

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUÍMICA.

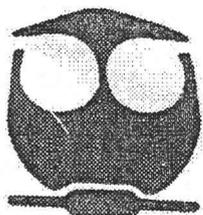
DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LAS CONDICIONES  
ÓPTIMAS PARA LA DEPOSITACIÓN QUÍMICA DE COBRE  
BRILLANTE.

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

LUIS ARTURO SILVA SÁNCHEZ.



MÉXICO, D. F.



EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUÍMICA

AÑO 2005.

m. 347/21



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**Jurado asignado:**

Presidente: Enrique Villarreal Domínguez.

Vocal: Javier Audry Sánchez.

Secretaria: Aurora de los Ángeles Ramos Mejía.

1<sup>er</sup>. Suplente: María del Pilar Cañizares Macías.

2<sup>o</sup>. Suplente: Julio Cesar Aguilar Cordero.

Sitio donde se desarrolló el tema:

Facultad de Química, Edificio A, Laboratorio 3-D

Nombre completo y firma del asesor del tema:

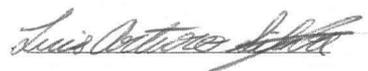
Dr. Javier Audry Sánchez.



---

Nombre completo y firma del sustentante:

Luis Arturo Silva Sánchez.



## AGRADECIMIENTOS.

Al Gran Espíritu; que me ha permitido llegar hasta este momento tan importante para mi familia y para mi.

A mis padres; por haberme dado la vida e inculcarme que para lograr la superación es muy importante estudiar.

Al Dr. Javier Audry Sánchez; por brindarme la oportunidad de trabajar en este interesante proyecto.

Al profesor: Enrique Villarreal D. y a la profesora: Aurora de los Ángeles Ramos M.; por su valioso tiempo que dedicaron en la colaboración en este trabajo.

A los profesores y profesoras: Rubén D. Coello, Antonio Valiente, Mayo Gines Martínez, Gustavo Garduño, Carlos López, Milton T. García, Rodolfo Ruiz, Martín Rivera, Alberto Bremauntz, Jaime Medina, Euberto H. Flores, José E. Gutiérrez, Rodolfo Torres, Magdalena Cantú, Gloria Nevarez, Yolanda Castells, Ma. del Carmen Sansón, Josefina Elizalde, Ana I. Carranco, Yolanda Frías, Bertha L. Ameneyro, Elena I. Klimova, Tatiana B. Klimova, Imelda Velásquez, Martha Imelda Bravo; este trabajo es la semilla que cada uno de ustedes sembró en mi. Muchas gracias, espero que nunca cambien su forma de ser como profesores y como personas.

A los químicos Carlos García, Rubén Monroy e Isidro Hinojosa; muchas gracias por su amistad y por haberme mostrado una faceta muy interesante de la química, la cual desconocía y me agrado mucho.

A los zetas: Juan Alvarado, Raúl Alejandro Correa, Francisco Cortéz, Miguel, Santiago y Jaime; por sus enseñanzas y consejos.

## DEDICATORIAS.

Al señor Anselmo Silva; papá muchas gracias por todo lo que aprendí a tu lado, este trabajo esta dedicado especialmente a ti y espero que muy pronto nos volvamos a reunir.

A la señora Marina Sánchez; mamá gracias por haberme dado la vida, por tu comprensión y por seguir creyendo en mi. Este trabajo también es tuyo, espero te guste.

A la señora Rosa Casanova; muchas gracias porque siempre tiene consejos que darme y por su cariño.

A Lety, Silvia y Anahí; gracias por su afecto, preocupación, cariño, consejos y apoyo incondicional que siempre he recibido de ustedes. No tengo con agradecerles todas sus atenciones; espero les guste este trabajo.

A Zacek; espero te guste este trabajo cuando lo llegues a leer.

A Fabiola; muchas gracias por todo lo que hemos vivido juntos, por tu comprensión, por los ánimos que me inyectaste en cada momento y en especial al iniciar este trabajo. Tu contribución en este trabajo fue enorme.

A Guadalupe, Elodia, Ramón, José, Miguel, Carlos y Magda; gracias por sus palabras alentadoras en el momento que más lo necesite, por los gratos momentos que hemos pasado juntos y sobre todo por que se que puedo confiar en todos ustedes en cualquier momento.

A mis sobrinos Juan Carlos, Rodrigo, Verónica. Chucho, Julio y Alejandro; muchas gracias por todos los momentos inolvidables que hemos vivido juntos.

A Luis Gabriel Paredes, Rogelio López, Ma. Del Carmen Silva, Marco Antonio Baena, Oswaldo Tenorio, Adrián Aguirre, Fernando Valencia, Juanito Arriaga, Edgardo Bautista, Mario García, Elías González, José Luis Hernández, Ramón H., Edilberto Jiménez, Ramón Velásquez., Ángeles Andrade, Blanca Lugo, Ere Quintanar, Silvia Rodríguez, Olivia, Pedro, Luis Antonio, Paty Retana, Ivonne Osorio, Ma. Ivette López, Verónica Cruz, Verónica Dávila, Gustavo Torres, Arturo, Alma D., Paty Ramos, Patricia Berenice, Leticia, Jesús, Juan Carlos, Beto; muchas gracias por su amistad y por los momentos inolvidables que vivimos juntos.

A los mejores amigos que esta facultad me pudo dar: Cardo Bobadilla, Betty Freyre, Luis A Cano, Julio Salinas, Isaías Álvarez, Ruperto, M en C Rafael Vilchis, Quelox, Adriana Hernández, al Hombre lleno de maldad, Vero, Angélica, Manuel, Bendito, Patricio, Lázaro, Pepo, Adrián, Cuanalo, Memo, Tony, Vane, La Guera, Rene, Jerónimo, Vaquero, Chuy, Pepe, Compadre, Krosty, Charly, Tadeo, Pelos, Juan Carlos, Ron Alex, Julius, Paty R., Ron Quique, Buga, Ivette, Chela, Gus, Polito, Ron Robert; muchas gracias por su amistad. No tengo palabras para expresarles mi gratitud.

A Don German, Doña Marce, Don Miguel, Señor Felipe, Señor Guillermo, Alberto; muchas gracias por su apoyo. Estoy en deuda con ustedes por su maravillosa amistad que me brindaron en todo este tiempo.

Al Ing. Enrique Márquez y al personal de la Droguería Cosmopolita; muchas gracias por su colaboración en este trabajo.

A Guillermo Torres y José Manuel Peña; tarde mucho tiempo en saldar la deuda que tenía con ustedes. Gracias por su amistad, siempre los recuerdo.

A Gaby, Ivan y Chabe; muchas gracias porque con ustedes mitigue mi hambre física y espiritual.

A todos los que integraron el grupo *Delta Force*; gracias por amistad y por compartir todos los momentos inolvidables que solo se viven una vez. Cada quien eligió el camino que mejor le pareció y espero que todos esos caminos se lleguen a reunirse de nuevo.

Mi agradecimiento no queda limitado aquellos que menciono, sino que se extiende de un modo muy especial a todas las personas que conocí durante el camino estudiantil que tuve el gusto de recorrer con ustedes y que se quedaron por algún motivo detenidos o estancados; pueden estar contentos y hasta quizás satisfechos ya he alcanzado la meta tan anhelada por todos.

*Si las puertas de la percepción fueran depuradas, veríamos como es todo en realidad; infinito.*

## Índice

Introducción.	1
Capitulo I	
Recubrimientos Metálicos	2
Capitulo II	
Deposición Química	4
Capitulo III	
Cobrizado Químico	11
Capitulo IV	
Aplicaciones del cobrizado químico	14
Capitulo V	
Procedimiento Experimental	15
Capitulo VI	
Resultados	18
Capitulo VII	
Análisis de resultados	47
Capitulo VIII	
Conclusiones	52
Bibliografía	55
Apéndice.	56

## INTRODUCCIÓN.

La primera descripción sobre *deposición química* o metalizado sin corriente eléctrica fue hecha por von Liebig en 1835, al reducir las sales de plata por medio de aldehídos para recubrir o platear un objeto no metálico, el vidrio. No se mostraron adelantos con respecto a este tema hasta después de la segunda guerra mundial. En 1944, en un intento por obtener electrolíticamente un depósito de la aleación de Ni-W, se agregó hipofosfito de sodio a una solución con iones de níquel, para disminuir la oxidación anódica y se obtuvieron depósitos de níquel sin haber circulado corriente eléctrica. Los primeros baños de cobre químico se desarrollaron durante el mismo tiempo.

A. Brenner y G. Riddell fueron los descubridores y así fue patentado y perfeccionado el primer método práctico para depositar níquel sin corriente eléctrica. Los descubrimientos subsecuentes que se comercializaron se emplearon principalmente para cubrir metales y no se utilizaron de inmediato sobre plásticos debido a que la temperatura de operación era de 90 - 100 ° C. La primera solución empleada para niquelar plástico fue obtenida hasta 1966, esta solución fue bastante estable y se logró un depósito a baja temperatura; dicha temperatura no se especifica.

Los avances de este procedimiento para metalizar superficies no conductoras sin corriente eléctrica son directamente atribuibles a los siguientes tres acontecimientos:

- I. La introducción de una gran cantidad de plásticos en la vida cotidiana, a los que puede dárseles una apariencia metálica.
- II. El descubrimiento de depósitos de aleaciones metálicas obtenidas por medio del proceso por *deposición química*, tan notables como las de Ni-P, únicas en propiedades que las hacen competir con los depósitos electrolíticos.
- III. Al auge de la industria electrónica especialmente la de circuitos impresos.

Las mejoras que se han logrado en este campo han permitido realizar depósitos químicos de muy buena calidad utilizando agitación y burbujeo de oxígeno o aire. Adicionando pequeñas cantidades de sustancias orgánicas, se logra prolongar el tiempo de vida de los baños considerablemente, y las temperaturas óptimas de trabajo se encuentran entre 26 y 70 ° C.

Y siguiendo la inquietud de saber, de manera experimental, si es posible recubrir objetos no metálicos; el presente trabajo tiene como objetivos la obtención de recubrimientos metálicos químicos de cobre sobre figuras de resina epóxica y piezas de grafito, lograr un acabado brillante, de las superficies recubiertas, sin recurrir a otros tratamientos o técnicas para obtener el acabado deseado y desarrollar una técnica experimental, para que sea usada por cualquiera sin necesidad de tener conocimientos amplios del tema.

## RECUBRIMIENTOS METÁLICOS.

Los recubrimientos metálicos se obtienen por una variedad de técnicas, muchas de las cuales se aplican también a materiales no metálicos, como los plásticos o los polímeros. Por el tonelaje de productos, la depositación electrolítica está muy por encima de las demás, aunque técnicas más sofisticadas se han desarrollado para unas finalidades específicas, en donde el costo o la calidad tienen más importancia que la propia cantidad.

Los métodos para la obtención de recubrimientos metálicos <sup>1</sup> pueden resumirse así:

**Depositación electrolítica.** Todos los metales se pueden depositar electrolíticamente a partir de un electrolito, pero para la mayor parte de casos prácticos no se consideran los baños no acuosos (disolventes orgánicos o sales fundidas), excluyendo así los metales como el aluminio o el titanio de la aplicación como depósitos electrolíticos. El procedimiento puede ser continuo o discontinuo, y en el caso de la hojalata (estaño sobre una delgada chapa de acero) se pueden conseguir velocidades muy altas. El cromado es tal vez lo más conocido, y consiste, en general, en una capa delgada de cromo sobre una capa más gruesa de níquel y / o cobre.

**Inmersión en caliente.** Como su nombre indica, el recubrimiento metálico se aplica al componente o metal base en forma de líquido, y puede hacerse de manera, continua o por un proceso discontinuo. La formación de una capa aleada es una parte integrante del proceso, y así la adhesión es en general muy fuerte. Este método se adapta mejor a metales de bajo punto de fusión, tales como el estaño, plomo, zinc y aluminio, y cuando se requieren espesores de recubrimiento relativamente gruesos (>0.01 mm). La desventaja del proceso es que el control del espesor es deficiente y no se pueden obtener satisfactoriamente depósitos delgados. El estaño sobre fleje de acero suave (hojalata para botes y envases) y acero galvanizado (zinc sobre acero suave), son los productos mejor conocidos; sin embargo, cada vez se emplean menos. Este procedimiento no es deseable para aquellos sustratos <sup>2</sup> que puedan ser afectados gravemente por el <<tratamiento térmico>> que supone el baño metálico fundido.

**Metalización por proyección o rociado.** La aplicación de un recubrimiento metálico por rociado es particularmente valiosa para estructuras de acero, ya que la pistola de metalizar puede ser portátil y puede recubrirse *in situ* una gran estructura acabada. La técnica es más adecuada para metales de punto de fusión bajo, como el zinc y el aluminio, aunque el acero inoxidable también puede pulverizarse con buen resultado, pero no óptimo.

**Chapeado.** La facultad de adherirse de un recubrimiento en forma de chapa por medio de la presión de unos rodillos sobre una superficie plana depende fundamentalmente de la formación de un buen enlace entre los dos metales. Las dos variables principales son la temperatura y la presión de los rodillos, en cambio, el problema práctico es la eliminación de las capas de óxido en las interfases. El cobre puede ser chapeado sobre el acero con bastante facilidad; en cambio, el chapeado del aluminio o del acero inoxidable

<sup>1</sup> Fundamentos del tratamiento y protección de superficies metálicas. D. R. Gabe.

<sup>2</sup> Sustratos o sustrato es el material, al cual se le aplicara un recubrimiento metálico, este puede ser conductor o no conductor

sobre acero suave sólo es posible, en general, después de una cuidadosa preparación superficial y de la soldadura o sinterización como una ayuda para facilitar la unión.

**Electroforesis.** El depósito electroforético proporciona un medio de recubrir un sustrato con un metal en forma de polvo u óxido, pero tiene que seguirse por un tratamiento térmico, en el cual el recubrimiento se sinteriza y se adhiere a la superficie del metal base. El polvo está presente como partículas cargadas electrostáticamente en un disolvente polar, como un alcohol, mejor que en forma de iones. En general, no es posible obtener un depósito que no contenga poros con un tamaño menor de 0.01 mm, por lo que el producto tiene un empleo limitado. Se han desarrollado métodos para el aluminio y níquel, así como para materiales no metálicos, como los plásticos.

**Depósito en vacío.** Esta técnica puede usarse en frío y no depende de las propiedades metálicas del metal base; así, pues, puede emplearse también para recubrir no-metales. El metal se evapora en vacío y se deposita sobre el sustrato en la cámara de vacío. Los metales más convenientes parecen ser los de punto de ebullición bajo, y debido a las limitaciones de la depositación electrolítica, el aluminio ha tenido mucho interés. Para poder explotar comercialmente un proceso continuo, se han dedicado bastantes esfuerzos, aunque las limitaciones de la técnica están en las dificultades de mantener un vacío elevado en los grandes volúmenes que se requieren en las instalaciones.

**Descomposición gaseosa.** La inestabilidad de un compuesto gaseoso metálico puede depender de las propiedades termodinámicas de aquel compuesto (por ejemplo, la inestabilidad de los carbonilos metálicos a temperaturas elevadas y presiones reducidas) o de la introducción de un gas reductor como el hidrógeno (por ejemplo, el cloruro cromoso se descompone en presencia del hidrógeno) El cromado del acero es un proceso útil, análogo a la cementación o nitruración del acero, y se puede realizar en una retorta a 900-1200 ° C, aunque generalmente hay que someter el sustrato a un tratamiento térmico prolongado durante el recubrimiento.

**Reducción de óxidos.** La estabilidad de un determinado óxido controla la facilidad con que puede reducirse. Hay algunos óxidos que se descomponen a temperaturas moderadamente bajas; sin embargo, de ordinario se necesita un agente reductor específico. El hidrógeno tiene ventajas como agente reductor porque es gaseoso y da un producto de oxidación también gaseoso, y cuando un óxido se aplica a una superficie en forma de pasta mezclada con un fundente puede reducirse in situ. Si la temperatura es lo suficiente alta puede formarse un recubrimiento metálico fritado o difundido. El fundente puede evaporarse, puede ser soluble después de la reducción o puede fundirse con el recubrimiento. El proceso "Niphos" es una combinación de éstos: la pasta de óxido de níquel / fosfato de amonio, se reduce por el hipofosfito y forma un recubrimiento duro rico en fosfuros.

**Cementación.** En los recubrimientos de cementación, el elemento aleante difunde a través de la superficie del metal base a partir de una fase gaseosa, sólida / gas o líquida. La nitruración y cementación de los aceros se realiza para endurecer superficialmente las piezas; los metales, como el cromo, se usan para obtener una capa superficial resistente a la corrosión. El tratamiento de difusión debe ser de varios días y a temperatura alta, para que el tiempo se reduzca a un valor óptimo.

## DEPOSITACIÓN QUÍMICA.

El proceso para obtener depósitos metálicos sin corriente eléctrica llamado *electroless* es conocido también como *depósito metálico obtenido por reducción química* o referido ocasionalmente como *recubrimiento metálico químico* o también *recubrimiento metálico autocatalítico*.

Este proceso puede definirse como la obtención de recubrimientos metálicos sobre superficies metálicas y no metálicas, es decir sobre superficies conductoras y no conductoras y encuentra su máxima aplicación sobre éstas últimas como lo son por ejemplo: cerámica, vidrio, madera, cuero, papel, fibras textiles y plásticos principalmente. Entre los plásticos comúnmente usados se encuentran: el acrílico, nitrilo-butadieno-estireno, propileno, resinas epoxicas y fenólicas, cloruro de polivinilo, polifluoruro de carbono y óxidos de polifenileno, entre otros <sup>1</sup>.

Existen marcadas diferencias entre los procesos por *deposición química* y *electrolítico*, aún cuando teórica y prácticamente son paralelos. Las diferencias encontradas para el proceso llevado a cabo sin corriente eléctrica con respecto al convencional son:

- Los baños para la *deposición química* emplean para la reducción un agente químico.
- Las soluciones son poco estables.
- Los baños trabajan a temperatura más elevada.
- La velocidad de depósito o recubrimiento es menor.
- Las superficies que serán recubiertas deben ser tratadas con un catalizador.
- Las propiedades químicas, mecánicas y magnéticas de los recubrimientos metálicos son diferentes a las obtenidas por depósitos electrolíticos.
- El costo del proceso es más elevado que el electrolítico.

Las ventajas que presenta la *deposición química*, son:

- Las soluciones tienen un poder ilimitado para obtener depósitos excelentes al cubrir superficies irregulares o interiores de objetos en los que se dificulta o se imposibilita hacerlo convencionalmente.
- Los depósitos pueden ser obtenidos directamente sobre superficies no conductoras.
- Pueden obtenerse películas metálicas muy uniformes y de espesores mínimos.
- Los depósitos son menos porosos.

Teóricamente pueden depositarse sin corriente eléctrica, todos aquellos metales que se obtienen electrolíticamente y muchos baños de estos han sido reportados. Para llevar a cabo la obtención de recubrimientos metálicos sin corriente deben tomarse en cuenta los fundamentos de la preparación de las superficies para el proceso electrolítico. Antes de aplicar los depósitos electrolíticos, es fundamental que la superficie del metal base esté limpia. Los materiales extraños que se encuentran presentes en forma más común

<sup>1</sup> *Metallizing nonconductors. Davidoff Charles.*

sobre las superficies metálicas, pueden dividirse burdamente en tres grupos principales. La primera clase se designa a menudo como *grasa* o *mugre* e incluye compuestos grasos o aceitosos que han sido aplicados para prevenir la corrosión durante el almacenamiento, así como aquellos que se aplican antes de las operaciones de *maquinado* y de *corte*, también las ceras y grasas presentes durante el pulido y el esmerilado como compuestos utilizados para hacer más tersas las superficies metálicas. Aún cuando estos últimos son llamados compuestos sin grasa, contienen abrasivos, pegamentos y preservativos que podemos incluir dentro de este grupo general, ya que muestran propiedades lubricantes.

La segunda clase de impurezas incluyen todas las partículas extrañas que no se derivan de la base metálica. Incluyen los constituyentes abrasivos, pulidores y esmeriladores así como cualquier otro polvo o partícula del metal que puede adherirse a las superficies grasosas. En general, la separación de los materiales grasos con excepción de los solventes orgánicos, desprenden estos sólidos a menos que se encuentren firmemente depositados sobre la superficie. En caso extremo, de adhesión firme, está representado por partículas de arena o de acero que pueden haber sido embebidas en la superficie del metal resultado del rolado o de la limpieza mediante chorro.

La tercera clase de material contaminante consiste en aquellos compuestos metálicos como óxidos que fueron formados o dejados sobre la superficie metálica como resultado del *vaciado*, del *rolado*, del *maquinado* o de tratamientos térmicos. En casos específicos, otras sustancias tales como grafito y sulfuros, pueden encontrarse presentes sobre las superficies metálicas.

En general, es esencial quitar toda sustancia extraña de la superficie del metal antes de proceder al tratamiento electrolítico. De hecho, antes se consideraba como axiomático que los depósitos adherentes, ideales se podrían aplicar sólo a superficies que estuvieran *perfectamente limpias*. Recientemente se ha producido inclusive una película de óxido sobre aluminio o bien una película de fosfato sobre hierro antes de galvanizar con el propósito deliberado de contaminar la superficie metálica. Si tales procedimientos proporcionan recubrimientos adherentes, si los compuestos están realmente presentes hasta cualquier extensión considerable entre el metal base y el depósito, tal parece que esto constituye una excepción a la regla de que la superficie metálica debe limpiarse antes de tratarla electrolíticamente. La adhesión aparente de los depósitos electrolíticos al aluminio anodizado, depende de la producción intencional de poros en la película de óxido, a través de los cuales tiene lugar la adherencia. Los depósitos de fosfatos sobre el hierro se ven ampliamente destruidos durante las operaciones electrolíticas. Bajo cualquiera de los procedimientos prácticos y comerciales, las superficies metálicas muy rara vez están absolutamente limpias, especialmente debido a que sustancias sólidas, líquidas y / o gaseosas, se encuentran adsorbidas sobre ellas.

En un resumen de los principios para la preparación de superficies metálicas para tratamiento electrolítico publicado por Walter R. Meyer <sup>2</sup>, define que una superficie metálica limpia es aquella que no posee películas que interfieran y que sean más gruesas que el orden de magnitud de los espacios atómicos del metal base y del depósito metálico. Si se encuentra presente una película más gruesa, tenderá a evitar que los átomos del metal que se desea depositar, lo hagan en tal forma, que se encuentren muy

<sup>2</sup> Presented at Wayne University, Detroit, en 1948.

pegados al metal base, lo suficiente para permitir que se ejerzan fuerzas de atracción o de adhesión.

Un serio obstáculo a la investigación exhaustiva acerca de la limpieza de los metales, es la dificultad para definir cuando está limpia una superficie. Los criterios más comúnmente aplicados, son:

- I. La ausencia de *rupturas en la película de agua*, es decir la humectación completa de la superficie cuando se enjuaga con agua.
- II. La limpieza de cualquier *grumo* por simple frotamiento.
- III. La producción de depósitos adherentes y continuos.

Ninguna de estas pruebas proporciona una evidencia cuantitativa del grado de limpieza de la superficie. Como veremos, la mayor parte de las soluciones que permiten retirar en realidad la grasa, son alcalinas y tienen una tensión superficial baja. Tales soluciones son muy difíciles de enjuagar debido a la adsorción del álcali sobre la superficie del metal. Este residuo de solución limpiadora puede ocasionar que la película de agua brinque de áreas pequeñas a otras en donde permanezca la grasa, y por ende daría una evidencia ficticia de limpieza. Si esta superficie se sumerge en un baño ácido, la película alcalina se neutraliza, y la presencia de cualquier grasa se revela por la incapacidad del baño ácido de cubrir uniformemente la superficie. Por esta razón, la libertad de zonas no humedecidas es sólo una evidencia de limpieza si la superficie ha sido sumergida en ácido, preferentemente clorhídrico y enjuagada nuevamente. Sin embargo, la ausencia de zonas no mojadas no es prueba de que no se encuentren presentes zonas en donde los grumos están finamente divididos, como es el caso de la producción de un depósito grumoso en un baño de níquel.

La posibilidad de una superficie de hierro de recibir una cubierta adherente de cobre mediante inmersión en sulfato de cobre, puede servir como prueba de la limpieza de la superficie <sup>3</sup>.

Por lo que se puede dividir el proceso de preparación de las superficies para la *depositación química* en: limpieza del sustrato, acondicionamiento del sustrato, preparación de la superficie catalítica y aplicación del depósito metálico.

### LIMPIEZA DEL SUSTRATO.

Todas las partes que se cubrirán metálicamente en el proceso por *depositación química* deberán estar perfectamente limpias debido a que pequeñas cantidades de polvo, óxidos, aceites o algunos otros materiales sobre la superficie, evitan la obtención de un buen depósito.

La limpieza de las superficies metálicas se hace en la misma forma que si se tratase de un proceso electrolítico. Las superficies no conductoras se tratan en forma distinta.

<sup>3</sup> *Galvanotecnia y Galvanoplastia. Dorado-Plateado-Niquelado-Cromado. W. Blum y G. B. Hogaboom.*

Por ejemplo los plásticos normalmente son tratados ya sea mediante un cepillado o bien con agua proporcionada por aspersión para eliminar partículas sólidas poco adheridas a ellos. Pero si lo que hay que eliminar son grasas o alguna otra sustancia, la limpieza se hace mediante un solvente procurando elegir uno que no disuelva el sustrato.

Esta etapa de limpieza en ocasiones no es necesaria, puesto que el acondicionado de las superficies permite al mismo tiempo su limpieza.

### ACONDICIONAMIENTO DEL SUSTRATO.

No puede darse una regla general en cuanto a los métodos aplicables para la preparación de los artículos antes del baño por *depositación química*, pues hay que atender a una gran cantidad de factores; entre ellos: la calidad del material de que está hecho el objeto y su condición, forma, tamaño, composición y aspecto de la superficie en general, el recubrimiento seguirá fielmente los contornos del objeto a recubrir.

Tomando en cuenta las características del sustrato, entre los métodos para acondicionar una superficie físicamente pueden mencionarse: los que utilizan abrasivos, solventes o los que proporcionan la aspereza deseada incrustando por medio de presión sustancias tales como sílice, óxido de aluminio o dióxido de titanio. Para conseguir un desgaste químico son empleadas soluciones diluidas o concentradas, en frío o en caliente de hidróxidos alcalinos ya sea disueltos en agua o en alcohol.

Las superficies ásperas se pueden suavizar mecánicamente con el chorro de arena, con cepillos de cerdas metálicas, o empleando abrasivos. Parte de la rugosidad del objeto puede reducirse por decapado, generalmente se utiliza ácido sulfúrico, dependiendo de los resultados se puede llegar a utilizar ácido clorhídrico u otras soluciones ácidas y de ser necesario se usarán inhibidores orgánicos.

La grasa, el aceite, la suciedad y las lacas se eliminan con cualquier materia alcalina adecuada, que contiene a menudo disolventes de los óxidos ( como cianuros ), detergentes, como el ortofosfato sódico, meta silicatos y otras sustancias. Estas sustancias pueden aplicarse solas o ayudando su acción con la corriente eléctrica; en este último caso, se suspende el objeto mediante una varilla en la solución detergente actuando de cátodo del circuito o, alternativamente, de ánodo y de cátodo. En ocasiones la grasa y la suciedad se eliminan con disolventes orgánicos, generalmente del tipo del petróleo. En algunos casos, después de esta limpieza, puede ser decapado el objeto en algún ácido, o recibir un tratamiento mecánico superficial, para darle un pulido inicial. Tratándose de material no ferroso, el decapado se hace en los baños llamados abrillantadores, que consisten en mezclado de ácido sulfúrico y nítrico concentrados, con adición de pequeñas cantidades de sal<sup>4</sup>.

Es más común llevar a cabo la corrosión química del sustrato por medio de sustancias oxidantes las que pueden ser ácidos minerales, empleados ya sea solos, mezclados con ellos mismos, con algún ácido orgánico o con algún otro agente oxidante.

<sup>4</sup> Ingeniería Electroquímica, C. L. Mantell.

El acondicionamiento con la mezcla de ácido crómico y ácido sulfúrico hasta la fecha es el más utilizado, pues existe una gran variedad de fórmulas comerciales variando en su composición, temperatura y tiempo de acondicionado.

Se está haciendo una intensa labor de desarrollo e investigación dedicada a mejorar los acondicionadores, puesto que no es sencillo conseguir una buena adherencia entre dos sustancias sobre todo si son de características opuestas. Por esto se puede incluir un acondicionador a base de "plasma", es decir una descarga eléctrica relativamente violenta y prolongada a baja presión y alta frecuencia, (ejemplo: 10 min. a 0.15 torr. y 200 w.), a la que se expone al sustrato. Este método unido a uno convencional, mejora notablemente los últimos resultados. En general pueden combinarse entre sí los diferentes métodos de acondicionado.

Del manejo de los acondicionadores depende en gran parte el éxito del metalizado, pues un sobre acondicionado es causa de que el depósito final se muestre nublado o con apariencia de escarcha, y uno insuficiente produce poca adhesión y posibles burbujas o vejigas.

Una superficie propiamente acondicionada debe perder su brillo original y con un enjuague subsecuente debe quedar completamente húmedo. Un revestimiento de superficie lisa sólo se obtendrá sobre un artículo de superficie también pulimentada.

### PREPARACIÓN DE LA SUPERFICIE CATALÍTICA.

El tratamiento con el catalizador es un paso esencial para iniciar el recubrimiento por *deposición química*, ya que a través de éste se obtienen partículas metálicas coloidales que se depositan uniformemente en las cavidades del sustrato acondicionado.

Son tres las formas más comúnmente empleadas para depositar el catalizador en el sustrato. Una de ellas, la más efectiva es llevada a cabo en dos etapas, y emplea para ello dos soluciones fuertemente ácidas. La primera solución en la que se sumerge el sustrato está compuesta de un agente reductor el cual normalmente es una sal estanosa disuelta en ácido clorhídrico fumante, y es llamada *sensibilizadora*, y la segunda solución que es *activadora* o *aceleradora*, contiene iones metálicos los que una vez reducidos inician la reacción autocatalítica. Entre los metales productores de estos iones están el paladio, plata, oro, platino, osmio, rutenio, iridio, cobre, hierro, cobalto y níquel.

Una segunda forma de aplicar catalizador es empleando una sola solución compuesta del *sensibilizador* y el *activador*. Como en este caso la solución resultante puede descomponerse se recomienda agregarle un estabilizador que para este caso puede ser una base de Lewis<sup>5</sup>.

<sup>5</sup> En 1923, G. N. Lewis propuso una definición del comportamiento ácido-base en términos de recepción y donación de un par electrónico: una base de Lewis es un donador de un par electrónico y un ácido de Lewis es un receptor de un par electrónico. La definición comprende todas las reacciones en las que interviene un ión hidrogeno, un ión óxido o las interacciones del disolvente, al igual que la formación de aductos ácido-base, tales como  $R_3NBF_3$  y todos los compuestos de coordinación.

Y una tercera forma es aquella en donde el sustrato primero es sumergido en la solución que contiene los iones metálicos que catalizan la reacción y a continuación se logra la reducción con algún agente que no sea sal estanosa, pudiendo ser por ejemplo hipofosfito de sodio, hidracina o derivados de boro.

Por otra parte se encuentra la elevada contaminación que produce el paladio en las soluciones para obtener el depósito metálico volviéndolas muy inestables. Al mismo tiempo debe considerarse que el paladio es muy eficiente en las deshidrogenaciones catalíticas, lo que hace que se puedan obtener depósitos metálicos defectuosos si no se tiene el debido control.

Reconociendo las limitaciones anteriores, la tecnología de superficies ha empezado el desarrollo de una nueva generación de catalizadores, en el cual el objetivo es la obtención de un sistema catalítico basado en metales no nobles en sistemas de pH neutro.

### APLICACIÓN DEL DEPÓSITO METÁLICO.

Una superficie ya catalizada es sumergida en una solución propia para metalizar sin corriente, es decir un baño por *deposición química*. Las soluciones empleadas básicamente se componen de una sal productora de iones metálicos disuelta en agua, un agente reductor, una substancia que regula el pH, un agente que forma complejos y uno o más aditivos para controlar la estabilidad del baño y las propiedades del depósito. Comparándose estas soluciones con las de los baños electrolíticos se observan pequeñas diferencias sin embargo vienen a ser de la misma naturaleza.

Una vez sumergida la pieza por recubrir en el baño escogido, el catalizador inicia la reducción espontánea del ión metálico y de inmediato se deposita una fina y uniforme película de metal. Tan pronto como el catalizador ha sido cubierto por el depósito, la reacción se torna autocatalítica y la velocidad del depósito metálico disminuye pero la reacción continúa hasta que la pieza es removida o las substancias agotadas.

Las sales más comúnmente empleadas, para proporcionar el ión metálico, son los cloruros, sulfatos y cianuros; es decir, se escogen entre las que son más solubles en agua y las de mayor estabilidad.

Entre los agentes reductores más solicitados se encuentran el formaldehído, el hipofosfito de sodio, la hidracina y compuestos derivados de boro como el boro hidruro de sodio, boro hidruro de potasio, ciano boro hidruro de potasio, trietilamino borano, borato de sodio y dimetil amino borano.

Para prevenir la formación de substancias insolubles es necesario agregar a las soluciones, agentes que forman complejos y los que al mismo tiempo regulan el pH de las mismas. Para este propósito se emplean substancias orgánicas que contengan grupos funcionales como hidroxilo, amina, aldehído y carboxilo. Para evitar la descomposición de las soluciones se agregan cantidades muy pequeñas de algún compuesto orgánico derivado del azufre o sales solubles de metales pesados los que actúan como estabilizadores. La estabilidad de las soluciones depende de una apropiada selección y

concentración de los estabilizadores, los que sin dañar al producto, intervienen en la velocidad de depósito que es el factor del cual depende en gran parte la estabilidad de la solución.

Una solución ideal debe depositar metal solamente sobre el objeto sumergido en ella y nunca sobre las paredes que contiene dicha solución, sin embargo estas soluciones son semi-estables, por el hecho de encontrarse en una misma solución el agente reductor y la sal metálica, esto ha dado lugar a que se formulen baños para que la reducción del ión metálico no se produzca de inmediato o de manera espontánea.

Para obtener depósitos de buena calidad, además de escoger las fórmulas de las soluciones más apropiadas, deben tomarse en cuenta factores como el pH, la temperatura, aditivos que aumentan la vida del baño y la agitación de las soluciones, por ser éstos de gran influencia en las características de las soluciones de las que finalmente dependen en gran parte las características del depósito. De este modo el control de estos factores proporciona una adecuada concentración iónica, una densidad uniforme y un control apropiado de la producción de hidrógeno.

El empleo del proceso por *deposición química* ha sido principalmente para obtener cubiertas de níquel y cobre, en menor proporción es empleado para obtener depósitos de oro, plata y cobalto y en pocas ocasiones para obtener depósitos de hierro, platino, estaño, cromo y cadmio.

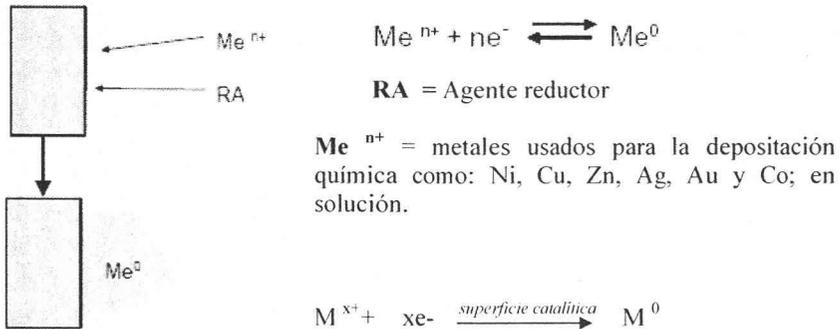


Figura 1. Esquema representativo del proceso de deposición química.

El agente reductor en la solución provee los electrones para que los iones del metal se conviertan a su forma elemental, como lo indica la reacción simplificada de arriba, la acción reductora ocurre solamente en la superficie catalítica u objeto a recubrir.

## COBRIZADO QUÍMICO.

El proceso por *deposición química* de cobre ocupa el segundo lugar en importancia, pues las características de este no son tan nobles como las del níquel. Fue introducido a mediados de los años cincuentas. Normalmente el cobre es aplicado en primer lugar, seguido de un recubrimiento de algún otro metal que tenga las características que se desean.

La mayoría de las soluciones para depositar cobre sin corriente emplean formaldehído como agente reductor, el poder reductor del formaldehído incrementa la alcalinidad de la solución; por lo que los baños de cobre químico operan generalmente en pH por encima de 11. La alcalinidad requerida es proporcionada por el hidróxido de sodio. Los baños contienen también una sal de cobre, generalmente sulfato de cobre, como la fuente de iones de cobre y un agente formador de complejos o quelante, para prevenir la precipitación de hidróxido de cobre. El tartrato de sodio-potasio ( Sal de Rochelle ) es el agente quelante más comúnmente utilizado. Sin embargo, varias sustancias que se pueden utilizar en su lugar, incluyendo al ácido etilén diamino tetracético ( EDTA ), aminas, ácidos aminopoliáceticos, meso-eritritol y ácido glicólico. Otras sustancias se pueden agregar para mejorar las propiedades del depósito o la estabilidad del baño.

La reacción catalítica del cobre queda representada de la siguiente manera:



Una disminución o aumento en el pH produce una disminución, bastante apreciable, en la velocidad del depósito de cobre llegando en ocasiones hasta suspenderse dicha reacción. En la práctica, más formaldehído e hidróxido se consumen que lo indicado en la reacción anterior, esto es atribuido a la dismutación del formaldehído y el hidróxido en metanol y formiato.



El verdadero mecanismo de deposición del cobre se cree implica una transferencia de hidruro del formaldehído en la superficie catalítica, el ión de hidruro reduce al ión cúprico ( $\text{Cu}^{2+}$ ) para producir el depósito.



Además de la deposición de cobre en la superficie catalítica, hay una reacción que es no catalítica y que tiene como resultado una tendencia espontánea a formar partículas de óxido cuproso dentro del baño de cobre químico. Las partículas desproporcionadas llegan a ser catalíticas activas y llevar a la descomposición general del baño con la formación de polvo de cobre.



Este fenómeno indeseable puede ser controlado simplemente burbujeando aire u oxígeno al interior del baño, presumiblemente las partículas de óxido cuproso se reoxidan tan pronto se van formando<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> *Modern Electroplating, Frederick A. Lowenheim. Las ecuaciones también se tomaron de la misma referencia.*

La agitación vigorosa de la solución tiende también a estabilizar los baños manteniendo un alto grado de saturación aérea, mientras que el burbujeo de gas inerte al baño no tiene el mismo efecto estabilizador. Pequeñas cantidades de un agente oxidante, tal como el cromato, proporciona una mejora en la estabilidad del baño. Reducir la concentración de los componentes del baño disminuye la tendencia a la descomposición pero con una reducción del rango de depositación. Se ha comprobado que mientras más se eleva la temperatura de las soluciones, la cantidad de cobre depositado será mayor pero en cambio la estabilidad de las soluciones disminuye, por lo tanto la temperatura debe mantenerse entre 40 y 60 °C para mejores resultados.



Con toda la información anterior y con el siguiente figura se puede explicar las especies presentes en el baño de cobre químico:

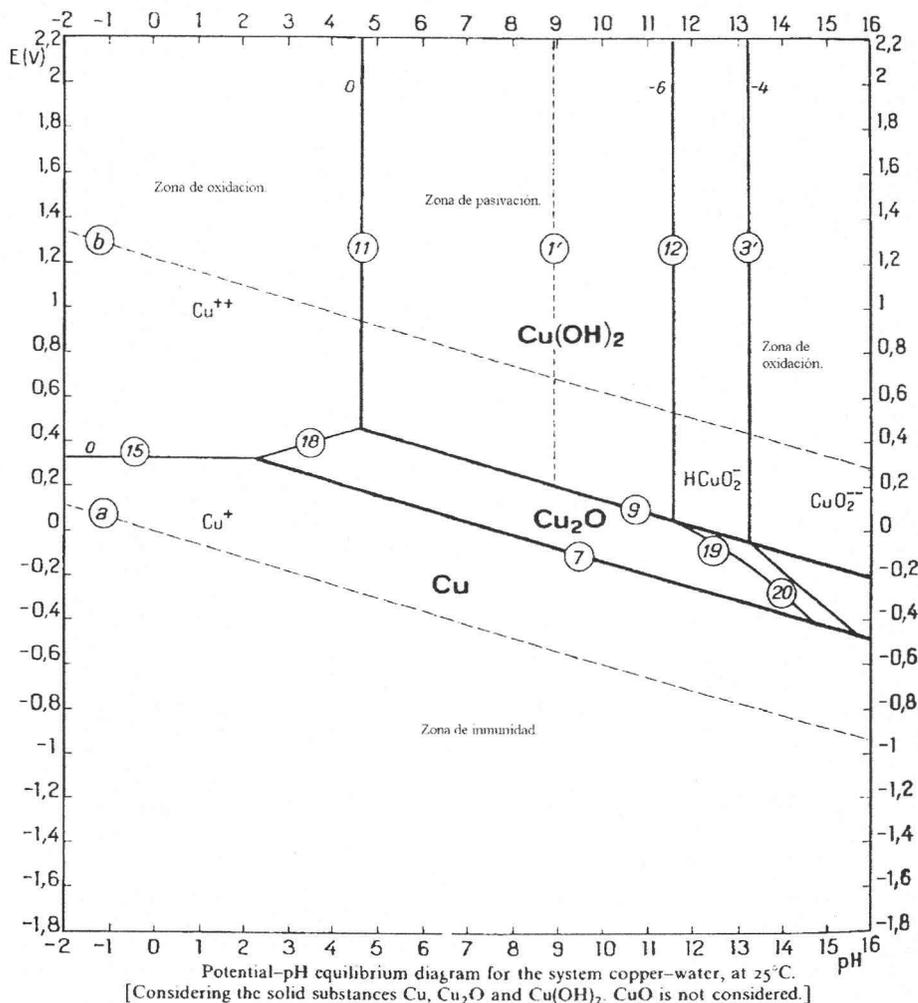


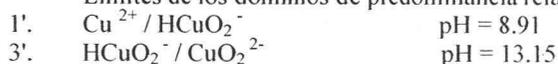
Figura 2. Diagrama de potencial vs. pH para cobre, tomado de la referencia: *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. Pourbaix Marcel.*

Como se menciono anteriormente los baños de cobre químico operan a pH por encima de 11. Con este dato, se puede observar en la figura 2, que la especie predominante es el hidróxido de cúprico ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) u óxido cúprico ( $\text{CuO}$ ) hidratado. La zona en donde predomina el hidróxido cúprico esta delimitada por las líneas 11, 9 y 12 ; la línea 11 separa a las especies: ión cúprico ( $\text{Cu}^{2+}$ ) y al hidróxido cúprico ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ), la línea 9 separa a las especies: óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) y al hidróxido cúprico ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) y la línea 12 separa a las especies: hidróxido cúprico ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) y al ión bicúprito ( $\text{HCuO}_2^-$ ). La línea 3' es el limite de dominio de predominancia relativa de las especies: ión bicúprito ( $\text{HCuO}_2^-$ ) y al ión cúprito ( $\text{CuO}_2^{2-}$ ) a  $\text{pH} = 13.15$ . La línea 1' es el limite de dominio de predominancia relativa de especies: ión cúprico ( $\text{Cu}^{2+}$ ) e ión bicúprito ( $\text{HCuO}_2^-$ ) a  $\text{pH} = 8.91$ . Luego entonces, de acuerdo a la figura 2, a pH superior a 9 se encuentra presente la especie ión bicúprito. La cual al ser una especie poco estable se transforma en hidróxido cúprico o en óxido cuproso.

La línea 18 separa a las especies: ión cúprico ( $\text{Cu}^{2+}$ ) y al óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ). La línea 15 separa a las especies: ión cúprico ( $\text{Cu}^{2+}$ ) y al cobre metálico ( $\text{Cu}^0$ ). La línea 7 separa a las especies: cobre metálico ( $\text{Cu}^0$ ) y al óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ). La línea 19 separa a las especies: óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) y al ión bicúprito ( $\text{HCuO}_2^-$ ). La línea 20 separa a las especies: óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) y al ión cúprito ( $\text{CuO}_2^{2-}$ ).

Estas son las ecuaciones asociadas con la figura 2, diagrama de potencial vs pH del sistema cobre - agua.

Limites de los dominios de predominancia relativa.



Limites de los dominios de estabilidad relativa del cobre y sus óxidos.



el inciso b de la ecuación anterior es la utilizada para el diagrama de la figura 2, el hidróxido cúprico ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) es representado como óxido cúprico ( $\text{CuO}$ ) hidratado.



## APLICACIONES DEL COBRIZADO QUÍMICO.

Las aplicaciones de los depósitos metálicos sobre materiales, tanto conductores como no conductores, por el proceso por *depositación química*, deben estar de acuerdo a la función principal del depósito. Así el depósito metálico puede ser empleado principalmente:

- Para mejorar apariencia.
- Como medida de protección.
- Para mejorar propiedades mecánicas.
- Para proporcionar superficies con propiedades especiales.

Estas distinciones tal vez están sobrando, puesto que un depósito decorativo debe extender su objetivo hasta dar una buena protección a los objetos o hacia alguna otra función. Muchos materiales cubiertos con depósitos metálicos mejoran sus propiedades y por lo tanto se hacen propios para usos industriales en donde cada vez hay más demanda de materiales específicos.

Los depósitos decorativos son los más familiares, los que normalmente consisten en primer lugar de una capa de cobre o de níquel para finalmente cubrir con un metal de mayor costo. La lista de artículos metalizados para mejorar la apariencia es interminable pero en general casi todos esos artículos son además cubiertos para protegerlos del medio.

Cabe hacer resaltar que este proceso en su gran mayoría está dedicado a recubrir plásticos aprovechando tanto sus propiedades como su amplia producción de hoy en día. De esta forma los polímeros compiten con los metales por sus ventajas como son su ligereza, la facilidad para adaptarse a diversas formas y obtener una gran variedad de objetos útiles y su bajo costo de producción. Estos materiales ofrecen un campo extenso al químico, puesto que pueden adaptarse ampliamente ya sea por la modificación del monómero o de las condiciones de polimerización, ya que en ocasiones se dispersa el catalizador sobre el objeto que se recubrirá o metalizará durante el proceso de polimerización o de moldeo.

Sin embargo los plásticos presentan ciertas desventajas en este proceso como las de su superficie suave, su atracción al polvo y la poca afinidad por los metales y que a pesar de ellas se aceptan por sus grandes ventajas y por lo tanto se sigue investigando sobre una buena combinación de plástico tal como una genuina composición. Puede pensarse que este proceso llegue a ser una moda pasajera, sin embargo, los avances técnicos en la práctica lo han llevado a encontrar múltiples aplicaciones<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> *Electroless. Depósitos metálicos sin corriente, teoría, técnicas y aplicaciones; Rosa María Balderas Cisneros.*

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Para la realización de la *deposición química* es fundamental seguir las etapas en que se divide el proceso de preparación de los objetos a recubrir, por tal motivo se diseñó la siguiente metodología experimental <sup>1</sup>:

1. La limpieza mecánica se lleva cabo con una lija de agua para el caso de las piezas de grafito; para las figuras de resina epóxica, se utiliza una solución acuosa de detergente y un cepillo a temperatura ambiente. La limpieza con lija tiene la finalidad de quitar todas las impurezas que existan en la superficie de las piezas y en el caso de las figuras de resina epóxica, la limpieza con la solución de detergente, es para quitar el grafito que presentaban algunas figuras en la superficie.
2. Enjuague abundante con agua destilada.
3. Para limpiar de sustancias orgánicas como aceite, grasa y varias formas de suciedad la pieza se sumerge en una solución de Hidróxido de sodio 0.1 M ; en caso que la pieza este muy sucia se utilizara una solución compuesta por Hidróxido de sodio, Carbonato de sodio anhidro y Fosfato di sódico <sup>2</sup>. Cualquiera de las dos soluciones se puede utilizar con temperaturas entre 60 y 80 ° C. Es necesario dejar la pieza en la solución por un periodo de 10 horas.
4. Enjuague abundante con agua destilada.
5. Sumergir la pieza en una solución de Ácido clorhídrico al 10 % en volumen o Ácido sulfúrico al 20 % en volumen; cualquiera de las dos soluciones se utiliza con temperaturas entre 60 y 80 ° C. Por espacio de 10 horas.
6. Enjuague abundante con agua destilada.
7. Para sensibilizar la superficie de la pieza, se sumerge por espacio de 10 a 15 minutos en una solución de Cloruro Estanoso al 2 % en peso. Es necesario emplear la solución a temperaturas de 60 y 80 ° C. Sigue después la nucleación con Cloruro de Paladio, que también se realiza por inmersión, por espacio de 5 hasta 20 minutos.
8. Secado en estufa, a temperatura de 70 a 80 ° C. Por espacio de 10 a 12 horas.

Transcurrido este último paso, ya se puede sumergir la pieza en el baño para la *deposición química*.

<sup>1</sup> Para el desarrollo de esta metodología se partió de la propuesta que se hace en *Galvanotecnia y Galvanoplastia. Dorado-Plateado-Niquelado-Cromado*, W. Blum y G. B. Hogaboom.

<sup>2</sup> Estos son los compuestos alcalinos más comúnmente utilizados como limpiadores, las concentraciones y las proporciones de estos constituyentes varían para satisfacer requisitos específicos como el metal base que se va a limpiar y el tipo de suciedad que se va a quitar. Estas concentraciones son para objetos muy sucios.

Para la aplicación del depósito metálico se utilizaron los siguientes baños:

Constituyentes del baño	Baños				
	1 <sup>a</sup>	2 <sup>b</sup>	3 <sup>b</sup>	4 <sup>c</sup>	5 <sup>c</sup>
<b>Cu<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O</b> , g / l	29	12	1.8	5	5
<b>KNaC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> · 4 H<sub>2</sub>O</b> , g / l	142	24	25	25	-
<b>NaOH</b> , g / l	42	16	5	10	15
<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b> , g / l	25	-	-	-	-
Versene – T ( EDTA + trietanolamina ), g / l	17	-	-	-	-
<b>HCOOH</b> ( 37 % ), ml / l	167	7.4	10	10	15
<b>EDTA</b> ( di sódica ), g / l	-	20	-	-	30
Temperatura ( ° C )	25	25-35	25	40- 45	45- 60

Se utilizaron los siguientes aditivos: tiourea, sacarina sódica, goma arábica, grenetina natural y lauril sulfato de sodio con la finalidad de obtener recubrimientos brillantes.

<sup>a</sup> Modern Electroplating, Frederick A. Lowenheim.

<sup>b</sup> Electroless ( Autocatalytic ) plating, James R. Henry.

<sup>c</sup> Controlling factors affecting the stability and rate of electroless copper plating, Farid Hanna, Z. Abdel Hamid, A. Abdel Aal.

## **MATERIAL Y EQUIPO.**

Agitador de vidrio.  
Probeta de 100 ml.  
Vasos de precipitado de 250 ml, 600 ml, 1000 ml y 2000 ml.  
Pipeta volumétrica de 10 ml.  
Vidrio de reloj 20 cm. de diámetro.  
Termómetro de mercurio con rango de - 20 A 110 ° C.  
Balanza granataria.  
Estufa con un rango de temperatura de 0 a 100 ° C.  
Barra magnética.  
Parrilla de agitación con calentamiento.  
Soporte universal.  
Pinzas de nuez de tres dedos.  
phimetro digital.  
Potenciómetro Conductronic modelo pH 120.  
Bomba para acuario (115v, 60 Hz y 4 W)  
Hilo nylon.  
Toallas absorbentes.  
Guantes.  
Cuba de acrílico.  
Manguera de plástico.  
Difusor o aereador.

## **REACTIVOS.**

Hidróxido de sodio en lentejas, grado USP.  
Carbonato de sodio anhidro, grado RA y USP.  
Fosfato di sódico, grado RA.  
Ácido clorhídrico concentrado.  
Ácido sulfúrico concentrado.  
Cloruro estanoso di hidratado, grado RA.  
Cloruro de sodio, grado RA.  
Hidróxido de sodio 0.1 M .  
Solución alcalina de hidróxido de sodio, carbonato de sodio anhidro y fosfato di sódico.  
Ácido clorhídrico al 10 % en volumen.  
Ácido sulfúrico al 20 % en volumen.  
Cloruro estanoso al 2 % en peso.  
Solución de piridina 0.126 M .  
Sulfato de cobre penta hidratado, grado USP.  
Tartrato de potasio y sodio ( Sal de Rochelle ), grado BP / USP.  
EDTA sal di sódica, grado USP.  
Formaldehído al 37 % en volumen, grado RA y UN.  
Lauril sulfato de sodio, grado PVO.  
Tiourea.  
Sacarina sódica.  
Goma arábica.  
Grenetina natural.

## **MATERIAL UTILIZADO.**

Piezas de grafito.  
Figuras de resina époxica.

## RESULTADOS.

Piezas de grafito antes de cualquier tratamiento.



Figuras de resina époxica cubiertas de grafito, antes de cualquier tratamiento.





Figuras de resina époxica después del decapado ácido con ácido crómico.





Figuras de resina époxica después de la limpieza mecánica.



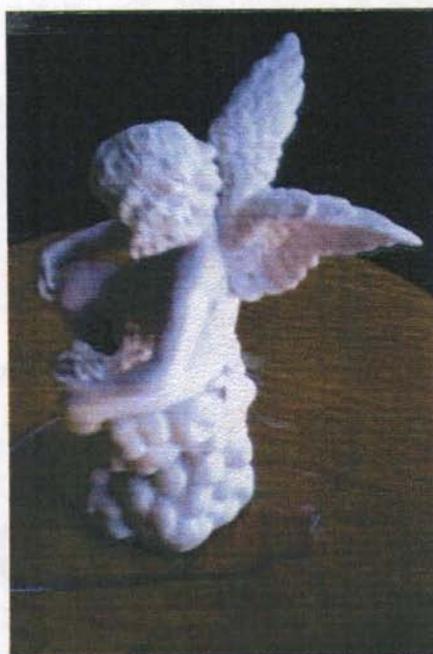
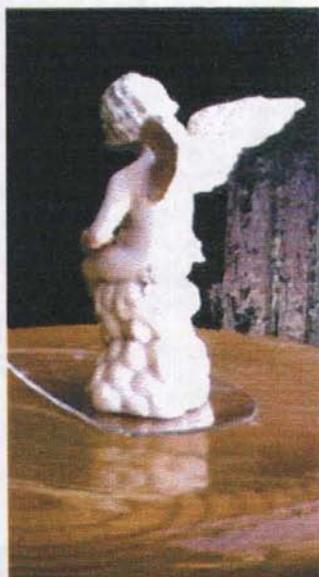
Figuras de resina époxica después del decapado alcalino.



Figuras de resina époxica después del decapado alcalino, este sustrato se trato primero con ácido crómico.



Figuras de resina époxica después del decapado ácido con ácido sulfúrico al 20 % en volumen.



Figuras sensibilizadas con cloruro estano al 2 % en peso.

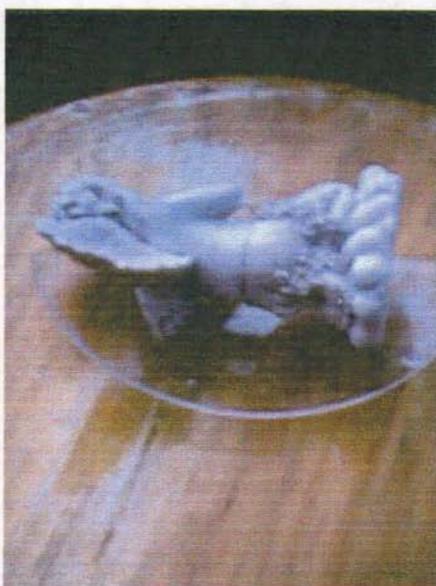


Fig. 2. Gatas sensibilizadas con cloruro estanoso al 2 % en peso con cloruro de sodio.



La pieza de la izquierda no se recubrió totalmente y las partes recubiertas son de color opaco; en cambio la pieza de la derecha se logro recubrir totalmente, pero también el color del recubrimiento es opaco.



Esta es la primera figura que se logró recubrir totalmente por depositación química, el recubrimiento sigue siendo opaco.



Las fotografías siguientes muestran un cobrizado irregular; pero ya es menos opaco, en comparación al primer al primer ángel que se logró cobrizar por depositación química.







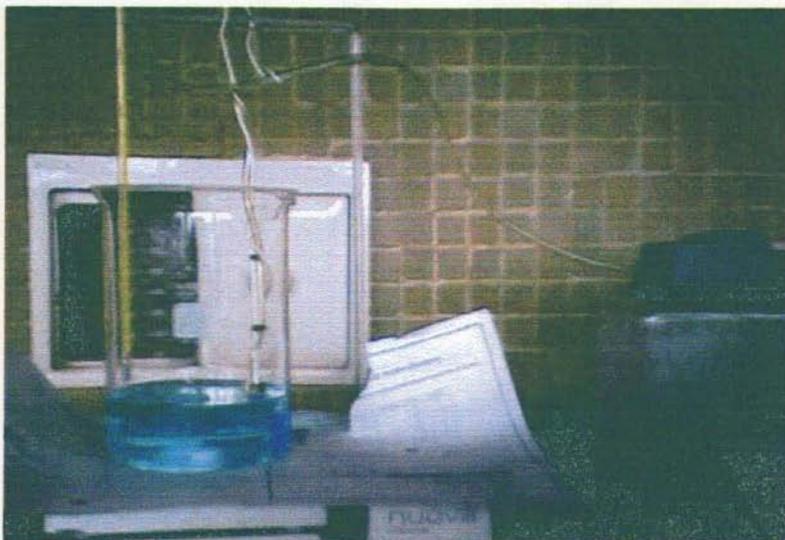


Las siguientes fotografías muestran a las figuras que fueron bañadas con una solución de nitrato de plata.

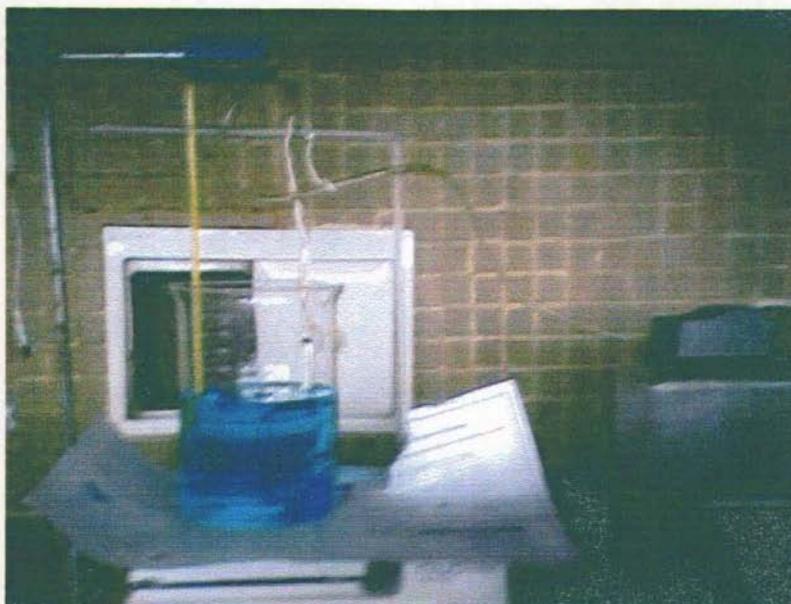




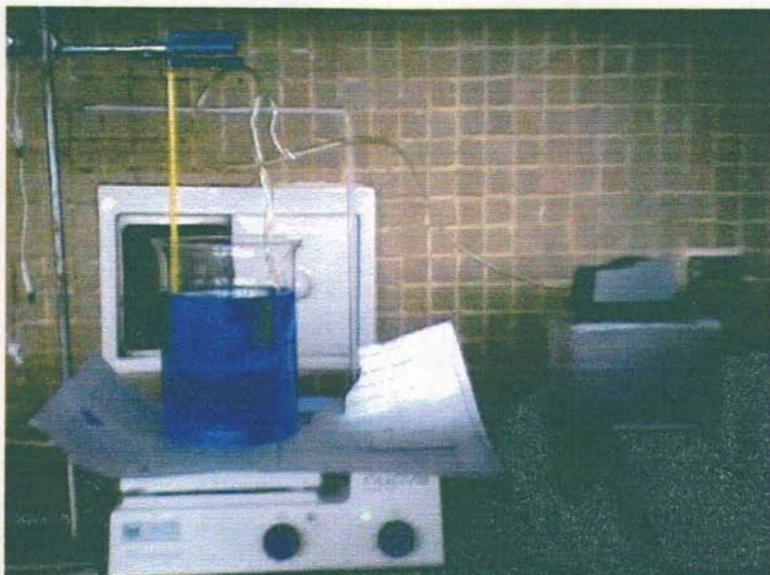
Las siguientes fotografías muestran el equipo utilizado para la experimentación. Se comenzó agregando el sulfato de cobre, disuelto en agua destilada.



En seguida se agregó el tartrato de sodio-potasio ( Sal de Rochelle ).



Y por último se adicionó el hidróxido de sodio, esta última fotografía ejemplifica el color que adquiere el baño de cobre químico.



Tablas de resultados obtenidos durante la experimentación.

Pieza	Limpieza	Baño	Burbujeo O <sub>2</sub>	Temperatura ( ° C )		pH		Abrillantador	Apreciación visual
				inicial	final	inicial	final		
1 grafito	Mecánica Decapado alcalino NaOH 0.1 M Decapado ácido HCl 10 % vol.	1  (1000 ml)	no	26	26	12.0	12.0	Tiourea 0.034 gramos	Recubrimiento parcial  Se usó EDTA en lugar de <i>Versene - T</i>
2 grafito	Mecánica Decapado alcalino NaOH 0.1 M Decapado ácido HCl 10 % vol	1  (2000 ml)	si	26	39	12.2	12.1	Sacarina sódica 1.0 gramos	Recubrimiento total  Se usó la misma modificación del baño anterior.
3 grafito	Mecánica Decapado alcalino NaOH 0.1 M Decapado ácido HCl 10 % vol	1  (2500 ml)	si	31	33	12.8	12.8	Lauril sulfato de sodio 0.0508 gramos	Recubrimiento total
4 resina épxica	Mecánica Decapado alcalino NaOH 0.1 M Sensibilización SnCl <sub>2</sub> 2 % peso	1  (2500 ml)	si	31	33	12.8	12.8	Lauril sulfato de sodio 0.0508 gramos	No hubo recubrimiento
5 grafito	Mecánica Decapado alcalino PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , OH- Decapado ácido HCl 10 % vol	2  (900 ml)	si	33	32	13.8	12.0	Sacarina sódica 1.1 gramos	Recubrimiento total

Pieza	Limpieza	Baño	Burbujeo O2	Temperatura ( ° C )		pH		Abrillantador	Apreciación visual
				inicial	final	inicial	final		
6 resina époica	Mecánica Decapado alcalino PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , OH- Decapado ácido HCl 10 % vol. Sensibilización SnCl <sub>2</sub> 2 % peso	2  (900 ml)	si	33	32	13.8	12.0	Sacarina sódica 1.1 gramos	No hubo recubrimiento
7 resina époica	Mecánica Decapado alcalino NaOH 0.1 M Decapado ácido HCl 10 % vol. Sensibilización SnCl <sub>2</sub> 2 % peso	2  (2000 ml)	si	33	34	11.9	12.6	No	No hubo recubrimiento
8 resina époica	Mecánica Decapado alcalino NaOH 0.1 M Decapado ácido H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20 % vol. Sensibilización SnCl <sub>2</sub> 2 % peso	2  (1000 ml)	si	26	39	12.3	12.2	No	No hubo recubrimiento
9 resina époica	Mecánica Decapado alcalino PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , OH- Decapado ácido H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20 % vol. Sensibilización SnCl <sub>2</sub> 2 % peso	2  (1500 ml)	si	24	30	12.5	12.4	No	No hubo recubrimiento

Pieza	Limpieza	Baño	Burbujeo O <sub>2</sub>	Temperatura (° C)		pH		Abrillantador	Apreciación visual
				inicial	final	inicial	final		
10 grafito	Mecánica Decapado alcalino PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , OH- Decapado ácido H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20 % vol.	2  (2500 ml)	si	17	42	12.6	13.0	No	Recubrimiento total
11 resina époica	Mecánica Decapado alcalino PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , OH- Decapado ácido H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 30 % vol. Sensibilización SnCl <sub>2</sub> 2 % peso	2  (2500 ml)	si	17	42	12.6	13.0	No	No hubo recubrimiento
12 resina époica	Mecánica Decapado alcalino PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , OH- Decapado ácido CrO <sub>3</sub> 4.2 M Sensibilización SnCl <sub>2</sub> 2 % peso	2  (960 ml)	si	23	41	13.0	13.9	No	No hubo recubrimiento
13 resina époica	Mecánica Decapado alcalino NaOH 0.1 M Decapado ácido CrO <sub>3</sub> 4.2 M Sensibilización SnCl <sub>2</sub> + NaCl	3  (3000 ml)	si	20	36	14.0	13.0	No	No hubo recubrimiento

Pieza	Limpieza	Baño	Burbujeo O <sub>2</sub>	Temperatura ( ° C )		pH		Abrillantador	Apreciación visual
				inicial	final	inicial	final		
14 resina époica	Mecánica Decapado alcalino PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , OH- Decapado ácido CrO <sub>3</sub> 4.2 M Sensibilización SnCl <sub>2</sub> 2 % peso	3  (2000 ml)	si	30	37	11.31	11.40	No	No hubo recubrimiento
15 resina époica	Mecánica Decapado alcalino PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , OH- Decapado ácido H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 30 % vol. Sensibilización SnCl <sub>2</sub> + NaCl	3  (1650 ml)	si	21	35	13.22	11.53	No	No hubo recubrimiento
16 resina époica	Mecánica Decapado alcalino PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , OH- Decapado ácido CrO <sub>3</sub> 4.2 M Sensibilización SnCl <sub>2</sub> 2 % peso	3  (1000 ml)	si	28	26	12.62	11.88	Tiourea 0.5147 gramos	No hubo recubrimiento
17 resina époica	Mecánica Decapado alcalino NaOH 0.1 M Decapado ácido H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20 % vol. Sensibilización SnCl <sub>2</sub> 2 % peso	3  (1800 ml)	si	21	43.5	11.47	11.03	Tiourea 0.0045 gramos	No hubo recubrimiento

Pieza	Limpieza	Baño	Burbujeo O <sub>2</sub>	Temperatura ( ° C )		pH		Abrillantador	Apreciación visual
				inicial	final	inicial	final		
18 resina époica	Mecánica Decapado alcalino PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , OH- Decapado ácido H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20 % vol. Sensibilización SnCl <sub>2</sub> 2 % peso	4  (1950 ml)	si	21	40	12.05	11.21	6 ml de solución de piridina 0.126 M	No hubo recubrimiento
19 grafito	Mecánica Decapado alcalino PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , OH- Decapado ácido H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20 % vol.	4  (550 ml)	si	30	48	12.10	11.36	No	Recubrimiento total
20 resina époica	Mecánica Decapado alcalino PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , OH- Decapado ácido H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20 % vol. Sensibilización SnCl <sub>2</sub> 2 % peso Nucleación AgNO <sub>3</sub>	5  (991 ml)	si	32	37	13.00	12.93	Lauril sulfato de sodio  1 ml	Recubrimiento total
21 resina époica	Mecánica Decapado alcalino PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , OH- Decapado ácido H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20 % vol. Sensibilización SnCl <sub>2</sub> 2 % peso	4  (2000 ml)	si	27.5	32	12.91	12.61	Lauril sulfato de sodio  0.5 ml	No hubo recubrimiento

Pieza	Limpieza	Baño	Burbujeo O <sub>2</sub>	Temperatura ( ° C )		pH		Abrillantador	Apreciación visual
				inicial	final	inicial	final		
22 resina époica	Mecánica Decapado alcalino PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , OH- Decapado ácido H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20 % vol. Sensibilización SnCl <sub>2</sub> 2 % peso Nucleación H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30 % vol	5  (1851 ml)	si	24	33	12.99	12.36	2 ml de solución de piridina 0.126 M	No hubo recubrimiento
23 resina époica	Mecánica Decapado alcalino PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , OH- Decapado ácido H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20 % vol. Sensibilización SnCl <sub>2</sub> 2 % peso Nucleación NaNO <sub>3</sub> 0.1 M	4  (1500 ml)	si	33	35	12.31	12.12	No	No hubo recubrimiento
24 resina époica	Mecánica Decapado alcalino PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , OH- Decapado ácido H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20 % vol. Sensibilización SnCl <sub>2</sub> 2 % peso Nucleación NaNO <sub>3</sub> 0.1 M	5  (1850 ml)	si	26	38	12.65	11.94	No	No hubo recubrimiento

Pieza	Limpieza	Baño	Burbujeo O <sub>2</sub>	Temperatura ( ° C )		pH		Abrillantador	Apreciación visual
				inicial	final	inicial	final		
25 resina époica	Mecánica Decapado alcalino PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , OH- Decapado ácido H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20 % vol. Sensibilización SnCl <sub>2</sub> + NaCl Nucleación AgNO <sub>3</sub>	4  (1900 ml)	si	25	29	12.76	12.44	No	Recubrimiento parcial
26 resina époica	Mecánica Decapado alcalino PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , OH- Decapado ácido H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20 % vol. Sensibilización SnCl <sub>2</sub> 2 % peso Nucleación AgNO <sub>3</sub>	4  (2900 ml)	si	25	24	12.45	12.30	Sacarina sódica 0.08009 gramos	Recubrimiento total
27 resina époica	Mecánica Decapado alcalino PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , OH- Decapado ácido H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20 % vol. Sensibilización SnCl <sub>2</sub> 2 % peso Nucleación AgNO <sub>3</sub>	4  (2900 ml)	si	25	24	12.45	12.30	Sacarina sódica 0.08009 gramos	Recubrimiento total

Pieza	Limpieza	Baño	Burbujeo O <sub>2</sub>	Temperatura ( ° C )		<i>pH</i>		Abrillantador	Apreciación visual
				inicial	final	inicial	final		
28 resina époica	Mecánica Decapado alcalino PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , OH- Decapado ácido H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20 % vol. Sensibilización SnCl <sub>2</sub> 2 % peso Nucleación AgNO <sub>3</sub>	4  (1960 ml)	si	22	31	12.56	12.51	No	Recubrimiento total
29 resina époica	Mecánica Decapado alcalino PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , OH- Decapado ácido H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20 % vol. Sensibilización SnCl <sub>2</sub> 2 % peso Nucleación AgNO <sub>3</sub>	4  (950 ml)	si	31.0	33.5	13.57	12.73	Grenetina natural 0.0516 gramos	Recubrimiento total
30 resina époica	Mecánica Decapado alcalino PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , OH- Decapado ácido H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20 % vol. Sensibilización SnCl <sub>2</sub> 2 % peso Nucleación AgNO <sub>3</sub>	4  (1150 ml)	si	30.0	33.0	13.58	13.11	Goma arábica 0.08009 gramos	Recubrimiento total

## ANÁLISIS DE RESULTADOS.

El recubrimiento parcial obtenido en la pieza 1, se debió al uso de EDTA como sustituto del *Versene - T*, la sustitución se debió a que en la referencia <sup>a</sup> describe al *Versene - T* como una mezcla de EDTA + trietanolamina, pero no especifica las cantidades de cada uno de ellos; a la falta de suministro de oxígeno; a que se dejó la pieza en el fondo de la cuba y también a que se adicionó el abrillantador (*Tiourea*) desde el inicio del experimento.

En la pieza 2 se logró un recubrimiento total, con el suministro de oxígeno, suspendiendo la pieza y agregando el abrillantador (*Sacarina sódica*) una hora después de iniciado el experimento. El recubrimiento fue total tanto en las zonas regulares como en las zonas irregulares y el color del recubrimiento fue café oscuro y no brillante como se esperaba.

Los resultados obtenidos en las piezas 3 y 4, se consiguieron con la adición del abrillantador (*Lauril sulfato de sodio*) veinte minutos después de haber iniciado el experimento. Inicialmente el color del recubrimiento de la pieza 3 fue casi negro, por tal motivo se lijó y al hacerlo se descubrió el color brillante característico del cobre antes de ser atacado por el medio ambiente. En cambio en la pieza 4 se logró depositar puntos de color café oscuro, los cuales se desprendían fácilmente al frotarlos con las manos.

En la pieza 5 se logró un recubrimiento total de la superficie, pero el color del recubrimiento no fue brillante. Este resultado fue consecuencia de agregar el abrillantador (*Sacarina sódica*) treinta minutos después de haber iniciado el experimento.

A la pieza 6 se le adicionó el abrillantador (*Sacarina sódica*) desde el inicio del experimento y solo se logró depositar puntos de color café oscuro, diseminados en toda la superficie, que se desprendieron con solo frotarlos con las manos. Debido a que en las piezas de grafito no se conseguía obtener el acabado brillante y las figuras de resina epóxica no se recubrían. Se tomó la decisión de hacer variaciones en los procesos de: decapado ácido y sensibilización <sup>b</sup>. En el primer proceso se experimentó con otras soluciones ácidas además de las soluciones propuestas; en el segundo se experimentó con otra solución sensibilizadora <sup>c</sup> cuya composición se describe a continuación:

SnCl <sub>2</sub>	22 g
HCl	17 ml
NaCl	150 g
H <sub>2</sub> O	1 L

También se aumentó el tiempo de inmersión, de la pieza en la solución sensibilizadora, a 15 minutos como mínimo y 20 como máximo. El aumento se debió al tamaño de las figuras de resina epóxica. Otra variación hecha fue el secado de las figuras <sup>d</sup>, después de sensibilización, a temperatura ambiente y sin usar la estufa.

<sup>a</sup> *Modern Electroplating. Frederick A. Lowenheim.*

<sup>b</sup> *Vease los puntos 5 y 7 del Procedimiento Experimental.*

<sup>c</sup> *Metallizing Non conductors. Davidoff Charles.*

<sup>d</sup> *Vease el punto 8 del Procedimiento Experimental.*

Estas variaciones dieron los resultados obtenidos en las piezas 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 y 15; El color del recubrimiento de la pieza 10 fue café claro (opaco). Todos estos resultados sirvieron para establecer los valores de temperatura y pH óptimos para depositar cobre en piezas de grafito.

<i>Variables</i>	<i>rangos</i>
Temperatura óptima	31 – 41 ° C
pH óptimo	12.1 – 13.0

Los resultados obtenidos en las piezas 16 y 17, se lograron al adicionar el abrillantador (*Tiourea*) en la pieza 16 desde el inicio del experimento y en la pieza 17, treinta minutos después de haber iniciado el experimento.

Los artículos: **Controlling factors affecting the stability and rate of electroless copper plating** y **Metallizing Nonconductors**<sup>e</sup>, sirvieron para comprender mejor el fenómeno de deposición química del cobre. En el primer artículo se obtuvieron datos muy útiles como los rangos de temperatura, pH y las cantidades de aditivos que prolongan la vida de los baños. En este tema del artículo, hay graficas que muestran que el uso de *Tiourea* no se recomienda porque prolonga tanto la vida de los baños que desfavorece o inhibe la depositación de cobre.

Con la adición de aditivos orgánicos la vida de los baños de cobre químico se pueden extender significativamente. Los aditivos usados en este experimento fueron: piridina, citosina, tiourea, benzotriazol ( BT ) y 2- Mercaptobenzotriazol ( 2MBT ). En la figura 3 y tabla 1 se puede observar mejor este comportamiento:

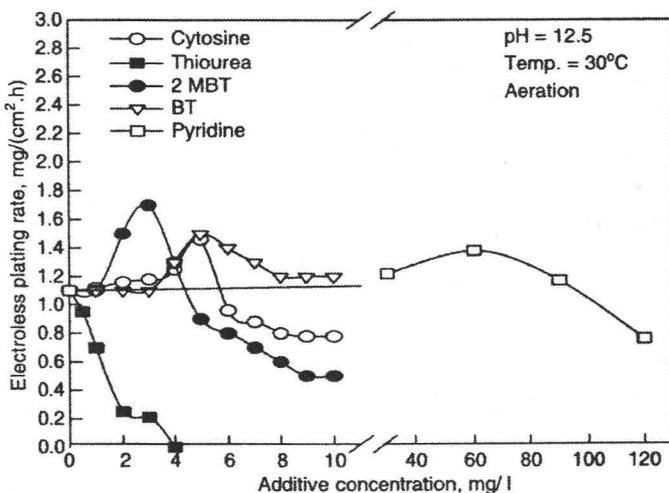


Figura 3. Efecto de aditivos sobre el rango de deposición en un baño de cobre químico con tartrato (Sal de Rochelle) sobre piezas de cobre puro. Referencia: *Controlling factors affecting the stability and rate of electroless copper plating*.

<sup>e</sup> Véase los puntos 5 y 7 del Capítulo de Bibliografía.

Tabla 1. Tiempo de descomposición en minutos para baños de cobre químico con tartrato ( Sal de Rochelle ) a 50 ° C y con EDTA a 75 ° C,

Aditivos	Baño de tartrato, pH = 12.5		Baño de EDTA, pH = 13.0	
	sin aireación	Con aireación	sin aireación	con aireación
Baño sin aditivos	10	170	6	140
+ 30 mg/l piridina	20	180	20	180
+ 60 mg/l piridina *	40	280	30	230
+ 2 mg/l citosina	40	240	20	200
+ 5 mg/l citosina *	50	300	30	240
+ 2 mg/l BT	50	200	30	195
+ 5 mg/l BT *	60	325	35	260
+ 1 mg/l 2MBT	50	250	40	240
+ 2 mg/l 2MBT *	95	390	80	320
+ 0.5 mg/l tiourea	100	295	120	270
+ 0.2 mg/l tiourea *	150	780	170	725

\* concentraciones óptimas.

Tabla 1. Tiempo de descomposición en minutos para baños de cobre químico con tartrato ( Sal de Rochelle ) y con EDTA, sobre piezas de cobre puro. Referencia: *Controlling factors affecting the stability and rate of electroless copper plating*.

Con el segundo artículo <sup>f</sup> se entendió porque están importante el proceso de nucleación, este se había omitido en las experimentaciones anteriores, porque se realiza con una solución de cloruro de paladio (PdCl<sub>2</sub>) y este reactivo tiene un elevado costo.

Durante la sensibilización, se adsorben los iones de estaño (Sn<sup>2+</sup>) en la superficie del material no conductor y en la nucleación se lleva a cabo la siguiente reacción oxidoreducción sobre la superficie.



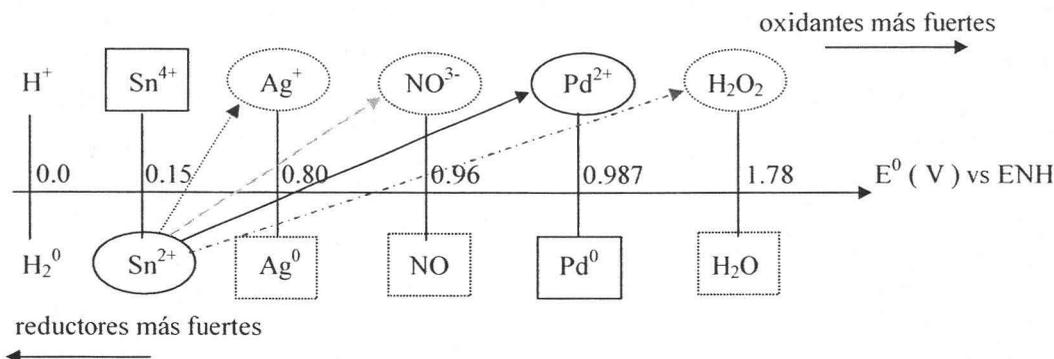
Con las aportaciones de los artículos; se experimentó con la pieza 18; omitiéndose la nucleación, pero se agregó *Piridina* desde el inicio del experimento. En la pieza se obtuvo una coloración azul y no se depositaron los puntos de color café oscuro.

El recubrimiento de la pieza 19, fue de color opaco y se le adicionó *Piridina*, veinte minutos después de iniciado el experimento.

El recubrimiento de la pieza 20, se obtuvo bañando la pieza con una solución de nitrato de plata (AgNO<sub>3</sub>) y se adicionó el abrillantador (*Lauril sulfato de sodio*) treinta minutos después de iniciado el experimento.

Como se desconocía que ión había actuado como nucleador de la pieza de resina epóxica y puesto que en la nucleación se aumenta el número de oxidación del ion estaño (Sn<sup>2+</sup>), con la siguiente tabla de predicciones de pares oxidoreducción, se pretendió descubrir un sustituto o sustitutos para la solución de cloruro de paladio (PdCl<sub>2</sub>).

<sup>f</sup> *Metallizing Non conductors. Davidoff Charles.*



Tomando como base las reacciones que pueden ocurrir, se encontró que las soluciones sustitutas del cloruro de paladio ( $PdCl_2$ ) eran: el peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ), el nitrato de sodio ( $NaNO_3$ ) y el nitrato de plata ( $AgNO_3$ ).

Con las piezas 21 y 22 se utilizó el peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) al 30 % en volumen como nucleador y no se obtuvo el recubrimiento esperado. En la pieza 21 también se adicionó el abrillantador (*Lauril sulfato de sodio*) treinta minutos después de haber iniciado el experimento. En cambio en la pieza 22 se agregó *Piridina* desde el inicio del experimento.

Con las piezas 23 y 24 se utilizó una solución de nitrato de sodio ( $NaNO_3$ ) 0.1 M como nucleador y no se recubrieron las piezas. En ambas experimentaciones no se agregó ningún aditivo.

El recubrimiento parcial obtenido en la pieza 25, fue el resultado de haber usado nitrato de plata ( $AgNO_3$ ) como solución nucleadora, después de sensibilizar la pieza con cloruro estanosos más cloruro de sodio ( $SnCl_2 + NaCl$ ), sucedió que parte de la solución de nitrato de plata reaccionó con los iones de cloro ( $Cl^-$ ), que habían en la superficie de la pieza, para formar cloruro de plata ( $AgCl$ ) que se precipitó y otra parte de la solución reaccionó con los iones de estaño ( $Sn^{2+}$ ) dando como resultado una nucleación parcial de la pieza y por ende se recubrió parcialmente la pieza.

Los recubrimientos obtenidos en las piezas 26 y 27, fueron el resultado de usar la solución propuesta de cloruro estanosos ( $SnCl_2$ ) al 2 % en peso para sensibilizar y la solución de nitrato de plata ( $AgNO_3$ ) para nuclear. El color de los recubrimientos fue opaco debido a la adición del abrillantador (*Sacarina sódica*), desde el inicio del experimento y porque se trabajó a temperatura ambiente.

El color del recubrimiento de la pieza 28, fue porque no se agregó ningún abrillantador.

El color del recubrimiento de la pieza 29, se obtuvo agregando el abrillantador (*Grenetina natural*) veinte minutos después de haber iniciado el experimento y el color del recubrimiento de la pieza 30, se consiguió adicionando el abrillantador (*Goma arábica*) treinta minutos después de haber iniciado el experimento.

Se tomaron las condiciones óptimas de temperatura y pH, para la realización de los experimentos hechos con las figuras de resina époxica. Descubriéndose que la temperatura óptima par recubrir piezas de resina époxica fue de 33 a 35 ° C.

Existen dos teorías que tratan de explicar el mecanismo exacto de la adhesión o unión, entre el material no conductor y el metal, en la depositación química. La primera teoría explica que el agarre se consigue mecánicamente atacando la superficie del material no conductor con un disolvente orgánico, el cual produce una disolución irregular sin degradación de la superficie. De esta manera se consigue superficies rugosas o ásperas útiles para la aplicación del recubrimiento. Otra forma de lograr este terminado es golpeando la pieza en una suspensión de piedra pómez y agua, a 40 y 50 rpm, en un tiempo de 1 a 4 horas.

La otra teoría dice que después del decapado alcalino, se logra la unión química por un proceso de oxidación; que ocurre en el decapado ácido con ácidos fuertes ( usando electrolitos de ácido sulfúrico o mezcla de ácidos crómico y sulfúrico ), los cuales se cree que cuando se aplican sales de estaño en el paso siguiente llamado sensibilización, se forma una capa de compuestos de estaño orgánicos o bien se obtienen superficies hidrófilicas que son necesarias para la depositación química.

Para cada experimento que se realizó, se tomo la precaución de no usar dos veces el mismo baño. Con la finalidad de obtener el mismo espesor de los recubrimientos. En los últimos experimentos se peso una figura de resina époxica, sin recubrimiento y después de ser recubierta; obteniéndose 1.1 gramos de cobre químico depositado en la figura. Esto significa que aún quedaban 3.9 gramos de cobre en el interior del baño.

## CONCLUSIONES.

El objetivo principal del presente trabajo fue desarrollar una técnica práctica para recubrir, de cobre químico, figuras de resina epóxica. Durante la experimentación se descubrió que el nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) sirve como sustituto del cloruro de paladio ( $\text{PdCl}_2$ ) en el tratamiento llamado nucleación. Desde el punto de vista práctico una solución de nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) es más estable que una solución de cloruro de paladio ( $\text{PdCl}_2$ ). Esta solución, si no se prepara correctamente, puede pasar a un estado coloidal, por lo que se tendría que desecharse. Esto representa pérdida de tiempo y dinero.

No se recomienda el uso de la solución sensibilizadora de cloruro estanoso ( $\text{SnCl}_2$ ) que contiene cloruro de sodio <sup>a</sup> ( $\text{NaCl}$ ) en piezas de resina epóxica, porque al bañar la pieza con la solución de nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) parte de los iones plata ( $\text{Ag}^+$ ) reaccionan con los iones cloro ( $\text{Cl}^-$ ) formándose cloruro de plata ( $\text{AgCl}$ ) que precipita y no se obtiene una nucleación completa de la pieza. Dando como resultado un recubrimiento parcial de cobre químico. La solución de cloruro estanoso ( $\text{SnCl}_2$ ) tiene una duración de sensibilizar 4 figuras de resina epóxica como máximo, después se debe cambiar por otra solución nueva.

Se recomienda usar los baños 4 y 5, porque utilizan menor cantidades de constituyentes o reactivos, en comparación a los baños 1, 2 y 3. Inicialmente se usó la *tiourea* como abrillantador, después se descubrió que se usa como aditivo para prolongar la vida de los baños de cobre químico y no se recomienda su uso por que prolonga tanto el tiempo de vida, que inhibe la depositación de cobre. Esto limitó el uso de aditivos para obtener recubrimientos brillantes a: *lauril sulfato de sodio*, *sacarina sódica*, *goma arábica* y *gretina natural*. El color de los recubrimientos obtenidos con *goma arábica* y *gretina natural* son muy oscuros, en algunas zonas hay partes negras, en comparación con los obtenidos con *lauril sulfato de sodio* y *sacarina sódica*, que son mucho más claros. Otra peculiaridad que presentaron los recubrimientos obtenidos con Tartrato (Sal de Rochelle), es que son más tersos comparados con los obtenidos con EDTA, estos resultaron ser ásperos al tacto.

Únicamente se experimentó con *piridina* (aditivo que prolonga la vida del baño de cobre químico), porque no fue posible conseguir los otros aditivos mencionados en la tabla 1 <sup>b</sup>. Los baños libres de aditivos tardaron de dos a tres días en descomponerse, después de ser utilizados, en cambio los baños que se les adicionó *piridina* tardaron hasta una semana en descomponerse.

Durante la experimentación, los baños de cobre químico operaron a valores de pH entre 12 y 13. Si se trata de encontrar la especie predominante en la figura 2 <sup>c</sup>, se encuentra que la especie fue el ión bicúprito ( $\text{HCuO}_2^-$ ); este ión formó un complejo con el Tartrato (Sal de Rochelle) o con el EDTA, después por la acción del agente reductor se produjo la reducción del ión cúprico ( $\text{Cu}^{2+}$ ) a cobre metálico ( $\text{Cu}^0$ ), sobre la superficie catalítica.

<sup>a</sup> Cuya composición es: 22 gramos de  $\text{SnCl}_2$ , 17 mililitros de  $\text{HCl}$ , 150 gramos de  $\text{NaCl}$  y 1 litro de  $\text{H}_2\text{O}$ .

<sup>b</sup> Véase en el Capítulo de Análisis de Resultados o Controlling factors affecting the stability and rate of electroless copper plating.

<sup>c</sup> Véase en el Capítulo de Cobrizado Químico.

Una precaución muy importante, es evitar la contaminación de los sustratos limpios<sup>d</sup>; por lo que recomienda el uso de guantes durante todos los tratamientos previos al cobrizado químico. esto se debe a que el simple contacto de un dedo con la superficie a recubrir es suficiente para hacer que el cobre no se adhiera sobre la parte engrasada por el dedo.

Se logró recubrir a las piezas de grafito omitiendo los pasos de sensibilización y nucleación. Cuando se trata de piezas pequeñas no es necesario utilizar los tiempos especificados en el procedimiento experimental propuesto, bastará con 3 o 5 horas para los tratamientos de decapado alcalino y decapado ácido; esta optimización de tiempo ayudará para cuando la depositación de cobre químico, en piezas de grafito, se realice como un proceso continuo. Se utilizaron las piezas de grafito como control para la depositación de cobre químico. Con los resultados obtenidos, se experimentó sobre las figuras de resina epóxica hasta que se logró el recubrimiento, de las mismas, con cobre químico.

A continuación se proporcionan las condiciones óptimas para recubrir, de cobre químico, piezas de resina epóxica y piezas de grafito:

#### Para resinas epóxicas:

Limpieza mecánica con una solución de detergente y cepillo a temperatura ambiente. Decapado alcalino con una solución compuesta por: hidróxido de sodio ( NaOH ), carbonato de sodio (  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ) y fosfato di-sódico (  $\text{Na}_2\text{PO}_4$  ), con temperaturas entre 65 y 70 ° C, durante 6 horas. Decapado ácido con una solución de ácido sulfúrico (  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ) al 20 % en volumen, con temperaturas entre 70 y 75 ° C, durante 6 horas. Sensibilización con cloruro estano (  $\text{SnCl}_2$  ) al 2 % peso, con temperaturas entre 65 y 75 ° C, con un tiempo mínimo de 15 minutos y 20 minutos como máximo. Secado en estufa a temperatura de 85 ° C, por 30 minutos. Y finalmente la nucleación con nitrato de plata (  $\text{AgNO}_3$  ). Terminado este último paso sigue la aplicación del cobrizado químico con los baño 4 o 5.

#### Para grafitos:

Limpieza mecánica con agua y lija de agua, a temperatura ambiente. Decapado alcalino con una solución compuesta por: hidróxido de sodio ( NaOH ), carbonato de sodio (  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ) y fosfato di-sódico (  $\text{Na}_2\text{PO}_4$  ), con temperaturas entre 65 y 70 ° C, durante 4 horas. Decapado ácido con una solución de ácido clorhídrico ( HCl ) al 10 % en volumen, con temperaturas entre 70 y 75 ° C, durante 4 horas. Enjuague abundante con agua destilada y aplicación del baño de cobre químico con los baños 4 o 5.

*d Sustratos o sustrato limpio es el material, conductor o no conductor, cuya superficie esta químicamente limpia antes de ser introducido al baño de cobre químico.*

Las siguientes condiciones de operación son aplicables para ambos casos:

<i>Temperatura de operación:</i>	<i>entre 33 a 35 ° C</i>
<i>pH de operación:</i>	<i>entre 12.1 y 13.0</i>
<i>Agitación:</i>	<i>de moderada a fuerte</i>
<i>Aditivos (abrillantadores):</i>	<i>0.05 gramos lauril sulfato de sodio</i> <i>0.9 gramos de sacarina sódica</i>

Con los tratamientos previos y las condiciones de operación anteriores, se logró recubrir a las figuras de resina epóxica en un tiempo de hora y media de experimentación; en el caso de las piezas de grafito, en un tiempo de 20 minutos.

También se pueden obtener recubrimientos a temperaturas entre 24 y 26 ° C, esta alternativa será muy útil para los casos en que no se disponga de algún aparato que suministre calor al baño de cobre químico o para usarse en épocas calurosas.

Para tener recubrimientos brillantes se puede recurrir al pulido electrolítico para obtener el acabado deseado. Esta técnica es ampliamente usada para artículos ya recubiertos, estos no deben de proceder de la depositación electrolítica, pero si de otras técnicas.

Los baños más frecuentemente usados para el pulido electrolítico, contienen ácidos sulfúrico, fosfórico, crómico, nítrico, etc., o bien combinaciones de ello; un ejemplo típico es: Para pulir la mayor parte de los tipos de aceros inoxidable, así como muchos aceros comunes al carbón. Se requiere una solución que contenga de 40 a 43 % en volumen de ácido sulfúrico y de 40 a 46 % en volumen de ácido fosfórico, a una temperatura de 82 a 93 ° C; se utiliza una densidad anódica de corriente de 250 a 500 amperes por pie<sup>2</sup> o bien 27 a 54 amperes por dm<sup>2</sup>.

## BIBLIOGRAFÍA.

1. Lowenheim Frederick A. *Modern Electroplating*. Third Edition. John Wiley and Sons 1974, páginas: 734 – 739.
2. Gabe D. R. *Fundamentos del tratamiento y protección de superficies metálicas*. Primera edición española. Alambra, S.A. 1975, páginas: 5 – 8.
3. Blum W. y Hogaboom G. B. *Galvanotecnia y Galvanoplastia. Dorado-Plateado-Niquelado-Cromado*. Traducción de la tercera edición en inglés. Cia. Editorial Continental, S. A. de C. V. 1989, páginas: 247 – 250, 257 – 258, 279 y 288 - 289.
4. Balderas Cisneros Rosa Maria. *Electroless; Depósitos metálicos sin corriente, teoría, técnicas y aplicaciones*. Tesis monográfica. México, D. F. 1981. páginas: 10 – 17, 23 – 24 y 27 – 29.
5. Davidoff Charles. *Metallizing Nonconductors*. Metal Finishing 2000 Vol. 98, Issue 1, páginas: 381 - 387.
6. Henry James R. *Electroless (Autocatalytic) Plating*. Metal Finishing 2000 Vol. 98, Issue 1, páginas: 424 – 432.
7. Hanna Farid, Hamid Z. Abdel, Aal A. Abdel. *Controlling factors affecting the stability and rate of electroless copper plating*. Metal Coating and Protection Laboratory, Central Metallurgical R&D Institute. Materials Letters 58, 2003, páginas: 104 – 109.
8. Mantell C. L., *Ingeniería Electroquímica*. Traducción de la cuarta edición en inglés. Editorial Reverté, S. A. 1980, páginas: 77 y 78.
9. Pourbaix Marcel. *Atlas of Electrochemical Equilibria in aqueous solutions*. First English Edition. Pergamon Press Ltd, 1966; páginas: 384 – 392.

## APÉNDICE.

### PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES.

#### *Hidróxido de sodio 0.1 M:*

Para prepara un litro de solución, se pesan 4 gramos de hidróxido de sodio en lenteja y se adiciona agua destilada hasta obtener el volumen requerido.

#### *Solución de Hidróxido de sodio, Carbonato de sodio anhidro y Fosfato di sódico:*

Para preparar un litro de esta solución se pesan 13 gramos de cada una de las sustancias mencionadas y se disuelven en 300 ml de agua destilada cada una de las sustancias, se mezclan las disoluciones y por último se agrega agua destilada hasta completar el volumen especificado.

#### *Ácido clorhídrico al 10 % en volumen:*

Si se requiere un litro de solución, se miden 100 ml de ácido clorhídrico concentrado y se mezcla con 900 ml de agua destilada.

#### *Ácido sulfúrico al 20 % en volumen:*

Para preparar un litro de solución, se miden 200 ml de ácido sulfúrico concentrado y se mezcla con 800 ml de agua destilada.

#### *Ácido fosfórico al 30 % en volumen:*

Para preparar un litro de solución, se miden 300 ml de ácido fosfórico concentrado y se mezcla con 700 ml de agua destilada.

#### *Cloruro estanoso di hidratado al 2 % en peso:*

Se pesan 20 gramos de cloruro estanoso di hidratado y se disuelve con 100 ml de agua destilada. A esta solución, se le agrega 40 ml de ácido clorhídrico concentrado y por último se agrega agua destilada hasta obtener un litro de solución.

#### *Cloruro estanoso di hidratado al 2 % en peso con cloruro de sodio:*

Se pesan 22 gramos de cloruro estanoso di hidratado y se disuelve en 200 ml de agua destilada, por separado se pesa 150 gramos de cloruro de sodio y se disuelve en 200 ml de agua destilada. Se mezclan ambas soluciones y se adiciona ácido clorhídrico concentrado 17 ml; y por último se agrega agua destilada hasta tener un litro de solución.