

EL PAPEL DE LA QUIMICA DE LOS COMPLEJOS
EN LA GALVANIZACION ELECTROLITICA

Fritz Räuchle* e Isabel Díaz Tang**

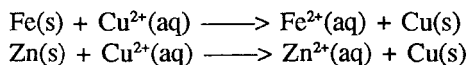
INTRODUCCION

La lucha contra las fuertes pérdidas causadas por la corrosión de los materiales metálicos se sirve principalmente de cinco métodos generales:

- recubrimientos orgánicos e inorgánicos
- modificación de las aleaciones
- diseño adecuado de una estructura
- uso de inhibidores
- polarización electroquímica

Entre los recubrimientos inorgánicos están incluidos los metálicos, que son los que nos ocupan principalmente en esta contribución.

Los recubrimientos metálicos pueden ser originados por cementación de un metal relativamente noble a través de sus iones, por la reducción espontánea favorecida por un elemento menos noble ; por ejemplo:



* Profesor Honorario, Dpto. Ciencias, PUCP

** Sección Química, Dpto. Ciencias, PUCP. Laboratorio de Corrosión, FCI, PUCP

Estas posibilidades que nos ofrece la serie electromotriz de los metales están restringidas en la práctica, porque muchas veces no conducen a capas fuertemente adherentes sino porosas, y por eso son de dudosa eficacia en la separación de un metal de una atmósfera corrosiva, como lo es la de toda la costa peruana.

Los excelentes resultados que nos brinda la galvanotecnia cuando se trata de edificar una barrera contra la corrosión están basados en procesos electro-líticos, mediante los cuales son depositados iones metálicos por un campo eléctrico —o sea, por un proceso no espontáneo— sobre cualquier superficie metálica e inclusive sobre plásticos, previa preparación adecuada.

Este proceso electrolítico permite además depositar aleaciones (Zn/Ni, p.e.) que por sus sobresalientes propiedades mecánicas y químicas gozan de gran aceptación en el mercado de la galvanotecnia.

Los baños galvánicos que se usan frecuentemente, sin embargo, llevan consigo problemas ambientales como la contaminación de ríos, playas y hasta del agua potable, si existe una conexión entre el desagüe de una empresa y un acuífero cercano. Estos baños habitualmente contienen acomplejantes que complican la “química normal” de los iones metálicos presentes.

Por otro lado, estos acomplejantes como CN^- , EDTA, Ox^{2-} , NH_3 , F^- , etc. son de indispensable presencia para garantizar capas metálicas que realmente minimizan la corrosión.

Como los complejos formados son muy estables (y por eso dan buenos resultados en la electrodeposición) en las aguas servidas, no son fáciles de eliminar. Observando los altos valores de sus constantes de estabilidad, se puede estimar la dificultad que representa “romper” estos complejos:

		K_{est}
$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$:	10^{22}
$\text{Ag}(\text{NH}_3)^{2+}$:	$1,7 \times 10^7$
$\text{Zn}(\text{EDTA})_2^{2-}$:	$3,2 \times 10^{16}$
$\text{Al}(\text{Ox})_3^{3-}$:	$2,0 \times 10^{16}$

FUNCION DE LOS COMPLEJOS EN LA GALVANOTECNIA

La presencia de los acomplejantes en los baños galvánicos es multifuncional.

Analicemos primero la composición general de estos baños. Cada electrólito galvánico acuoso está constituido por:

- disolvente : agua
- sales metálicas:
 - a) sales simples (el metal a electrodepositar se encuentra en forma iónica en el agua: complejos acuocatiónicos);
 - b) sales complejas (el metal a electrolizar se halla principalmente en forma de complejos acuoaniónicos)
- sistema tampón (o amortiguador):

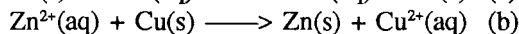
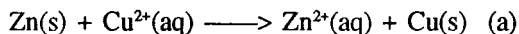
se usa siempre cuando el rendimiento electrolítico está por debajo del 100% o cuando se trabaja con ánodos insolubles (la explicación reside en que el consumo de protones por el proceso catódico de reducción, hace disminuir el valor de pH del baño; en el proceso anódico, por el contrario, se produce oxígeno, lo que disminuye el valor de pH por la eliminación del ion OH^-);
- ténsidos: para garantizar una adecuada viscosidad del baño;
- abrillantadores: para controlar el brillo de la superficie metálica según las necesidades del mercado;
- niveladores: para obtener un color uniforme de la superficie galvanizada.

Como se ha dicho, el acomplejante cumple un rol multifuncional:

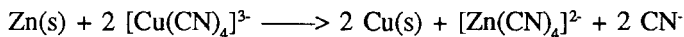
1) La presencia del acomplejante garantiza una cierta sobretensión de la electrolisis, lo que se traduce en una especie de obstáculo en la electrodeposición. Esta sobretensión, sin embargo, favorece una electrodeposición uniforme, porque no permite ninguna dispersión local de la concentración del ion metálico. Sólo el "ion libre" (complejo acuoso) es susceptible de ser electrodepositado y los acomplejantes fijan la concentración del mismo a través de la constante de estabilidad.

Un ejemplo práctico es el cobreado de un objeto hecho de cinc:

E° (V) a 25°C : $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = +0,35$; $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0,67$



Según los potenciales normales, sólo (a) se realiza espontáneamente. Luego, en presencia del ion cianuro, “teóricamente”, a primera vista, la posible reacción sería:



Sin embargo, no se observa reacción alguna, porque el potencial se desplaza hacia el lado activo de la serie electromotriz por el alto valor de la constante de estabilidad del complejo tetracianocuprato (I). Sólo la corriente, el potencial aplicado, fuerza la realización de la electrodeposición y puede aprovechar una mínima concentración del ion de cobre.

2) Influencia sobre el brillo

Electrodeposiciones catódicas hechas a partir de complejos exhiben un grano muy fino. Cuanto mayor es la sobretensión que se establece por la presencia del complejo, mayor es el número de gérmenes que se forman sobre la superficie. Cuanto más gérmenes hay, menor es el tamaño de cada grano resultante. Así, el brillo va directamente en función de la estabilidad del complejo.

Otros factores —no menos importantes— son de carácter físico y comprenden la densidad de corriente (cuanto más alta, mayor brillo) y la temperatura del baño (cuanto más baja, mayor brillo). Estos dos factores tienen repercusión directa en la magnitud de la sobretensión.

De cualquier manera, los acomplejantes no sustituyen a los abrillantadores.

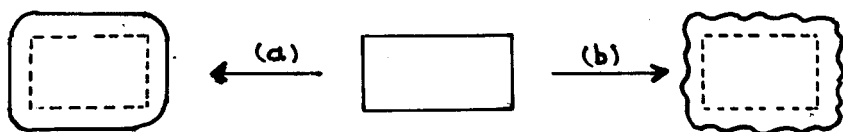
3) Poder de penetración

Hemos aclarado que paralelamente a la estabilidad del complejo va en aumento la densidad de corriente, o sea, la sobretensión necesaria para que haya electrodeposición. Este hecho lleva consigo el incremento de la formación de hidrógeno en los baños y esto, a su vez, determina una posible aparición de poros, hasta la temida fragilización por hidrógeno.

El poder de penetración —o sea, la uniformidad de la electrodeposición independiente de la densidad de corriente (que a su vez, estaría determinada

por la geometría del objeto a galvanizar)— aumenta en presencia de iones metálicos acomplejados. En las partes sobresalientes de la superficie sometida a la electrodeposición, impera una alta densidad de corriente, lo que originaría un rápido crecimiento justamente en dichos salientes, donde se iniciarían puntos de corrosión posterior por el efecto de aireación diferencial.

Como los complejos nivelan el rendimiento de la corriente cubriendo una amplia zona de la curva de densidad de corriente —rendimiento electro-lítico— entonces, en el caso de una alta sobretensión, el poder de penetración se autorregula. Detallemos: en las partes salientes existe una alta densidad de corriente y la mayor sobretensión (= obstáculo para la electrodeposición). Por ello, la parte saliente recibe menos material electrodepositado y va desapareciendo como “saliente”, poco a poco, por el crecimiento más rápido de la región vecina, que es el “valle”.



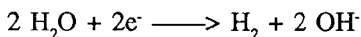
(A) ELECTRODEPOSICION EN PRESENCIA DE COMPLEJOS
 (B) ELECTRODEPOSICION EN AUSENCIA DE COMPLEJOS

4) Electrodeposición de aleaciones

Otro fenómeno facilitado por la presencia del ion acomplejado es la posibilidad de electrodepositar aleaciones. Para ello, es condición la igualdad de potencial redox para los dos (o más) iones metálicos a ser reducidos, algo imposible en la serie electromotriz de los acuocomplejos. Sin embargo, como cada complejo posee su propia constante de estabilidad que determina la existencia de los “iones libres” metálicos, entonces se pueden fijar las condiciones para que, según la ecuación de Nernst y la cantidad de iones libres, coincidan aproximadamente los potenciales efectivos en el baño galvánico. De esta manera, se electrodepositan sin problemas latones a partir de baños electrolíticos de cobre y cinc convenientemente acomplejados.

5) Otro papel importante que cumplen los complejos —por su alta estabilidad, como vemos continuamente— es la supresión de la precipitación de hidróxidos metálicos.

Hemos de contar en la electrólisis —casi siempre— con la formación de hidrógeno, no por la descarga de protones de un ácido presente, sino por la descomposición electrolítica del agua misma (autoionización):

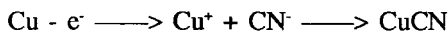


Sobre el cátodo se forma una fina película alcalina que, en ausencia de un tampón eficiente, fomenta la precipitación de hidróxidos metálicos. Estos, a su vez, se adsorben en la superficie del material. El resultado macroscópico es que la adherencia del metal electrodepositado no es satisfactoria. Consecuencias en los parámetros físicos de la barrera así constituida, como dureza y conductividad eléctrica, son inevitables. Además, la capa electrodepositada muestra una resistencia a la corrosión muy irregular.

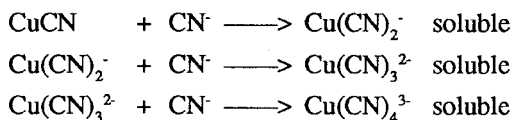
Los acomplejantes no permiten que la concentración de los iones libres alcance el mínimo para sobrepasar el producto de solubilidad de los hidróxidos respectivos.

6) Otro fenómeno químico que ocasionalmente impide la electrodeposición de los metales es la pasivación de los ánodos. Expliquemos esto mediante un ejemplo práctico.

Normalmente se realiza el “cobreado” en un baño cianúrico con un ánodo de cobre que se disuelve poco a poco, abasteciendo la solución con iones cobre (I), que, en presencia del ion cianuro precipita según:



Este precipitado sobre el ánodo lo aislaría y llevaría a una pasivación del mismo, impidiendo su función abastecedora. La adición de iones CN^- libres posibilita la formación de los cianocomplejos conocidos, del tipo cianocuprato (I):



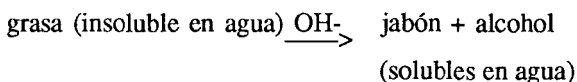
Esta pasivación del ánodo en un baño galvánico es habitual para el Ni y el Sn, por la fácil formación de NiO_2 y SnO_2 , respectivamente.

DESENGRASE

Ningún baño galvánico puede funcionar si el material a ser galvanizado no está completamente exento de grasa o aceites.

La eliminación de las grasas se consigue a través de una saponificación de las mismas.

Como las grasas y los aceites (no minerales) son ésteres formados a partir de un alcohol (glicerina) y ácidos grasos (saturados o no), en un baño galvánico alcalino observamos la siguiente reacción:



Pero sólo los jabones de los álcalis son solubles. En presencia de agua natural, los iones alcalino-térreos Ca^{2+} y Mg^{2+} precipitan como “jabones” que complican —de nuevo— la adherencia de la capa electrolizada sobre la superficie metálica. Sólo en presencia de un acomplejante (en este caso, EDTA o similar) la precipitación de estos indeseados jabones alcalino-térreos no se verifica.

RESUMEN

Podemos resumir el papel de los acomplejantes en los baños galvánicos, como sigue:

- * estabilización de los iones metálicos frente a reducción, oxidación y precipitación
- * aumento de la sobretensión
- * influencia en la estructura cristalina del material electrodepositado (brillo)
- * cambio del rendimiento de la corriente
- * aumento del poder de penetración
- * posibilidad de electrodepositar aleaciones
- * mejora de la adherencia de las capas galvanizadas.

Inconvenientes

Frente a estos efectos positivos —en un trato equilibrado— hay que mencionar por lo menos brevemente, las desventajas que presentan los acom-

plejantes del tipo C-N (CN⁻, EDTA, NTA, etc.) :

- en sedimentos anteriores, activan los metales pesados que perturban el funcionamiento de las plantas de purificación de las aguas servidas
- en su descomposición química o bioquímica consumen oxígeno del agua, vital para otros organismos
- el amoniaco, producto de hidrólisis de muchos acomplejantes es tóxico para la mayoría de los organismos
- por “nitratación bacteriana” se forma nitrato —compuesto de abono— que inicia, junto con el fosfato, la eutrofia de un sistema acuático.

A pesar de muchos esfuerzos por eliminar los acomplejantes de los baños galvánicos, en base a sus desventajas hacia el medio ambiente principalmente, hasta hoy se mantienen estas sustancias por las propiedades tan favorables que confieren a las capas protectoras que minimizan la corrosión.

BIBLIOGRAFIA

1. Lowenheim, F.A. (Ed.) (1974) **Modern Electroplating**, John Wiley, New York.
2. Edwards, J.(1964) *Trans.Inst.Met.Fin.*, **41**, 169.
3. Kendrick, R.J.(1961) *Plating*, **48**, 1099.
4. Saubestre, E.B.(1958) *Plating*, **45**, 927.
5. Hadjiioannou, T., Christian, G., Efstathiou, C., Nikolelis, D. (1988) **Problem solving in Analytical Chemistry**, Pergamon Press.