

## Historia de la galvanotecnia y técnicas afines

Enrique Julve

**Resumen:** Los recubrimientos metálicos electrodepositados y la técnica empleada para producirlos (galvanotecnia) ocupan un lugar muy destacado en el mundo tecnológico actual. En este trabajo se relata el advenimiento y desarrollo de esa técnica –ligada íntimamente a la electroquímica– y de las afines a ella, citando a los investigadores que a lo largo de su Historia han contribuido a su desarrollo.

**Palabras clave:** Galvanotecnia, recubrimientos metálicos, electrodeposición, historia, electroquímica.

**Abstract:** Metallic electroplates and the technique used to produce them (Electroplating) are very important in the actual technologic world. In this work, the advent and development of metal deposition and related techniques are described. Researchers who contribute to Electroplating development through its History are also mentioned.

**Keywords:** Electroplating, electrodeposits, metallic coatings, History, Electrochemistry.

### Introducción: Galvanotecnia y técnicas afines

Aunque en la bibliografía mundial hay bastantes referencias acerca de los comienzos y el transcurrir de la técnica de la electrodeposición de metales (galvanotecnia) –una de las ramas industriales más importantes de la electroquímica–, en España apenas existen. Por este motivo, en este artículo, se pretende dar a conocer sus orígenes y su desarrollo, así como las técnicas afines a ella.

La electrodeposición de metales y aleaciones, tanto en su ejecución como en la preparación de los objetos a ser recubiertos, conlleva el conocimiento de una serie de disciplinas complejas, como la electroquímica (principalmente), la mecánica, la metalurgia y la ingeniería. El *proceso de la electrodeposición de metales* consiste, a grandes rasgos, en la descarga de un metal sobre un electrodo llamado *cátodo* en contacto con un electrólito (conteniendo primordialmente iones de ese metal), por el paso de la corriente eléctrica continua, al tiempo que en otro electrodo llamado *ánodo* se produce la parcial disolución de ese metal.<sup>[1][2][3][4][5]</sup> En la figura 1 se ilustra esquemáticamente este proceso.

Una técnica afín a la galvanotecnia es la *deposición química "sin corriente"*. En este caso la deposición del metal sobre el sustrato se produce mediante un proceso de reducción y catalítico o como consecuencia de un desplazamiento galvánico en el que interviene la diferencia de potencial electroquímico entre el metal-base y el metal de recubrimiento.<sup>[4]</sup> La galvanotecnia posee una gran importancia tanto desde el punto de vista teórico como tecnológico e industrial, utilizándose para muy diversos fines, como la prevención de la corrosión de materiales metálicos, en joyería y bisutería, en la metalización de plásticos, en el electroconformado y en la macro y microelectrónica:<sup>[1][2][3]</sup>



E. Julve

Departamento de Química. Facultad de Ciencias.  
Universidad Autónoma de Barcelona. 08193 Bellaterra.

C-e: [secreaipet@hotmail.com](mailto:secreaipet@hotmail.com)

Recibido: 12/11/2008. Aceptado: 01/05/2009.

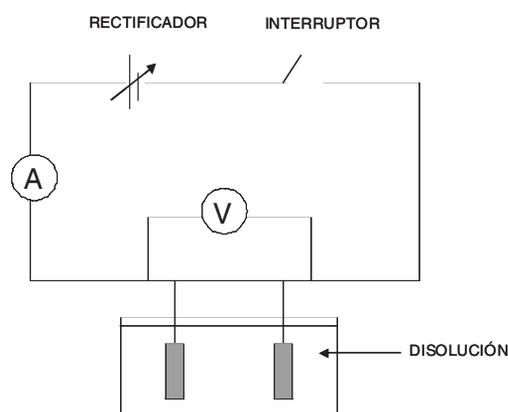


Figura 1. Esquema ilustrativo del montaje de instrumental para la electrodeposición de un metal. A: amperímetro, V: voltímetro.

### Antecedentes: los recubrimientos metálicos en la Antigüedad

La práctica de revestir un metal con otro metal o de un no-metal con un metal data de tiempos muy remotos, pudiéndose afirmar que la cerámica antigua fue el primer caso en que un revestimiento metálico se depositó sobre un material inerte, no metálico. Trofeos de la civilización protohistórica de Italia, de unos 3000 años de antigüedad, constituidos por enseres artísticos en los que el metal está unido a un material inerte (vasos y otras cerámicas decoradas con láminas metálicas) atestiguan esta práctica. Estos recubrimientos metálicos eran, al comienzo, de carácter utilitario, pero más adelante los hallamos en el área de las monedas de trueque, revestidas de un metal precioso. Se trataba de discos de cobre –raramente de hierro– recubiertos completamente (incluso en los bordes) por una fina película de plata aplicada por chapado. El historiador Herodoto cuenta como, hacia el año 530 a.C., Polícrates de Samos engañó a los espartanos pagándoles con estateras de plomo revestidas de oro. Este hecho no constituía un caso aislado pues parece ser que en aquella época la circulación de monedas griegas plateadas era relativamente común. Así, de los dos ejemplares de la moneda del ateniense Temístocles de Magnesia, una de ellas estaba recubierta. Se conocen monedas de Siracusa, Messana, Metaponto, Velia y Posidonia recubiertas de metal precioso, e incluso en la Roma republicana y en el Imperio romano circulaban monedas oficiales llevando recubrimiento de plata. Menos frecuentemente, circulaban también monedas con recubrimiento de

oro, procedentes probablemente, más que de cecas oficiales, de expertos falsificadores.<sup>[6]</sup> Se trataba, en todos estos casos, de recubrimientos metálicos preciosos aplicados por vía mecánico-térmica. En la figura 2 se muestran algunas de las monedas más antiguas que fueron objeto de falsificación.

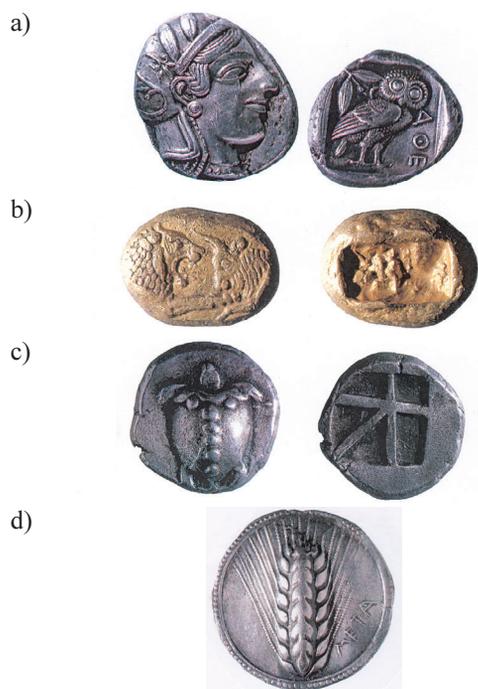


Figura 2. a) Media estátera de oro, de Sardes (Lidia), acuñada en el siglo VI a.C. b) Estátera de plata de la isla de Egina, acuñada entre 550 y 480 a.C. c) Tetradracma de plata de Atenas, acuñada entre 550 y 480 a.C. d) Estátera de plata de Megaponto (Magna Grecia, sur de la península Itálica) de finales del siglo VI a.C.

Con respecto a la deposición de recubrimientos metálicos por vía electrolítica o por vía química por reducción, no existe constancia de que se aplicara por esas fechas, aunque se han hallado evidencias de que ya los antiguos egipcios podrían haber empleado algún electrólito ácido de cobre (semejante al utilizado muchos años después por Daniell, Jacobi y Spencer) para obtener, con ayuda de láminas de cinc en contacto con la superficie a recubrir, hojas de espadas y estatuillas, objetos hallados en las tumbas de faraones en las localidades de Memfis y Tebas. Pero al parecer, el *cobre* no fue el único metal cuya deposición por vía química de reducción galvánica conocían los egipcios, ya que investigaciones llevadas a cabo en los años 1960–1970 señalan la posible obtención por esta vía de finísimas láminas de oro de gran pureza (99,9% Au) halladas en las tumbas de algunos faraones. Por otra parte, piezas arqueológicas cobreadas, plateadas y doradas, catalogadas en la época de la dinastía de los Sasánidas (226 a 541 d.C.) y encontradas en excavaciones cercanas a la ciudad de Ctesifonte (Mesopotamia, actual Irak) podrían haber sido recubiertas, no por vía mecánico-térmica, sino quizá por desplazamiento químico.<sup>[4]</sup> Aunque, sin duda, ni los egipcios ni ningún otro pueblo antiguo conocía la electricidad, parece que algún grupo de personas –ligado seguramente a la clase sacerdotal– sabía de algún procedimiento empírico que provocaba la deposición del cobre, el oro y la plata, lo que podría considerarse como una primitiva galvanostegia. Puede ser también que los antiguos egipcios conocieran la metalización de material inerte no metálico (como tejido o made-

ra), lo que podría considerarse como una primitiva galvanoplastia. Un hecho muy curioso, que avalaría hasta cierto punto la posesión de ese conocimiento por parte de los pueblos antiguos, ocurrió en 1938, en el Museo Nacional de Arqueología de Irak, en Bagdad. El director de antigüedades de dicho museo, W. Konig, repasando los restos hallados en unas excavaciones arqueológicas cercanas, de 1936, descubrió un juego de cuatro vasijas de cerámica deslustrada (arcilla no vidriada) extraídas de una tumba de la época de la ocupación parta de Mesopotamia. Tres de esas vasijas (de 40 mm de altura y 33 mm  $\varnothing$ ) llevaban en su interior un cilindro de cobre puro hecho de una fina lámina de ese metal, con una placa redonda de cobre soldada al fondo del mismo. Una de las vasijas llevaba, además, un perno (varilla) de hierro en el interior del cilindro, con los restos de un tapón de asfalto que lo cerraba en su parte superior y al que el perno estaba unido, horadándolo. Aunque dicho perno estaba muy oxidado, dejaba entrever que en su tiempo debía ser redondo y de espesor uniforme. Por otra parte, junto a esas vasijas se hallaron restos de otras varillas de hierro y de cobre que, presumiblemente, debían servir de conductores o de piezas de recambio. Examinando la chocante disposición de las vasijas, Konig observó que se asemejaban a células galvánicas, que debían haber sido usadas en esos antiguos tiempos de un modo semejante a como en ese año 1938 las empleaban los joyeros de Irak para electrodepositar oro a partir de una disolución de cianuro de oro contenida en un vaso poroso, con una misma disposición que el cilindro de cobre de las antiguas vasijas.<sup>[4][6][7]</sup> Esta historia de la "Batería de Bagdad" dio lugar a una encendida controversia entre los investigadores galvanotécnicos, que todavía dura.<sup>[8][9]</sup> Si se confirmara, la teoría publicada por Konig situaría la electrodeposición de oro –y por tanto la galvanotecnia– más de un milenio antes de su primera práctica en Europa. Sin embargo, no hay evidencia suficiente para creer que los artesanos de la antigua Mesopotamia descubrieran o utilizaran tal proceso electrolítico,<sup>[10]</sup> a menos que nuevos análisis más cuidadosos de esas vasijas y sus contenidos demuestren lo contrario.

### Comienzos de la electroquímica y de la galvanotecnia

Con el descubrimiento de la pila de A. Volta, puede establecerse en el año 1800 el inicio de la era de la electrodeposición de metales, es decir, el nacimiento de la galvanotecnia y técnicas afines. Antes de esta fecha, A. Lavoisier (1743–1794) ya había formulado las leyes de conservación de la masa, y L. Galvani, en 1780, realizaba sus experiencias "eléctricas" con ancas de rana. Estas experiencias llamaron la atención de Volta, que ya había trabajado con el electróforo (máquina de fricción y fuente única de electricidad que sólo mantenía la corriente durante una fracción de segundo) y había inventado un electrómetro capaz de medir cantidades muy pequeñas de electricidad. Las experiencias de Galvani y las propias llevaron a Volta a establecer su pila, consistente en discos alternados de plata, papel secante empapado de agua-sal, y cinc. En la citada fecha de 1800, los experimentos de L. V. Brugnatelli (figura 3), colaborador de Volta, establecerían el inicio de la galvanotecnia. Este investigador depositó por primera vez por vía química de reducción los metales *plata* y *oro*, a partir de un baño de fulminato, al tiempo que, aprovechando el descubrimiento de la pila voltaica, depositaba por primera vez por vía electrolítica, los metales *plata*, *cinc* y *cobre*<sup>[11]</sup> y, pos-



Figura 3. Luigi Valentino Brugnatelli.

teriormente, oro.<sup>[12]</sup> En Londres, el mismo año y de forma independiente, W. Cruickshank, usando el electromotor voltaico, conseguía depositar *cobre* a partir de un electrólito conteniendo iones de ese metal.<sup>[13]</sup> Los trabajos de Brugnatelli, profesor de Química en la Universidad de Pavia, se publicaron con poca difusión internacional en los Anales de dicha universidad<sup>[4][14][15]</sup> y no se dieron a conocer al mundo científico de la época, a causa de un desaire sufrido en la Academia de Ciencias de Francia. La importancia del hallazgo de la pila de Volta impresionó sobremanera a los científicos franceses, y Napoleón Bonaparte, en nombre de la Academia Nacional de Ciencias, le invitó a París a dar cuenta de su descubrimiento. Volta aceptó la invitación y en esa visita le acompañó su amigo Brugnatelli. A lo largo de la demostración y del discurso, Volta fue presentado a Napoleón y aquél, a su vez, presentó a su amigo como "mi colega, el gran químico italiano". Según parece, Napoleón, dando muestras de su chauvinismo, volvió la espalda a Brugnatelli al tiempo que comentaba que "no había grandes químicos en Italia". Profundamente ofendido por este gesto y estas palabras, Brugnatelli regresó a Pavia y no quiso tener en el futuro ninguna relación con la Academia de Ciencias de Francia. Así, su primer trabajo, utilizando la electricidad voltaica en varias disoluciones de metales (oro y plata entre ellos) para depositarlos por esta vía, no fue enviado a Francia para su publicación y conocimiento, perdiéndose así las primicias de tan importante descubrimiento.<sup>[4][14][15]</sup> Entre 1816 y 1818, Brugnatelli publicó otros trabajos de galvanotecnia, entre ellos la metalización galvánica con *cobre* de materiales inertes hechos conductores mediante polvo de grafito.<sup>[6][16]</sup> Aunque no todas las investigaciones de este químico poseían en aquella época interés práctico, cabe, sin embargo, considerarlo como pionero e implantador de la galvanotecnia, al entre-ver su finalidad aplicativa y señalar su importancia. A Brugnatelli le sucedieron otros investigadores italianos. C. L. Nobili<sup>[17]</sup> descubrió y describió la metalcromía en 1834, F. Zantedeschi<sup>[18]</sup> practicó la electrotipia en 1841, S. Marianini<sup>[19]</sup> estudió el *cobreado* electrolítico en 1840–1844 y F. Selmi<sup>[20]</sup> aportó novedades con respecto a la electrodeposición de *plata* y *oro* en 1844. Treinta años después del descubrimiento de la electrodeposición de metales por Brugnatelli, un cirujano de Birmingham llamado John Wright redescubrió parcialmente ese hallazgo e indicó que un electrólito basado en cianuro potásico era el más idóneo para la electrodeposición de *oro* y de *plata*, aunque no consiguió demostrarlo. Un año más tarde, en 1839, en esta ciudad, los hermanos George Richard y Henry Elkington, combinando el electrólito citado con las técnicas experimentadas por O. W. Barrat, publicaron el primer



Figura 4. Moritz Hermann von Jacobi.

procedimiento electrolítico para la deposición de *plata* y *oro*, patentándolo al año siguiente.<sup>[21][4]</sup> En este descubrimiento influyeron las experiencias prácticamente simultáneas de M. H. Von Jacobi (Boris Simonovitch Jacobi) en San Petersburgo (Rusia) y de C. J. Jordan y T. Spencer en Inglaterra, quienes entre 1837 y 1839 depositaron por primera vez mediante corriente eléctrica continua, recubrimientos de *cobre* de gran espesor, que utilizaban para la elaboración de moldes de imprenta y en el electroconformado, dando lugar, por tanto, al nacimiento de la galvanoplastia. M. H. Von Jacobi (figura 4), considerado el padre de esa técnica, presentó, en la primavera de 1838, en la Academia de Ciencias de San Petersburgo, una comunicación referida a la reproducción en *cobre*, por vía galvanoplasta, de medallas y otros objetos, y en el año siguiente reprodujo en *cobre* el bajorrelieve del escultor F. P. Tolstoi representando "El banquete en la casa de Ulises".<sup>[6][22]</sup> Como se ha dicho, casi simultáneamente, Spencer y Jordan, en Inglaterra,<sup>[23]</sup> obtuvieron diversos objetos recubiertos con *cobre* de gran espesor y, en 1840, F. Murray electrofabricó reproducciones en *cobre* utilizando material no conductor (madera y yeso) previamente grafitizado.<sup>[24]</sup> Bastantes años después, en 1879, el estadounidense R. Barrie patentó el proceso de electroconformado, empleado para la fabricación de estatuas y objetos de formas intrincadas y difíciles. En la figura 5 se muestra una copia de esta patente norteamericana.<sup>[25]</sup> Utilizando el nuevo método de deposición electrolítica de oro patentado por él y su hermano, G. R. Elkington elaboró con bajo coste una serie de artículos de gran uniformidad y cali-

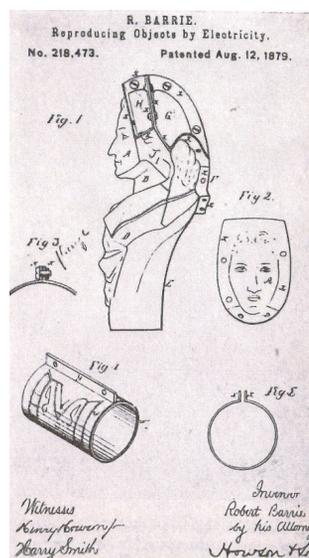


Figura 5. Patente norteamericana para el electroconformado (S. Barrie).

dad que pronto dominó el mercado del dorado, primero en Birmingham y después en toda Inglaterra. En 1841, L. Elsner<sup>[26]</sup> utilizó electrólitos basados en sulfito y ferrocianuro para electrodepositar oro, y un año más tarde Wiemens<sup>[4]</sup> empleó tiosulfato para el mismo fin. Poco después, en 1847, Roseleur y Lanau<sup>[27]</sup> utilizaron electrólitos basados en ácidos fosfórico y sulfuroso. En Francia, el procedimiento de deposición de plata y oro de los hermanos Elkington tuvo un gran éxito comercial, y C. Christofle, que compró las patentes, pronto adquirió gran fama en el campo de la joyería al aplicarlo a una gran variedad de artículos de lujo. Así, las más de 1.200 piezas de cubertería preparadas para el banquete de recepción oficial, en París, de Napoleón III, fueron suministradas por el taller de Christofle (figura 6). En esa época se llevó a cabo en Rusia la electrodeposición de oro de mayor envergadura, a raíz de la compra, en 1839, de la patente de M. H. Jacobi para la electrodeposición de *cobre* por parte del zar Nicolás I. Allí, el "Taller mecánico y de fundición para el electroconformado", propiedad de M. C. Napoleón, duque de Leuchtenberg y yerno de Nicolás I, recubrió con oro las cúpulas e interiores de gran parte de las catedrales rusas, así como parte de los iconos y estatuas, sustituyendo esta nueva técnica de cubrición a la anterior, peligrosa, que empleaba mercurio. Un ejemplo de aplicación masiva de la deposición electrolítica de oro es el dorado de los interiores de la catedral de San Isaac, en San Petersburgo. La cúpula exterior de esta catedral había sido dorada en años anteriores mediante la técnica del mercurio, lo que ocasionó la muerte por envenenamiento de más de 50 trabajadores. Cuando se decidió dorar la parte interior de la misma, se adoptó el procedimiento electrolítico, utilizando grandes cubas conteniendo hasta 5.000 litros de baño de oro para el dorado de las bases y capiteles de las columnas interiores, y requiriendo el proyecto total el empleo de unos 280 Kg. de ese metal.<sup>[4][14][15]</sup>

A partir de 1860, la electrodeposición de oro creció considerablemente desde el punto de vista industrial, pero no desde el punto de vista tecnológico, usándose los mismos electrólitos empleados en los comienzos de esta técnica. En Inglaterra, con el paso de la influencia victoriana y la pobre demanda de objetos de arte, este procedimiento quedó relegado a los talleres de joyería, utilizándose casi exclusivamente para bisutería y artículos de baratija, y olvidándose prácticamente su empleo en el electroconformado y en la producción masiva. Hay que esperar a 1929 para ver resurgir este recubrimiento precioso y, especialmente, al período 1940–1942, con la aparición de la electrónica. En lo que respecta a los recubrimientos de *plata*,

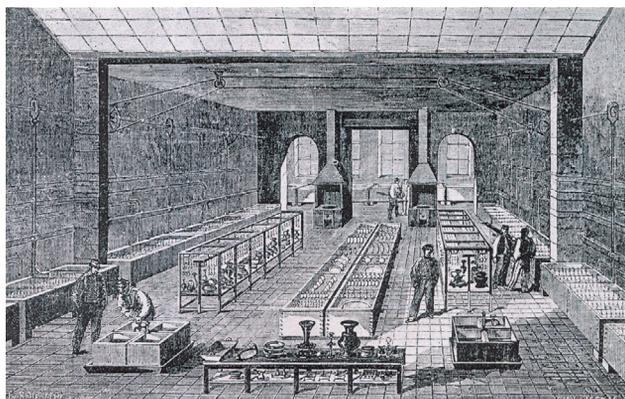


Figura 6. Taller de Christofle para la electrodeposición de oro y plata, en París, en el año 1845. (Grabado de la época).

desde su introducción industrial en 1840 por los hermanos Elkington, su empleo corrió parejo al del oro, siendo al principio meramente decorativos (joyería, bisutería y cubertería), y extendiéndose después a campos como la fabricación de espejos y de recipientes para la industria química naciente. En 1850, en Milán, los hermanos Broggi aplicaron a gran escala la electrodeposición de *plata* utilizando el método de la factoría de Christofle aunque introduciendo un aspecto revolucionario en aquella época, ya que la corriente eléctrica se producía con una rudimentaria dinamo parecida a la máquina magneto-eléctrica de Nollet. A partir de esa fecha, los recubrimientos de *plata* adquirieron gran auge, coronado en los años 50 al aplicarse a las industrias eléctrica y electrónica.

En cuanto a los recubrimientos industriales para la prevención de la corrosión, especialmente del hierro y aleaciones férreas, la galvanotecnia prestó, ya desde la época de su aparición, inestimables servicios. Así lo manifiestan los éxitos logrados por los recubrimientos industriales de *cinc*, *cadmio*, *estaño*, *níquel* y *romo*, junto a los de *cobre*, empleados para ese cometido, así como los de las aleaciones *latón* y *bronce*. Los primeros recubrimientos de cinc se obtuvieron en el año 1741 por el químico francés Moulin, sumergiendo los objetos a recubrir en un baño de cinc fundido. Posteriormente, otros investigadores, como el obispo Watson y H. W. Crawford en Inglaterra, Bauschaendorf en Leipzig (Alemania) y Sorel en Francia,<sup>[28]</sup> siguieron éste o parecidos procedimientos. En 1846, Morewood y Rogers<sup>[28]</sup> realizaron el primer recubrimiento de cinc por vía mecánica. La obtención de recubrimientos de cinc por vía electrolítica para proteger al hierro y al acero, tuvo lugar en 1840, registrándose en 1862 la primera patente y habiendo quedado plenamente establecida su práctica desde 1916.<sup>[28]</sup> Los recubrimientos de *cadmio* sólo se han aplicado a escala comercial por vía electrolítica. Aunque hubo mucho interés en depositar este metal por inmersión –como en el caso del cinc– y por rociado, estas tentativas tuvieron muy poco éxito. La primera patente acerca de la electrodeposición de cadmio fue registrada en Inglaterra en 1849 por Rossell y Woolrich,<sup>[29]</sup> pero hasta 1886 (o 1915, según autores) no fue utilizado este recubrimiento comercialmente como capa protectora de hierros y aceros. En 1919, este depósito estaba ya completamente consolidado en el mundo comercial,<sup>[30]</sup> aunque 50 años después su uso quedó muy restringido por su toxicidad manifiesta.

La práctica de recubrir vasijas de cobre con estaño era también conocida en la época romana, hacia el año 23 d.C., así como el estañado de utensilios de cocina de hierro colado, como relata el historiador Plinio.<sup>[31]</sup> Aunque este recubrimiento se aplicaría por inmersión de los objetos en un baño de estaño fundido, puede suponerse también el estañado de los objetos previamente calentados.<sup>[28]</sup> El recubrimiento de láminas de hierro con estaño es bastante más reciente. Según una leyenda, un minero procedente de Cornualles descubrió estaño en las Montañas Erzgebirge de Bohemia en el año 1240 de nuestra era, estableciéndose entre ese año y 1575 la industria del estañado en esa región alemana. La manufactura del estañado de cinc se extendió a Sajonia en 1600 (según cuentan, debido a que un monje que había visitado Bohemia disfrazado, lo vendió al duque de Sajonia) y, posteriormente a Dresde en 1665.<sup>[28]</sup> Unos años más tarde, el inglés A. Yarranton, quien visitó la ciudad para familiarizarse con esa práctica, intentó llevarla a Pontypool, en el sudoeste de Inglaterra, pero no logró patentarla en el país, y no fue hasta

bastantes años más tarde, en 1720, que Hanbury, recogiendo el proyecto de Yarranton, estableció la primera industria de estañado de láminas de cinc. Esta industria quedó totalmente consolidada en 1728, a raíz de la sustitución del viejo método del martilleado por el nuevo de laminación, extendiéndose años más tarde al sur de Gales, donde ya era floreciente en 1870. Unos veinte años después, el estañado por vía mecánica se consolidaba plenamente en Estados Unidos.<sup>[28]</sup> En lo que respecta a la deposición de estaño por vía electrolítica, se menciona una práctica en el año 1850, pero no fue hasta 1930 cuando alcanzó interés comercial, y particularmente en 1937, debido a la introducción del estañado en continuo.<sup>[28]</sup>

Desde que E. Weston, en 1875, construyó la primera dinamo para la galvanotecnia, en sustitución de las antiguas pilas (de Smee y Bunsen), esta técnica alcanzó un gran auge, especialmente para la electrodeposición de níquel. En 1837 G. Bird<sup>[31]</sup> había descrito un baño para este propósito, así como también lo hicieron J. Shore<sup>[32]</sup> (1840) y A. Smee (1841) en Inglaterra, Ruolz (1843) en Francia, Böttger (1843) en Alemania, G. Gore (1855) y Bequerel (1862). Sin embargo, fue I. Adams, siguiendo los pasos de Roseleur en 1849, quien patentó en 1869 en Boston el primer baño comercial de niquelado,<sup>[33][34]</sup> dando a su Compañía el virtual monopolio del niquelado electrolítico durante los siguientes 17 años, primero en Estados Unidos (Boston y Nueva York) y luego en Inglaterra (Liverpool y Birmingham) y Francia (París). En esos años, W. H. Remington publicó otra patente para la electrodeposición de níquel, comercializando también el proceso.<sup>[35]</sup> Posteriormente, en 1873, Adams<sup>[36]</sup> patentó otro procedimiento basado en el sulfato; en 1878 E. Weston<sup>[37]</sup> patentó la introducción de ácido bórico en el baño, y en 1879 Powell<sup>[34]</sup> la de ácido cítrico y benzoico como aditivos. En 1880, Pfanhauser en Viena y E. R. Canning en Birmingham fabricaron sales de níquel para baños de niquelar,<sup>[34]</sup> fundando sus respectivas compañías: Langbein Pfanhauser Werke (LPW) y Canning Ltd. Desde estos años hasta 1916, en que O. P. Watts dio a conocer el famoso baño de níquel que lleva su nombre,<sup>[38]</sup> fueron propuestos varios electrólitos por diversos investigadores: Canning, Langbein y Pfanhauser, Bancroft y Foerster, pero ninguno alcanzó el éxito del baño de Watts.

En lo que respecta a los recubrimientos de *romo*, cabe indicar que los primeros intentos para depositar este metal por vía electrolítica comenzaron en el período de 1847 a 1854 por parte de los americanos Junot y Bunsen.<sup>[6]</sup> En años posteriores, A. Geuther empleó un baño de ácido crómico,<sup>[28]</sup> si bien los intentos para repetir este experimento no dieron resultado positivo y, hasta 1905, en que H. R. Carveth y B. E. Curry explicaron los fallos debidos a una inadecuada densidad de corriente, no se comenzó a electrodepositar *romo* de alguna calidad.<sup>[39][30]</sup> La comercialización del proceso se inició en 1923–1927 a partir de los trabajos de C. G. Fink y C. H. Eldridge<sup>[40]</sup> en Inglaterra y de E. Liebreich<sup>[41][30]</sup> en Alemania, comenzando entonces un notable auge de ese proceso, especialmente asociado al níquel en el par níquel-romo para la prevención de la corrosión de hierros y aceros.

Como se ha dicho, tanto el *cobre* como su aplicación como recubrimiento por vía mecánica se conocían desde tiempos muy antiguos, aunque su deposición por vía electrolítica se remonta a las experiencias de Daniell y otros. Al contrario de los citados anteriormente, los recubrimientos de *cobre* electrodepositados no se utilizaban como protectores directos del hierro y aleaciones en el siglo XIX y principios del XX, sino

especialmente como capa intermedia para garantizar una buena adherencia a los recubrimientos de níquel y de níquel-romo, uso que aún perdura. Por otro lado, los recubrimientos metálicos del *grupo del platino* merecen consideración especial, por proceder todos ellos de un platino nativo aleado denominado "*platina*" (diminutivo castellano de plata, por su aspecto semejante) hallado en las posesiones españolas de América del Sur y México, y haber sido aislados de él. Los metales de este grupo se aislaron en los siglos XVIII y XIX, aunque la "*platina*" ya se conocía en 1557, fecha citada por el escritor y erudito italiano César Della Scala. La electrodeposición de cada uno de estos metales preciosos tuvo lugar bastantes años más tarde. Así, el *platino* no se empleó como metal de recubrimiento hasta 1840, en que el alemán Böttger depositó una delgada película del mismo sobre cobre. Después, en 1855, Roselleur y Lanaux citan unos baños electrolíticos que contenían sales solubles de platino, y en 1930–1931 Keitel y Zschiegnier patentan uno de los primeros baños comerciales.<sup>[4]</sup> El *rodio* se depositó por primera vez electrolíticamente en 1891, pero no se obtuvieron recubrimientos industriales hasta 1930, en que sus superiores propiedades de metal noble fueron reconocidas y aprovechadas en joyería y, posteriormente en la industria eléctrica y electrónica.<sup>[42][4]</sup> El *paladio* se depositó por vía electrolítica, por vez primera, en 1844 y a escala industrial a partir de los años 1930 y 1933.<sup>[4][30]</sup> El *iridio* fue electrodepositado por primera vez en 1931 por el investigador Rossman, si bien a escala semi-industrial e industrial no se usó este método hasta mucho después (1947–1965), debido a la dificultad de preparación de electrólitos acuosos.<sup>[4]</sup> Zimmerman y Zschiegnier electrodepositaron *rutenio* por primera vez en 1936 a partir de un electrólito ácido,<sup>[43][44]</sup> aunque no se empleó industrialmente, y en pequeña cuantía, hasta 1950–1960.<sup>[4]</sup> El *osmio*, el más raro de los metales preciosos, se depositó por primera vez por vía electrolítica en 1940–1950, y a escala industrial, para ciertas aplicaciones tecnológicas, a partir de los años 60, debido entre otros inconvenientes, a la toxicidad de su peróxido.<sup>[4]</sup>

La deposición del *latón*, aleación de cobre y cinc, por vía electrolítica, se descubrió en 1841,<sup>[45]</sup> pero fue en 1880–1885 cuando recibió un gran impulso en París, especialmente en la reproducción de obras de arte. Poco después del año 1890, la práctica de recubrir el hierro con latón estaba ya plenamente establecida tanto en Inglaterra como en Estados Unidos, utilizándose al principio baños de sulfato de cobre y sulfato de cinc, que se sustituyeron, a partir de 1910, por los clásicos baños alcalino-cianurados,<sup>[46]</sup> todavía en uso. El *bronce*, aleación de cobre y estaño, se conocía ya, como se ha dicho, desde la más remota antigüedad, pero su deposición por vía electrolítica es muy reciente (1912–1913) y más aún la aplicación industrial de sus baños (1933, 1934 y 1936).<sup>[46][47][48]</sup>

### Mayoría de edad de la galvanotecnia y técnicas afines: advenimiento de los rectificadores de corriente, de los baños brillantes y de la electrónica

La construcción de la primera *dinamo* para galvanotecnia de E. Weston en 1875, implantó definitivamente la industria de los acabados metálicos electrodepositados, tanto en Estados Unidos como en Europa, donde pronto se generalizó la construcción de esas máquinas de producción de corriente continua.<sup>[49]</sup> Aunque ya se conocía la *dinamo* desde el año 1867, se tenía que recurrir a accesorios ingeniosos para lograr su ópti-

mo funcionamiento. Por ejemplo, la *dinamo Wilde* de 1870, se caracterizaba por poseer dos armaduras, la menor en la parte superior, usada para la excitación. Mas tarde se introdujeron los *motores-generadores* (figura 7). Durante muchos años la electrodeposición de metales se llevaba a cabo en modestos talleres manuales, pero con el desarrollo posterior de grandes industrias de automóviles, grifería, artículos sanitarios, y aplicaciones eléctricas, comenzó una gran actividad, apareciendo modernas factorías que convirtieron a la galvanotecnia en una pujante industria emergente. El advenimiento posterior de los *rectificadores de corriente*, primero los basados en el "*par cobre-óxido de cobre*" (1930) y después en el "*par hierro-selenio*" (1945), supuso otro gran avance (figura 8). Posteriormente, a finales de 1950 y comienzo de 1960, el gran progreso en el campo de los semiconductores llevó a la producción de diodos sellados herméticamente, de gran eficacia y pequeño tamaño. Ello permitió el advenimiento de los *rectificadores de germanio* en estas fechas, y de los *rectificadores de silicio* entre 1964 y 1968, lo que dio todavía más auge a la industria de los recubrimientos galvánicos (figura 9). Estos rectificadores perduran en la actualidad.

Mientras tanto, en 1833, M. Faraday (discípulo de H. Davy) había descubierto las leyes que llevan su nombre; en 1869–1880 F. Kohlrausch ya hablaba de electrólitos fuertes y débiles y de la conductividad; en 1887 S. Arrhenius había emitido la teoría de los electrólitos; en 1923 J. N. Brønsted y T. M. Lowry exponían su teoría de ácidos y bases; en esa misma fecha P. Debye y E. Hückel proponían la teoría de la ionización; ese mismo año G. N. Lewis emitía su teoría del enlace y su teoría de ácidos y bases y, pocos años después, L. Onsager había dado su teoría moderna de la conductividad. Al propio tiempo, W. Nernst había propuesto su ecuación, una de las más importantes de la Termodinámica electroquímica. Luego, a partir de la década iniciada en 1950 aparecería la "nueva Electroquímica" con el tratamiento a nivel molecular de la transferencia de carga a partir de interfases y la ecuación de la electroquímica básica formulada por Butler y Volmer. Todo este conocimiento fue esencial para que los investigadores galvanotécnicos pudieran dar tan notable avance a la electrodeposición de metales, formulando nuevos baños y mejorando los ya propuestos, al tiempo que sabían la teoría involucrada en el proceso. Gracias a ello, las firmas comerciales dedicadas a suministrar electrólitos y utillaje a los talleres galvánicos, pudieron ofrecer, a partir de los años 30, los denominados *baños brillantes*, que contenían aditivos "abrillantadores", que obviaban la farragosa operación del pulido anterior a la deposición y el abrillantage final. El primer electrólito utilizado para la electrodeposición de recubrimientos brillantes fue el propuesto por M. Schlötter<sup>[50]</sup> (figura 10) en 1930, que consistía en un baño de níquel *Watts* con aditivos orgánicos. Más tarde, investigadores como V. S. Puri y G. G. Junjca (1940) propusieron nuevos abrillantadores, y Hinrichsen (1937) y L. Weisberg (1938),<sup>[51]</sup> baños de *níquel-cobalto* para este fin. A partir de 1940, la inclusión de nuevos aditivos: abrillantadores propiamente dichos, estabilizantes, nivelantes y tensoactivos "*anti-pitting*" en los baños de níquel, aumentó a ritmo acelerado, obteniéndose gran cantidad de patentes, sobre todo de firmas norteamericanas como Harshaw, Udylite, Mc Gean, Du Pont de Nemours o Sandoz y, más recientemente, de otras europeas: Canning, Efcó, Geigy, Chimiplex, Pernix Grauer & Weil, Glayman, Parker, Langwein Pfanhauser Werke (LPW), Riedel & Co y Max

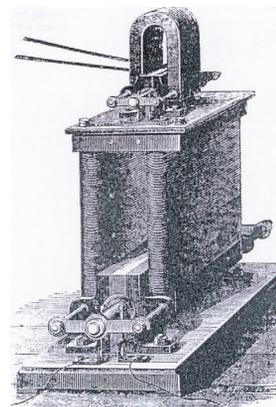


Figura 7. Motor-generador inglés utilizado en galvanotecnia.

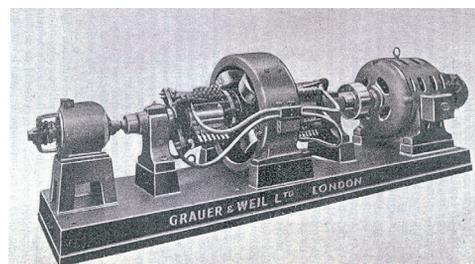


Figura 8. Antiguo rectificador de selenio refrigerado por aceite.



Figura 9. Rectificador de silicio (año 1968).



Figura 10. Max Schlötter.

Schlötter.<sup>[52]</sup> Desde entonces, el denominador común de todas ellas, y de gran parte de los institutos de investigación americanos y europeos ha sido el afán para conseguir baños que dieran recubrimientos cada vez de mejor calidad, surgiendo nuevas firmas como Sel-Rex, Silvercrown, PMD, Jonson Matthey & Co., Schering A. G., Degussa, Blasberg, Carl Dittmann & Co y Kampschulte & Cie., que propusieron nuevos abrillantadores para cada baño de deposición. Esto dio un gran auge a la industria galvanotécnica, especialmente cuando buena parte de la misma, sobre todo la de recubrimientos de metales preciosos, se convirtió en proveedora de

las modernas factorías de componentes electrónicos, circuitos impresos, chips y otros dispositivos esenciales en las industrias de comunicaciones y satélites. Algunas de esas firmas se asociaron o fueron absorbidas por otras a partir de los años 80, estableciéndose algunas de ellas en España: Ammann-LPW, Blasberg, Chemplate, Atotech, Sidasa-Jorge Pascual, Enthone-Omi (ex Instituto Electroquímico S.A.), Coquinesa, Luis Corra, Parker y Mac Dermid, y ayudando con su investigación y práctica al resurgir de la galvanotecnia, cuyo punto álgido fue la aparición de las *aleaciones modernas*, especialmente las de cinc, níquel y metales preciosos.

Finalmente, en lo que respecta a la deposición por vía química "*sin corriente*" (por desplazamiento galvánico o por reducción autocatalítica), cabe señalar a A. Brenner y G. Ridell,<sup>[52]</sup> quienes por primera vez, en 1946, depositaron níquel por vía química autocatalítica. Este proceso se introdujo industrialmente a finales de 1947 y, de forma masiva, en los años 50 y 60, al hacerse necesario en la moderna industria de los componentes electrónicos.<sup>[4][53]</sup> La deposición de *cobre* por esta vía comenzó a desarrollarse en los años 50, implantándose industrialmente en los 70 y 80, sobre todo para la fabricación de tableros para circuitos impresos y la metalización de plásticos.<sup>[4]</sup> La deposición por vía química autocatalítica de *plata*, *oro* y *paladio*, se ensayó en los años 60, y comenzó a industrializarse entre 1969 y 1970. Por otro lado, la deposición por esta vía de los demás metales del *grupo del platino* se inició unos años después, aunque en muy poca extensión.<sup>[4]</sup>

## Bibliografía

- [1] E. Julve, *Electrodeposición de metales (Galvanotecnia)*, Curso para postgraduados, Escuela de Graduados Químicos, Colegio Oficial de Químicos de Cataluña, Barcelona, **1999**.
- [2] E. Julve, *Electrodeposición de metales (Galvanotecnia)*, Curso para químicos e Ingenieros, Asociación Española por la Calidad (AEC), Madrid, **2000**.
- [3] E. Julve, *Electrodeposición de metales: fundamentos, operaciones e instalaciones*, Editorial E.J.S., Barcelona, **2000**.
- [4] E. Julve, *Electrodeposición y deposición química de metales preciosos*. Vol. I, Editorial E.J.S., Barcelona, **2003**.
- [5] E. Julve, *An. Quim.*, **2008**, 104(1), 64–68.
- [6] E. Bertorelle, *Trattato di Galvanotecnica*. Vol. I, Editore U. Hoepli, Milano, **1974**.
- [7] W. König, *Forshugnen und Fortschritte*, **1938**, 14 (1), 8.
- [8] G. Eggert, *Skeptical Inquirer*, **1996**, 20, Marzo, 31.
- [9] N. Kanani, *Oberflächen Werkstoffe*, **1996**, nº 1 y 2, 6.
- [10] D. E. Von Handorf, *Plating & Surf. Fin.*, **2002**, 89, nº 5 (Mayo), 84.
- [11] L. V. Brugnatelli, *Annali di Chimica*, Pavia, **1800**, VXIII, 152.
- [12] L. V. Brugnatelli, *Annali di Chimica*, Pavia, **1802**, XXI, 148.
- [13] W. Cruikshank, *Gilberts Anni. Phys.*, **1800**, 6, 360.
- [14] E. Julve, *Quím. e Ind.*, **2003**, 50 (4), 241–259.
- [15] K. H. Reid y W. Goldie, *Gold Plating Technology*, Electrochemical Publ. Ltd., Ayr, Scotland, **1974**.
- [16] L. V. Brugnatelli, *Giornale di Fisica, Chimica, eccetera*, Pavia, **1816**, IX, 145 ; ib. id. **1818**, 130.
- [17] C. L. Nobili, *Memorie*, Firenze, I., **1834**.
- [18] F. Zantedeschi, *Della elettroptia*, Venecia, **1841**.
- [19] S. Marianini, *Giornale Letterario Sc. Modenese*, **1840**, 2, 387; ib. id. **1844**, 7, 90.
- [20] F. Selmi, *Manuale dell'arte d'indorare e d'inargentare coi metodi elletro-chimici*, Tipogr. e C., Reggio Emilia, 1844.
- [21] Hnos. Elkington, Pat. Brit. 8.447 (**1840**).
- [22] O. I. Pavlova, *Electrodeposition of metals. A historical survey*, Izdatel'stevo Akademii Nauk SSSR, Moscú, **1963**.
- [23] P. Spiro, *Electroforming*, Robert Draper Ltd., Teddington, **1971**.
- [24] O. P. Kramer, R. Weimer y M. Fett, *Die Geschichte der Galvanotechnik*, Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau / Wttbg., **1959**.
- [25] S. G. Bart, "Historical Reflections on Electroforming", Symposium on Electroforming, *ASTM Special Technical Publication*, **1962**, nº 318, 172.
- [26] L. Elsner, *J. Prakt. Chemie*, **1841**, 23, 149; ib. id. **1845**, 35, 361.
- [27] Roseleur y Lanaux, *Diglers. Polytech. J.*, **1847**, 105, 29.
- [28] R. M. Burns y W. W. Bradley, *Protective coatings for Metals*, Reinhold Pub. Co., New York, **1967**.
- [29] Russell y Woolrich, Patente británica 12,526 (**1949**).
- [30] Frederic A. Lowenheim, *Modern Electroplating*, John Wiley and Sons, Inc., New York, **1963**.
- [31] G. Bird, *Phil. Trans.*, **1837**, 127, 37.
- [32] J. Shore, Patente británica 8.407 (**1840**).
- [33] I. Adams, Patente norteamericana 93.157 (**1859**).
- [34] J. K. Denno y T. E. Duch, *Nikel and Chromium Plating*, Newnes-Butterworths, London, **1972**.
- [35] W. H. Remington, Patente norteamericana 82.877 (**1868**).
- [36] I. Adams, Patente norteamericana 136.634 (**1874**).
- [37] E. Weston, Patente norteamericana 211.071 (**1878**).
- [38] O. P. Watts, *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, **1916**, 29, 395.
- [39] H. R. Carveth y B. E. Curry, *J. Phys. Chem.*, **1905**, 9, 353.
- [40] C. G. Fink, Patente norteamericana 1.581.188 (**1926**).
- [41] E. Liebreich, Patente alemana 448.526 (**1927**).
- [42] E. Julve, *Recubrimientos electrolíticos de rodio*, Edic. Cedel, Barcelona, **1960**.
- [43] F. Zimmerman y H. E. Zschiegner, Patente norteamericana 2.057.638 (**1936**).
- [44] Patente alemana 647.334 (**1937**).
- [45] J. L. R. Morgan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1900**, 22, 93.
- [46] C. W. Bennett, *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, **1913**, 23, 251.
- [47] H. M. Batten y C. J. Welcome, Pat. norteamericanas 1.970.548 y 1.970.549 (**1934**).
- [48] S. Baier y D. J. Macnaughtan, *J. Electrodepositors' Tech. Soc.*, **1936**, 11, 1.
- [49] R. M. Burns, *Ind. Eng. Chem.*, **1951**, 43, 301.
- [50] M. Schlöter, Patente norteamericana 1.972.693 (**1934**); *Z. Metallk.*, **1935**, 8, A 161.
- [51] E. Julve, *Recubrimientos electrolíticos brillantes*, Edic. Cedel, Barcelona, **1963**.
- [52] A. Brenner y G. Ridell, *Proc. Amer. Electroplat. Soc.*, **1946**, 33, 23.
- [53] E. Julve, *Rev. Iberoameric. Corros. y Protecc.*, **1988**, 19, 167–172.

## Bibliografía complementaria:

- M. Paunovic y M. Schlesinger, *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, Wiley, New York, **1998**.
- M. Schlesinger y M. Paunovic, *Modern Electroplating*, Wiley, New York, **2000**.
- J. Dufour, *An introduction to Metallurgy*, 5th edition, Cameron, **2006**.
- J. B. Mohler, *Electroplating and Related Processes*, Chemical Publishing Co., **1969**.