al azar de cada lote y la EC promedio se presenta en la tabla 5.6. En el tambor rotatorio se ve que la EC no sigue la misma tendencia que en los



depósitos planos ni en los de la celda *rack* ya que todos los aditivos generaron un aumento de la EC siendo PQ-7 el más efectivo. Además, en esta celda, los aditivos mejoraron notablemente el aspecto de los depósitos.

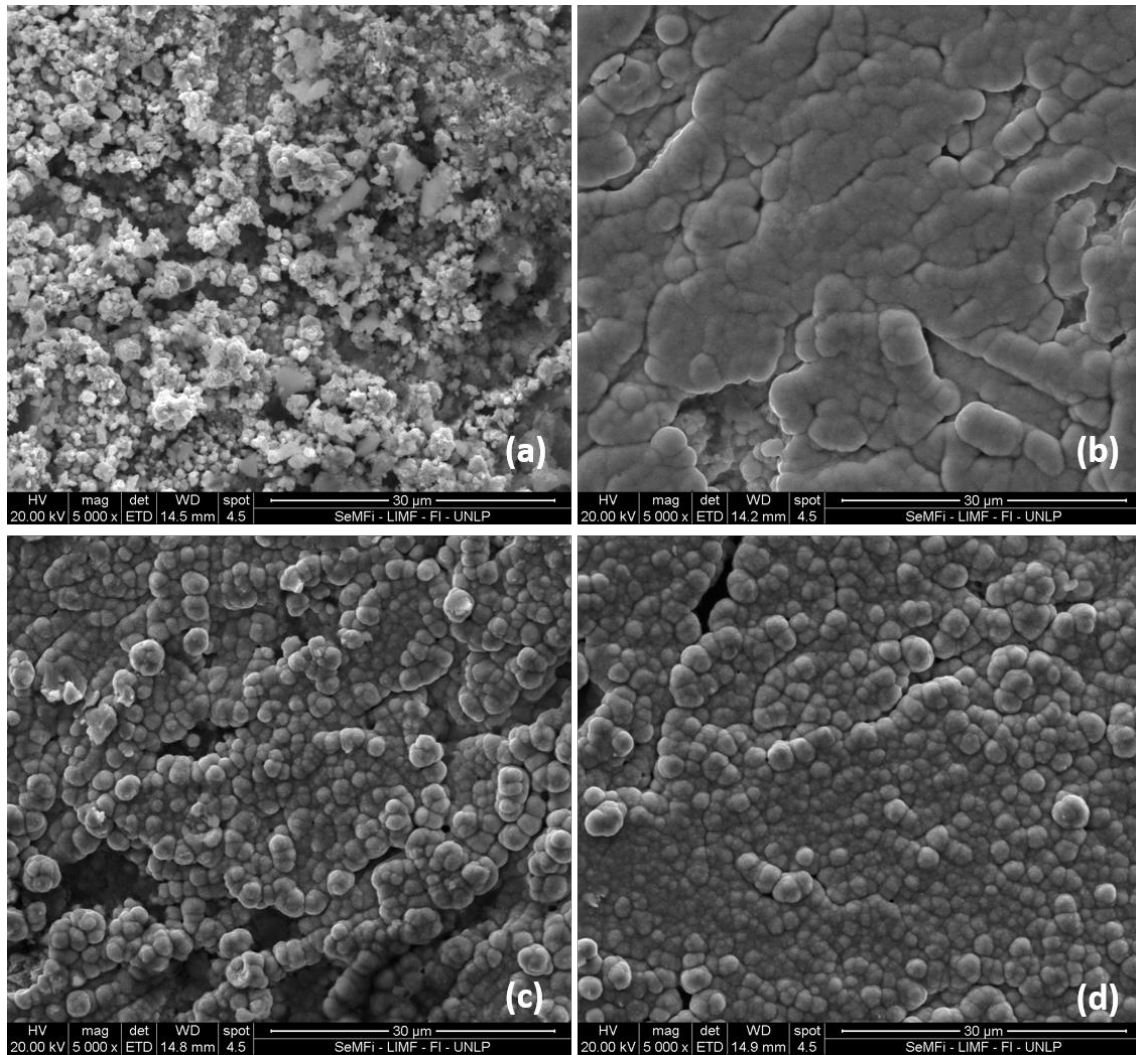
**Tabla 5.6.** Espesores estimados y eficiencia catódica en remaches

<b>Electrolito</b>	<b>Espesor medido promedio (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>EC promedio (%)</b>
<b>Sin aditivos</b>	1,8	48
<b>TEPA</b>	2,9	77
<b>PQ-7</b>	3,2	84
<b>PQ-2</b>	2,9	76

Si bien la eficiencia anódica no fue determinada para el electrolito a base de glutamato, al finalizar los ensayos no se observaron depósitos sobre las placas de cobre que sugieran inconvenientes en su disolución. Controles de la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  en los baños luego de su utilización confirman que la misma se mantiene estable.

Las imágenes MEB de los depósitos sobre los remaches se muestran en la figura 5.27. Los remaches cobreados sin aditivos presentaron un depósito no homogéneo y con estructuras dendríticas en su superficie, lo que explica su aspecto oscuro y opaco. En las micrografías de los depósitos con niveladores la morfología es globular muy similar a la hallada en los depósitos sobre arandelas en la celda *rack*. Particularmente, el recubrimiento obtenido con TEPA tiene una superficie más nivelada que los dos restantes. Esto es consistente con su mejor aspecto macroscópico.





**Figura 5.27.** Remaches cobreados en tambor rotatorio (a) sin aditivo (b) TEPA (c) PQ-7  
(d) PQ-2



### Conclusiones parciales

- ❖ Para el baño de cobreado alcalino sin cianuro a base de glutamato se estudiaron distintos aditivos orgánicos disponibles comercialmente. Todos ellos permitieron obtener depósitos de cobre de adecuada calidad y, en general, mejoraron el aspecto de los recubrimientos.
- ❖ La caracterización de la estructura química de los aditivos comerciales permitió determinar que los mismos pertenecen a la familia *polyquaternium* también utilizados en electrolitos de cincado alcalino sin cianuro.
- ❖ La caracterización electroquímica mediante VC permitió comparar el efecto de los distintos aditivos sobre las reacciones del sistema  $\text{Cu}^{2+}$ -glutamato. Todos ellos produjeron una polarización del cátodo, siendo PQ-7 el de mayor efecto, indicando una acción más eficiente del nivelador,
- ❖ El aditivo PQ-7 es el que generó depósitos con menores TI. Los depósitos sobre EP obtenidos con el aditivo PQ-7 presentaron la EC más alta.
- ❖ Se construyeron y utilizaron satisfactoriamente celdas electroquímicas a escala banco que representan los sistemas más empleados en las industrias de galvanoplastia para el cobreado alcalino en Argentina.
- ❖ En el caso de la celda *rack*, la apariencia de los depósitos obtenidos con PQ-7 fue más brillante que la de los recubrimientos sin aditivo y con TEPA, aunque PQ-2 permitió obtener un acabado similar con valores de EC muy próximos.



- ❖ En la celda de tambor rotatorio, el PQ-7 fue el aditivo que produjo depósitos con mejor EC y si bien la terminación superficial no fue brillante como al emplear TEPA, en este último caso la EC fue menor.
- ❖ En base a los resultados obtenidos, se seleccionó el aditivo PQ-7 para llevar a cabo la puesta en marcha del electrolito en una línea de cobreado industrial.



## CAPÍTULO 6

### TRANSFERENCIA A LA INDUSTRIA

#### Puesta en marcha en planta de galvanoplastia

A través de la Dirección de Vinculación Tecnológica del CONICET, se contactó a la empresa PROQUIGAL S.A., proveedora de insumos a talleres de galvanoplastia. Esta empresa fue la encargada de comunicarse con sus clientes y seleccionar las instalaciones en donde comenzar a operar con el electrolito  $\text{Cu}^{2+}$ -glutamato desarrollado en el CIDEPINT durante la ejecución de este trabajo de tesis.

La formulación empleada es 0,2 M de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y 0,6 M de  $\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}_4\text{Na}$  con agregado de KOH hasta  $\text{pH}=8$  y el aditivo PQ-7 en una concentración de 7,5 g/L. La puesta en marcha de la operación fue en el mes de abril de 2018 en una celda tipo *rack*.



**Figura 5.28.** Repuestos de motocicletas de acero cobreados en la línea industrial



El electrolito se encuentra en una batea de acero recubierta en su interior con ebonita y se calefacciona a  $T=60\pm 5^{\circ}\text{C}$  mediante una resistencia sumergible. La agitación se realiza mediante burbujeo de aire inyectado desde el fondo de la celda. Entre las piezas que se cobreadan se encuentran repuestos para motocicletas (Figura 5.28). Todas las muestras que se han evaluado pasaron satisfactoriamente los ensayos de adherencia por llama.

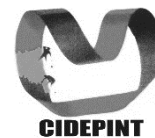
Hasta el momento de escribir este trabajo de tesis, el sistema continúa operativo y se ha montado una planta piloto en la empresa para desarrollar una alternativa que permita trabajar a temperatura ambiente.

### **Métodos de control del electrolito en línea**

Para poder llevar adelante el control del electrolito en línea fue necesario desarrollar métodos de medición de la concentración de cobre y de glutamato, para este nuevo electrolito.

Estos métodos deben arrojar resultados repetibles y a su vez, las técnicas adoptadas deben ser sencillas para que puedan ser aplicadas en la industria.

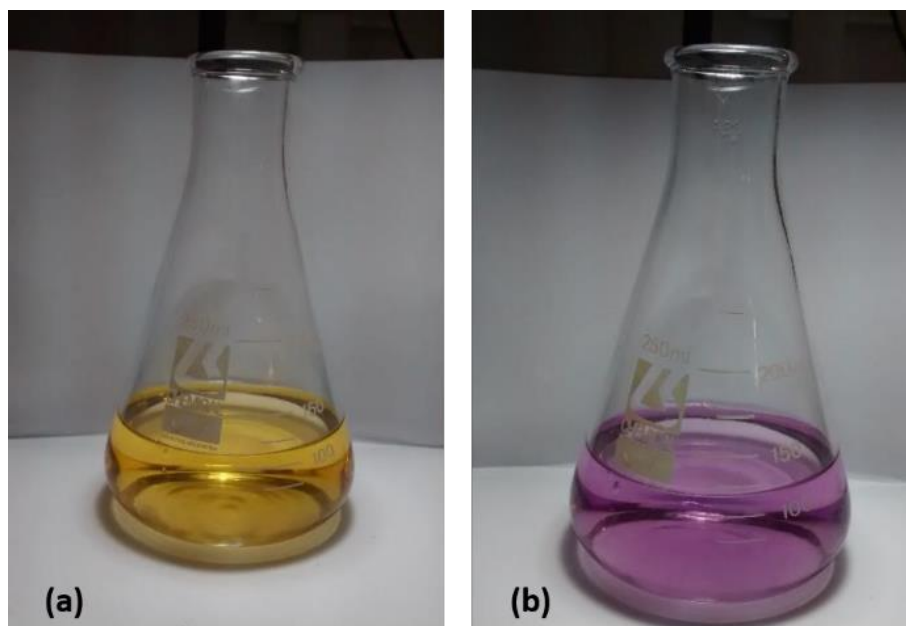
Para determinar la concentración de cobre se desarrolló una técnica por titulación complexométrica. Para llevar a cabo la determinación se toma una alícuota de 1 mL del electrolito de línea y se lleva a 100 mL en matraz aforado con agua destilada. Posteriormente, se agregan 3 gotas de indicador murexida ( $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_6$ , solución 0,2% p/v en etanol) y 2 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10% v/v de manera de disminuir el pH hasta aproximadamente 0 y disociar el complejo  $[\text{CuGlu}_2]^{2-}$  (Figura 4.8), logrando que todo el  $\text{Cu}^{2+}$  quede libre en solución. En el punto inicial la solución presenta una coloración naranja (Figura 5.29 (a)). La titulación se realiza con una solución 0,05 M de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), la cual forma un complejo azul claro con el  $\text{Cu}^{2+}$ . Debido a ello, en el



punto final, la solución se vuelve violeta (Figura 5.29 (b)). La concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  en g/L se calcula mediante la ecuación 5.2.

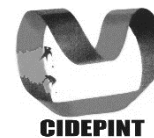
$$[\text{Cu}^{2+}] = 3,175 \cdot F_{EDTA} \cdot V_{EDTA} \quad (5.2)$$

donde 3,175 es una constante que contiene la concentración de titulante empleada (0,05 M) y la conversión de concentración molar de  $\text{Cu}^{2+}$  a g/L,  $V_{EDTA}$  es el volumen de solución 0,05 M de EDTA, en mL consumido en la titulación y  $F_{EDTA}$  es un factor de solución de EDTA que contempla cambios en la concentración de la solución titulante y será 1 siempre que se titule con una solución de concentración 0,05 M.



**Figura 5.29.** Puntos (a) inicial y (b) final de la titulación para determinar  $[\text{Cu}^{+2}]$

La concentración de glutamato de sodio en el electrolito fue determinada por titulación pH-métrica. Se tomó una alícuota de 10 mL del electrolito de línea, se diluyó en 50 mL de agua destilada y se agregaron 1,7 mL de  $\text{HClO}_4$  70% v/v para llevar a  $\text{pH} < 2$ .



De acuerdo a los valores de  $pK_a$  (logaritmo de la constante de disociación ácida de un ácido débil) del glutamato (Tabla 5.7) [94], se requiere la acidificación del analito a  $pH < 2$  a fin de lograr que el glutamato se encuentre totalmente protonado.

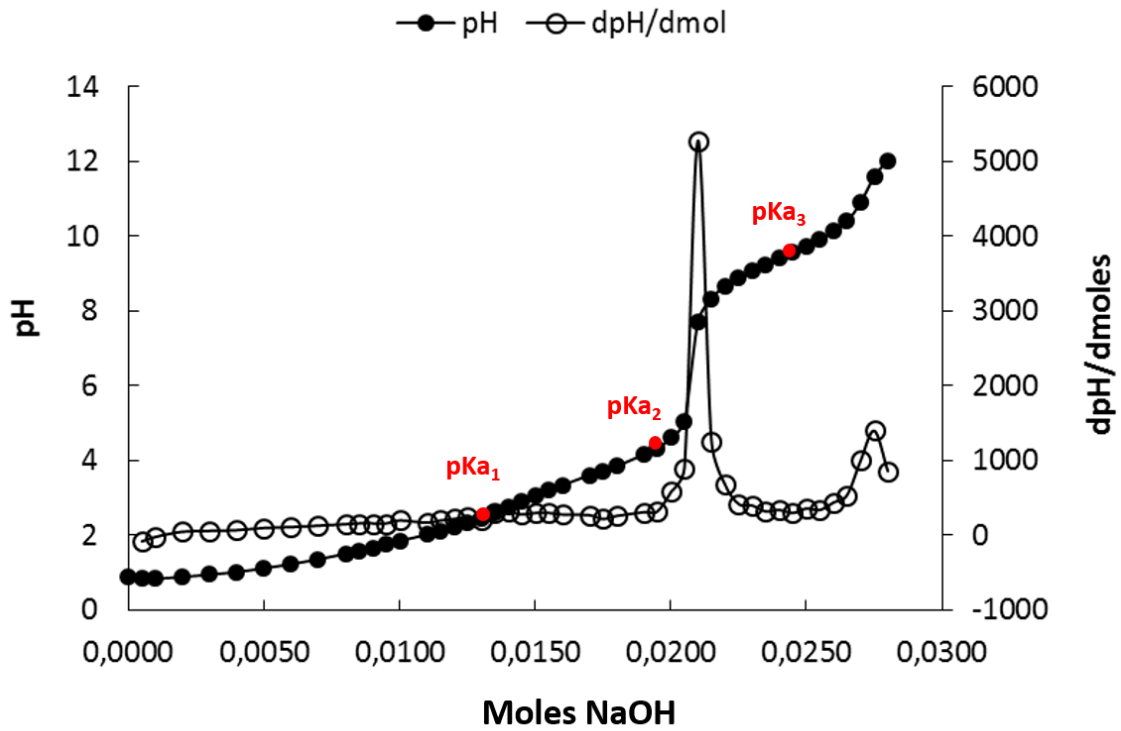
**Tabla 5.7.** Valores de  $pK_a$  del glutamato de sodio

<b>Grupo funcional</b>	<b><math>pK_a</math></b>	
<b><math>\alpha</math>-COOH</b>	$pK_{a1}$	$2,18 \pm 0,1$
<b><math>\gamma</math>-COOH</b>	$pK_{a2}$	$4,20 \pm 0,08$
<b><math>NH_3^+</math></b>	$pK_{a3}$	$9,59 \pm 0,09$

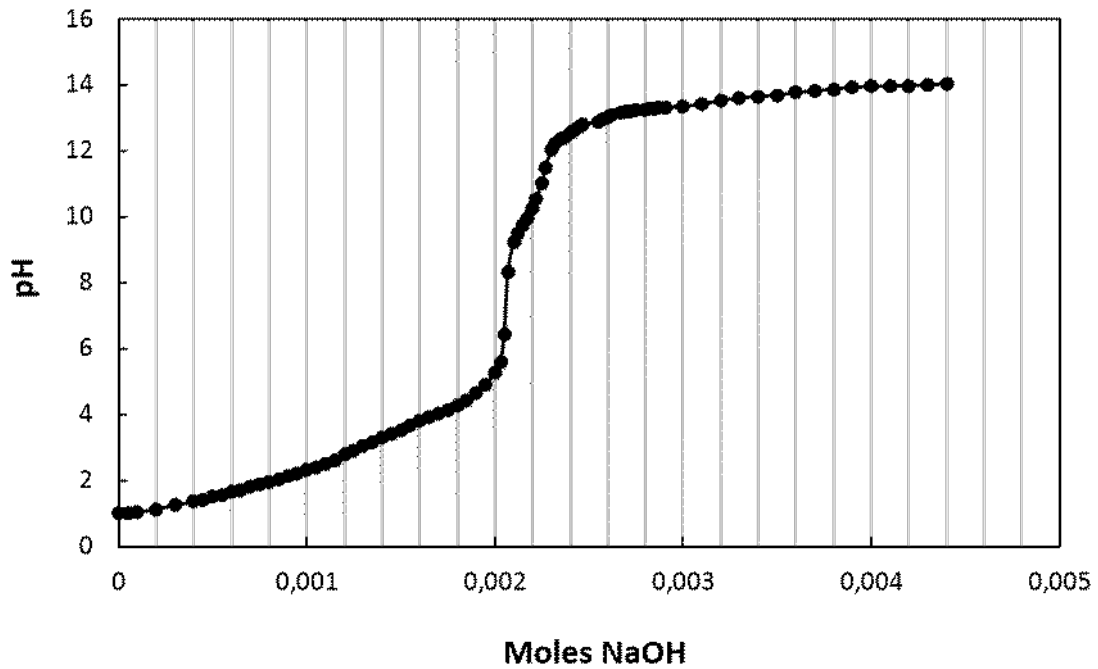
Se titula con una solución 0,05 M de NaOH registrando el pH. A medida que se agrega base, se consumen los  $H^+$  disociándose a  $pH = pK_{a1}$  el  $\alpha$ -COOH, a  $pH = pK_{a2}$  el  $\gamma$ -COOH y, por último, se pierde el  $H^+$  del grupo amino a  $pH = pK_{a3}$ .

En la figura 5.30 puede verse la curva de titulación del glutamato de sodio con NaOH en donde se observan los puntos de inflexión correspondientes a los tres valores de  $pK_a$ . Si se grafica la derivada de esta curva ( $dpH/dmol$ ), a cada punto de inflexión le corresponde un máximo local y de esta forma, resulta más sencillo detectar la cantidad de moles de  $OH^-$  consumidos.

En las figuras 5.31 y 5.32 se muestran las curvas de pH vs moles de NaOH agregados y su derivada para el electrolito  $Cu^{2+}$ -glutamato.

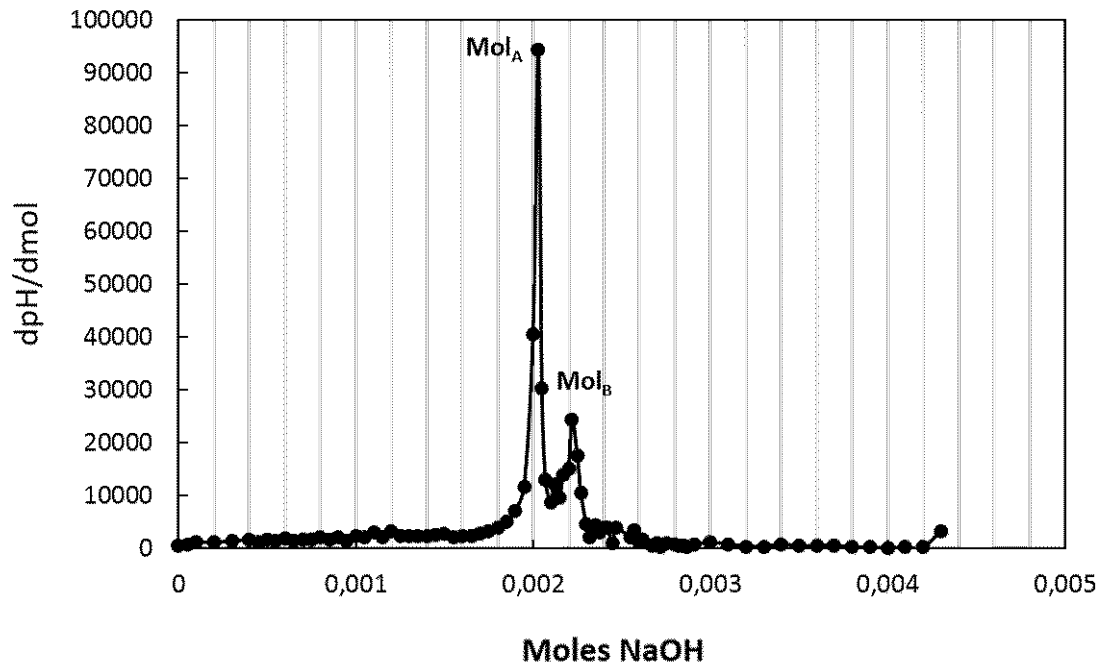


**Figura 5.30.** Titulación pH-métrica: curva de pH vs moles de NaOH agregados para el glutamato de sodio en solución acuosa y su derivada



**Figura 5.31.** Titulación pH-métrica: curva de pH vs moles de NaOH agregados para el electrolito  $\text{Cu}^{2+}$ -glutamato





**Figura 5.32.** Titulación pH-métrica: curva dpH/dmol vs moles de NaOH agregados para el electrolito  $\text{Cu}^{2+}$ -glutamato

En la derivada se obtienen dos picos,  $\text{Mol}_A$  y  $\text{Mol}_B$ . Los moles de NaOH consumidos por el glutamato de sodio libre (no complejoado con el  $\text{Cu}^{2+}$ ), se calculan como la diferencia entre ambos picos. Por lo tanto, esta concentración se calcula con la ecuación 5.3.

$$[\text{Glu}_{\text{libre}}] = 1000 * (\text{Mol}_B - \text{Mol}_A) \quad (5.3)$$

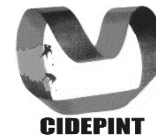
El glutamato de sodio y el ion  $\text{Cu}^{2+}$  forman un complejo con dos moles de glutamato por cada mol de  $\text{Cu}^{2+}$  ( $[\text{CuGlu}_2]^{2-}$ , Figura 4.8). Por lo tanto, la concentración total de glutamato estará dada por la ecuación 5.4.

$$\text{Glu}_{\text{total}}[\text{M}] = [\text{Glu}_{\text{libre}}] + 2 \cdot \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{63,55} \quad (5.4)$$

Ambos métodos están actualmente en uso en la planta y los resultados obtenidos demostraron que la formulación del baño se mantuvo estable a lo largo de los ensayos.



A pedido de la empresa que puso en operación el electrolito y para facilitar el control de concentraciones, se están desarrollando métodos alternativos de control basados en espectroscopia UV-Visible.



## CONCLUSIONES GENERALES

Los estudios llevados a cabo en este trabajo de tesis permitieron caracterizar dos electrolitos alcalinos sin cianuro, uno de ellos de uso industrial para obtener depósitos electrolíticos de cinc y otro, desarrollado íntegramente en el CIDEPINT a base de glutamato de sodio para depositar cobre.

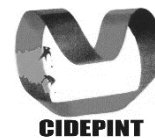
Mediante técnicas de caracterización química fue posible identificar productos comerciales empleados en la industria como aditivos. Las diferencias en sus estructuras químicas pudieron ser relacionadas con distintos comportamientos observados en los recubrimientos generados con ellos, como ser el envejecimiento de recubrimientos de cinc.

El desarrollo de un nuevo electrolito de cobreado sin cianuro comprendió diversas etapas: estudio del equilibrio y la distribución de especies en el sistema  $\text{Cu}^{2+}$ -glutamato, obtención y caracterización de depósitos de cobre sin y con aditivos orgánicos en celdas de laboratorio, construcción de celdas con geometrías que representan los sistemas más empleados en las industrias de galvanoplastia que llevan a cabo cobreado en medio alcalino en Argentina y por último, la evaluación de niveladores orgánicos. Los resultados positivos obtenidos a lo largo de las mencionadas etapas en el marco de este trabajo de tesis permitieron que el electrolito de cobreado en base a glutamato fuera patentado [119].

Es muy importante mencionar que los resultados obtenidos a lo largo de este trabajo de tesis fueron transferidos a la industria y aplicados en dos plantas de galvanoplastia: la línea de cincado alcalino de tubos de acero Republic Conduit® y, a través de la Dirección de Vinculación Tecnológica del CONICET, una línea



de cobreado industrial la cual se encuentra operando con el electrolito  $\text{Cu}^{2+}$ -glutamato desde el mes de abril de 2018.



## PRODUCIDO DE LA TESIS

### Publicaciones en revistas

**Influence of organic additives on the behavior of zinc electroplating from alkaline cyanide-free electrolyte.** P. Pary, J.F. Bengoa, M.S. Conconi, S. Bruno, M. Zapponi, W. A. Egli. Transactions of the IMF 95:2, 83-89 (2017). 02 de marzo de 2017

**Electrochemical characterization of a Cu(II)-glutamate alkaline solution for copper electrodeposition.** P. Pary, L.N. Bengoa, W. A. Egli. Journal of the Electrochemical Society, 162 (7) D275-D282 (2015). 18 de abril de 2015.

### Patentes

**Sistema de cobreado electrolítico alcalino libre de cianuro en base a electrolitos con glutamato de sodio.** (2016). Patente AR104255 A1, P160101009. C25D 9/34.

### Premios

#### **Premio INNOVAR 2017. Categoría Investigación Aplicada**

Otorgado por el Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva de la República Argentina. 8 de octubre de 2017.

### Trabajos enviados a congresos

#### **XXIII Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica-SIBAE 2018. Cusco, Perú. 3-8 de junio de 2018.**

“Cobreado alcalino libre de cianuro, influencia de la densidad de corriente, espesor y agregado de micro y nano partículas en el comportamiento tribológico del recubrimiento.” P. Pary, J. Hernandez, L.N. Bengoa, P.R. Seré, W.A. Egli.

#### **17° Congreso de Metalurgia y Materiales CONAMET-SAM 2017. Universidad de Atacama, Copiapó, Chile. 17-20 de octubre de 2017**

“Optimización de la adherencia y la resistencia al desgaste de depósitos de cobre obtenidos en medio alcalino libre de cianuro”. P. Pary, C. Llorens, L.N. Bengoa, P.R. Seré, W.A. Egli.

“Cobreado de pequeñas piezas en tambor rotatorio en medio alcalino libre de cianuro”. L. N. Bengoa, P. Pary, P.R. Seré, W.A. Egli.

#### **4° Congreso Internacional Científico y Tecnológico. Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Bs. As. Universidad Nacional de Quilmes, 01 de septiembre de 2017**



“Desarrollo de electrolito de cobreado alcalino libre de cianuro”. P. Pary, J. Baliño, L.N. Bengoa, P.R. Seré, W.A. Egli.

**16° Congreso de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET 2016. Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Argentina. 22-25 de noviembre de 2016**

“Obtención y caracterización de depósitos de aleaciones Cu-Zn en medio alcalino libre de cianuros”. Paola Pary, Leandro N. Bengoa, Pablo R. Seré, Walter A. Egli.

“Estudio del crecimiento de dendritas de Cu en electrolito alcalino libre de cianuro”. L.N. Bengoa, P.R. Seré, P. Pary, W. Egli.

**XXII Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica-SIBAE 2016. San José, Costa Rica. 14-18 de marzo de 2016**

“Evaluación de aditivos en electrolito de cobreado alcalino libre de cianuros”. P. Pary, L. N. Bengoa, J. Baliño, P.R. Seré, W.A. Egli.

“Influencia de aditivos orgánicos en el comportamiento de electrodepositos de cinc en medio alcalino sin cianuros”. Paola Pary, Cecilia I. Elsner, Walter A. Egli.

**15° Congreso de Metalurgia y Materiales CONAMET-SAM 2015. Universidad de Concepción, Chile. 17-20 de noviembre de 2015**

“Caracterización de depósitos de cobre en medio alcalino libre de cianuros”. P. Pary, L. N. Bengoa, W.A. Egli

### **Producción tecnológica**

**Cincado alcalino: ventana de proceso electroquímico para obtener una buena calidad del depósito.** Servicio Técnico de Alto Nivel. Informe técnico bajo Leg. Int. CIDEPINT N° 15862/16. Monto: \$ 95000. 21/10/2016-31/01/2017

**Cincado alcalino: evaluación de la geometría de celda en la calidad del depósito.** Servicio Técnico de Alto Nivel. Informe técnico bajo Leg. Int. CIDEPINT N° 15774/16. Monto: \$ 85000. 04/04/2016-13/07/2016

**Determinación de aditivos en baño de cincado electrolítico en medio alcalino libre de cianuros. Parte II: aditivos sin envejecimiento.** Servicio Técnico de Alto Nivel. Informe técnico bajo Leg. int. CIDEPINT N° 15680/15. Monto: \$30.000. 05/08/2015-14/03/2016

**Evaluación del efecto de envejecimiento en recubrimientos de cinc.** Servicio Técnico de Alto Nivel. Informe técnico bajo Leg. Int. CIDEPINT N° 15524/14. Monto: \$80.000. 23/07/2014-21/08/2015

**Evaluación de aditivos abrillantadores para electrolitos de cincado en medio alcalino libre de cianuros.** Servicio Técnico de Alto Nivel. Informe



técnico bajo Leg. Int. CIDEPINT N° 15465/14. Monto: \$25.000. 27/03/2014-27/05/2014

### **Divulgación científica**

**“Adiós al cianuro: proponen un método limpio para recubrir objetos metálicos”**. Diario El Rompehielos. 2 de enero de 2018.

<http://www.elrompehielos.com.ar/adios-al-cianuro-proponen-un-metodo-limpio-para-recubrir-objetos-metalicos>

**“Toxicología al día: CUGLU, desarrollan galvanoplastia sin usar cianuro en La Plata”**. Portal Latinoamericano de toxicología. 29 de diciembre de 2017

<https://www.sertox.com.ar/modules.php?name=News&file=article&sid=11577>

**“Expertos platenses proponen un método para recubrir objetos metálicos sin cianuro”**. Diario Hoy de La Plata 30 de diciembre de 2017

<https://diariohoy.net/interes-general/expertos-platenses-proponen-metodo-para-recubrir-objetos-metalicos-sin-cianuro-113246>

**“Adiós al cianuro: proponen un método limpio para recubrir objetos metálicos”**. Agencia CyTA, Fundación Instituto Leloir. Diciembre de 2017.

<http://www.agenciacyta.org.ar/2017/12/adios-al-cianuro-proponen-un-metodo-limpio-para-recubrir-objetos-metalicos/>

**“Científicos locales premiados por un innovador reemplazo del cianuro”**.

Diario El Día de La Plata 30 de octubre de 2017

<http://www.eldia.com/nota/2017-10-30-1-47-38-cientificos-locales-premiados-por-un-innovador-reemplazo-del-cianuro-la-ciudad>

**“Un aditivo para los alimentos, la clave para ponerle fin al cianuro”**.

Revista Ingeniar, Facultad de Ingeniería. Año 8, Número 17. Julio de 2017.

<https://ing.unlp.edu.ar/sitio/institucional/difusion/publicaciones/ingeniar17/>



## GLOSARIO

a: distancia menor en celda de Haring-Blum

A: área total de electrodo

AA: área abierta del tambor rotatorio

$A_p$ : área de perforaciones en tambor rotatorio

b: distancia mayor en celda de Haring-Blum

c: concentración de la especie electroactiva

CA: cronoamperometría

CE: contraelectrodo

CG: cromatografía gaseosa

CHB: celda de Haring-Blum

CHE: celda de Hull estática

CHR: celda de Hull rotante

CII: cromatografía de intercambio iónico

$C_o^*$ : concentración en el seno de la solución de la especie que se consume en la reacción.

CT: coeficiente de textura

d: distancia entre planos atómicos

D: coeficiente de difusión

$D_a$ : diámetro de agujeros en tambor rotatorio

DCT: detector de conductividad térmica

DRX: difracción de rayos X

e: espesor de los depósitos

E: potencial

$E_p$ : potencial de pico

$E_{p/2}$ : potencial a  $j_p/2$

$E_R$ : potencial de retorno

$E_0'$ : potencial formal de electrodo





$E_0$ : amplitud de la señal de E en espectroscopia de impedancia electroquímica

EC: eficiencia catódica

ECR: electrodo de cilindro rotante

ECS: electrodo de calomel saturado

EDE: espectroscopia dispersiva de energía

EDR: electrodo de disco rotante

EFC: elemento de fase constante en circuitos para ajuste de datos de espectroscopia de impedancia electroquímica

EIE: espectroscopia de impedancia electroquímica

ENH: electrodo normal de hidrógeno

EP: electrodo plano

ER: electrodo de referencia

ERD: electrones retrodispersados

$E_{rev}$ : potencial reversible de Nernst

ES: electrones secundarios

ET: electrodo de trabajo

F: constante de Faraday

$F_{EDTA}$ : factor para cambio de concentración de solución de EDTA en la titulación de  $Cu^{+2}$

FF: factor de forma de cristal

FTIR: espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier

FWHM: ancho a media altura del pico de difracción

$h$ : longitud total del cátodo en celda de Hull

I: corriente

$I_0$ : amplitud de la señal de corriente en EIE

$I_{hkl}$ : intensidad difractada del plano cristalino (h,k,l)

$I_{hkl}^0$ : intensidad difractada del polvo sin orientación preferencial

$I_k$ : constante función de la amplitud  $k$  en FTIR

IT: intensidad en FTIR

j: densidad(es) de corriente

$j_L$ : densidad de corriente límite



$j_m$ : densidad de corriente máxima en CA

$j_p$ : densidad(es) de corriente de pico

$j_{prom}$ : densidad de corriente promedio

$j_x$ : densidad de corriente local

$k$ : constante elástica de resorte

$k_m$ : coeficiente de transferencia de materia

$K$ : constante de calibración propia de los electrodos para medir tensiones internas

$K_{eq}$ : constante de equilibrio de complejos

$l$ : posición del cátodo de CHE en donde se determina  $j_x$

$L$ : longitud característica adimensional

$Le$ : número adimensional de Levich

LA: nivelador con uniones urileno

LU: nivelador con uniones amina

$m$ : masa teórica de metal depositada

$m_a$ : masa depositada en cátodo a distancia  $a$  en CHB

$m_b$ : masa depositada en cátodo a distancia  $b$  en CHB

$m_f$ : masa del cátodo finalizado el depósito

$m_i$ : masa del cátodo antes de realizar el depósito

$M$ : cociente entre los módulos de elasticidad del sustrato y depósito

MEB: microscopia electrónica de barrido

MFA: microscopia de fuerza atómica

$n$ : número de electrones intercambiados en una reacción electroquímica

$N$ : número entero de longitudes de onda

NI: número de inmersiones en solución 36% p/p de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

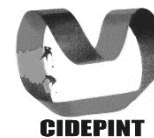
$NP$ : número de planos de difracción considerados para calcular CT

PC: poder cubriente del electrolito

$\text{p}K_a$ : logaritmo de la constante de disociación ácida de un ácido débil

PM: peso molecular

PQ-2: aditivo polyquaternium-2



PQ-7: aditivo polyquaternium-7

Q: carga eléctrica

R: constante universal de los gases

$R_c$ : cociente entre la concentración de complejante y  $\text{Cu}^{+2}$  en electrolito de cobreado

Re: número adimensional de Reynolds

RMN: espectroscopia de resonancia magnética nuclear

$R_p$ : resistencia a la transferencia de carga

$R_s$ : resistencia del electrolito

$R_z$ : cociente entre la concentración de NaOH y  $\text{Zn}^{+2}$  en electrolito de cincado

Sc: número adimensional de Schmidt

Sh: número adimensional de Sherwood

t: tiempo

$t_E$ : tiempo de ensayo

$t_m$ : tiempo en el que se registra el máximo de j en CA

T: temperatura

$t_c$ : tamaño de cristalita

TEPA: aditivo tetraetilenpentamina

TF: transformada de Fourier

TI: tensión(es) interna(s)

TI-R: ensayos con resortes para medir las TI

TI-T: método de tiras para medir las TI

TT: tratamiento térmico

U: número de incrementos medidos en TI-T

v: velocidad de barrido en técnicas voltamperométricas

VC: voltamperometría cíclica

$V_{EDTA}$ : volumen de solución de EDTA 0,05 M consumido en la titulación de  $\text{Cu}^{+2}$

VL: voltamperometría lineal

Wa: número adimensional de Wagner

x: distancia adimensional en celda de Hull



$Z$ : impedancia del sistema

$Z''$ : parte imaginaria de la impedancia

$Z'$ : parte real de la impedancia

### **Símbolos griegos**

$\alpha$ : ángulo de incidencia del haz en DRX

$\beta_c$ : pendiente de Tafel catódica

$\Delta d$ : diferencia de camino óptico

$\Delta x$ : diferencia de longitud de resorte

$\lambda$ : longitud de onda del haz irradiado

$\nu$ : viscosidad cinemática

$\kappa$ : conductividad del electrolito

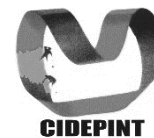
$\psi$ : frecuencia angular de la perturbación en EIE

$\theta$ : posición del pico de difracción

$\phi$ : diámetro del electrodo

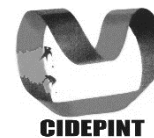
$\chi$ : ángulo de desfase entre perturbación y respuesta en EIE

$\omega$ : velocidad de rotación

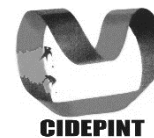


## BIBLIOGRAFIA

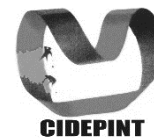
- [1] C.G. Fink, A.H. Kopp, *Ancient Egyptian Antimony Plating on Copper Objects: A Rediscovered Ancient Egyptian Craft*, Metropolitan Museum Studies 4 (1933) 163-167.
- [2] Plinio, en: Natural History-Book XXXIV. The natural history of metals, AD 23-79.
- [3] <http://artisanplating.com/electroplating-history/>.
- [4] <http://ethw.org/Electroplating>.
- [5] J.W. Dini, D.D. Snyder, *Electrodeposition of copper*, en: M. Schlesinger, M. Paunovic (Eds.) Modern electroplating, Wiley, USA, 2010, pp. 33-78.
- [6] P.C. Rodríguez, *Baños de aleación*, en: Galvanoplastia aplicada. Teoría y práctica., Editorial Alsina, Buenos Aires, 2010, pp. 223-235.
- [7] F. Altmayer, *Plating Surface Finishing* 80 (1993) 42.
- [8] R. Winand, *Electrodeposition of zinc and zinc alloys*, en: M. Schlesinger, M. Paunovic (Eds.) Modern electroplating, John Wiley & sons Inc., New Jersey, 2010.
- [9] <http://www.republicconduit.com/>.
- [10] P.C. Rodríguez, *Galvanoplastia aplicada. Teoría y práctica.*, Editorial Alsina, Buenos Aires, 2010.
- [11] R.R. Barauskas, *Copper plating*, Metal Finishing 99 (2001) 234-247.
- [12] K.I. Popov, S.S. Djokic, B.N. Grgur, *Definition, principles and concepts*, en: Fundamental Aspects of Electrometallurgy, Kluwer Academic Publishers, New York, 2002, pp. 5-27.
- [13] J.W. Dini, *Additives*, en: Electrodeposition. The Materials Science of Coatings and Substrates, Noyes Publications, New Jersey, 1993, pp. 195-248.
- [14] M. Lyons, W. Millward, *British Patent*, 11632 (1847).
- [15] B. Scharifker, G. Hills, *Theoretical and experimental studies of multiple nucleation*, Electrochimica Acta 28 (1983) 879-889.
- [16] A. Milchev, *Electrocrystallization. Fundamentals of nucleation and growth.*, Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [17] A.R. Di Sarli, *Estudio del comportamiento de sistemas metal/cubierta orgánica protectora contra la corrosión*, UNLP, La Plata (1997).
- [18] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, *Impedance spectroscopy. Theory, experiment and applications*, John Wiley & sons, New Jersey, 2005.
- [19] M. Cai, S.M. Park, *Oxidation of Zinc in Alkaline Solutions Studied by Electrochemical Impedance Spectroscopy*, Journal of The Electrochemical Society 143 (1996) 3895-3902.
- [20] A.M. Oliveira-Brett, L.A.d. Silva, C.M.A. Brett, *Adsorption of Guanine, Guanosine, and Adenine at Electrodes Studied by Differential Pulse Voltammetry and Electrochemical Impedance*, Langmuir 18 (2002) 2326-2330.
- [21] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Basic Potential Step Methods*, en: Electrochemical Methods. Fundamentals and applications, John Wiley & Sons, INC, USA, 2001.
- [22] W.G. Cochran, *The flow due to a rotating disc*, Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society 30 (2008) 365-375.
- [23] V.G. Levich, *Physicochemical hydrodynamics*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1962.
- [24] J. Newman, *Resistance for Flow of Current to a Disk*, Journal of The Electrochemical Society 113 (1966) 501-502.
- [25] C.T.J. Low, C. Ponce de Leon, F.C. Walsh, *The Rotating Cylinder Electrode (RCE) and its Application to the Electrodeposition of Metals*, Australian Journal of Chemistry 58 (2005) 246-262.
- [26] D.R. Gabe, G.D. Wilcox, J. Gonzalez-Garcia, F.C. Walsh, *The rotating cylinder electrode: its continued development and application*, Journal of Applied Electrochemistry 28 (1998) 759-780.



- [27] M. Rosales, J.L. Nava, *Simulations of Turbulent Flow, Mass Transport, and Tertiary Current Distribution on the Cathode of a Rotating Cylinder Electrode Reactor in Continuous Operation Mode during Silver Deposition*, Journal of The Electrochemical Society 164 (2017) E3345-E3353.
- [28] B.C. Smith, *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Second ed., CRC Press, 2011.
- [29] W.D. Perkins, *Fourier Transform-Infrared Spectroscopy. Part I: instrumentation*, Journal of Chemical Education 63 (1986) A5-A10.
- [30] [http://www.espectrometria.com/espectrometra\\_de\\_resonancia\\_magntica\\_nuclear](http://www.espectrometria.com/espectrometra_de_resonancia_magntica_nuclear).
- [31] R.O. Hull, *Current density characteristics, their determination and applications.*, Proceedings of the American Electroplater's Society 27 (1939) 52-60.
- [32] C. Madore, D. Landolt, *The rotating cylinder Hull cell: Design and application*, Plating and surface finishing 80 (1993) 73-73.
- [33] H.E. Haring, W. Blum, *Transacions of the Electrochemical Society* 44 (1923).
- [34] D.R. Gabe, *Test cells for plating*, Metal Finishing 105 (2007) 511-517.
- [35] M. Matlosz, C. Creton, C. Clerc, D. Landolt, *Secondary Current Distribution in a Hull Cell: Boundary Element and Finite Element Simulation and Experimental Verification*, Journal of The Electrochemical Society 134 (1987) 3015-3021.
- [36] P.E. Optics, *Environmental Scanning Electron Microscopy: An Introduction to ESEM*, Philips Electron Optics, 1996.
- [37] Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shinodo, *X-Ray diffraction crystallography. Introduction, examples and solved problems.*, Springer, 2011.
- [38] V.K. Pecharsky, P.Y. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, Springer, New York, 2009.
- [39] Y.-F. Tu, X.-H. Chao, J.-P. Sang, S.-Y. Huang, X.-W. Zou, *Thin-layer electrodeposition of Zn in the agar gel medium*, Physica A: Statistical Mechanics and its Applications 387 (2008) 4007-4014.
- [40] L.P. Berube, G. L'Espérance, *A quantitative method of determining the degree of texture of zinc electrodeposits*, Journal of The Electrochemical Society 136 (1989) 2314-2315.
- [41] E. Meyer, *Atomic force microscopy*, Progress in surface science 41 (1992) 3-49.
- [42] R. Weil, *Origins of stress in electrodeposits. pt. 1. review of the literature dealing with stress in electrodeposited metals*, Plating 57 (1970) 1231-1237.
- [43] D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, S.R. Crouch, *Química Analítica*, 7ma. ed., Mc.Graw Hill, 2004.
- [44] K. Boto, *Organic additives in zinc electroplating*, Electrodeposition and Surface Treatment 3 (1975) 77-95.
- [45] R.J. Ludwig, W.E. Rosenberg, *Brightener additive and bath for alkaline cyanide-free zinc electroplating*, US6830674 B2 (2004).
- [46] J.C. Ballesteros, P. Díaz-Arista, Y. Meas, R. Ortega, G. Trejo, *Zinc electrodeposition in the presence of polyethylene glycol 20000*, Electrochimica Acta 52 (2007) 3686-3696.
- [47] J.-Y. Lee, J.-W. Kim, M.-K. Lee, H.-J. Shin, H.-T. Kim, S.-M. Park, *Effects of Organic Additives on Initial Stages of Zinc Electroplating on Iron*, Journal of The Electrochemical Society 151 (2004) C25-C31.
- [48] M.F. Jurczyk, D.T. Floyd, B.H. Gruning, *Cationic Surfactants and Quaternary Derivatives for Hair and Skin Care*, en: R. Schueller, P. Romanowski (Eds.) *Cosmetic Science and Technology. Conditioning agentes for hair and skin.*, 21, Marcel Dekker, Inc, New York, 1999, pp. 223-249.
- [49] W. Egli, P. Pary, *Informe Técnico 15465/14. Evaluación de aditivos abrillantadores para electrolitos de cincado en medio alcalino libre de cianuros*, (2014).
- [50] J. Rodríguez-Carvajal, *Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction*, Physica B: Condensed Matter 192 (1993) 55-69.

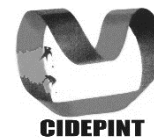


- [51] ASTM, en, American Society for testing and Materials, United States of America, 1995 (Reapproved 1999).
- [52] J.L. Ortiz-Aparicio, Y. Meas, G. Trejo, R. Ortega, T.W. Chapman, E. Chainet, *Effects of organic additives on zinc electrodeposition from alkaline electrolytes*, Journal of Applied Electrochemistry 43 (2013) 289-300.
- [53] T.P. Dirkse, *The Nature of the Zinc-Containing Ion in Strongly Alkaline Solutions*, Journal of The Electrochemical Society 101 (1954) 328-331.
- [54] V. Ravindran, V.S. Muralidharan, *Cathodic processes on zinc in alkaline zincate solutions*, Journal of Power Sources 55 (1995) 237-241.
- [55] J.O.M. Bockris, Z. Nagy, A. Damjanovic, *On the Deposition and Dissolution of Zinc in Alkaline Solutions*, Journal of The Electrochemical Society 119 (1972) 285-295.
- [56] S. Daniele, M.J. Pena, *Cyclic voltammetric investigation of the Cu—histidine system at platinum conventional and microelectrodes*, Electrochimica Acta 38 (1993) 165-174.
- [57] G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro, *Electrochemical nucleation*, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry 184 (1985) 371-389.
- [58] J. Crousier, I. Bimaghra, *Electrodeposition of copper from sulphate and chloride solutions*, Electrochimica Acta 34 (1989) 1205-1211.
- [59] M. Cai, S.M. Park, *Spectroelectrochemical Studies on Dissolution and Passivation of Zinc Electrodes in Alkaline Solutions*, Journal of The Electrochemical Society 143 (1996) 2125-2131.
- [60] T.P. Dirkse, N.A. Hampson, *The anodic behaviour of zinc in aqueous KOH solution—II. passivation experiments using linear sweep voltammetry*, Electrochimica Acta 17 (1972) 387-394.
- [61] M.C.H. McKubre, D.D. Macdonald, *The Dissolution and Passivation of Zinc in Concentrated Aqueous Hydroxide*, Journal of The Electrochemical Society 128 (1981) 524-530.
- [62] R. Powers, M. Breiter, *The anodic dissolution and passivation of zinc in concentrated potassium hydroxide solutions*, Journal of the Electrochemical Society 116 (1969) 719-729.
- [63] B. Conway, D. Kannagara, *Zinc Oxidation and Redeposition Processes in Aqueous Alkali and Carbonate Solutions II. Distinction Between Dissolution and Oxide Film Formation Processes*, Journal of the Electrochemical Society 134 (1987) 906-918.
- [64] A. Lasia, *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its applications*, Springer, 2014.
- [65] L. Oniciu, L. Mureşan, *Some fundamental aspects of levelling and brightening in metal electrodeposition*, Journal of Applied Electrochemistry 21 (1991) 565-574.
- [66] U. Lindborg, *Observations Crystals from on the Growth of Whisker Zinc Electroplate*, Metallurgical Transactions A 6A (1975).
- [67] M.A. Ashworth, G.D. Wilcox, R.L. Higginson, R.J. Heath, C. Liu, R.J. Mortimer, *The effect of electroplating parameters and substrate material on tin whisker formation*, Microelectronics Reliability 55 (2015) 180-191.
- [68] B.Z. Lee, D.N. Lee, *Spontaneous growth mechanism of tin whiskers*, Acta Materialia 46 (1998) 3701-3714.
- [69] J. Brusse, M. Sampson, *Zinc whiskers: hidden cause of equipment failure*, IEEE Computer society (2004) 43-47.
- [70] N.D. Nikolić, G. Novaković, Z. Rakočević, D.R. Đurović, K.I. Popov, *Comparative reflection and structural analyses of copper and zinc coatings electrodeposited from acid sulfate solutions with and without additives*, Surface and Coatings Technology 161 (2002) 188-194.
- [71] P.K. Whitcraft, *Fundamentals of Metallic Corrosion*, en: P.A. Schweitzer (Ed.) Corrosion Engineering Handbook, 3, CRC Press, 1996, pp. 1-22.
- [72] C.M. Hansson, *1 - An introduction to corrosion of engineering materials A2 - Poursae, Amir*, en: Corrosion of Steel in Concrete Structures, Woodhead Publishing, Oxford, 2016, pp. 3-18.

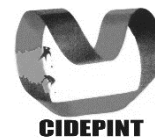


- [73] T.N. Lung, *The history of copper cementation on iron — The world's first hydrometallurgical process from medieval China*, Hydrometallurgy 17 (1986) 113-129.
- [74] <http://www.nmfr.org/bluebook/sec623.htm>.
- [75] R.M. Smith, A.E. Martell, II. *Aminocarboxylic acids*, en: Critical stability constants. Volumen 6-Second Supplement, 6, Plenum Press, 1989.
- [76] R.M. Smith, A.E. Martell, II. *Inorganic Ligands*, en: Critical Stability Constants. Volume 4: inorganic complexes, 4, Springer Science+Business Media, New York, 1976.
- [77] G.R. Schwartz, *In bad taste: the MSG syndrome: how living without MSG can reduce headache, depression and asthma, and help you get control of your life*, Health Press, 1988.
- [78] S. Royal Institute of Technology, *MEDUSA (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms) Program* <http://www.ke-mi.kth.se/medusa> Sweden.
- [79] M. Pourbaix, *Establishment and interpretation of potential-pH equilibrium diagrams*, en: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas, USA, 1974, pp. 384-392.
- [80] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, 2nd ed., National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas, USA, 1974.
- [81] E. Bottari, M.R. Festa, R. Jasionowska, *Copper(II) complexes with aspartate and glutamate*, Polyhedron 8 (1989) 1019-1027.
- [82] Y.-C. Liang, Å. Olin, *A Potentiometric Study of the Copper (2+)—Aspartic Acid System*, Acta chemica Scandinavica. Series A. Physical and inorganic chemistry 38 (1984) 247-252.
- [83] A. Survila, V. Uksiené, *Electroreduction kinetics of Cu(II)—glycine complexes in aqueous solution*, Electrochimica Acta 37 (1992) 745-749.
- [84] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods - Fundamentals and applications*, Wiley, 1980.
- [85] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Potential Sweep Methods*, en: Electrochemical Methods. Fundamentals and applications, John Wiley & Sons, INC, USA, 2001, pp. 231.
- [86] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Potential Sweep Methods*, en: Electrochemical Methods. Fundamentals and applications, John Wiley & Sons, INC, USA, 2001, pp. 236.
- [87] A.E. Bolzán, *Electrodeposition of copper on glassy carbon electrodes in the presence of picolinic acid*, Electrochimica Acta 113 (2013) 706-718.
- [88] R. Greef, R. Peat, L.M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson, *Potential sweep techniques and cyclic voltammetry*, en: Instrumental Methods in Electrochemistry, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2001, pp. 178-228.
- [89] L.N. Bengoa, *Obtención y caracterización de depósitos electrolíticos compuestos o de metales aleados con propiedades especiales.*, Universidad Nacional de La Plata, Facultad de Ingeniería (2015).
- [90] E. Mattsson, J.O.M. Bockris, *Galvanostatic studies of the kinetics of deposition and dissolution in the copper + copper sulphate system*, Transactions of the Faraday Society 55 (1959) 1586-1601.
- [91] D. Grujicic, B. Pesic, *Reaction and nucleation mechanisms of copper electrodeposition from ammoniacal solutions on vitreous carbon*, Electrochimica Acta 50 (2005) 4426-4443.
- [92] D. Grujicic, B. Pesic, *Electrodeposition of copper: the nucleation mechanisms*, Electrochimica Acta 47 (2002) 2901-2912.
- [93] J.C. Ballesteros, E. Chaînet, P. Ozil, G. Trejo, Y. Meas, *Initial stages of the electrocrystallization of copper from non-cyanide alkaline bath containing glycine*, Journal of Electroanalytical Chemistry 645 (2010) 94-102.
- [94] R.M. Smith, A.E. Martell, *Stability Constants. Volumen 2-Amines*, 2nd ed., PLENUM PRESS, 1975.





- [95] A.I. Danilov, E.B. Molodkina, Y.M. Polukarov, *Initial Stages of Copper Electrocrystallization from Sulfate Electrolytes: Cyclic Voltammetry on a Platinum Ring-Disk Electrode*, Russian Journal of Electrochemistry 36 (2000) 987-997.
- [96] M.B. Quiroga Argañaraz, C.I. Vázquez, G.I. Lacconi, *Copper electrodeposition onto hydrogenated Si(111) surfaces: Influence of thiourea*, Journal of Electroanalytical Chemistry 639 (2010) 95-101.
- [97] R. Drissi-Daoudi, A. Irhzo, A. Darchen, *Electrochemical investigations of copper behaviour in different cupric complex solutions: Voltammetric study*, Journal of Applied Electrochemistry 33 (2003) 339-343.
- [98] A.I. Danilov, E.B. Molodkina, Y.M. Polukarov, *Initial Stages of Copper Electrocrystallization on a Glassy-Carbon Ring-Disk Electrode from Sulfate Electrolytes of Various Acidity: A Cyclic Voltammetry Study*, Russian Journal of Electrochemistry 38 (2002) 732-742.
- [99] L.M. Abrantes, L.M. Castillo, C. Norman, L.M. Peter, *A photoelectrochemical study of the anodic oxidation of copper in alkaline solution*, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry 163 (1984) 209-221.
- [100] I.M. Kolthoff, J.F. Coetzee, *Polarography in acetonitrile. II. Metal ions which have significantly different polarographic properties in acetonitrile and in water. Anodic waves. Voltammetry at rotated platinum electrode*, Journal of the American Chemical Society 79 (1957) 1852-1858.
- [101] P. Kamau, R.B. Jordan, *Complex Formation Constants for the Aqueous Copper(I)-Acetonitrile System by a Simple General Method*, Inorganic Chemistry 40 (2001) 3879-3883.
- [102] K.I. Popov, N.D. Nikolic, *General theory of dispersed metal electrodeposits formation*, en: S.S. Djokic (Ed.) *Electrochemical production of metal powders*, Springer, New York, 2012.
- [103] N.D. Nikolić, Z. Rakočević, K.I. Popov, *Structural characteristics of bright copper surfaces*, Journal of Electroanalytical Chemistry 514 (2001) 56-66.
- [104] S.A. Watson, *The Throwing Power of Nickel and Other Plating Solutions*, Transactions of the IMF 37 (1960) 28-39.
- [105] D. Pletcher, F.C. Walsh, *Industrial Electrochemistry*, 2nd ed., Blackie Academic & Professional, 1990.
- [106] R. Singleton, *Barrel plating*, Metal Finishing 97 (1999) 346-367.
- [107] L.J. Durney, *Barrels*, en: *Electroplating Engineering*, Van Nostrand Reinhold, 1984, pp. 573-605.
- [108] M.B. Diggin, K. Otto, en, Google Patents, 1954.
- [109] D.G. Block, C.V. Bishop, en, Google Patents, 1995.
- [110] W.E. Eckles, B.A. Zinni-Kettering, R.E. Frischauf, en, Google Patents, 2002.
- [111] R. Schueller, P. Romanowski, *Conditioning agents for hair and skin*, Marcel Dekker, Inc, New York, USA, 1999.
- [112] [http://www.fischer-technology.com/fileadmin/documents/tds/EN/TDS\\_CMS2\\_en\\_942-002.pdf](http://www.fischer-technology.com/fileadmin/documents/tds/EN/TDS_CMS2_en_942-002.pdf).
- [113] A. International, en, ASTM International USA, 2002.
- [114] F. Andersen, *Final report on the safety assessment of Polyquaternium-7*, Journal of the American College of Toxicology 14 (1995) 476-484.
- [115] R. Kerby, H. Jackson, *Organic Leveling Agents for Electrolytic Lead Refining*, Metallurgical Society of CIM Annual (1978) 125-131.
- [116] L. Muresan, S. Varvara, G. Maurin, S. Dorneanu, *The effect of some organic additives upon copper electrowinning from sulphate electrolytes*, Hydrometallurgy 54 (2000) 161-169.



- [117] U. Mohanty, B. Tripathy, P. Singh, S. Das, *Effect of pyridine and its derivatives on the electrodeposition of nickel from aqueous sulfate solutions. Part II: Polarization behaviour*, Journal of Applied Electrochemistry 31 (2001) 969-972.
- [118] P. Pary, L.N. Bengoa, W.A. Egli, *Electrochemical Characterization of a Cu(II)-Glutamate Alkaline Solution for Copper Electrodeposition*, Journal of The Electrochemical Society 162 (2015) D275-D282.
- [119] P. Pary, L.N. Bengoa, W.A. Egli, *Baño electrolítico para la deposición de cobre*, AR104255 A1 (2016).