



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO SOBRE LAS SUSTANCIAS ABRILLANTADORAS
DE ELECTRODEPOSITOS DE NIQUEL

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
Q U I M I C O
P R E S E N T A
JESUS ROCHA CAHUE
MEXICO, D. F. 1980



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

ESTE TRABAJO FUE REALIZADO CON LA
VÁLIOSA DIRECCION DEL Q. JAIME RE
NE ESQUIVEL EN EL DEPARTAMENTO DE
QUIMICA EXPERIMENTAL APLICADA DE
LA FACULTAD DE QUIMICA DE LA UNI-
VERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXI
CO.

J U R A D O

PRESIDENTE	PROF.	ESPERANZA SCHEROEDER GUTIERREZ
VOCAL	"	ALBERTO OBREGON PEREZ
SECRETARIO	"	JAIME RENE ESQUIVEL HERNANDEZ
1er. SUPLENTE	"	SILVIA TEJADA CASTAÑEDA
2o. SUPLENTE	"	MARIA DEL CARMEN OLMOS

A MIS PADRES

SR. JESUS ROCHA TORRES

Y SRA. GRACIELA CAHUE DE ROCHA

A MIS HERMANOS

ARTURO, LUPE

ALBERTO ALEJANDRO

CON MUCHO CARIÑO

A MARISOL

A LA CROMADORA ALVAREZ
MUY ESPECIAL A ALFONSO

AGRADEZCO A :

LETY Y CRISTY

C O N T E N I D O

- I.- O B J E T I V O S
- II.- I N T R O D U C C I O N
- III.- T E O R I A
- IV.- P A R T E E X P E R I M E N T A L
- V.- R E S U L T A D O S E X P E R I M E N T A L E S
- VI.- C O N C L U S I O N E S
- VII.- B I B L I O G R A F I A

OBJETIVOS

A partir del descubrimiento de sustancias que abrillantan los electrodepósitos de níquel han surgido un sin número de formulaciones que las incluyen en una gran cantidad de patentes.

Los objetivos de esta tesis son:

- I.- Determinar las condiciones precisas en las que varias sustancias reportadas en la literatura, producen electrodepósitos brillantes.
- II.- Evaluar como abrillantadores a varias sustancias con estructura molecular similar a las reportadas.
- III.- Establecer formulaciones con las sustancias evaluadas, reportadas y las condiciones en que produjeron electrodepósitos de buena calidad y brillantes.

I N T R O D U C C I O N .

El níquel es uno de los metales más importantes aplicados por vía electrolítica, se usa principalmente en el recubrimiento de superficies metálicas. Pueden recubrirse objetos de acero, zinc, plásticos metalizados y algunas aleaciones que contienen aluminio y magnesio.

La protección del metal recubierto, depende primordialmente de la capa del depósito de níquel que conjuntamente con el cromo proporcionan características permanentes de dureza, resistencia de la superficie al agua, brillo, etc. El uso del níquel no se limita a aspectos decorativos, industrialmente se usa para proteger contra la corrosión, también proporciona mejores propiedades mecánicas. Otra aplicación es en electroformados de recubrimientos de impresión, moldes de discos fonográficos y muchos otros artículos de características técnicas definidas.

La historia de los electrodepósitos de níquel comenzó hace 136 años con BEGAN, que junto con R. BOTTGER en 1843 hicieron el primer depósito de níquel, que obtuvieron utilizando un baño que contenía sulfomato de níquel como electrolito y níquel metálico como ánodo. Después ROSELEUR en 1869 hace lo que probablemente son los primeros baños de níquel utilizados industrialmente (1), usando sales dobles incluyendo las del tipo -

sulfato y cloruro, y siendo también los primeros en reconocer la importancia de las impurezas, en los baños electrolíticos y los problemas que tenían los ánodos solubles que contienen; silicio, hierro y carbono.

REMINGTON fue el primero que comercializó el recubrimiento de níquel al hacer el cambio de los ánodos con impurezas a los ánodos obtenidos por vía electrolítica (1).

En 1513 se dieron a conocer muchas composiciones de soluciones electrolíticas para níquel, pero solo algunas como es el caso de WESTON, usa el ácido bórico dentro de los baños. El uso del cloruro fue propuesto por BANCROFT, que resultó ser un descubrimiento importante ya que incrementa la corrosión del ánodo, más adelante el descubrimiento de mayor transcendencia fue el de ELKINGTON PLATA DE BIRMINGHAM Inglaterra que usó el cadmio y sales de cadmio como abrillantadores.

SINCE en 1915 demuestra que los baños electrolíticos pueden producir depósitos rápidos usando la formulación WATT.

Las formulaciones tipo WATT son más fáciles de controlar para obtener las cualidades deseadas en los depósitos (1, 2).

Más tarde WATT y DE VERTE patentaron en 1935 en la American ELECTROPLATERS SOCIETY las especificaciones y el control del pH de su baño.

SCHOTTER es quien introduce los baños que producen depósitos brillantes que se conocen en la actualidad. Estos baños pro-

cen depósitos de una calidad mucho mayor que los anteriores ya que son capaces de dar distintas propiedades de ductibilidad, poco rasgado, gran nivelación, acabados más brillantes y semibrillantes y también una mayor protección a la corrosión.

Composiciones de algunas soluciones usadas en los electrodos de níquel.

W A T T	[SULFATO DE NIQUEL	$(\text{NiSO}_4 * 6\text{H}_2\text{O})$	330 g/l
		CLORURO DE NIQUEL	$(\text{NiCl}_2 * 6\text{H}_2\text{O})$	45 g/l
		ACIDO BORICO	(H_3BO_3)	38 g/l
D U R O	[SULFATO DE NIQUEL	$(\text{NiSO}_4 * 6\text{H}_2\text{O})$	180 g/l
		CLORURO DE AMONIO	(NH_4Cl)	25 g/l
		ACIDO BORICO	(H_3BO_3)	30 g/l
C L O R U R O	[CLORURO DE NIQUEL	$(\text{NiCl}_2 * 6\text{H}_2\text{O})$	300 g/l
		ACIDO BORICO	(H_3BO_3)	38 g/l
SULFATO Y CLORURO	[SULFATO DE NIQUEL	$(\text{NiSO}_4 * 6\text{H}_2\text{O})$	200 g/l
		CLORURO DE NIQUEL	$(\text{Ni Cl}_2 * 6\text{H}_2\text{O})$	175 g/l
		ACIDO BORICO	(H_3BO_3)	40 g/l
A C E T A T O	[CLORURO DE NIQUEL	$(\text{Ni Cl}_2 * 6\text{H}_2\text{O})$	135 g/l
		ACETATO DE NIQUEL	$(\text{Ni} (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 * 4\text{H}_2\text{O})$	40 g/l
* COBALTO Y NIQUEL	[SULFATO DE NIQUEL	$(\text{NiSO}_4 * 6\text{H}_2\text{O})$	240 g/l
		CLORURO DE NIQUEL	$(\text{NiCl}_2 * 5\text{H}_2\text{O})$	22.5g/l
		ACIDO BORICO	(H_3BO_3)	30 g/l
		SULFATO DE AMONIO	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	1.5 g/l
		FORMATO DE NIQUEL	$(\text{Ni} (\text{CHO}_2) * 2\text{H}_2\text{O})$	15 g/l

*			
COBATO Y NIQUEL	SULFATO DE COBALTO	$(\text{CoSO}_4 * 7 \text{H}_2\text{O})$	2.6 g/1
	FLUROBORATO DE NIQUEL	(Ni **	75 g/1
FLUROBORATO	LIBRE	(H_3BO_4)	27.5 g/1
	ACIDO BORICO	(H_3BO_3)	30 g/1
	SULFAMATO DE NIQUEL	$\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$	450 g/1
SULFAMATO	ACIDO BORICO	(H_3BO_3)	30 g/1
	SULFAMATO DE NIQUEL	$(\text{Ni} (\text{NH}_2\text{SO}_3)_2)$	300 g/1
CLORURO Y SULFAMATO	CLORURO DE NIQUEL	$(\text{Ni Cl}_2 * 6\text{H}_2\text{O})$	6 g/1
	ACIDO BORICO	(H_3BO_3)	30 g/1

*Estos baños están reportados en las referencias (1, 2).

De acuerdo a la literatura los baños que producen mejores resultados - son: el tipo WATT y el de FLUROBORATO que son los que actualmente se utilizan en mayor escala.

En la industria los baños más comunes son los de tipo WATT ya que presenta un número de variables que se pueden controlar más fácilmente para dar mejores resultados, como son; Temperatura, concentración, densidad de corriente pH y agitación.

Los baños tipo WATT proporciona un buen depósito, gran ductibilidad, a - temperaturas elevadas y a gran densidad de corriente obteniéndose buena - eficiencia del ánodo y el cátodo.

Los baños tipo WATT (La denominación tipo WATT provienen porque no cumplen con las especificaciones originales), pueden ser divididos en dos grandes categorías; los de pH bajo y los de pH alto (2), los de pH bajo operan dentro de una escala de 1.5 a 4.5, y el de pH alto 4.5 a 6 siendo la composición de estos dos tipos diferentes:

SOLUCION TIPO WATT	pH (BAJO)	pH (ALTO)	
SULFATO DE NIQUEL	$\text{NiSO}_4 * 6 \text{H}_2\text{O}$	300 g/l	240 g/l
CLORURO DE NIQUEL	$\text{NiCl}_2 * 6 \text{H}_2\text{O}$	38 g/l	48 g/l
ACIDO BORICO	H_3BO_4	30 g/l	25 g/l
pH	I - 4.5		4.5 - 6
TEMPERATURA	45 - 60 °C		45 - 75°C

En general la principal función del ion cloruro es incrementar la corrosión del ánodo y mejorar la conductividad del electrolito.

La del ácido bórico es actuar primordialmente como un amortiguador que ayuda a mantener el pH dentro de un rango determinado.

El sulfato de níquel es el que en su totalidad aporta el níquel en forma de ion para la reacción de óxido reducción durante el depósito electrolítico.

La corriente máxima permitible no solo depende de la concentración del electrolito, sino que depende también de la agitación

y el calentamiento

Los efectos de la temperatura y la densidad de corriente junto con el pH son mostrados en las siguientes gráficas. Ref. (2).

En la gráfica número 1 se observa que el pH ideal de trabajo para los baños WATT de bajo pH es de 2 - 5 y si de lo contrario - se trabaja a menor o mayor pH se torna muy duro y con poca flexibilidad.

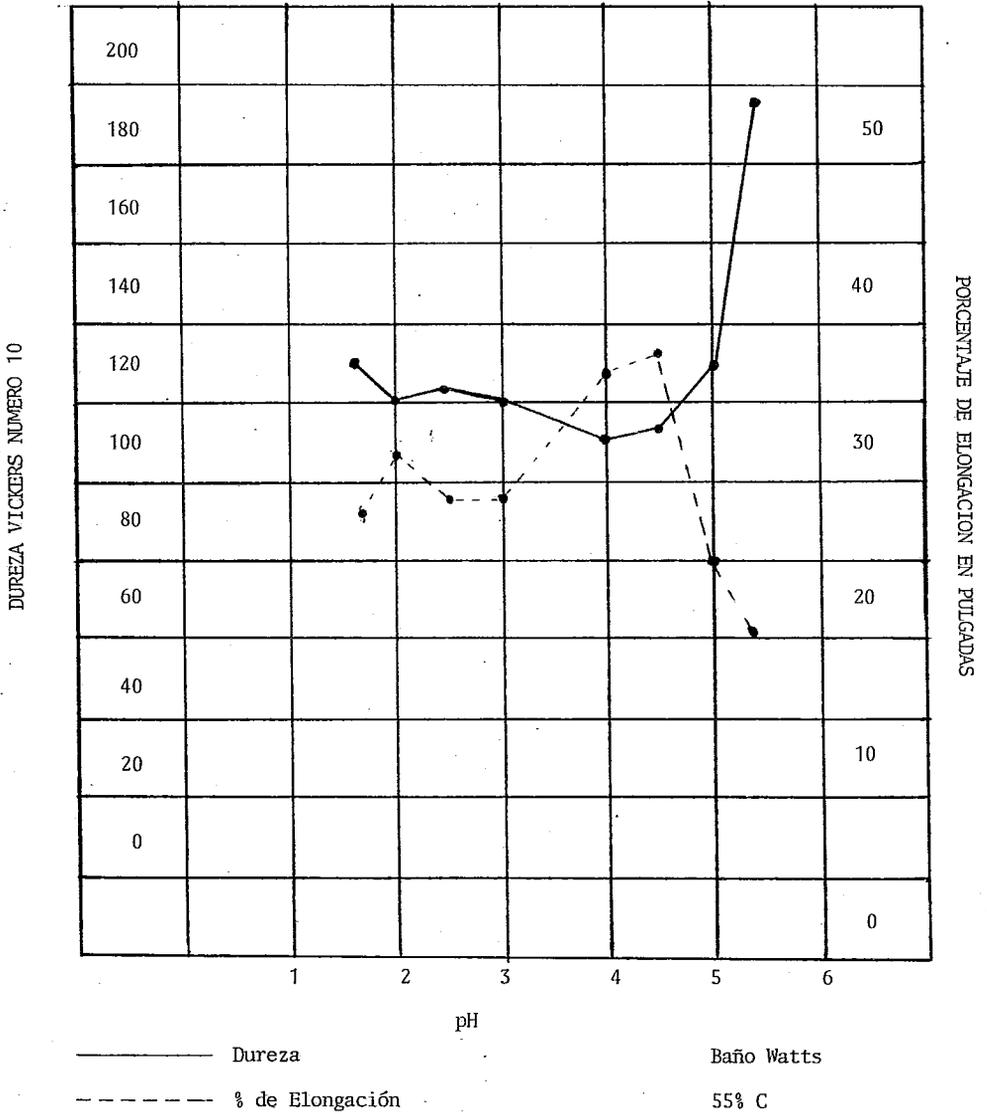
En la segunda gráfica se mantienen fijos el pH y la densidad de corriente y se observa que al incrementar la temperatura la dureza en los depósitos es decreciente.

En la gráfica 3 se mantuvieron fijas la temperatura y el pH y se varia la densidad de corriente, observándose un abatimiento de dureza conforme se incrementa la corriente.

En la gráfica cuatro se corroboró que después del pH 5 y mantenimineto fijas la temperatura y la densidad de corriente y la dureza es mayor.

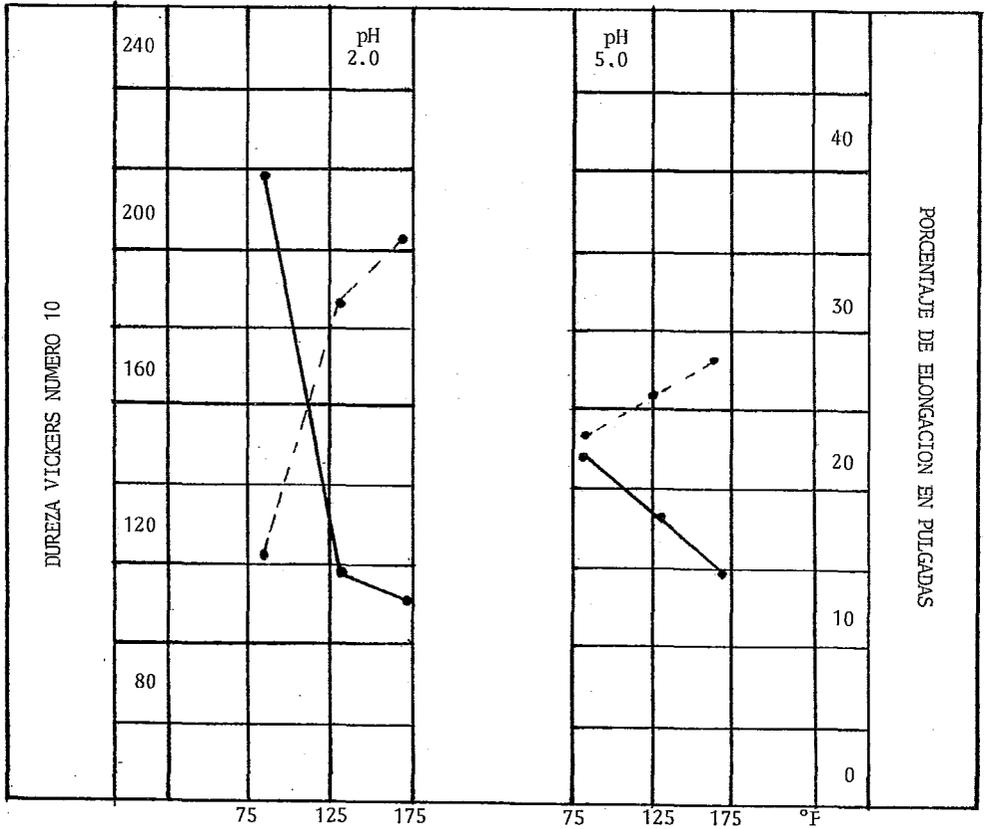
De estas gráficas se deduce que el pH de trabajo para los depósitos de níquel es de 2 - 5 para baños de pH ácido, y que se obtendrán un buen depósito de dureza media. Ref. de las gráficas - (1, 2).

EFFECTOS DEL pH



Efectos del pH en las propiedades del depósito para Baños Watts.

EFFECTO DE LA TEMPERATURA

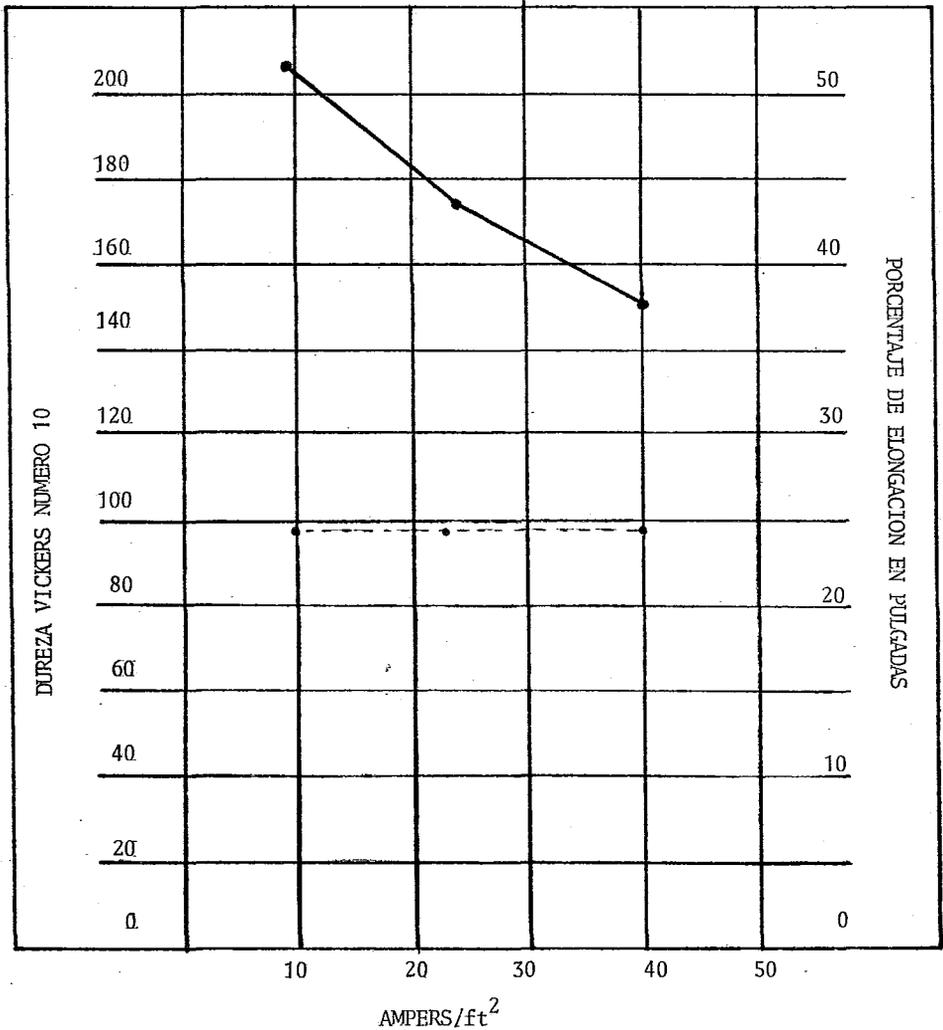


——— Dureza
 - - - - % de Elongación

pH 5
 pH 2

EFFECTOS DE LA TEMPERATURA EN LAS PROPIEDADES DE LOS DEPOSITOS PARA BAÑOS WATTS.

EFFECTOS DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE



———— Dureza

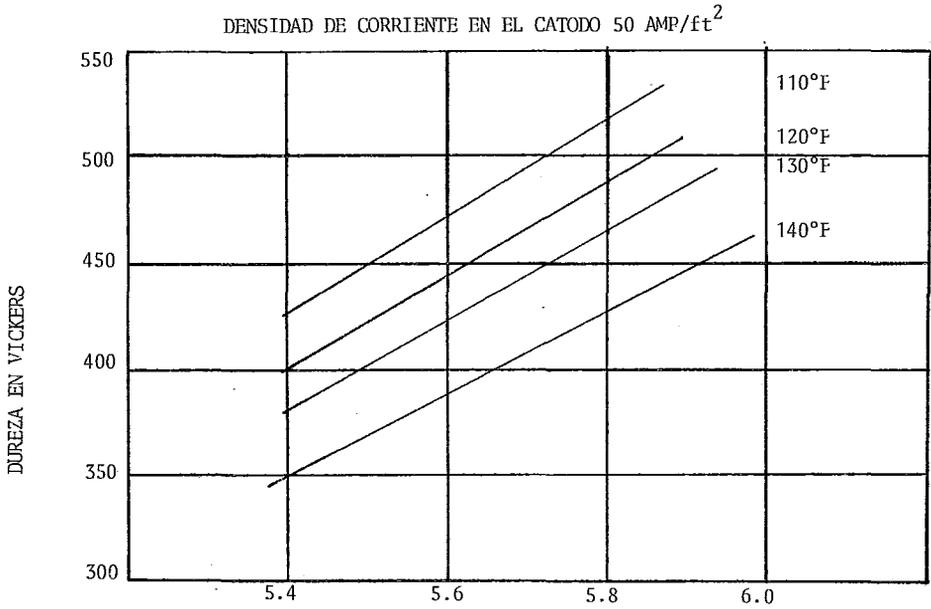
- - - - - % de Elongación

130°F

pH 5.0

EFFECTOS DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE EN LAS PROPIEDADES DE LOS DEPOSITOS PARA BAÑOS WATTS.

DUREZA DE LOS DEPOSITOS DE NIQUEL PARA LOS BAÑOS DE ELECTRO DEPOSITOS.



EFFECTOS DE LA TEMPERATURA Y EL pH EN LA DUREZA DE LOS DEPOSITOS DE LOS --
BAÑOS DE NIQUEL.

Los baños de níquel comerciales necesitan incrementar las utilidades y por lo tanto reducir el tiempo y el trabajo, esto se logra evitando el excesivo pulido de los depósitos, utilizando en consecuencia menor mano de obra y una reducción del tiempo de trabajo, con abatimiento del costo.

Esto resulta de vital importancia ya que en la actualidad el aumento de los costos en los baños de galvanoplastia en general es considerablemente mayor por lo que en muchas industrias se utiliza solamente a base de níquel en los electrodepósitos eliminando la base de cobre para el cromado, también se pueden cromar utilizando la base de cobre eliminando la de níquel, solo que en el caso del níquel este sustituye al cromo en un 80% del recubrimiento y utilizando cobre se depósita mayor cantidad de cromo. De esto se deriva que la única capa económica y decorativa con resistencia a la corrosión se obtiene utilizando níquel en forma de capa dura y resistente, recubierta con el cromo la cual puede variar de acuerdo a las características deseadas.

En la actualidad es tan fino el acabado de los depósitos de níquel que en muchos casos sólo se utiliza una capa gruesa y dura de níquel.

P A R T E T E O R I C A .

Los baños de níquel que se utilizan para obtener depósitos - electrolíticos acabados brillantes, contienen sustancias denominadas abrillantadores que son generalmente compuestos orgánicos, - ya que los compuestos inorgánicos han sido desplazados por estos. Estos compuestos orgánicos son agregados a las soluciones electro líticas en pequeñas cantidades, y generalmente son adicionados en los baños tipo WATT y pueden variar las condiciones (pH, temperatura) dependiendo de las características del depósito deseado.

Las variables más importantes para la funcionabilidad de es tos aditivos son: el pH, (3 a 5), temperatura (50 - 60)°C y - densidad de corriente (2-8) amp/dm² que junto con las concentracio nes de las sustancias son específicas y definidas para cada baño electrolítico propuesto en cada patente.

En general estos aditivos de carácter orgánico son agregados con diferentes propósitos, entre los cuales están el lograr; flexi bilidad, depósitos específicos sobre aluminio, zinc, plomo, obten ción de un depósito pulido y depósito duro.

Los abrillantadores se pueden clasificar dentro de dos grandes tipos; los abrillantadores de tipo orgánico y los abrillantado res de tipo inorgánico esta división a su vez se clasifica en abri llantadores para níquel de tipo primario y de clase I ó abrillanta dores de clase II.

Dentro de los abrillantadores de clase 11 se localizan la mayoría de los inorgánicos.

Los ácidos aromáticos sulfonados, sulfamidas, sulfonamidas, - pueden ser clasificadas como abrillantadores de clase I, así mismo los acíclicos que junto con los grupos funcionales acompañan al - naftaleno y benceno.

Estos abrillantadores producen algún brillo ó brillo nublado, pero son incapaces de producir gran lustre (1, 2, 4, 5).

La peculiaridad de estos abrillantadores es la de no presentar una concentración crítica (2, 4, 5) y pueden ser usados con - relativa alta concentración (1- 10 g/l), esto es independiente de los efectos que tengan sobre la densidad de corriente y polarización del cátodo. También disminuyen la fuerza de cohesión y producen una capa uniforme.

Estos abrillantadores provocan la inclusión de pequeñas cantidades de sulfuro de níquel en el depósito se puede citar que un - 0.03% de sulfuro se introduce a un pH de 3 a 5 (2, 4, 3, 1, 5). El ion sulfuro proviene del sulfito que se adiciona a la solución que al reducirse se incorporó al depósito en forma de sulfuro, este le imparte características de dureza y gran resistencia a la tensión - (2, 4). Una de las peculiaridades de estos abrillantadores es - que "no" se pueden usar sin que este presente un abrillantador secundario ó de clase 11 (1, 2).

Los abrillantadores designados como de segunda clase son gene

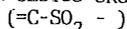
realmente compuestos insaturados, que introducen carbono dentro del depósito. Uno de los defectos es que no pueden utilizarse en grandes cantidades ya que de lo contrario producen una tensión en la superficie que induce a obtener un depósito quebradizo y una inferior adición a el sustrato (2, 4, 3, 1).

EJEMPLOS POR GRUPOS DE ABRILLANTADORES MAS USUALES.

Se puede notar en las siguientes tablas la forma en la que se pueden clasificar algunos abrillantadores.

ABRILLANTADORES DE PRIMERA CLASE

COMPUESTOS ORGANICOS



PROCEDE DE (= C -)	N O M B R E	O B S E R V A C I O N E S .
ANILLO DE ARILO	BENCENO NAFTALENO	SE USA MUCHO Y ES UN TIPI- ABRILLANTADOR
ANILLOS DE ARLO SUS- TITUIDO	TOLUENO, XILENO, NAPTALENO AMINA, TOLUIDINA, BENCIL - NAFTALENO ETC.	SE USA MUCHO Y SON TIPICOS ABRILLANTADORES
CADENAS DE ETILENO SUS- TITUIDO O NO SUSTITUI- DO LIGADO CON (-SO ₂ -)	VINIL, ALIL, ETC.	ESPECIALES PARA BAÑOS CON GRAN CANTIDAD DE CLORO. - MUCHO USO.
-OH	ACIDO SULFAMICO	TIPICO ABRILLANTADOR
-ONa		
-O _{Ni}		
-O	SULFONATOS	TIPICOS ABRILLANTADORES
NH ₂	SULFONAMIDAS	NO SON SENSITIVOS A ABRI- LLANTADORES DE SEGUNDA CLA SE O A IMPUREZAS.
=NH	SULFONIMIDAS	NO SON SENSITIVOS A ABRI- LLANTADORES DE SEGUNDA CLA SE O A IMPUREZAS.
-H	ACIDO SULFINICO	REPRIME EL PELADO Y EL DE- POSITO NEGRO.
-R (RADICAL ORGANICO)	SULFONADOS	BUENOS ABRILLANTADORES TO- LERAN Zn, SUSTANCIAS ORGA- NICAS.

ABRILLANTADORES DE II CLASE
 COMPUESTOS ORGANICOS

RADICAL	NOMBRES	OBSERVACIONES
C=O	MONOXIDO DE CARBONO CETONAS ALDEHIDOS ACIDOS CARBOXILICOS	PRODUCEN RUPTURAS EN LOS DEPOSITOS USO LIMITADO LIMPIADO EFECTIVO EXCEPTUANDO EL ACIDO FOR- MICO O SALES
C=C	PROTEINAS Y GELATINAS ALQUIL ESTERES CARBOXILI- COS ALQUIL ALDEHIDOS ARIL ALDEHIDOS SULFAMATOS ARIL ALDEHIDOS ALIL, VINIL, ETC.	EFECTIVOS CON ABRILLANTA- DORES DE PRIMERA CLASE. ACTIVOS, PERO FORMAN RE- SINAS QUE CAUSAN BURBUJA MUY EFECTIVOS.
C≡C	CUMARINA Y DERIVADOS ACE- TILENO Y DERIVADOS ALCOHO- LES ACETILENICOS	UTILES CON ABRILLANTADORES DE 1er. ORDEN UTILES COMO NIVELADORES DE ACCION SUAVE, EFECTIVOS CON ABRILLANTADORES DE PRI- MERA CLASE BUENA NIVELACION.
C=C	AZINA, TIAZINA Y DIOXINA. QUINOLEINAS PIRIDINAS PIRASOLES IMIDASOLES COMPUESTOS DE PIRIDINA Y QUINOLEINA	ESTOS COMPUESTOS SI SE ADI- CIONAN EN AUSENCIA DE LOS DE PRIMERA CLASE, PRODUCEN QUEBRADO, RASGADO Y DEPOSI- TO NEGRO. CUANDO SON AGRE- GADOS CON LOS DE PRIMERA - CLASE PRODUCEN GRAN NIVELA- CION Y GRAN BRILLO PUDIEN- DO SER OCLUIDOS, ESTO ES - MAS MARCADO EN LOS COMPUES- TOS CON DOS ANILLOS QUE CON LOS DE UNO.
C=N	ETILEN-CLANOHIDRINAS	
N-C=S	TIOUREA TIOUREAS CICLICAS	VER C=N ARRIBA
N=N	AZODIENOS	

Abrillantadores de 11

CLASE .

INORGANICOS (METALICOS)

FAMILIA PERIODO	II-B	III-B	IV-B	V-B	VI-B
3	-	-	-	-	S
4	Zn	-	-	As	Se
5	Cd	-	(Sn)	(Sb)	Te
6	Hg	Tl	Pb	Bi	-

() DENOTA QUE LOS METALES NO SON NORMALMENTE USADOS

- NO HAY METALES

ABRILLANTADORES DE PRIMERA CLASE

Los abrillantadores de primera clase son compuestos de tipo aromático y presentan radicales del tipo sulfuroso ($=C-SO_2^-$) - También pueden presentar otros grupos funcionales como se muestran en las tablas anteriores.

Los primeros abrillantadores de clase I son los ácidos alquil naftalen sulfónicos los cuales producen excelentes resultados. To dos los abrillantadores de tipo aromático tienen la peculiaridad de presentar dos tipos de efectos: El primero es el de trabajar a determinado pH sin que tenga mucha importancia la concentración y el segundo trabajar a una concentración fija y a cualquier pH (I, 2).

Aun sin que estos abrillantadores presenten una concentración crítica, los alquil naftalen, tiene el defecto de que a nivel industrial o técnico, presentan un alto grado de contaminación que se debe a la gran cantidad de pasos seguidos en la preparación de estos, provocando que su uso sea muy limitado a pesar de sus excelentes resultados. Estos agentes fueron introducidos al mercado por LUTZ Y WESTBOOK y tienen la peculiaridad de ser agentes humectantes, lo cual producen un depósito con una cantidad menor de sulfuro.

SCHLOTTER es el primero en proponer el uso de bencen y naftalen di y tri sulfonados siendo hasta la fecha su uso de gran aplicación comercial, la mayoría de estos compuestos orgánicos en for-

ma de goma y presentan la peculiaridad de solo poder ser usados para depósitos de capa delgada (2, 4), otra característica de este tipo de compuestos es que si se usan solos pueden provocar un depósito quebradizo y escarapelado, estos compuestos fueron denominados SCHLOTER'S.

Con respecto a lo dicho de los depósitos quebradizos no es ta del todo aclarado, de cualquier modo no tienen concentración crítica y tiene la cualidad de abrillantar demasiado en superfi cies pulidas logrando homogeneidad por lo que se pueden usar en las necesidades requeridas.

El uso de sulfamato de zinc en pequeñas concentraciones, - con ácidos naftalen sulfónicos es introducida por WATT prestando las características del tipo SCHLOTER'S. (Ref. 2, 1).

HARSHAW Y LONG usando una mezcla de ácidos naftalen sulfónicos con dienos y óxido de selenio, obteniendo grandes efectos de brillo lo cual produjo que los baños se utilizan industrialmente en (1937 - 1938), pero las impurezas en los baños provocaron depósitos quebradizos y demasiada inclusión de sulfuro en el depósito.

El primero en marcar la importancia en las insaturaciones de los sustituyentes en los grupos aromáticos fue BROW que introduce bence sulfonamida , incluyendo la sacarina. El propone que el lograr ciertas características en una molécula era la forma más adecuada de obtener un abrillantador único, prestando desde

luego todas las características necesarias. Esto resultó ser inútil ya que la larga escala de preparación provoca que los compuestos esten contaminados a nivel técnico ó industrial.

Otro tipo de abrillantadores son los aromáticos, sulfónicos-con grupos ácidos carboxílicos que en pocos casos resultan ser buenos abrillantadores ya que provocan la oxidación parcial de los otros aditivos y nublado en los depósitos.

Los compuestos vinil alil sulfamatos y sulfamidas ácidas con anillos aromáticos son considerados dentro de estos abrillantadores ya que a pesar de presentar insaturaciones característica primordial de los de segundo orden son sulfonados y presentan aromaticidad que es la característica que tiene mayor influencia y por lo tanto se consideran abrillantadores de primer orden. (I, 2, 3, 4, 5).

Este tipo de compuesto disminuyen la tensión en la superficie e introducen pequeñas cantidades de sulfuro en el depósito acompañado de un poco de carbono y provocan un brillo de espejo.

Otros autores introducen ácidos sulfónicos propargílicos y "2butino" I, 4, ac, di sulfónico que resultan ser una revelación ya que producen un brillo de espejo, pero tienden a formar un depósito quebradizo, teniendo que agregar un agente humectante para disminuir el depósito de sulfuro.

Los autores MC. ANWUILE Y HOFFMAN introducen a el mercado ácido beta sulfónicos benzaldehidos u otro bencen sulfonaldehidos produciendo un brillo mate pero con una capa muy uniforme a comparación de los anteriores depósitos.

El tipo de abrillantadores que se aplican a los baños tipo WATT varían de acuerdo a las concentraciones de cloruro que es adicionado a la solución en forma de sales de níquel para incrementar la corrosión de el ánodo. Los abrillantadores que presentan ciertas características como pueden ser, orto benzoil sulfonamidas, beta sulfón benzaldehidos, para vinil ácidos bencen sulfónicos, son algunos ejem. de sustancias capaces de abrillantar en depósitos cuyas concentraciones de cloruro sea 150 g/l. (Esta concentración es considerada de alta cantidad de cloruros).

Los bencen y naftalen sulfónicos "no" pueden abrillantar con grandes cantidades de cloruros (50 g/l) como máximo.

De acuerdo a la bibliografía los Acidos Bencen Sulfónicos son más efectivos, que los ácidos naftalen sulfónicos y los Bencen Sulfonamidas, con respecto las siguientes características: Altas concentraciones de cloruro, al exceso de impurezas, exceso de abrillantadores de segundo orden (los cuales son causa de rupturas y falta de adherencia). También soportan mas las bajas areas de densidad de corriente.

Una de las principales características de los abrillantadores de primer orden, es que la unión azufre carbono tiende a hidrogenizarse en el cátodo, por ejem: El naftalen sulfónico tiende a formar naftalenos que se incorporan dentro del depósito, ésto parece indicar que los ácidos bencen y naftalen sulfónicos son hidrogenados y el bisulfito presente actúa como ánion siendo entonces su principal función la reducción en el cátodo del bisulfito con la incorporación de este dentro de el depósito, de lo que se deriva que al agregar abrillantadores de primer orden aumenta considerablemente la incorporación del sulfuro dentro de el depósito, esto también depende del pH y de la temperatura del baño. Ejemplo El 0.04% de sulfuro en el depósito se incorpora a una temperatura de 30°C, un pH de 3 y el 0.03% es obtenido a una temperatura de 60°C a un pH de 3: también disminuyen con la adición de agentes de segundo orden que sirve de soporte a los de primer orden disminuyendo la incorporación de sulfuro en depósito. Los abrillantadores de primer orden pueden dar origen a una hidrólisis en la superficie de la pieza a recubrir, que puede incurrir de acuerdo a formas equivalentes a las estructuras de los compuestos, siendo adsorbidas en diferentes formas dentro de la superficie del níquel depositado de tal modo que su superficie puede quedar en excelente situación hidrogenizable, como si se tratara de níquel raney.

Los ácidos alifáticos insaturados alfa y beta, son en su mayoría compuestos hidrogenantes, de manera que solo un 10% sufren hidrogenólisis con la incorporación de sulfuro en el depósito, van acompañados de un poco de carbono que produce verdaderos espejos en los depósitos, el inconveniente que presentan es que a un pH de

de 1.5 no funcionan.

Los grupos esenciales de los compuestos alifáticos sulfonados son: (- C = C - SO₂) , (- C = C - C - SO₂ -), (- C = C - SO₂ -). Estos compuestos disminuyen la incorporación sulfuro dentro del depósito (1, 2, 4, 5) de tal modo que no son considerados como abrillantadores de primer orden por presentar características distintas a estos a pesar de presentar el grupo sulfuroso, también resulta interesante que los grupos sulfónados alifáticos saturados como puede ser el ácido metil sulfónico (CH₃-SO₃H), causen incorporación del sulfuro ejem. El metil sulfónico de pósito alrededor de 0.05% a una concentración de 3 g/l, no obstante, no son muy comunes para los baños electrolíticos, esto es por que la cualidad de la aromaticidad es necesaria para la formación del ánion sulfónico en este tipo de baños.

Los abrillantadores de primera clase presentan la característica de que los anillos aromáticos naftaleno y benceno pueden ser sustituidos por grupos funcionales dentro de sus anillos, de tal modo que puede ser un aldehído por un cloro y mejorar los resultados en una gran forma, esto puede provocar que no tenga propiedades niveladoras y consecuentemente sea en un momento daño al depósito. Se puede encontrar un agente abrillantador que con ciertas características abrillante y nivele como es el caso de la sacarina que es un excelente abrillantador de primer orden.

ABRILLANTADORES DE SEGUNDA CLASE.

Los abrillantadores de segunda clase o de segundo orden, son usados conjuntamente con los de primer orden para poder obtener mejores resultados de brillantez y uniformidad, ya que de lo contrario pueden producir depósitos quebradizos y escarapelados.

Los abrillantadores de clase II son compuestos solubles disueltos en los baños, que contienen grupos insaturados acompañados de diferentes radicales; catiónicos, aldehídicos ó hidróxilicos que se pueden presentar en diferentes formas. Entre estos compuestos podemos nombrar la cumarina, el butino diol y el propinol. Y los que contienen nitrógeno, (dentro de éstos se encuentran la piridina, la quinoleina, algunas proteínas), algunas sales de cianuro, etc.).

Los grupos aldehídicos tienen poca efectividad en la homogeneidad de el depósito (1, 4, 5). También el mismo efecto lo muestran los que contienen nitrógeno y un poco menos lo producen los alifáticos de triple ligadura ya que éstos alcanzan a producir algo de nivelación y brillantes.

Los abrillantadores de clase II son muy variados ya que existen gran cantidad de compuestos orgánicos insaturados que son capaces de producir brillo, pero al ser conjuntados con los de primer orden pueden ser muy dañinos al depósito por ejem., el ácido-acetilen dicarboxílicos abrillantan pero al adicionar agentes de primer orden causan rupturas y depósitos negros. Ref. (1) .

Si se utilizan mezclas de grupos de sustancias orgánicas con insaturaciones, conjuntamente con compuestos sulfonados de primer orden se obtiene una brillantez máxima, con características más variables en los depósitos, mucha nivelación y ductibilidad, además de gran uniformidad.

Los cátonicos como zinc y cadmio en forma de iones en pequeñas cantidades mejoran la brillantez. Las aminas insaturadas mejoran también la brillantez y nivelación cosa que no ocurre con las aminas saturadas. Las insaturaciones alil y propargil, alcoholes son humectantes y buenos abrillantadores. Es interesante observar que los grupos funcionales son determinantes en los abrillantadores de primer orden que aún presentando grupos sulfónicos se comportan como los de segundo orden, sucede que a la piridina al adicionarse grupos sulfónicos se comportan como un abrillantador de primer orden ya que presentan aromaticidad y grupos sulfónicos.

En general las sustituciones como las cadenas largas y grupos alquilos fenólicos o grupos ácidos carboxílicos, son determinantes en el brillo y nivelación del depósito.

ELECTROCRIZTALIZACION.

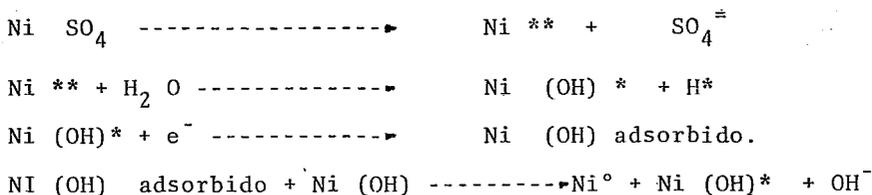
Como se estableció anteriormente a partir de los estudios de los efectos de los electrodepósitos de níquel, se sabe que los abrillantadores tanto de primer orden como los de segundo orden provocan una mayor polarización en el cátodo, que induce a la necesidad de aplicar a las soluciones electrolíticas una mayor intensidad de corriente, por decir que otra manera que un baño tipo WATT sin

abrillantador se le aplica una intensidad de corriente de 2 amp/ 2 dm² y un baño tipo WATT con abrillantador requiere una aplicación de 4 - 8 amp / dm² de densidad de corriente (según el requerimiento de cada baño).

Se puede notar con facilidad que la clase 1 de abrillantadores son compuestos ánionicos y que la clase II adicionan agentes que pueden ser cátionicos, el propósito de esta función pueden ser el de crear un mecanismo similar al de la inhibición de corrosión y que el origen del brillo en el depósito ser creado por una serie de reflexión. Los mecanismos usualmente aceptados involucran condiciones que provocan la polarización impedancia debido a los agentes orgánicos que trabajan en conjunción con los coloides inorgánicos, en este caso el hidróxido de níquel.

La electrocristalización aparentemente ocurre en varias etapas (5, 6), provocadas por las distintas polarizaciones sufridas por el depósito. Esto provoca que una especie adsorbida de níquel forme una intermediario que se consume durante la electrodepositación.

La reacción involucra la adsorción del hidróxido de níquel (13, 14).



La creación de los rangos de variación de la fase cristalina formados en los baños ácidos de níquel son provocados por la paulatina tendencia de polarización del cátodo y el crecimiento de los cristales en forma de columnas estructurales sobre la superficie pulida (3, 5, 7, 8).

Con el uso de abrillantadores el cambio en la electrocristalización es dramática y se producen efectos sorprendentes por pequeñas cantidades de abrillantadores, provocando esto la posible adsorción de estos en los cristales, lo que es notado en puntos y caras de estos con cierta preferencia en las caras, produciéndose un efecto de inhibición del crecimiento del cristal (1, 4, 5, 6).

Es muy importante mencionar la irreversibilidad de estas reacciones. Ya que esto implica que el aditivo es consumido, puede también ocurrir la inclusión de los abrillantadores, la naturaleza exacta de la inclusión tanto de abrillantadores como de sulfuro no esta claramente establecida.

Los abrillantadores de primer orden pueden ser adsorbidos en el cátodo por lo que es necesaria una reacción de hidrogenación de la unión carbono, sulfuro y la reducción del azufre con la subsecuente inclusión de estos dentro del depósito.

Con los abrillantadores de segundo orden la hidrogenación de la unión carbono sulfuro entra en competencia con la hidrogenación de las dobles ligaduras evitándose la formación de los iones que provocan la formación de sulfuro de níquel que es la causa de in -

níquel el depósito se obtendrá homogéneo pero sin brillo por lo cual esta superficie tendrá la necesidad de ser pulida hasta el brillo.

Con el uso de aditivos abrillantadores el depósito en su superficie pulida es brillante. La teoría de la superficie pulida eliminando la aspereza de esta parecía indicar que los abrillantadores de níquel provocaban el crecimiento homogéneo de los cristales de níquel, esto no resultó ser así (6, 5, 8, 7, 9), ya que se descubrió que a nivel microscópico a pesar de que ciertos depósitos eran homogéneos la superficie no prestaba mucho brillo y en ocasiones ningún brillo; sin embargo aquellos que presentaban crestas y planos en los cristales brillaban con mayor intensidad de lo cual se dedujo que el brillo debido a los aditivos es el de formar una mayor cantidad de ángulos de reflexión de la luz incidente.

La formación de los ángulos de reflexión puede ser la causa principal del brillo. Estos ángulos son formados por las inclusiones de los abrillantadores y sulfuros del depósito que provocan que los ángulos de 50° de la estructura cristalina del níquel se vean afectados por los cristales de sulfuro de níquel y abrillantadores que varían los ángulos y provocan el crecimiento heterogéneo.

PARTE PRACTICA.

Establecida la importancia de los baños electrolíticos con -
abrillantadores se procedio a formular diferentes mezclas para obte
ner baños de electrodepósitos de tipo brillante, basándose a la in-
formación recopilada.

Para este motivo se seleccionaron 19 substancias, para ser -
probadas y optimizadas. Algunas de estas fueron escogidas por estar
reportadas en ls literatura y otras por tener una estructura molecu-
lar muy parecidas a estas.

Una ves que se estableció la optimización de cada una de es -
tas substancias como abrillantadores en sus distintas variables como
son; pH, concentración, corriente, etc. Se procedió de acuerdo a -
las soluciones electrolíticas conocidas, a formular mezclas de abri-
llantadores para poder obtener mejores depósitos brillantes, de acue-
do a las condiciones optimas establecidas.

Para este objeto se seleccionó un baño electrolítico como me-
dio de referencia para la optimización. En la actualidad como ya se
había dicho el baño electrolítico de mayor uso es la solución tipo -
WATT, debido a su costiabilidad siendo el de bajo pH el más utiliza-
do, por que aumenta la polarización de los abrillantadores y evita -
por su pH bajo la exagerada formación de sulfuro de níquel (2, 14).

Existe una gran cantidad de variación e las concentraciones de los componentes que integran las soluciones electrolíticas, constituyendo con cada variación una formulación patentanda.

En el caso de la optimización se estandarizo el baño tipo - WATT de bajo pH de acuerdo a las concentraciones de las soluciones reportadas en la literatura.

La formulación que se obtuvo del promedio de las soluciones electrolíticas para baños tipo WATT de bajo pH, es como a continuación se describe:

SULFATO DE NIQUEL	$\text{NiSO}_4^* 6\text{H}_2\text{O}$	300 g/l
CLORURO DE NIQUEL	$\text{NiCl}_2^* 5\text{H}_2\text{O}$	48 g/l
ACIDO BORICO	H_3BO_3	37 g/l
pH	- - - - -	I - 4.5

La lista de abrillantadores que se sometieron a optimización son:

ABRILLANTADORES DE 1ra. CLASE O PRIMER ORDEN.

- 1) Ac. 2,AMINO -5,NAFTOL SULFONICO **
- 2) BETA NAFTOL -4,SULFONATO DE SODIO **
- 3) CLORO BENZEN SULFONATO DE SODIO **
- 4) (SACARINA), I, 2 DIHIDRO -2, CETO BENCIL SULFONASOL *
- 5) SAL TRISODICA DEL ACIDO NAFTALEN SULFONICO *
- 6) AC. P. SULFONICO FENIL HIDRAZINA **
- 7) AC. 5,SULFONICO-8,HIDROXIQUINOLEINA **

* REPORTADA EN LA LITERATURA

** NO REPORTADA EN LA LITERATURA.

ABRILLANTADORES DE 2o. CASE O DE SEGUNDO ORDEN.

- | | | |
|-----|--------------------------------|----|
| I) | ALCOHOL PROPARGILICO | * |
| 2) | ALCOHOL ALILICO | ** |
| 3) | AC. AMIDO SULFONICO | ** |
| 4) | BISULFITO DE SODIO | * |
| 5) | 2, BUTINO -1, 4 DIOL. | * |
| 6) | (CUMARINA) I, 2 BENZO PIRONA | * |
| 7) | FORMALDEHIDO | * |
| 8) | AC. FORMICO | ** |
| 9) | GLICERINA | * |
| 10) | AC. I, 2 ETANO DISULFONICO | ** |
| II) | PIRIDINA | * |
| 12) | ALFA PICOLINA | ** |

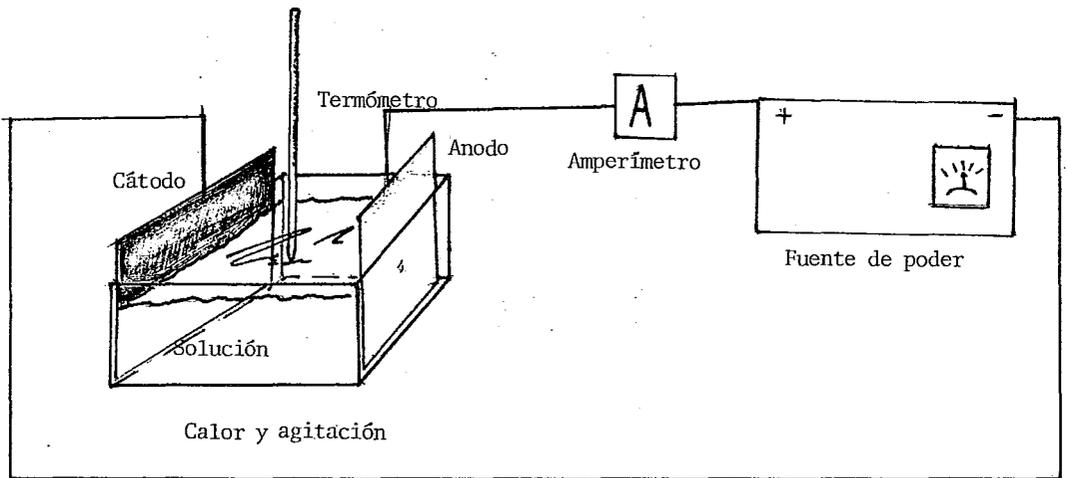
* REPORTADA EN LA LITERATURA

** NO REPORTADA EN LA LITERATURA.

METODO DE OPTIMIZACION

Teniendo el problema de definir una serie de variables fue necesario establecer algunas y probar otras, por este motivo no se vario, la densidad de corriente la temperatura y el tiempo de depósito. Teniendo como variables el pH y la concentración, que se consideraron de mayor importancia.

Para este motivo fue necesario montar un aparato con las características siguientes:



- 1) UNA FUENTE DE PODER O RECTIFICADOR DE CORRIENTE DE 0-20 amp.
- 2) UN AMPERIMETRO DE 0 - 12 amp
- 3) UN ELECTRODO DE NIQUEL GRADO ELECTROLITICO
- 4) UNA CELDA HULL DE 250 ml (Con calentamiento y agitación)
- 5) UN TERMOMETRO DE 0 - 100
- 6) CABLES PARA CONECCION
- 7) PAPEL FILTRO

Variando la corriente se conecta el ánodo que es de níquel grado electrolítico, este a su vez deberá estar forrado con papel filtro, para evitar que sus impurezas pasen a la solución y así poder valorar resultados.

La temperatura se controla con termómetro y deber ser de - 50 - 60°C, la solución se agita para evitar la formación de esferas de hidrógeno que dejan una huella causando picado del depósito o en todo caso agregar un tensoactivo como pueden ser el lauril sulfonato de sodio (" aniónico ").

Como ánodo se coloca las piezas de niquelar que deberán ser pulidas y desgrasadas para poder depositarles el níquel.

Las soluciones que se colocaron en la celda varió únicamente en el pH que fue de: 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5, (siendo ajustados con aparato para pH), con las siguientes soluciones.

Carbonato de níquel ó sosa (0.01 N) para la alcalinidad

Acido Clorhídrico (0.01 N) para la acidez

Una vez que se establece el pH para cada solución se procedió a electrodepositar en las laminas de hierro latonados durante un lapso de 10 mín.

El abrillantador fue agregado en la primera solución poco a poco y se estableció los cambios de cantidad de abrillantador, a las siguientes soluciones se les agregan las cantidades de abrillantador a las cuales se produjeron cambios. Obteniéndose una -

serie de laminillas que muestran a lo largo y ancho de los cambios de depósito obteniéndose de estas.

Laminillas la optimización en pH y concentración de abrillantador, esto se probó en cada una de las sustancias seleccionadas.

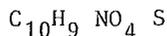
Obtenida la optimización de pH y concentración, se procedió a optimizar siguiendo el mismo procedimiento, la temperatura al tiempo de depósito y densidad de corriente.

Con estas variables definidas se procedió a sustituir dentro de las soluciones electrolíticas conocidas las diferentes sustancias abrillantadores que se parecían en estructura, para poder obtener baños de igual ó mejor calidad al original.

LOS DATOS OBTENIDOS SON LOS SIGUIENTES:

ABRILLANTADORES DE PRIMERA CLASE O PRIMER ORDEN

1) ACIDO 2 AMINO 5 NAFTOL 7 SULFONICO

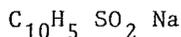


Usos: Insecticida y síntesis orgánica.

CONDICIONES DE OPTIMIZACION

pH	(4-1).
Corriente	(4-6) amp/dm ²
Concentración	(0.1-0.2) g/l
Tiempo	15 min.
Brillo	Mate
Depósito	Ductil y homogéneo sin picado.
Comentarios	Abate el pH.
Temperatura	(50-60)°C

2) BETA NAFTOL 4 SULFONATO DE SODIO.

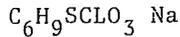


Usos: Indicador y veneno.

CONDICIONES DE OPTIMIZACION.

pH	(4.5-3)
Corriente	(4-7) amp/dm ²
Concentración	(0.5-3.0) g/l
Tiempo	18 min.
Temperatura	(50-60)°C
Brillo	Semi brillante
Depósito	Homogéneo sin picado.
Comentarios	Abate el pH

3) CLORO BENZEN SULFONATO DE SODIO.

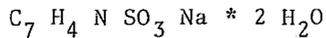


Usos: Insecticida.

CONDICIONES DE OPTIMIZACION.

pH	(4.5-3)
Corriente	(4-7) amp/dm ²
Concentración	(0.001-2) g/l
Tiempo	15 min.
Temperatura	(55-65/°C
Brillo	Mate.
Depósito	Homogéneo con algo de picado
Comentarios	No modifica el pH

4) SACARINA (2,3 DIHIDRO 3 OXOBENCIL SULFONASOL DE SODIO).

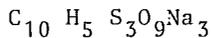


Usos: Endulsador y en electrodepositos de níquel.

CONDICIONES DE OPTIMIZACION.

pH	(4.5-3)
Corriente	(4-6) amp/dm ²
Concentración	(0.05-10) g/l
Tiempo	15 min.
Temperatura	(45-55)°C
Brillo	Brillante
Depósito	Dúctil y cacarizo
Comentario	No cambia el pH

5) SAL TRISODICA DEL ACIDO NAFTALEN SULFONICO.

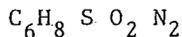


Usos: Abrillantador de electrodepósitos.

CONDICIONES DE OPTIMIZACION.

pH (4.5-3)	
Corriente	(3-7) amp/dm ²
Concentración	(0.5-2.5) g/l
Tiempo	(10 min).
Temperatura	(50-60)°C
Brillo	Semi brillante
Depósito	Homogéneo y dúctil.
Comentarios	Ho nay variación en el pH

6) ACIDO PARA SULFONICO FENIL HIDRACINA.

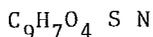


Usos: Preparación de aminas.

CONDICIONES DE OPTIMIZACION.

pH (4.5-3)	
Corriente	(4-7) amp/dm ²
Concentración	(0.5-1.5) g/l
Tiempo	10 min.
Temperatura	(50-60)°C
Brillo	Mate
Depósito	Homogéneo con algo de picado.
Comentarios	No hay modificación del pH.

7) ACIDO 5 SULFONICO 8 HIDROXIQUINOLINA.



Usos: Insectisida y veneno.

CONDICIONES DE OPTIMIZACION.

pH (4.5-3)	
Corriente	(4-7) amp/dm ²
Concentración	(0.5-1.5) g/l
Tiempo	10 min.
Brillo	Mate poco brillante
Depósito	Muy homogéneo
Comentarios	Abate el pH 0.5 más menos.
Temperatura	(50-6-)°C

ABRILLANTADORES DE CLASE II O DE SEGUNDO ORDEN

1) ALCOHOL PROPARGILICO (propinol).

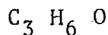


Usos: Inividor de fermentación y abrillantador de electrodepósito.

CONDICIONES DE OPTIMIZACION.

pH (4-3)	
Corriente	(4-7) amp/dm ²
Concentración	(0.01-1) g/l
Tiempo	(15 min)
Temperatura	(50-60)°C
Brillo	Brillante
Depósito	Cacarizo y poco homogéneo.
Comentarios	No modifica el pH.

2) ALCOHOL ALILICO.

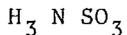


Usos: Solvente.

CONDICIONES DE OPTIMIZACION.

pH (4-3)	
Corriente	(3-7) amp/dm ²
Concentración	(0.01-1.5) g/l
Tiempo	10 min.
Temperatura	(45-65)°C
Brillo	Semi brillante
Depósito	Poco homogéneo
Comentarios	No hay cambio en el pH.

3) ACIDO AMIDO SULFONICO.

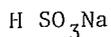


Usos: Insecticidas y síntesis orgánica.

CONDICIONES DE OPTIMIZACION.

pH (4.5-3).	
Corriente	(5-7) amp/dm ²
Concentración	(0.001-1) g/l
Tiempo	10 min.
Temperatura	(50-60)°C
Brillo	Semi brillante
Depósito	Estabiliza la solución.
Comentarios	Abate el pH

4) BISULFITO DE SODIO.

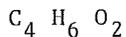


Usos: Insecticida.

CONDICIONES DE OPTIMIZACION.

pH (4.5-3)	
Corriente	(4-6) amp/dm ²
Concentración	(0.001-1) g/l
Tiempo	10 min.
Temperatura	(50-60)°C
Brillo	Brillante
Depósito	Duro y quebradizo
Comentarios	Abate el pH medio número.

5) 2 BUTINO 1,4 DIOL.



Usos: Abrillantador electrolítico.

CONDICIONES DE OPTIMIZACION.

pH (4-3)	
Corriente	(4-7) amp/dm ²
Concentración	(0.5-2) g/l
Tiempo	10 min.
Temperatura	(50-60)°C
Brillo	Muy brillante
Depósito	Duro y quebradizo
Comentarios	No hay cambio de pH

6) CUMARINA 1.2 BENZO PIRONA.

Usos: Aromatizante.

CONDICIONES DE OPTIMIZACION.

pH (4-2)	
Corriente	(5-7) amp/dm ²
Concentración	(0.5-4) g/l
Tiempo	10 min.
Temperatura	(50-60)°C
Brillo	Muy brillante
Depósito	Homogéneo y dúctil.
Comentarios	Abate el pH.

7) FORMALDEHIDO



Usos: Muy variados. ejem. deodorizado condiciones de optimización, etc.

CONDICIONES DE OPTIMIZACION.

pH (4-3)	
Corriente	(3-6) amp/dm ²
Concentración	(5-200) PPM.
Tiempo	10 min.
Temperatura	(50-60)°C
Brillo	Mate
Depósito	Homogéneo y dúctil.
Comentarios	No abate el pH.

8) ACIDO FORMICO.

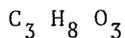


Usos: Como agente de disección, deodoriza.

CONDICIONES DE OPTIMIZACION.

pH (4-3)	
Corriente	(3-6) amp/dm ²
Concentración	(0.01-3) PPM
Tiempo	10 min.
Temperatura	(50-60)°C
Brillo	Mate
Depósito	Muy homogéneo y dúctil
Comentarios	No abate el pH

9) GLICERINA (1, 2, 3, propano triol).

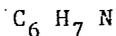


Usos: Cosméticos, lubricantes, etc.

CONDICIONES DE OPTIMIZACION.

pH (4-6)	
Corriente	(3-6) amp/dm ²
Concentración	(0.01-3) g/l
Tiempo	10 Min.
Temperatura	(50-60)°C
Brillo	Mate
Depósito	Muy dúctil homogéneo.
Comentarios	No cambia el pH.

12) ALFA PICOLINA (2, metil piridina).



Usos: Síntesis orgánica.

CONDICIONES DE OPTIMIZACION.

pH (4-3)	
Corriente	(3-7) amp/dm ²
Concentración	(1-10) PPM
Tiempo	10 min.
Temperatura	(50-60)°C
Brillo	Brillante.
Depósito	Homogéneo.
Comentarios	No abate el pH.

CONCENTRACION.

Estos datos de optimización muestran que los abrillantadores de primer orden no presentan una concentración límite y lo que se reporta es la concentración a la cual producen brillo y homogeneidad.

Para los abrillantadores de segundo orden se reporta la concentración máxima, ya que si se agregan más, el depósito se perjudica.

Se corroboró que los abrillantadores secundarios provocan un brillo de espejo, en tanto que los de primer orden sólo logran homogeneidad con brillo mate y son pocos los que logran un brillo aceptable.

TEMPERATURA.

La temperatura que se reporta es a la cual el depósito fue homogéneo y brillante.

CORRIENTE.

La densidad de corriente es uno de los factores de mayor importancia, a mayor polarización, se requiere mayor densidad de corriente, para que el depósito sea homogéneo, la que se reporta es la requerida para la concentración de un solo abrillantador y no la de una mezcla.

TIEMPO.

El tiempo es aquel en el que se logra una capa homogénea que cubre toda la placa.

Teniendo los rangos establecidos se procedió a la formulación de baños electrolíticos con las mezclas abrillantadoras.

Para poder establecer una mezcla de abrillantadores se tomó como modelo una patente que está formulada a base de sacarina 1,4 butinodiol, y otros aditivos, se sustituyeron las concentraciones por las concentraciones reportadas en la práctica de optimización obteniéndose buenos resultados.

Una vez obtenida la formulación de la solución electrolítica de la patente se procedió a sustituir cada uno de los abrillantadores, por sustancias de parecida estructura, hasta lograr mejores o iguales depósitos y así obtener soluciones electrolíticas completa-

mente distintas en concentración y formulación.

A continuación mencionamos algunos de los baños probados:

BAÑOS TIPO WATT PARA DEPOSITOS BRILLANTES

- a) BAÑO CON SACARINA (A1-4).
- b) BAÑO PAT. CHECOESLOVACA (B-CH).
- c) BAÑO CON CUMARINA (A II-6).
- d) BAÑO CON ETANO DISULFONICO (A11-10).

FOMULACIONES:

(AII- 4).

ABRILLANTADORES	CONCENTRACION
A1-4	10 - 30 g/l
A11-5	0.2 - 1.4 g/l
A11 - 4	0.01 - 0.5 g/l
Acido Ascórbico	0.05 - 0.1 g/l
Lauril sulfonato de sodio	0.05 - 0.1 g/l

SOLUCION ESTANDAR DE OPTIMIZACION (TIPO WATT)

TEMPERATURA (50 - 60) °C

CORRIENTE (3 - 8) amp/dm²

DEPOSITO: BRILLANTES HOMOGENEO, PERMITE DEPOSITOS PROLONGADOS DE DURAZA MEDIA.

BAÑO (AII - 6).

ABRILLANTADORES	CONCENTRACION
AII-2	0.001 - 0.5 g/l
AII-6	2 - 5 g/l
A1 - 1	2 - 8 g/l
A1 - 4	1 - 10 g/l
A-II - 3	5 PPM
AII - 8	5 PPM
Acido Ascórbido	5 PPM
Lauril sulfonato de sodio	5 PPM

Solución estandar de sulfato de níquel que se utilizó en la optimización.

TEMPERATURA (45 - 65) °C
CORRIENTE (3 - 8) amp/dm²
pH 3.5

DEPOSITO: RAPIDO, HOMOGÉNEO, permite depósitos prolongados de dureza media, brillante.

BAÑO (B - HC).

ABRILLANTADORES	CONCENTRACION
AI - 4	10 - 30 g/l
AII - 1	$5 \cdot 10^{-2}$ - 0.5 g/l
AII - 5	0.5 - 2 g/l
A1 - 5	0.5 - 2 g/l
AII - 4	$5 \cdot 10^{-2}$ - 0.05 g/l
AII - 7	5 PPM
AII - 8	5 PPM
Acido Ascórbido	5 PPM

ABRILLANTADORES CONCENTRACION

Sal caternaria de -
amonio. 5 PPM

SOLUCION TIPO WATT DE BAJO pH, PARECIDA A LA SOLUCION DE OPTIMIZA-
CION.

TEMPERATURA (50 - 65) °C
CORRIENTE (2 - 8) amp/dm²
pH 3.5

DEPOSITO: RAPIDO, BRILLANTES, HOMOGENEEO, PERMITE DEPOSITOS PROLONGA-
DOS DE DUREZA MEDIA.

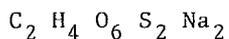
BAÑO (A11 - 10).

ABRILLANTADORES	CONCENTRACION
AI - 7	0.5 - 3 g/l
A1 - 4	0.5 - 2 g/l
A11 - 6	0.5 - 3 g/l
A11 - 3	0.1 - 1 g/l
A11 - 10	1 - 4 g/l
Acido ascórbico	5 PPM
Sal cuaternaria - de amonio.	5 PPM

Solución tipo WATT de bajo pH, parecida a la solución de optiza---
ción.

TEMPERATURA (45 - 65) °C
CORRIENTE (2 - 8) amp/dm²
pH 2 - 4

10) ACIDO 1, 4 ETANO DISULFONICO.

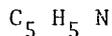


Usos Insectisidas.

CONDICIONES DE OPTIMIZACION.

pH (4.5-2)	
Corriente	(4-6) amp/dm ²
Concentración	(0.5-2) g/l
Temperatura	(50-60)°C
Tiempo	10 min.
Brillo	Muy brillante
Depósito	Duro y quebradizo
Comentarios	Abate el pH más menos 0.2

11) PIRIDINA



Usos: muy variados.

CONDICIONES DE OPTIMIZACION.

pH (4-3)	
Corriente	(3-6) amp/dm ²
Concentración	(1-10) PPM
Tiempo	10 Min.
Temperatura	(50-60)°C
Brillo	Muy Brillante
Depósito	Cacarizo poco homogéneo.
Comentarios	no modifica el pH.

DEPOSITO: BRILLANTES, HOMOGENEO, permite grandes depósitos de níquel, de dureza media y gran ductibilidad.

Todos los baños nombrados son los que mejor resultados dieron.

Hay que tener en cuenta que las concentraciones son muy elásticas, ya que sólo tienen una definida y si ésta no se agrega así, el depósito se torna negro y/o escarapelado.

Se pueden lograr más baños de los que aquí se nombran, ya que con solo cambiar una o dos sustancias producen otras diferentes.

Estas formulaciones también se probaron con baños de baja --- y alta concentración de cloruros, dando mejores resultados en los - de alta concentración de cloruros considerándose como:

BAJA CANTIDAD DE CLORURO DE NIQUEL.

40 - 80 g/l

ALTA CANTIDAD DE CLORURO DE NIQUEL.

100 - 140 g/l o más.

*A I - Abrillantadores de Primer Orden.

*A II - Abrillantadores de Segundo Orden.

* El número es el que corresponde en la lista de cada uno de los - Abrillantadores respectivos.

C O N C L U S I O N E S

I. La densidad de corriente es uno de los factores de mayor importancia. Se sabe que a mayor polarización, es necesario un mayor voltaje para que el depósito sea homogéneo, por lo que si se agrega más abrillantador forzosamente la corriente aplicada a la placa debe ser mucho mayor.

Cuando la densidad de corriente es baja el depósito es nublado y si es muy alta el depósito se torna negro.

II. Las substancias abrillantadoras que se probaron a pesar de tener una estructura molecular similar a los abrillantadores reportados no produjeron los mismos efectos y en algunas ocasiones, fueron muy perjudiciales al depósito, este efecto se notó más en los abrillantadores clasificados como de segundo orden.

III. Es interesante observar que el cambio en la estructura molecular como puede ser el caso de un radical o de una ligadura, resulta determinante en los efectos del depósito aunque estos no son predecibles, por lo que solo la práctica puede definir si un abrillantador es o no efectivo.

IV. Puede ser que si se agrega un abrillantador, resulte un depósito muy brillante y al agregar otro este resulte negro o con rupturas, estos efectos pueden ser debidos al exceso de aditivos o la incompatibilidad de estos. Por lo que se hace imperiosa la necesidad de conocer la concentración máxima permitible, sobre todas de las substancias que tienen la estructura de los abrillanta-

dores de segundo orden, ya que se sabe que son los que presentan una concentración máxima crítica.

V. Se corroboró que los abrillantadores de primera clase estabilizan el depósito y los de segundo abrillantan, por lo que si se combinan se obtienen los mejores depósitos.

VI. Los abrillantadores de primer orden provocan la formación de sulfuro por la hidrólisis de la unión carbono azufre, por lo que es necesario agregar uno de segundo orden para que disminuya la formación de este, ya que de otra manera el depósito será quebradizo y negro, al agregar las sustancias de segundo orden compiten en la absorción en la superficie evitando la ruptura de la unión carbono azufre y consecuentemente la formación de sulfuro en el depósito en algunos casos eliminándolo casi por completo.

VII. El incremento del brillo de las sustancias abrillantadoras de primer orden fue en forma ascendente, por lo que a mayor tiempo de depósito mayor brillo, con un depósito homogéneo. En tanto que los de segundo orden, el brillo se produjo instantáneamente, si se deja mucho tiempo producen un depósito quebradizo o pierden homogeneidad.

VIII. La temperatura en todos los casos de la optimización produjo los mismos resultados. A menor temperatura mayor tiempo de depósito y menor brillo, en tanto que si se va incrementando la temperatura, disminuye hasta obtener mejor brillo u homogeneidad y si se rebasa esta temperatura el efecto vuelve a ser contrario.

Los efectos de pH y la corriente mostrados por las pruebas de optimización se muestran en las siguientes tablas.

pH	4.5	4	3.5	3	2.5		1.5
AI-I	NO	SI	SI	SI	SI	SI	NO
AI-2	SI	SI	SI	SI	NO	NO	NO
AI-3	SI	SI	SI	SI	NO	NO	NO
AI-4	SI	SI	SI	SI	NO	NO	NO
AI-5	SI	SI	NO	NO	NO	NO	NO
AI-6	SI	SI	SI	SI	NO	NO	NO
AI-7	SI	SI	SI	SI	NO	NO	NO
AII-1	NO	SI	SI	SI	NO	NO	NO
AII-2	NO	SI	SI	SI	NO	NO	NO
AII-3	SI	SI	SI	SI	NO	NO	NO
AII-4	SI	SI	SI	SI	NO	NO	NO
AII-5	NO	SI	SI	SI	NO	NO	NO
AII-6	NO	SI	SI	SI	NO	NO	NO
AII-7	NO	SI	SI	SI	NO	NO	NO
AII-8	NO	SI	SI	SI	NO	NO	NO
AII-9	NO	SI	SI	SI	SI	SI	NO
AII-10	SI	SI	SI	SI	SI	SI	NO
AII-11	NO	SI	SI	SI	NO	NO	NO
AII-12	NO	SI	SI	SI	NO	NO	NO

TABLA QUE RELACIONA EL FUNCIONAMIENTO DE ABRILLANTADORES A DISTINTOS pH.

** SI/ INDICA HUBO UN BUEN DEPOSITO

** NO/ INDICA QUE EL DEPOSITO FUE NEGRO O POCA ADHERENCIA

TABLA QUE RELACIONA LA DENSIDAD DE CORRIENTE
Y LAS SUBSTANCIAS ABRILLANTADORAS.

AMP/dm ²	1	2	3	4	5	6	7	8
AI-1	O	O	SB	B	B	B	Q	Q
AI-2	O	O	O	SB	B	B	Q	Q
AI-3	O	O	O	SB	B	B	Q	Q
AI-4	O	O	SB	B	B	B	Q	Q
AI-5	O	O	SB	B	B	B	Q	Q
AI-6	O	O	O	SB	B	B	Q	Q
AI-7	O	O	O	SB	B	B	Q	Q
AII-1	O	O	O	SB	B	B	Q	Q
AII-2	O	O	SB	B	B	B	Q	Q
AII-3	O	O	O	SB	B	B	Q	Q
AII-4	O	O	SB	B	B	B	Q	Q
AII-5	O	O	O	SB	B	B	Q	Q
AII-6	O	O	O	SB	B	B	B	Q
AII-7	O	SB	B	B	B	Q	Q	Q
AII-8	O	SB	B	B	B	Q	Q	Q
AII-9	O	SB	B	B	B	Q	Q	Q
AII-10	O	O	SB	B	B	B	Q	Q
AII-11	O	SB	B	B	B	Q	Q	Q
AII-12	O	SB	B	B	B	Q	Q	Q

O= OPACO
 SB= SEMI BRILLO O POCO BRILLO
 B= BRILLOSO HOMOGENEO O SOLO HOMOGENEO
 Q= DEPOSITO NEGRO

B I B L I O G R A F I A

- I.- MODERN ELECTROPLATING
FEDERICK A. LOWENHIM
THIRD EDITION
ED. JOHN WILEY AND SONS INC
(1974)
- II.- METAL FINISHING
GUIDE BOOK
FREDERICK GUMM CHEMICAL COL. INC
NEW JERSEY
(1962, 1965, 1968)
- III.- STUDY OF THE INCLUSION OF A. RADIOACTIVE ADDITION-
ANGEN IN BRINGHT NICKEL., WARREN R. DOTY., AND BER
NALD J. R., JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY
VOL. (114) No. 1, 50-55, JANUARY (1967)
- IV.- THE INTERCTION OF ORGANIC COMPAUNDS WITH THE SURFA
CE DURING THE ELECTRODEPOSITION OF NICKEL, CLAYTON
C. R. AND. H. LEIDHE ISER. JR., JOURNAL OF THE - -
ELECTRO CHEMICAL SOCIETY., VOL. (100) No. 12, 554-
565, DECEMBER (1953).
- V.- AN X-RAY STUDY OF THE EFFECT OF ORGANIC COMPOUNDS
ON THE CRYSTAL GROWTH OF NICKEL DURING ELECTRODEPO
SITION., F. DENIS E. AND H. LEIDHEISER, JR., JOUR
NAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY., VOL. (100) No.
12, 490-495, DECEMBER (1953).
- VI.- THE RELATION BETWEEN BRIGHTNESS AND STRUCTURE IN -
ELECTROPLASTED NICKEL., R. WEIL. AND R. PAQUIN., -
JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY., VOL. - -
(107) No. 2, 87-91, FEBRERY (1960).
- VIII.- THE INFLUENCE OF RESIDUAL STRESS ON THE MAGNETIC -
CHARACTERISTICS OF ELECTRODEPOSITED NICKEL AND CO-
BALT., ROBERT. D. FISHER., JOURNAL OF THE ELECTRO-
CHEMICAL SOCIETY., VO. (109) No. 6, 479-485 APRIL
(1962).
- VIII.- A - RADIOISOTOPIC STUDY OF LEVELING IN BRIGHT NICKEL
ELECTROPLATING BATHS., SEWARD E. BEACOM AND BERNAL -
J. RILEY., JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY.,
VOL. (106) No. 4 309-314 APRIL (1959)

- IX.- ATLAS OF ELECTROCHEMICAL EQUILIBRA IN ACUOS SOLUTION.
TRADUCCION BY MARCEL POUR BIX
ED. PERGAMOUN PREESS
CEBELCOR
BRUSSELS (1966)
p. p. 330-342
- X.- ELECTROPLATING HANDBOOK
NEW YORK
(1955)
3ra. EDITION
(18, 31, 160, 202, 176, 210, 253-55)
- XI.- METALS REFERENCE BOOK
COLIN J. SMITHWLLS.
ERIC A. BRANDESS
ED. BUTTERWORTHS.
5 EDITION
(1976) LONDON
- XII.- ELECTRODEPOSITION OF METALS FROM FUSED, QUATERNARY AMONIUM SALT., F. H. HURLEY AND P. WIER JR,
JOURNAL OF., THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY., VOL.
(98), No. 5, 203-206, MAY (1951).
- XIII.- BRINGHT NICKEL PLATING., GALDIKIENE, O. BOD NIE-
VAS A. BLESTYAHS.
CHE, ELEKTROLIT EDITED MATULIS J. I Zd MINTIS-
URSS p.p. 175-249 (1969)
- XIV.- QUIMICA ORGANICA AVANZADA
F. ALBERTH COTTON Y GEOFFRE Y WIKINSON
ED. LIMUSA
MEXICO 1978
2da. EDICION
- XV.- ELECTRO PLATING
ENG. HANDBOOK
FRED PEARLSTEIN
ED BRAHND
TERCERA EDICION
(1971).

XVI.- ELECTROPLATING
 ENG HANDBOOK
 ARTHUR KENNETH AND VAND NOSTRA
 THIRD EDITION
 ED. GRAHAN
 (1971).