

## 21. Química

### **Cobreado alcalino: Técnicas de control en nuevo electrolito CuGlu**

Toledo, Ayelen; Egli, Walter; Seré, Pablo; Pary, Paola; Bengoa, Leandro.

[ayelentoledo444@gmail.com](mailto:ayelentoledo444@gmail.com); [w.egli@cidepint.gov.ar](mailto:w.egli@cidepint.gov.ar); [p.sere@cidepint.gov.ar](mailto:p.sere@cidepint.gov.ar);

[p.pary@cidepint.gov.ar](mailto:p.pary@cidepint.gov.ar); [l.bengoa@cidepint.gov.ar](mailto:l.bengoa@cidepint.gov.ar)

Facultad de Ingeniería

Universidad Nacional de La Plata

## Resumen

Recientemente se ha desarrollado un nuevo electrolito de cobreado en medio alcalino (Denominado CuGlu), que utiliza como complejante un aminoácido di carboxílico (ácido glutámico, Glu) eliminando la necesidad de usar cianuro, compuesto altamente perjudicial para la salud y el medioambiente. El presente trabajo de investigación tiene como objetivo desarrollar técnicas de análisis para la determinación de los componentes del electrolito en cuestión ( $\text{Cu}^{2+}$  y Glu) para poder controlar el proceso durante su implementación industrial. Inicialmente, se desarrollaron métodos que implementan la titulación complejométrica y ácido base, respectivamente. Posteriormente, se evaluó el uso de la espectroscopia UV-Visible, de manera de tener un método más simple y ágil para hacer controles a nivel industrial. De los estudios realizados se obtuvo un procedimiento para la determinación de  $\text{Cu}^{2+}$  por titulación complejométrica empleando EDTA como titulante y alizarina como indicador. Para la determinación de Glu se acidifica el analito y luego se realiza una titulación ácido-base con NaOH 1M. Se construye una curva de pH para visualizar la protonación del complejo  $\text{CuGlu}_2^{-2}$ , de cual se obtiene el valor buscado. Empleando la técnica espectrofotométrica para cuantificar el  $\text{Cu}^{2+}$ , se diluyó el analito en una solución glutamato de sodio 0,05 M a pH 8 y se midió la absorbancia a 620 nm. Por otro lado, para cuantificar el Glu se utilizó como diluyente una solución  $\text{CuSO}_4$  0,05M para complejar el exceso de Glu en el analito y se empleó una longitud de onda de 720 nm. Los resultados indican que las técnicas desarrolladas permiten cuantificar ambos componentes en forma reproducible y con una precisión suficiente para ser utilizadas como control de proceso.

**Palabras clave:** Electrodeposición, Titulación, Absorción, cobre, glutamato.

## Introducción

El cobreado alcalino con electrolitos cianurados es un proceso ampliamente difundido y utilizado en la industria galvanoplástica. Se emplea habitualmente como una etapa previa a procesos de terminación sobre sustratos activos (acero, cinc, Zamak®) que se llevan a cabo en baños ácidos (cromado, niquelado, cobreado).

En la actualidad, el impacto ambiental y la afectación a la salud de las personas que generan los residuos provenientes de este tipo de procesos, genera la necesidad de buscar alternativas más amigables con el medio ambiente, con residuos menos contaminantes y que favorezcan un entorno laboral menos peligroso.

Debido a esto, se desarrolló en el CIDEPINT un electrolito de cobreado en medio alcalino libre de cianuro que permite obtener depósitos de calidad y aspecto comparables a los generados con los baños industriales habituales. Dado que los aminoácidos forman complejos estables con el cobre [1] y que en particular, aquellos con dos grupos carboxílicos tienen una mayor influencia en el depósito [2], se seleccionó el glutamato de sodio como reemplazante del cianuro, para evitar la precipitación de CuO a pH superiores a 4.

En las primeras etapas del desarrollo se estudiaron posibles formulaciones y

condiciones operativas [3], se evaluó el comportamiento electroquímico del baño y se caracterizaron los depósitos obtenidos [4]. Conforme se fue avanzando con el estudio, se evaluaron configuraciones experimentales representativas de los sistemas industriales [5].

Actualmente, el electrolito ya patentado (CuGlu) [6] se encuentra en la etapa de prueba en plantas de galvanoplastia. Adicionalmente a los resultados positivos en dichas pruebas, es necesario contar con procedimientos de control de la composición del baño en línea para que el mismo sea empleado en la industria.

## Objetivos

Establecer técnicas de análisis para determinar la concentración del ion  $\text{Cu}^{2+}$  y Glu que sirvan de control de proceso en la industria del cobreado alcalino electrolítico.

## Materiales y Métodos

Se utilizó como analito el electrolito CuGlu, preparado utilizando las drogas sólidas grado reactivo pro análisis de  $\text{CuSO}_4$  ( $\text{Cu}^{2+}$ ) y glutamato de sodio, Glu (0,6 M de glutamato de sodio y 0,2 M de  $\text{Cu}^{2+}$ ). La solución con estas concentraciones se denominó solución base. Se agregó hidróxido de potasio (KOH) sólido para alcanzar un pH de 8. En base a estudios previos [3], se sabe

que a este pH se tiene un único complejo en solución. La concentración de los componentes se varió para evaluar los límites de detección de las técnicas.

### *3.1. Titulación complejométrica del $Cu^{+2}$ con EDTA.*

El electrolito se llevó a una dilución 1:100 y se le agregó ácido sulfúrico al 10% V/V para disociar el complejo  $CuGlu_2^{-2}$  generando  $Cu^{2+}$  libre y 3 gotas de indicador (alizarina). Se tituló con una solución de EDTA 0,05 N, la cual se agregó gota a gota hasta visualizar el viraje de color en el punto final desde transparente a violáceo. La titulación se realizó por triplicado.

### *3.2. Titulación ácido-base para la determinación de glutamato de sodio.*

Para realizar estos ensayos, se diluyó 10 mL del electrolito en 50 mL de agua destilada con el agregado de 1,7 mL de ácido perclórico al 70%. Se valora con solución NaOH 1 M, registrando los valores de pH hasta alcanzar un valor de 14.

### *3.3. Absorción UV-Vis para la determinación del Glu.*

Con el fin de poder medir la concentración de Glu por espectroscopia UV-Vis, se prepararon diluciones 1:50 del electrolito, pero utilizando en este caso una solución

$CuSO_4$  0,05M como diluyente. Esto último tiene como objetivo complejar el exceso de Glu en el electrolito de manera de poder cuantificar este ion midiendo la absorbancia del complejo que forma con el cobre. Debido a que en este caso no se ajusta el pH, el máximo del espectro se ubica a 720 nm. Nuevamente, se utilizó como blanco la solución empleada como diluyente.

### *3.4 Absorción UV-Vis para la determinación del ion $Cu^{+2}$ .*

Para cuantificar la concentración de  $Cu^{2+}$  por esta vía, se prepararon diluciones 1:50 del electrolito, empleando como diluyente una solución 0,05M de glutamato de sodio a pH 8 para evitar la disociación del complejo. Este último posee una coloración azul intensa característica, correspondiente con el máximo de absorbancia a una longitud de onda de 620 nm. Para estos ensayos se empleó como blanco la solución empleada como diluyente.

## **Resultados y Discusión**

### *4.1 Titulación complejométrica para determinar la concentración de $Cu^{2+}$*

Se realizaron 3 ensayos empleando 1mL  $H_2SO_4$  10% v/v y electrolitos con concentraciones de  $Cu^{2+}$  de 0,1M (a), 0,2 M (b) y 0,3 M (c). En todos los casos la concentración de Glu se mantuvo en 0,6 M y el pH = 8. Con la titulación realizada

se obtuvieron los datos experimentales expresados en la **Tabla 1**, dónde se expresan los mililitros de solución titulante ( $V_{tit}$ ) agregados hasta alcanzar el punto final de cada valoración realizada.

Para determinar la concentración de cobre por titulación ingreso el volumen de titulante determinado en la **Ec. 1**.

$$C_{Cu^{2+}}(M) = \frac{0,05M * V_{tit}(mL)}{1mL} \quad \text{Ec.1}$$

**Tabla 1.** Resultados del primer experimento para la determinación de  $Cu^{2+}$

Solución	$V_{tit}(mL)$	$C_{Cu^{2+}}(M)$
<b>a</b>	2,0	0,10
	2,0	0,10
<b>b</b>	4,2	0,21
	4,3	0,22
<b>c</b>	4,8	0,24
	5,1	0,26

Se pudo observar que a concentraciones altas, la titulación tiene error. Por dicha razón se estudió cómo influye el volumen de ácido agregado sobre la precisión del método.

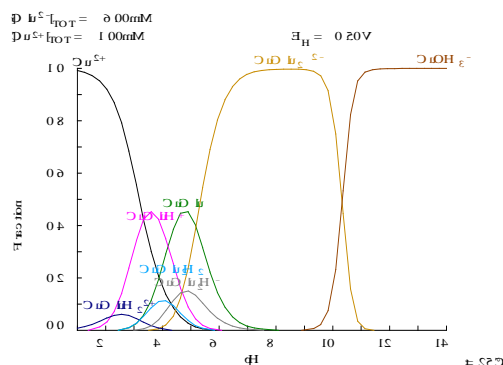
Las muestras fueron preparadas a partir de 1 mL de solución (c) diluidos en 100 mL de agua destilada, utilizando alizarina como indicador de punto final. A cada muestra se le agregaron diferentes cantidades de ácido y se realizaron las titulaciones correspondientes. Los resultados se observan en la **Tabla 2**.

**Tabla 2.** Variación de volumen de ácido inicial en la determinación de  $Cu^{2+}$

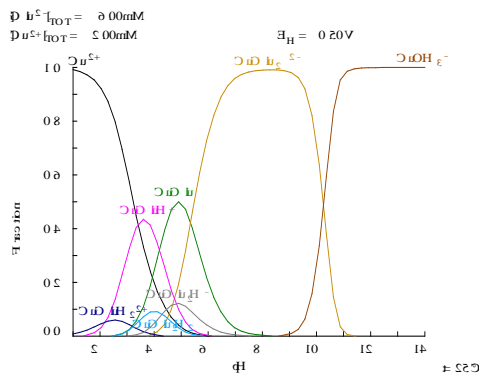
$V_{ácido}(mL)$	$V_{tit}(mL)$	$C_{Cu^{2+}}(M)$
<b>1,5</b>	4,6	0,23
<b>1,5</b>	4,7	0,24
<b>2,0</b>	5,3	0,27
<b>2,5</b>	5,4	0,27
<b>5,0</b>	6,3	0,32
<b>5,0</b>	6,0	0,30

A mayor volumen de ácido, se observa una mejoría en la obtención del título del analito debido a que se garantiza de esta manera la completa disociación del complejo de  $CuGlu$ .

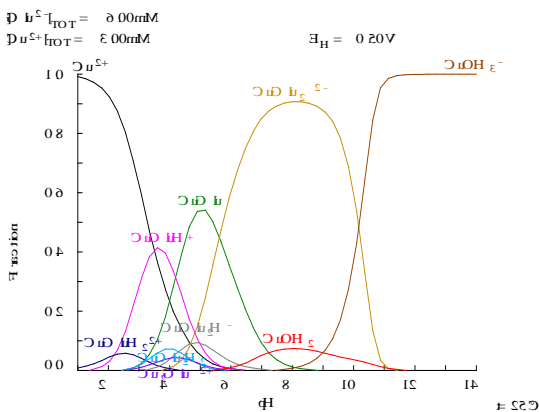
En las **Figuras 1, 2 y 3**, obtenidas a través del programa Medusa, se observan en qué rangos de pH se encuentran los complejos de  $CuGlu$  a diferentes concentraciones de  $Cu^{2+}$ .



**Figura 1.** Complejos de  $CuGlu$  según el pH a concentraciones de  $Cu^{2+}$  de 1 mM.



**Figura 2.** Complejos de CuGlu según el pH a concentraciones de  $\text{Cu}^{2+}$  de 2mM



**Figura 3.** Complejos de CuGlu según el pH a concentraciones de  $\text{Cu}^{2+}$  de 3mM.

Se realizaron los cálculos correspondientes y resultó que el volumen de ácido sulfúrico estequiométrico a utilizar es de 2mL en soluciones hasta 0,24 M  $\text{Cu}^{2+}$  (+/- 10 gr/L en la línea original) a un valor de pH 8, coincidentemente con las experiencias realizadas.

#### 4.2 Titulaciones ácido-base para determinar la concentración de Glutamato.

El Glu posee tres constantes de acidez:  $\text{pK}_1=2,1$ ,  $\text{pK}_2=4,2$  y  $\text{pK}_3=9,6$ . Como entre pH 4 y 10 el  $\text{Cu}^{2+}$  se encuentra

complejado, podremos titular el Glu en exceso entre  $\text{pK}_2$  y  $\text{pK}_3$ . Se decidió realizar la valoración de glutamato de sodio a partir de la solución base utilizando NaOH 0,05M como titulante partiendo desde pH ácido (acidificando con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) hasta pH básico. Como indicadores se utilizó alizarina: rango de viraje: 10,1(amarillo) - 12,0(rojo), y rojo de metilo que posee un rango de viraje de 4,2(rojo) a 6,2(amarillo). En cada viraje de color, se midió el pH de la solución.

No se obtuvieron buenos resultados, ya que no se pudo visualizar correctamente un viraje de color apropiado para el cálculo de la concentración de glutamato, debido a que el analito posee coloración propia (azul oscuro) e interfiere con la percepción de los colores de los indicadores.

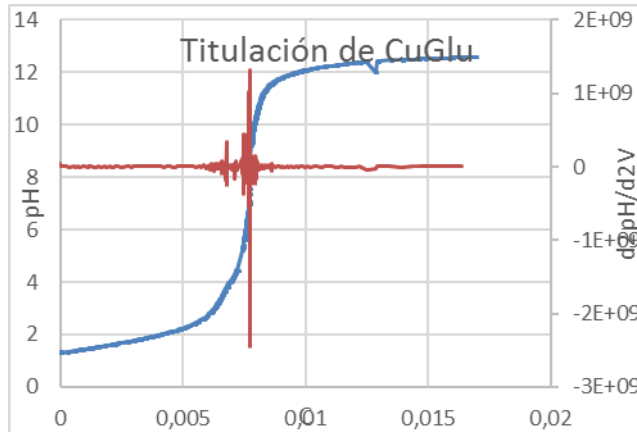
En una segunda instancia, se decidió obtener una curva de titulación construida registrando los valores de pH para determinar los puntos de equivalencia.

Se desarrolló la volumetría empleando un agitador y un pH-metro, con su respectiva calibración previa.

Se tituló 1 mL de solución base acidificando con 2 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10 % v/v diluidos con 100 mL de agua destilada empleando como valorante una solución 0,04689 M de NaOH (título analítico).



En la **Figura 4** se presenta la curva de titulación obtenida y a su vez, se representa la derivada primera.



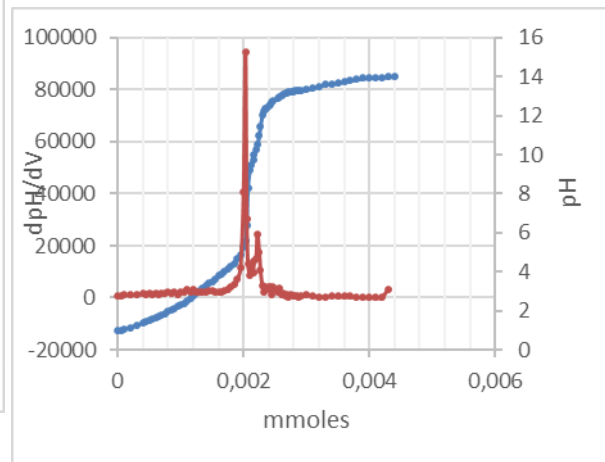
**Figura 4.** Curva de titulación de CuGlu con su derivada primera -Titulante: 0,05M de NaOH

No se observaron los dos puntos de inflexión esperados para  $pK_2$  y  $pK_3$ , por lo que no se pudo calcular la concentración de glutamato en el electrolito. Para mejorar la respuesta del sistema se optó por aumentar la concentración del titulante y cambiar el ácido sulfúrico por perclórico dado que el primero forma un equilibrio que impide ver el cambio de pH en la zona de  $pK_2$ .

Se realizó el mismo procedimiento explicado en el párrafo anterior utilizando como analito 10 mL de solución base diluida en 50 mL de agua destilada con el agregado de 1,7 mL de ácido perclórico al 70% y como titulante una solución 1M de NaOH.

Aquí se utiliza ácido perclórico porque no presenta ningún equilibrio ácido base que pueda interferir con los equilibrios propios

del Glu. Se utilizaron 1,7 ml de ácido perclórico al 70% debido a la estequiometría de reacción.



**Figura 5.** Curva de titulación de CuGlu con su derivada primera-Titulante: 1M de NaOH.

En la **Figura 5** en la curva de la derivada de pH vs volumen de titulante agregado, se ven claramente dos picos correspondientes a los equilibrios  $pK_2$  y  $pK_3$ . Por lo tanto considerando la diferencia de moles agregados hasta alcanzar los picos obtenidos en la derivada primera se pudo calcular la concentración de glutamato libre, entonces empleando los milimoles del pico  $pK_2$  ( $mmoles_{pK_2}$ ) y los milimoles del pico  $pK_3$  ( $mmoles_{pK_3}$ ) expresados en la **Ec. 2**.

$$C(M) = (mmol_{pK_3} - mmol_{pK_2}) \cdot 1000 \frac{mL}{L}$$

**Ec.2**

Para luego calcular la concentración de Glu total se debe multiplicar por dos la concentración de  $Cu^{+2}$  y sumarla para

cuantificar el Glu contenido en el complejo cúprico.

#### 4.3 Determinación de la concentración de Glutamato de sodio por UV-Vis

Como estrategia de análisis se decidió agregar una alícuota de la solución base a una solución de CuSO<sub>4</sub> en exceso (0,05M), de manera de complejar todo el Glu presente. En la **Figura 6** se observa el espectro de absorción de CuGlu R=3 pH=8 usando sulfato de cobre 0,05M como blanco. El analito consta de 1mL de CuGlu R=3 pH=8 en 50 mL de 0,05M de sulfato de cobre.

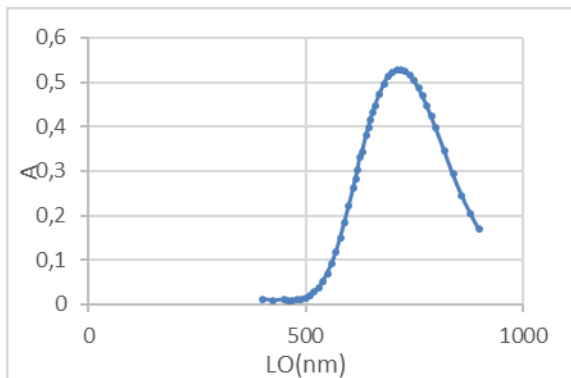


Figura 6. Espectro de CuGlu R=3, Blanco: 0,05M SO<sub>4</sub>Cu

Del análisis del espectro de la **Figura 6** la longitud de onda de trabajo es de 720 nm usando sulfato de cobre como blanco.

Para determinar la recta de calibración que permite estimar la concentración de la muestra a 720 nm, se utilizó como analito 1 mL de CuGlu a diferentes concentraciones de Glutamato en 50 mL de sulfato de cobre 0,05M. Las diluciones deben ser preparadas y leídas dentro de

una hora de tiempo aproximadamente dado que las especies en equilibrio no son del todo estables y para mayores tiempos de almacenaje pueden presentarse diferencias en las absorbancias medidas.

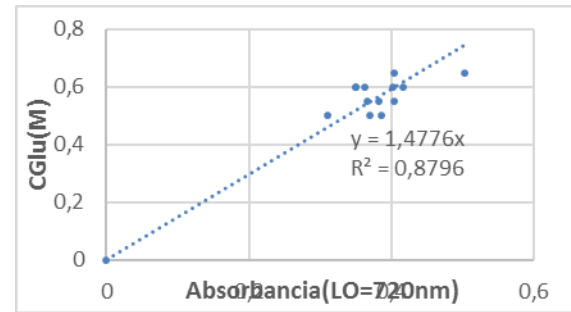


Figura 9. Recta de calibración de CuGlu usando SO<sub>4</sub>Cu 0,05M a 720 nm

La concentración de glutamato de sodio se estima a partir de la **Ec.3** obtenida de la recta de regresión calculada a partir de la **Figura 7**.

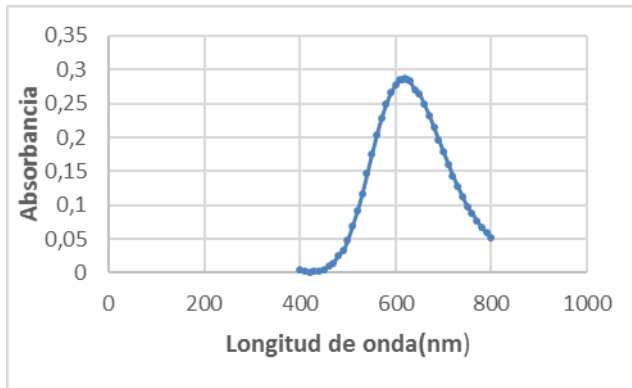
$$C(M) = 1,4776 * A^{(720nm)} \quad \text{Ec.3}$$

Si bien el coeficiente de correlación obtenido ( $R^2=0,88$ ) no es el óptimo para un método analítico de precisión, es útil a los fines de un control de rutina en un proceso productivo.

#### Determinación de la concentración de Cu<sup>2+</sup>.

En este caso se adopta la estrategia inversa a la determinación anterior, agregando la alícuota de solución de CuGlu a una solución de Glutamato de Sodio 0,05M a pH 8, como blanco y diluyente asegurando de este modo que todo el cobre presente estará formando el

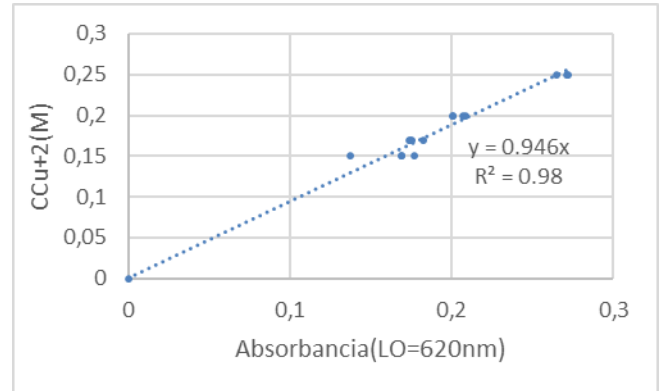
complejo  $\text{CuGlu}_2^{-2}$ . En la **Figura 8** se observa el espectro de absorción del  $\text{CuGlu}$   $R=3$  utilizando una solución 0,05M de Glu como blanco.



**Figura 8.** Espectro de absorción del electrolito  $\text{CuGlu}$ , Blanco: Glutamato de sodio 0,05M.

Según la **Figura 8**, la longitud de onda de trabajo para la determinación de cobre utilizando estas soluciones es de 620 nm.

La curva de calibración para la medida de concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  a 720nm se obtuvo utilizando un 1 mL de  $\text{CuGlu}$  con diferentes concentraciones de ion cobre en 50 mL de glutamato de sodio 0,05M a pH 8.



**Figura 9.** Recta de calibración para determinar la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  en  $\text{CuGlu}$ .

La concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  en el electrolito  $\text{CuGlu}$  se determina según la **Ec. 4**.

$$C(M) = 0,946 * A^{(620nm)} \quad \text{Ec.4}$$

Se observa en la **Figura 9** que la dispersión es aceptable para el método ( $R^2=0,98$ ).

La mejora en la precisión del método respecto al de la determinación de Glu se debe que en este caso se puede ajustar el pH del diluyente a 8 evitando así la inestabilidad de los complejos formados entre el  $\text{Cu}^{2+}$  y el Glu.

### Conclusiones

Se desarrollaron diferentes métodos de análisis para la determinación del  $\text{Cu}^{2+}$  y del Glu. Estas técnicas son de fácil implementación experimental y son adaptables para poder disponer de un sistema de control de proceso en el ámbito industrial.



## Bibliografía

- [1].R. M. Smith and A. E. Martell, (1989). *Critical stability constants. Volumen 6-Second Supplement*
- [2].S. Adamek and C. A. Winkler "Glutamic acid as an addition agent in the electrodeposition of copper" *Canadian Journal of Chemistry*. 1954 32 (10), 931-940
- [3].P.Pary, L.N. Bengoa, W.A. Egli, (2015). *Caracterización de depósitos de cobre en medio alcalino libre de cianuros*. 15º Congreso de Metalurgia y Materiales. Universidad de Concepción, Chile
- [4].P.Pary, L.N. Bengoa, W.A. Egli, (2015). *Electrochemical characterization of a Cu(II)-Glutamate alkaline solution for copper electrodeposition*. *Journal of the Electrochemical Society*, 162 (7), D275-282
- [5] P. Pary, L.N. Bengoa, J. Baliño, P.R. Seré, W.A. Egli, (2017). *Desarrollo de electrolito de cobreado en medio alcalino libre de cianuro*. Cuarto Congreso Internacional Científico y Tecnológico de la Pcia. de Bs. As. Universidad Nacional de Quilmes.
- [6] W. Egli, P.R. Seré, L.N. Bengoa, P. Pary. *Baño de cobreado electrolítico libre de cianuro*. Patente CONICET INPI N° 20160101009.
- [7] Daniel C. Harris. *Análisis Químico Cuantitativo*. 3º Edición.
- [8] Ma Del Mar De La Fuente Garcia-Soto, Adolfo Narros Sierra, Víctor Manuel Díaz Lorente, Frutos Pozas Requejo. *Experimentación en química general*
- [9] Pedro Claudio Rodríguez, (2010). *Galvanoplastia aplicada: Teoría y Práctica*.
- [10] Hu Yan, Wang Yuanhao, Yang Hongxing, (2017). *TEOS/silane coupling agent composed double layers structure: A novel super-hydrophilic coating with controllable water contact angle value*. *Journal of Applied Energy*, 185, 2209-2216.

## Agradecimientos

Agradezco a Walter Egli, Pablo Seré, Paola Pary y Leandro Bengoa, por el amable trato recibido, por el apoyo brindado y por su disponibilidad horaria en el transcurso de mi trabajo de investigación como becario en su laboratorio.

<https://digital.cic.gba.gob.ar/bitstream/handle/11746/6796/Pary.pdf?sequence=1&isAllowed=y>