



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
EN ELECTROQUIMICA



**“ESTUDIO DE LA REDUCCIÓN DE
DISOLUCIONES DE CROMO HEXAVALENTE
A CROMO TRIVALENTE
EN MEDIO ÁCIDO”**

TESIS PRESENTADA POR:

**Ing. en Materiales Rosario Abril Wooendolin
Duarte Palomera**

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRÍA EN ELECTROQUÍMICA

NOVIEMBRE, 2008.



**Este trabajo fue realizado en el Centro de
Investigación y Desarrollo Tecnológico en
Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección de la
Dra. Julieta Torres González**

DEDICATORIAS

A Dios por permitirme finalizar esta etapa de mi vida.

A mis padres José Duarte y Ma. Del Rosario Palomera por todo el soporte, confianza y apoyo incondicional a mis metas e ideales y por su comprensión en todos los momentos de mi vida, los quiero mucho!

A mi hermana Juanis, por todo lo que ha hecho por mí y sigues haciendo, gracias por estar en los buenos y malos momentos de mi vida.

A una gran amiga, que me abrió su corazón y confianza, me enseñó en todo momento a tener seguridad y lo importante que es vivir con amor y felicidad, y estuvo conmigo en los momentos buenos y malos de mi vida !!!!!!! Gracias Viole.

A mi hijo Sergio, que gracias a el siempre tengo la fuerza para salir adelante en la vida. Eres lo más importante de mi vida, esto es nuestro logro de muchas etapas más que realizaremos juntos y lo mejor que Dios me mando.

AGRADECIMIENTO

A la Dra. Julieta Torres González, por todo el apoyo brindado durante el proyecto.

Al Dr. Raúl Ortega Borges y al Dr. Gabriel Trejo Córdova, gracias por haber aceptado ser mis sinodales y mi sincero agradecimiento por el aporte para el enriquecimiento de este trabajo.

Al Dr. Rene Antaño López, por escucharme y aconsejarme en lo laboral y en mi vida, pero sobre todo por su apoyo para este trabajo.

Al Dr. Raúl Ortega Borges por todos sus consejos para la realización de este proyecto, y por todo su apoyo y tiempo invertido.

A Nancy y Walter Meyer, por la atención brindada y por la amistad sincera que me brindaron.

Al Dr. Yunny Meas, Thomas Chapman y Walter Meyer, gracias por dejarme trabajar a su lado y confiar en mí.

A Carlota Ruiz, Hugo Ruiz, Juan Carlos Chacón, Federico Manríquez, Victor Vega, Abigail de Jesús, Isabel Mendoza, Guillermo Serrano y José Mojica por su asistencia técnica durante el proyecto, así como por todos sus consejos y ayuda en los momentos compartidos.

A todos mis compañeros de Cideteq con quienes tuve la oportunidad de compartir una sonrisa!!

INDICE

| | |
|---|----------|
| Dedicatorias | i |
| Agradecimientos | ii |
| Índice | iii |
| Índice de tablas | vi |
| Índice de figuras | vii |
| Resumen | 1 |
| Abstract | 2 |
| Introducción | 3 |
| Justificación | 5 |
| Objetivo general | 6 |
| Objetivos particulares | 6 |
| Hipótesis | 7 |
| | |
| Capítulo I. ANTECEDENTES | 8 |
| | |
| 1.1. Generalidades del cromo | 9 |
| 1.2. Modelos sobre el mecanismo de la formación de depósito de cromo | 10 |
| 1.3. Cromo electrolítico | 11 |
| 1.4. El cromo hexavalente | 11 |
| 1.4.1. Electrodepósitos de Cr(VI) | 12 |
| 1.4.2. Efectos del Cr(VI) al ser humano y al medio ambiente | 12 |
| 1.5. El cromo trivalente | 13 |
| 1.5.1. Electrodepósito de Cr(III) | 13 |
| 1.5.2. Efectos del Cr(III) al ser humano y al medio ambiente | 13 |
| 1.6. Usos y aplicaciones del cromo | 14 |
| 1.6.1. Cromado decorativo | 14 |
| 1.6.1.1. Formulación a partir de cromo hexavalente | 14 |
| 1.6.1.2. Formulación a partir de cromo trivalente | 15 |
| 1.6.2. Cromo trivalente en la industria | 17 |
| 1.6.3. Cromado negro | 18 |
| 1.6.3.1. Formulación con cromo hexavalente | 18 |
| | iii |

| | |
|--|-----------|
| 1.6.3.2. Formulaci3n con cromo trivalente | 19 |
| 1.6.4. Cromado funcional | 19 |
| 1.6.4.1. Formulaci3n de cromo hexavalente | 20 |
| 1.6.4.2. Formulaci3n de cromo trivalente | 22 |
| 1.7. Alternativas de los ba1os para sustituir los ba1os de Cr(VI) | 23 |
| 1.7.1. Ba1os de cromo decorativo brillante | 23 |
| 1.7.2. Ba1os de cromo negro | 24 |
| 1.7.3. Ba1os de cromo funcional | 25 |
| 1.7.3.1. Ba1os a partir de cromo trivalente con la adici3n de 1cido f3rmico y metanol | 25 |
| 1.7.3.2. Ba1os a partir de cromo trivalente con la adici3n de sulfatos | 26 |
| 1.7.3.3. Ba1os a partir de cromo trivalente con la adici3n de 1cidos carbox1licos | 27 |
| 1.7.3.4. Ba1os reducidos de cromo hexavalente | 28 |
| 1.8. Comentarios finales | 30 |
| 1.9. Bibliograf1a | 31 |
| Capitulo II. ESTUDIO DE LAS DISOLUCIONES DE CROMO | 34 |
| 2.1 Introducci3n | 35 |
| 2.2. Parte experimental | 35 |
| Reactivos requeridos | 35 |
| 2.2.1. Preparaci3n de la disoluci3n control de Cr(VI) | 35 |
| 2.2.2. Preparaci3n de la disoluci3n reducida | 36 |
| 2.2.3. Evaluaci3n de la reducci3n del Cr(VI) | 36 |
| 2.2.3.1. Cambio de color por el efecto del agente reductor | 36 |
| 2.2.3.2. Precipitaci3n con NH ₄ OH | 37 |
| 2.2.3.3. Espectrofot3metro UV-Visible | 37 |
| 2.2.4. Estudio electroqu1mico de las disoluciones de cromo | 37 |

| | |
|--|-----------|
| 2.3. Resultados y discusión | 39 |
| 2.3.1. Estudio Termodinámico | 39 |
| 2.3.2. Reducción química de cromo hexavalente | 41 |
| 2.3.3. Evaluación de la reducción del Cr(VI) | 42 |
| 2.3.3.1. Método de precipitación con NH ₄ OH | 42 |
| 2.3.3.2. Método espectrofotométrico UV-Visible | 43 |
| 2.3.3.2.1. Estudio de Cr(VI) con difenilcarbazida | 44 |
| 2.3.4. Estudio electroquímico | 46 |
| 2.3.5. Evaluación de la ventana de potencial | 46 |
| 2.3.6. Estudio del comportamiento electroquímico sobre carbón vítreo | 48 |
| 2.3.6.1. Cromo hexavalente | 48 |
| 2.3.6.2. Cromo trivalente | 49 |
| 2.3.6.3. Cromo reducido químicamente | 51 |
| 2.3.7. Estudio del comportamiento electroquímico sobre acero al carbón | 52 |
| 2.3.7.1. Cromo hexavalente | 52 |
| 2.3.7.2. Cromo trivalente | 54 |
| 2.3.7.3. Cromo reducido químicamente | 55 |
| 2.4. Conclusiones del capítulo | 57 |
| 2.5. Bibliografía | 58 |
| | |
| Capítulo III. OBTENCION DE LOS DEPOSITOS PRELIMINARES | 60 |
| | |
| 3.1 Introducción | 61 |
| 3.2. Parte experimental | 61 |
| 3.2.1. Obtención de los depósitos | 61 |
| 3.2.2. Caracterización de los depósitos | 62 |
| 3.3. Resultados y discusión | 62 |
| 3.3.1. Depósitos de Cr(IIIred) | 63 |
| 3.3.2. Depósitos obtenidos a partir de una celda convencional de tres electrodos | 66 |
| 3.3.2.1. Depósitos sobre acero al carbón 1020 a partir de Cr(VI) reducido con etanol | 68 |
| 3.3.2.2. Depósitos sobre acero al carbón 1020 a partir de Cr(III) | 68 |

| | |
|---|-----------|
| 3.3.2.3. Depósitos sobre acero al carbón 1020 con un predepósito de níquel | 69 |
| 3.3.3. Caracterización cristalográfica | 71 |
| 3.4. Conclusiones del capítulo | 73 |
| 3.5. Bibliografía | 74 |
| Conclusiones generales y perspectivas | 75 |
| Anexos | 78 |
| Anexo A (Toxicología del Cromo) | 79 |
| Anexo B (Cálculos para la construcción de diagramas de predominio de cromo) | 81 |
| Anexo C (Análisis de Cr(VI)) | 93 |
| Anexo D (Comportamiento electroquímico del electrodo carbón vítreo) | 95 |
| Anexo E (Señal del electrodo de carbón vítreo y de acero al carbón 1020 con los diferentes medios utilizados en la caracterización de las disoluciones de cromo) | 97 |
| Anexo F (Depósitos de Cr(VI)) | 100 |
| INDICE DE TABLAS | vi |
| 1.1 Algunas propiedades del elemento cromo | 9 |
| 1.2 Formulación típica para obtener cromado decorativo | 15 |
| 1.3 Formulación del baño convencional | 15 |
| 1.4 Costos (en pesos mexicanos) para el montaje y operación de un baño de 1500L de Cr(VI) y Cr(III) | 17 |
| 1.5 Formulación para la obtención de depósito negro a partir de Cr(VI) | 19 |
| 1.6 Formulación para la obtención de recubrimiento negro a partir de Cr(III) | 19 |
| 1.7 Condiciones para la obtención de cromado funcional | 21 |
| 1.8 Efecto de la densidad de corriente en el depósito | 22 |
| 1.9 Alternativas para la obtención de recubrimientos decorativos brillosos | 24 |

| | | |
|------|---|----|
| 1.10 | Alternativas para la obtención de recubrimientos negros | 25 |
| 1.11 | Composición de la disolución de cromo (III) | 28 |
| 1.12 | Alternativas para la obtención de recubrimientos funcionales | 29 |
| 2.1. | Relación de las preparaciones evaluadas en la obtención de las disoluciones reducidas de Cr(VI) | 36 |
| 2.2. | Concentraciones de los agentes reductores | 37 |
| 2.3. | Potenciales normales aparentes para el sistema Cr(0)/Cr(III)/Cr(VI) en medio acuoso | 39 |
| 2.4. | Concentraciones de las disoluciones de cromo | 46 |
| 3.1. | Condiciones experimentales | 62 |
| 3.2. | Composición de Cr(IIIred) | 62 |
| 3.3. | Concentración de la disolución control de Cr(III) (negros) | 65 |
| 3.4. | Depósitos obtenidos a partir de las diferentes disoluciones de cromo, A) en un sustrato de acero al carbón 1020, B) en un sustrato de acero al carbón 1020 con un predepósito de níquel | 67 |
| 3.5. | Parámetros de red y radios atómicos | 71 |

INDICE DE FIGURAS **vii**

| | | |
|------|--|----|
| 2.1. | (a)Diagrama de zonas de predominio tipo Pourbaix para el sistema Cr(0)/Cr(III)/Cr(VI) y sus reacciones de hidrólisis. T = 25°C (b) Diagrama uni dimensional de predicción de reacción obtenido a partir de los datos del diagrama de predominio de tipo Pourbaix | 40 |
| 2.2. | Preparación D Cr(VI) color naranja y preparación D2 Cr(IIIred) color verde | 42 |
| 2.3. | Determinación de la presencia de Cr(III) por el método de precipitación con NH ₄ OH en las disoluciones provenientes de la preparación D2 | 43 |
| 2.4. | Espectros de las disoluciones de cromo: Cr(VI),Cr(III) y Cr (IIIred) | 44 |
| 2.5. | La disolución amarilla es Cr(VI) diluido y al lado se muestra el cambio de tonalidad cuando se le adiciona la difenilcarbazida (tonalidad violeta) | 44 |

| | | |
|-------|---|----|
| 2.6. | La disolución verde es Cr(IIIred) y al lado se muestra que al adicionar la difenilcarbazida no hay cambio de color | 45 |
| 2.7. | Espectro típico del Cr(VI) y Cr(IIIred), ambas con difenilcarbazida | 45 |
| 2.8. | Voltamperograma del H ₂ SO ₄ a una concentración 0.1 M | 47 |
| 2.9. | (a) Voltamperograma del HCl a 0.1 M, (b) Voltamperograma de H ₂ SO ₄ , HCl, C ₂ H ₅ OH 0.1 M | 47 |
| 2.10. | (a) Voltamperograma cíclico para el proceso de reducción de Cr(VI) a una concentración de 0.025 M en H ₂ SO ₄ . (b) Comportamiento de I _{pc} vs v ^{1/2} de la disolución de Cr(VI) | 48 |
| 2.11. | (a) Voltamperograma cíclico para el proceso de reducción de Cr(VI) a una concentración de 0.375 M en H ₂ SO ₄ . (b) Comportamiento de I _{pc} vs v ^{1/2} de la disolución de Cr(VI) | 49 |
| 2.12. | Voltamperograma cíclico para el proceso de reducción de Cr(III) a una concentración de 0.375 M en un medio menos ácido (H ₃ BO ₃) | 50 |
| 2.13. | Voltamperograma cíclico para el proceso de reducción de Cr(III) a una concentración de 0.375 M en un medio más ácido (H ₂ SO ₄) | 51 |
| 2.14. | (a) Voltamperograma cíclico para el proceso de reducción de Cr(IIIred) a una concentración de 0.025 M (b) Comportamiento de I _{pc} vs v ^{1/2} de la disolución de Cr(IIIred) | 51 |
| 2.15. | Voltamperograma cíclico para el proceso de reducción de Cr(IIIred) a una concentración de 0.375 M | 52 |
| 2.16. | (a) Voltamperograma cíclico para el proceso de reducción de Cr(VI) a una concentración de 0.025 M (b) Comportamiento de I _{pc} vs v ^{1/2} de la disolución de Cr(VI) | 53 |
| 2.17. | (a) Voltamperograma cíclico para el proceso de reducción de Cr(VI) a una concentración de 0.375 M (b) Comportamiento de I _{pc} vs v ^{1/2} de la disolución de Cr(VI) | 54 |
| 2.18. | Voltamperograma cíclico para el proceso de reducción de Cr(III) a una concentración de 0.375 M en un medio | |

| | |
|--|----|
| con ácido bórico (H_3BO_3) | 54 |
| 2.19. Voltamperograma cíclico para el proceso de reducción de Cr(III) a una concentración de 0.375 M en un medio más ácido (H_2SO_4) | 55 |
| 2.20. (a) Voltamperograma cíclico para el proceso de reducción de Cr(IIIred) a una concentración de 0.025 M (b) Comportamiento de I_{pc} vs $v^{1/2}$ de la disolución de Cr(IIIred) | 56 |
| 2.21. Voltamperograma cíclico para el proceso de reducción de Cr(IIIred) a una concentración de 0.375 M | 56 |
| 3.1. Depósito de la disolución Cr(IIIred), $j = 20 \text{ Adm}^{-2}$, $t = 10 \text{ min}$, a) sustrato de acero al carbón 1020 b) sustrato de acero al carbón 1020 con un predepósito de níquel | 63 |
| 3.2. Micrografía de la película de Cr(IIIred) con su respectivo análisis de composición sobre sustrato de acero al carbón 1020 a 1000x | 64 |
| 3.3. Micrografía de la película de Cr(IIIred) con su respectivo análisis de composición sobre sustrato de acero al carbón 1020 con un predepósito de níquel a 1000x | 64 |
| 3.4. Depósito de la disolución Cr(III), $j = 20 \text{ Adm}^{-2}$, $t = 10 \text{ min}$ | 65 |
| 3.5. Micrografía de la película de Cr(III) con su respectivo análisis de composición sobre sustrato de acero al carbón con un predepósito de níquel a 1000x | 66 |
| 3.6. Micrografías de los depósitos de Cr obtenidas de un electrolito de Cr(IIIred): (a) $t = 10 \text{ min}$, (b) $t = 15 \text{ min}$. Temperatura: 25°C . $j = -20 \text{ Adm}^{-2}$ | 68 |
| 3.7. Micrografías de los depósitos de Cr obtenidas de un electrolito de Cr(III): (a) $t = 5 \text{ min}$, (b) $t = 15 \text{ min}$. Temperatura: 25°C . $j = -20 \text{ Adm}^{-2}$ | 69 |
| 3.8. Micrografías de los depósitos de Cr obtenidas de (a) electrolito de Cr(IIIred) $t = 15 \text{ min}$ y (b) electrolito de Cr(III) $t = 10 \text{ min}$. Ambas T: 25°C $j = -20 \text{ Adm}^{-2}$, con un predepósito de níquel | 70 |
| 3.9. Patrones de difracción de rayos X de los depósitos de Cr obtenidos de Cr(IIIred) (a) $t = 10 \text{ min}$, (b) $t = 15 \text{ min}$, | |

obtenidos de un electrolito de Cr(III) (c) $t = 10$ min, (d) $t = 15$ min.

Temperatura: 25°C . $j = -20 \text{ Adm}^{-2}$

72

RESUMEN

En este proyecto de investigación se estudió el efecto de agentes reductores en la disolución de cromo hexavalente a cromo trivalente. Se utilizó una formulación manejada industrialmente de cromo hexavalente ($\text{CrO}_3\text{:H}_2\text{SO}_4$ en una concentración de 2.5 M y 0.025 M, respectivamente) para transformarla en una solución de cromo trivalente, y utilizar ésta como baño de electrodeposición. La formulación de cromo hexavalente fue reducida "*In situ*" mediante la combinación de agentes reductores: HCl, CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ y HCOOH . Estas disoluciones reducidas se evaluaron mediante la técnica de Espectrofotometría de UV-Visible para obtener el porcentaje de reducción de Cr(VI) a Cr(III), y se estudiaron las disoluciones de Cr(VI), Cr(III) y Cr(IIIred) con la técnica de voltametría cíclica para analizar su comportamiento electroquímico durante el electrodeposición de cromo. Se realizaron depósitos preliminares de los baños químicos de Cr(III) y de Cr(IIIred); de estas disoluciones se obtuvieron depósitos de cromo con tonalidad negra, los cuales fueron caracterizados en cuanto a sus propiedades morfológicas y estructurales por microanálisis (SEM-EDX) y Rayos-X.

La disolución de Cr(IIIred) es una opción ambientalmente amigable para su uso en la obtención de recubrimientos de cromo con tonalidad negra para su aplicación en celdas solares y con fines decorativos; sin embargo, es necesario continuar con el estudio de aditivos para mejorar la adherencia.

ABSTRACT

In this research project, the effect of reducing agents in the dissolution of hexavalent chromium to trivalent chromium was studied. We used a formulation of industrially prepared hexavalent chromium (CrO_3 : H_2SO_4 at a concentration of 2.5 M and 0.025 M, respectively) to transform to trivalent chromium and used it as a bath for electro deposition. The formulation of hexavalent chromium was reduced "In situ" through a combination of reducing agents including HCl, CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{H}$ and HCOOH . The reduction percentage of these solutions was evaluated by the UV-Visible technique to obtain the rate of reduction of Cr(VI) to Cr(III) and the dissolution of Cr(VI), Cr(III) and Cr(IIIred) was also evaluated. Cyclic voltammetry was used to analyze their behavior during the electrochemical deposition of chromium. Preliminary deposits were made in chemical baths of Cr(III) and Cr (IIIred) solutions from which deposits of black shades of chrome were obtained. The properties and morphology of these deposits were characterized by microanalysis (SEM-EDX) and X-rays.

The dissolution of Cr(IIIred) is an environmentally friendly option to obtain chrome coatings with a black color for application in solar cells and for decorative purposes. However, it is necessary to continue the study of additives to improve adhesion of the coatings.

INTRODUCCION

Aún cuando el proceso de cromado es muy antiguo, esta técnica poco ha cambiado. Industrialmente, la técnica es usada para la obtención de depósitos con fines decorativos y funcionales (también llamados duros). Desafortunadamente, las formulaciones empleadas, generalmente se basan en el uso de cromo hexavalente, el cual, es considerado como una sustancia altamente tóxica y extremadamente contaminante al medio ambiente [1]. Aun se utiliza esta técnica debido a la complejidad que representa la obtención de piezas sin Cr (VI), pero con sus mismas cualidades. Por lo tanto, se continúan estudiando alternativas donde en lugar del cromo hexavalente se utilice el cromo trivalente [2].

En el 2002 se estableció un acuerdo internacional 2002/95/CE, que entró en vigor el 1^o de Julio de 2006, donde se indica que los nuevos equipos eléctricos y electrónicos ya no deben de contener cromo hexavalente (Cr(VI)) [3]. Por cuestiones de seguridad social el contenido máximo de cromo en el agua potable no debe de ser mayor de 0.1 ppm. Concentraciones por arriba de este valor son consideradas de alto riesgo para los animales y para el ser humano, principalmente por su alto poder cancerígeno [4].

Descontinuar su uso no es una tarea fácil, sin embargo, el riesgo de contaminación al medio ambiente y sobre todo a la salud se puede reducir mediante el uso de algunos agentes reductores, los cuales pueden disminuir la toxicidad de este tipo de contaminante pasándolo de Cr(VI) a Cr(III). Se han sugerido dos acciones para reducir el grado y el impacto de la contaminación debido al cromo hexavalente: 1) utilizar sales de cromo trivalente las cuales no son consideradas como cancerígenas en humanos [5], y 2) reducir "*in situ*" el cromo hexavalente a cromo trivalente, con el uso de algún tipo de agente reductor [6].

En esta tesis se estudia una alternativa para la reducción de la contaminación en el proceso del cromado, consistente en reducir el cromo hexavalente a cromo trivalente casi en su totalidad, para ser utilizado en el proceso de depósitos esperando obtener características similares a los obtenidos con las formulaciones de cromo hexavalente.

Se evalúan varias combinaciones de agentes reductores que pueden ser aplicados a los baños convencionales de cromo hexavalente, como una alternativa para reducir el nivel de toxicidad de este tipo de formulaciones. Esto permitirá, además

de generar información básica, desarrollar procedimientos prácticos, sencillos, y efectivos que puedan ser utilizados para la elaboración de depósitos de cromo, los cuales presenten propiedades estructurales similares a los obtenidos con las formulaciones convencionales.

JUSTIFICACION

El cromado es un proceso electroquímico de tratamiento de superficie que se aplica a algunos materiales para ciertos fines, tales como: proveer propiedades anticorrosivas, brillo, funcionalidad, entre otras. Dependiendo del tipo de cromado que se aplique, es la función que se provee, debido a que existen diferentes tipos, tales como el funcional, el decorativo, entre otros. El cromado decorativo brillante y cromado negro, generalmente éstos tienen espesores similares; sin embargo, poseen diferentes aplicaciones. El cromado decorativo brillante se aplica principalmente en la industria automotriz y en algunos accesorios para el hogar, mientras que el cromado negro, es empleado en celdas solares y algunas veces en la industria automotriz. Las formulaciones para elaborar este tipo de cromado generalmente parten de disoluciones de cromo hexavalente; sin embargo, éstas son muy tóxicas y altamente contaminantes. Debido a la problemática de contaminación medioambiental y sobretodo por los efectos toxicológicos que presentan los baños de cromo hexavalente, es necesario contar con nuevas alternativas para los procesos de cromado. El modelo que proponen tanto Snively como Hoare aseguran una reducción por etapas de los iones de Cr(VI) formando intermediarios que pasan por Cr(III) hasta llegar a Cr(0) [7,11,13]. Tomando en cuenta lo anterior, proponemos reducir “*in situ*” químicamente el cromo hexavalente a cromo trivalente, para disminuir sustancialmente su toxicidad y a partir del Cr(III) llevarlo al Cr(0). El presente trabajo de investigación pretende desarrollar una disolución reducida la cual pueda ser utilizada para la elaboración de cromado.

OBJETIVO GENERAL

Estudiar la factibilidad de la obtención de electrodepósitos de cromo a partir de diferentes disoluciones de Cr(VI), Cr(III), Cr(IIIred), esta última obtenida previamente mediante la reacción de un agente reductor sobre disoluciones de cromo hexavalente.

OBJETIVOS PARTICULARES

1. Estudiar la influencia de la composición química de disoluciones de Cr(VI), Cr(III) y Cr(IIIred) sobre las características de los depósitos correspondientes.
2. Estudiar la influencia de diferentes sustratos sobre la obtención de depósitos.
3. Estudiar las características de los depósitos preliminares obtenidos de las diferentes disoluciones, para sus potenciales aplicaciones.

HIPOTESIS

Las características finales de los recubrimientos de cromo dependen de las disoluciones de partida y tomando en cuenta el modelo de reducciones sucesivas, es posible obtener el Cr(0) a partir de Cr(VI), Cr(IIIred) o Cr(III).

Capítulo I

Antecedentes

1.1. Generalidades del cromo

El Cromo (Cr), se emplea especialmente en metalurgia, y es un metal de transición duro y brillante, además es bastante resistente a la corrosión. Su estado de oxidación más alto es +6, por lo tanto es un compuesto altamente oxidante [8].

El cromo ocupa el lugar 21 en abundancia entre los elementos de la corteza terrestre [9]. En la Tabla 1.1, se muestran otras propiedades del elemento.

Tabla 1.1. Algunas propiedades del elemento cromo.

| Nombre | Cromo |
|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Número atómico | 24 |
| Estado de oxidación | 6,3,2 |
| Electronegatividad | 1,6 |
| Radio covalente (Å) | 1,27 |
| Radio iónico (Å) | 0,69 |
| Radio atómico (Å) | 1,27 |
| Configuración electrónica | [Ar]3d ⁵ 4s ¹ |
| Primer potencial de ionización (eV) | 6,80 |
| Masa atómica (g/mol) | 51,996 |
| Densidad (g/ml) | 7,19 |
| Punto de ebullición (°C) | 2665 |
| Punto de fusión (°C) | 1875 |
| Descubridor | Vaughlin en 1797 |

El cromo forma tres series de compuestos con otros elementos [9]; y éstos se representan en términos de óxidos de cromo:

1. El cromo con estado de oxidación dos; CrO, óxido de Cr (II), u óxido cromoso.
2. El cromo con estado de oxidación tres; Cr₂O₃, óxido de Cr (III), u óxido crómico.
3. El cromo con estado de oxidación seis; CrO₃, anhídrido de Cr (VI), o anhídrido de ácido crómico.

1.2. Modelos sobre el mecanismo de la formación de depósito de cromo

La electroreducción de los iones de Cr(VI) a cromo metálico a partir de electrolitos de ácido crómico (H_2CrO_4) se ha reportado en diferentes trabajos [7]. Sin embargo, aun no se ha podido establecer un mecanismo que explique este proceso complejo y que permita proponer las condiciones adecuadas para la formación del recubrimiento.

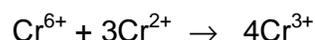
Se han propuesto diversos modelos para explicar la formación del depósito, los cuales explicaremos a continuación:

- Sargent [10] propone la reducción de los iones de Cr(VI) a Cr(III), y posteriormente su reducción para formar los iones de Cr(II) que es la última etapa antes del depósito de cromo metálico.
- Liebreich [7] considera la formación de una película de óxido de cromo (II) e iones de cromo hidratados en el cátodo, los aniones SO_4^{2-} neutralizan la carga del cromo trivalente contenido en la película catódica y el cromo metálico se deposita.
- Biryukov [7] propone un modelo de reducciones sucesivas. Distingue tres zonas alrededor del cátodo durante la electrolisis: una zona exterior que comprende el ácido crómico, una zona media que contiene el cromo trivalente y una zona que toca el cátodo que comprende al cromo divalente (óxido de cromo CrO) que será reducido en cromo metálico.

La evolución de hidrógeno que se produce en el cátodo reduce el óxido crómico en óxido de cromo (II), que luego es reducido en cromo metálico. La capa media sirve de capa protectora donde se encuentran el óxido de cromo y el ácido crómico para producir el cromo trivalente según la reacción.



- Snavely [11,12] propone que la reducción del ácido crómico es completamente un proceso de un paso y es logrado por la transferencia de un electrón. El primer paso del estado hexavalente al trivalente, puede ocurrir como se indica en la siguiente reacción:



Considera además que el cromo trivalente es reducido al estado metálico por el hidrogeno atómico en el cátodo.

- Hoare [13] propone un modelo del mecanismo del electrodeposición de cromo metálico a partir de las disoluciones de ácido crómico (Cr(VI)) en donde el ion HSO_4^- actúa como catalizador, para que el Cr(VI) se reduzca en solución y exista como ion tricromato $[\text{HCr}_3\text{O}_{10}]^-$. Por la alta naturaleza oxidante del ácido crómico, después del proceso de reducción se forma una película de óxido en la superficie del metal, la cual es removida antes de que el cromo metálico se deposite.

Estos modelos sugieren que el Cr(VI) pasa por diferentes etapas sucesivas que involucran diversos estados de oxidación del cromo pasando por Cr(III) hasta llegar al Cr(0).

1.3. Cromo electrolítico

E. Placet y J. Bonnet en 1890 publicaron los primeros trabajos sobre el cromado a partir de cromo hexavalente [7]. Sin embargo, el primero en introducir el uso de los catalizadores para el depósito de cromo fue G. J. Sargent [7]. Se ha observado que sin esta presencia de catalizadores, la corriente atraviesa la celda de electrólisis sin que se deposite apreciablemente cromo metálico en el cátodo. El depósito, si se obtiene en estas condiciones, es de color café (una mezcla de óxidos e hidróxidos), solo o con algunas trazas de cromo metálico. Por otro lado, si la cantidad de catalizador es muy elevada, tampoco se obtiene algún depósito. La concentración del catalizador en la disolución es un factor importante que se ha identificado como dependiente de la concentración en ácido crómico [7]. Fink y Liebreich [7] establecieron la relación de 100:1 entre el CrO_3 y el ácido sulfúrico [7,14] como la adecuada para la obtención del electrodeposición.

1.4. El cromo hexavalente

El cromo hexavalente es utilizado como catalizador en la síntesis del amoníaco, en la fabricación de aceros al cromo y aceros inoxidable, en aleaciones con cromo y en el cromado galvanizado. Los compuestos inorgánicos del cromo se utilizan como pigmentos para las pinturas. Las sales de Cr(VI) se utilizan ampliamente para la preservación de la madera y para el curtido de cueros.

1.4.1. Electrodepósitos de Cr(VI)

En consideración a la sustitución de cromo hexavalente en electrodepósitos, se deben considerar varios criterios técnicos [15], entre ellos:

1. El depósito obtenido con este compuesto, proporciona un buen recubrimiento así como buenas propiedades anticorrosivas.
2. Existen formulaciones previamente establecidas. Sin embargo, todas ellas usan trióxido de cromo (CrO_3) como fuente de cromo, con una eficiencia de corriente entre 20 a 60%.
3. La concentración de sulfatos es un factor crítico, y siempre es usado en una relación relativa con la concentración del trióxido de cromo. La relación estándar generalmente es de 100:1 por peso de CrO_3 : H_2SO_4 .
4. El exceso de iones sulfatos o cloruros, suele degradar la calidad de los depósitos (tal como la apariencia) por que alteran el equilibrio de una concentración estándar y causan corrosión en los ánodos.

1.4.2. Efectos del Cr(VI) al ser humano y al medio ambiente

El cromo metálico es prácticamente insoluble, por lo tanto no es tóxico en el agua. La mayor amenaza se debe a los compuestos del cromo hexavalente debido a sus efectos genéticos (mutágenos). Se hace necesario considerar algunas de las desventajas medioambientales y para la salud humana, como [16,17]:

1. El Cr(VI) es un peligro para la salud de los humanos, mayoritariamente para la gente que se encuentra expuesta en la industria del acero y la textil. El límite de exposición para el Cr(VI) es de $52 \mu\text{g}/\text{cm}^3$.
2. Después de ser respirado el Cr(VI) puede causar irritación y sangrado de la nariz. Otros problemas de salud que son causados por el Cr(VI) son:
 - Erupciones cutáneas
 - Malestar del estómago y úlceras
 - Problemas respiratorios
 - Debilitamiento del sistema inmune
 - Daño en los riñones y el hígado
 - Alteración del material genético
 - Cáncer en el pulmón

El efecto cancerígeno de los compuestos del Cr(VI) no sólo ha sido demostrado experimentalmente con animales, sino también ha sido confirmado por los resultados de estudios epidemiológicos realizados a grupos de humanos expuestos a estas sustancias en su lugar de trabajo (Ver anexo A el cual consiste en algunos aspectos toxicológicos del Cr(VI)) [17].

1.5. El cromo trivalente

El estado trivalente es el estado de oxidación más estable e importante del cromo. Tanto la oxidación del Cr(II) a Cr(III) como la reducción de Cr(VI) a Cr(III) son favorecidas en sistemas acuosos ácidos.

1.5.1. Electrodepósitos de Cr(III)

Se presentan ventajas técnicas de electrodepositar con cromo trivalente [18,19]:

1. Shahin [18] comprobó con experimentos que los baños de Cr(III), no son sensibles a las interrupciones de corriente. Se observó una de las ventajas de los depósitos de cromo a partir del estado trivalente que tienen la capacidad de tolerar interrupciones de corriente, sin causar pasivación al depósito de cromo.
2. El proceso a partir de Cr(III), puede tolerar cloruros o sulfatos, los cuales pueden quedar de una operación previa de depósito en níquel. Por el contrario, los cloruros y sulfatos afectan el balance catalítico en los baños de Cr(VI).

Como se ha descrito, el uso del Cr(III) presenta numerosas ventajas de tipo medioambiental y en la salud, así como ventajas técnicas en relación con las ofrecidas por los baños que emplean Cr(VI). Para entender el electrodepósito a partir de Cr(III), incluyendo los efectos en la química del baño, el espesor y la resistencia a la corrosión [20-22], así como el efecto en la corriente sobre la estructura del depósito de cromo, distribución, brillo y dureza, se han realizado considerables estudios [20-24].

1.5.2. Efectos del Cr(III) al ser humano y al medio ambiente

Algunas de las ventajas desde el punto de vista ambiental de electrodepositar con cromo trivalente son [17]:

1. El Cr(III) es menos tóxico y peligroso. Por lo tanto, las regulaciones respecto a la calidad del aire y las condiciones de los trabajadores son menos estrictos. El límite de exposición para el Cr(III) es $500 \mu\text{g}/\text{cm}^3$.
2. Los costos de eliminación son significativamente reducidos al utilizar Cr(III). La generación de aguas residuales con hidróxidos se reduce de 10 a 20 veces, ya que los baños operan con un contenido de 4-20 g/L, comparado con 150-300 g/L de los baños a base de Cr(VI).

1.6. Usos y aplicaciones del cromo

Generalmente, las disoluciones de ácido crómico se utilizan para la obtención de recubrimientos con fines decorativos y para trabajos de ingeniería (cromado funcional también llamados duros o espesos), en los cuales son necesarios espesores y durezas apreciables [25].

Otra de las aplicaciones del cromo es en el anodizado del aluminio, así como en metalurgia para aportar resistencia a la corrosión y un acabado brillante [26]. En aleaciones, por ejemplo, el acero inoxidable, que contiene más de un 8% de cromo.

1.6.1. Cromado decorativo

Este tipo de cromado es de bajo espesor, entre 0.13 y 4 μm . Generalmente se efectúa sobre superficies con un predepósito de níquel (o eventualmente de capas de cobre y níquel), y tiene como objetivo proporcionar al recubrimiento la característica de brillo, además de ofrecer una buena resistencia a la corrosión. Su aplicación es principalmente con fines decorativos; consecuentemente, tienen gran aplicación en la industria automotriz y en accesorios de uso en el hogar [25,27]. Algunas de las formulaciones generalmente empleadas para la elaboración del cromado decorativo y que suelen emplear cromo hexavalente o cromo trivalente, se describen a continuación.

1.6.1.1. Formulación a partir de cromo hexavalente

Una formulación típica [25] para el cromado decorativo a temperatura ambiente es la reportada por J. Hyner, la cual puede ser aplicada sobre diferentes metales de base (Tabla 1.2). El tiempo de electrodeposición es de 6 a 10 minutos. Para el cromado decorativo, es suficiente obtener un espesor de 0,25 μm [25].

Tabla 1.2. Formulación típica para obtener cromado decorativo.

| Componentes y condiciones | Cantidades y datos |
|----------------------------------|---------------------------|
| Trióxido de cromo | 250 g/L |
| Ácido fluosilícico | 5 a 10 g/L |
| Temperatura | 18 a 25 °C |
| Voltaje | 6 a 12 V |

Este baño posee un gran poder de penetración y una gran estabilidad, y resulta poco sensible a las variaciones de la relación entre el trióxido de cromo y el ácido fluosilícico.

Existen diversas formulaciones para la obtención de cromo decorativo como la anteriormente mencionada; sin embargo, la formulación de la cual se parte en este trabajo es la convencional (también llamada ideal), con este tipo de formulación se pueden obtener depósitos con fines decorativos y funcionales, variando el tiempo de depósito. En la Tabla 1.3, se muestran los componentes del baño y las condiciones de operación.

Tabla 1.3. Formulación del baño convencional.

| Componentes y condiciones | Cantidades y datos |
|----------------------------------|---------------------------|
| Trióxido de cromo | 250 g/L |
| Acido sulfúrico | 2.5 g/L |
| Temperatura | 50 a 60 °C |
| Densidad de corriente | 20 A/dm ² |

Una de las desventajas de este tipo de baño, es que parte de cromo hexavalente, el cual es un elemento cancerígeno; sin embargo, ofrece ciertas ventajas, ya que la apariencia del depósito que se obtiene es brillante, y por consecuencia su aplicación es en la industria, principalmente con fines decorativos [25].

1.6.1.2. Formulación a partir de cromo trivalente

Los baños de Cr(III) se desarrollaron a partir de los años setenta como una alternativa para solucionar los problemas asociados al cromado tradicional [28]. En el medio industrial mexicano los procesos basados en Cr(III) son poco utilizados, lo que dificulta y encarece la implementación de procesos que pudieran ser más

eficientes y que reducen la generación de residuos peligros para el medio ambiente y la salud de los trabajadores.

Las principales ventajas de las disoluciones para los recubrimientos a partir de cromo trivalente son:

1) baja viscosidad debido a una menor concentración de cromo, lo que disminuye pérdidas por arrastre de materia prima, 2) menor toxicidad del proceso, 3) la microestructura del depósito que se obtiene provee mayor resistencia a la corrosión y 4) es completamente tolerante a interrupciones de corriente durante el proceso [28-30]. Sin embargo, el cromo metálico no se puede obtener directamente a partir de una solución de sulfato o cloruro de cromo III, ya que el cromo forma complejos estables e inertes con los iones OH^- y Cl^- , y también óxidos que interfieren en la reacción catódica, el cromo debe formar un complejo con un compuesto que libere fácilmente el Ion Cr(III) y de esta manera se produzca la reducción a Cr(0) [30].

Los formadores de complejos de cromo trivalente comúnmente empleados son:

Hipofosfito de sodio y glicina, también otros quelantes como los ácidos carboxílicos o sus sales, urea, tiourea, tiocianatos y dimetilformamida, entre otros [31-35]; la formación de los complejos de cromo trivalente no ocurre de manera instantánea, sino que se debe dar un tiempo de reacción hasta lograr el equilibrio.

Además, la formación del complejo y por tanto la calidad del recubrimiento de cromo, dependen principalmente del pH, de la temperatura y del tiempo de la reacción de complejación. El pH de la solución debe estar entre 2 y 4 unidades [34], a bajas temperaturas la reacción puede tardar hasta dos meses en llegar al equilibrio [36,37], mientras que a temperaturas más altas, del orden de $90\text{ }^\circ\text{C}$ o más, el tiempo se puede reducir considerablemente [34].

Algunos autores han empleado soluciones más diluidas que 60 g/L de cloruro de cromo (III), empleando 28 g/L de formiatos y 12 g/L de acetatos, obteniendo también superficies cromadas, y se ha comprobado experimentalmente que los agentes formadores de complejo participan activamente en las reacciones de reducción de Cr(III) [30,36,37].

En estas soluciones se deben adicionar otros componentes para mejorar algunas propiedades tales como la estabilidad y la conductividad del baño, entre otras [31-35].

1.6.2. Cromo trivalente en la industria

En el mercado internacional existen empresas que distribuyen actualmente productos para el montaje de baños de cromo trivalente; las condiciones varían según el tipo de piezas y el uso de las mismas. Los intervalos de operación son [38-40]:

Temperatura: 25-45°C

Densidad: 1.16-1.21 g/cm³

Corriente catódica: 3-20 A/dm²

Relación ánodo: cátodo = 2:1

pH: 2.5-3.4

Cromo trivalente: 4.5-25 g/L

Tiempo de proceso: 30 segundos a 6 minutos

Agitación: con aire o mecánica

Para velocidades de reacción altas, se recomiendan temperaturas altas, y para cromado en bajas densidades de corriente se prefieren valores altos de pH [38, 39]. Los productos para el montaje y la asesoría para la operación de estos baños se deben importar, el costo comparativo para un tanque de 1500 L, se presenta en la Tabla 1.4. [38]

Tabla 1.4. Costos (en pesos mexicanos) para el montaje y operación de un baño de 1500L de Cr(VI) y Cr(III).

| Consideración | Cr(VI) | Cr(III) |
|-------------------------------|-----------|------------|
| Montaje inicial * | 3.000.000 | 15.000.000 |
| Mantenimiento/día* | 14.000 | 120.000 |
| Tratamiento de residuos/día** | 7.000 | 2.000 |

* Únicamente valores de insumos químicos, no incluye costos de energía, ni instalaciones de tanques, líneas de conducción, ánodos y otros. ** Únicamente costos de insumos químicos, no incluye personal, equipos ni disposición final.

Debido a que la implementación de esta tecnología con materias primas importadas tiene costos elevados se presenta la necesidad de experimentar con procesos de Cr(III) que reúnan las características de calidad, protección y costo para competir en el mercado nacional de los recubrimientos decorativos.

1.6.3. El cromado negro

El cromo negro es una de las superficies selectivas la cual es usada en sistemas térmicos solares. El costo y la utilización efectiva de energía solar requieren un recubrimiento captor eficiente [41].

Una superficie captora solar es definida como: una superficie que tiene un alto coeficiente de absorbanza sobre un rango de longitud de onda de radiación solar y un bajo coeficiente de emitancia en toda la radiación de longitud de onda. Esta propiedad es llamada selectividad. El cromo negro también es usado en colectores solares debido a su alta absorción, buena estabilidad en una amplia gama de oxidar/reducir el ambiente, y una alta resistencia térmica, usando baños de cromo negro se obtiene un recubrimiento con buenas propiedades ópticas y propiedades metalúrgicas, lo cual es deseable para aplicaciones térmicas solares [42-44].

El cromo negro tiene un propósito de estructura, con un depósito de níquel previo al depósito de cromo, ayuda a incrementar la emisividad térmica. Los depósitos de cromo negro sobre sustratos de cobre proveen una excelente resistencia a la corrosión [25]. Este tipo de depósito se puede obtener mediante diferentes formulaciones, se explicaran dos de ellas, una a partir de cromo hexavalente y una de cromo trivalente [44-45].

1.6.3.1. Formulación con cromo hexavalente

Este tipo de baño ha sido muy utilizado en los últimos 25 años, debido a su aplicación y utilidad en superficies de energía, especialmente en celdas solares. Su utilidad es principalmente con fines decorativos, debido a que tienen bajos espesores, en un rango de 0.13 y 4 μm , y se efectúa sobre superficies de níquel o cobre [25].

Debido a su gran resistencia a la temperatura y a su duración, el cromo negro se ve favorecido frente a otras alternativas. En la Tabla 1.5, se muestra un ejemplo de formulación para la obtención de depósitos de cromo negro.

Tabla 1.5. Formulación para la obtención de depósito negro a partir de Cr(VI).

| Componentes y condiciones | Cantidades y datos |
|----------------------------------|---------------------------|
| Trióxido de cromo | 206 g/L |
| Ácido acético | 176 g/L |
| Acetato de bario | 6,30 g/L |
| Temperatura | 38 °C |
| Densidad de corriente | 4 a 10 A/dm ² |

Con esta formulación, se obtienen recubrimientos adecuados para su aplicación principalmente en el área de las celdas solares.

1.6.3.2. Formulación con cromo trivalente

Debido a que se pretende restringir el uso de cromo hexavalente, en este tipo de cromado se realizan estudios para la sustitución de cromo hexavalente por sus inconvenientes como elemento. En la Tabla 1.6, se describe la formulación para obtener este tipo recubrimiento [45].

Tabla 1.6. Formulación para la obtención de recubrimiento negro a partir de Cr(III).

| Reactivos | Concentración (M) * |
|---|----------------------------|
| CrCl ₃ 6H ₂ O | 0.8 |
| NH ₄ Cl | 1.5 |
| H ₃ BO ₃ | 0.75 |
| NaH ₂ PO ₂ H ₂ O | 0.75 |
| NaF | 0.5 |
| CoCl | 0.2 |

* Temperatura de 35°C y pH 2.5.

Con este tipo de formulación, el depósito obtenido es de color negro, el cual posee excelente apariencia así como buena resistencia a la corrosión.

1.6.4. El cromado funcional

El cromado duro (también llamado funcional) se distingue del cromado decorativo, por el hecho de que su espesor es mayor (de algunos micrómetros a algunas décimas de milímetro) aproximadamente de 5 a 760 µm de espesor [46]. Este depósito, proporciona al material recubierto un buen coeficiente de frotamiento y

asegura buenas propiedades de resistencia al desgaste y a la corrosión [18]. La aplicación de este tipo de cubiertas funcionales incluye equipo como: cilindros hidráulicos y rodillos industriales, y los sustratos más comúnmente usados con recubrimientos de cromo funcional son el acero al carbón, el hierro, el acero inoxidable, el cobre, el aluminio y el zinc.

Algunas formulaciones comúnmente empleadas para la elaboración del cromado funcional y que emplean cromo hexavalente o cromo trivalente, son descritas a continuación.

1.6.4.1. Formulación de cromo hexavalente

Los baños de cromo hexavalente han sido usados desde hace muchos años para elaborar recubrimientos funcionales, duraderos y a la vez con excelentes propiedades, entre ellas la resistencia a la corrosión. Dichos recubrimientos, son ampliamente utilizados por una gran diversidad de industrias [25].

La corriente y la temperatura, junto con la concentración de ácido sulfúrico y la del trióxido de cromo, son las cuatro variables o factores más significativos a considerar en este tipo de electrolitos.

Una película obtenida bajo una densidad de corriente de 20 A/dm^2 y a una temperatura de $85 \text{ }^\circ\text{C}$, tiene una dureza de 400 Vickers; este dato refleja la importancia de los dos primeros factores mencionados (corriente y temperatura). La baja dureza obtenida se debe a las bajas densidades de corriente y a la alta temperatura, en general, la dureza debe estar en el rango de 900 a 1000 Vickers o más. Algunas de las condiciones más importantes que intervienen en la calidad del depósito se muestran en la Tabla 1.7.

Tabla 1.7. Condiciones para la obtención de cromado funcional.

| Condiciones | Típica | Rango |
|---------------------------|-----------------------|---------------------------|
| Temperatura | 54 °C | 50 – 65 °C |
| Densidad de corriente | 31 A/dm ² | 15 - 46 A/dm ² |
| Agitación del baño | Conveniente | Conveniente |
| Voltaje | 8 V | 6 - 12 V |
| Relación ánodo/cátodo | 2:1 | 0,75 - 3:1 |
| Composición de los ánodos | Plomo 93% - Estaño 7% | |

Por otra parte, es importante que la distancia entre el ánodo y cátodo se mantenga lo más constante posible a lo largo de toda su superficie, para poder lograr un espesor homogéneo y bien distribuido en todas las zonas. Esto debe ser tomado en consideración debido a que en el baño de cromo funcional, como en todo baño galvanico, los vértices acumulan mayor corriente que en las parte planas, por lo que producirán depósitos con mayor espesor en las zonas de alta densidad de corriente y de menor espesor en las zonas de baja densidad de corriente [47].

La dureza de los depósitos también esta influenciada por la temperatura y la densidad de corriente de trabajo. Esto puede estudiarse en función de los ensayos detallados a continuación:

El poder de penetración del baño decrece con el aumento de la temperatura. El punto óptimo se encuentra entre 50 y 55 °C, operando con altas densidades de corriente.

A temperatura constante, el incremento de la densidad de corriente produce un cambio de característica en el depósito obtenido. En la Tabla 1.8, se comparan diferentes densidades de corriente y su efecto en la apariencia del depósito a temperatura constante.

Tabla 1.8. Efecto de la densidad de corriente en el depósito.

| Densidad de corriente (A/dm ²) | Efectos en el deposito |
|--|--|
| 20 | Se producen depósitos de un aspecto lechoso y de baja dureza |
| 50 | Se obtienen depósitos más brillantes y duros |
| 80 | Se obtienen depósitos quebradizos, con tendencia a la ruptura y al desprendimiento |

Manteniendo la densidad de corriente constante y variando la temperatura en el rango de 30 a 70 °C, se observa que a menor temperatura, las capas son de aspecto mate, rugosas y con un alto agrietamiento; sin embargo, a temperatura media, éstas son lisas y brillantes y a la máxima temperatura son blandas, dúctiles y de color blanco lechoso.

1.6.4.2. Formulación de cromo trivalente

Algunas publicaciones describen la producción de depósitos funcionales de cromo producidos a partir de disoluciones de cromo trivalente usando varios electrolitos [49-52], así como diferentes métodos [52-54]; sin embargo, un gran número de factores ha limitado la industrialización de estos procesos. La gran diferencia de depósito entre el cromo trivalente y el cromo hexavalente se atribuye a la química y a la electroquímica de sus disoluciones [55,56].

Existen tres problemas cuando se deposita cromo a partir de disoluciones trivalentes; el primer problema, el potencial negativo de la reducción de Cr(III) en Cr(0) conlleva una liberación de hidrógeno muy importante en el cátodo que induce localmente una elevación del pH. El segundo problema es como prevenir un aumento del pH en la disolución, particularmente en la superficie del cátodo y por lo tanto prevenir la formación y precipitación del cromo trivalente. Finalmente, el tercer problema es como mantener la estabilidad de los constituyentes de los electrolitos de cromo trivalente y prevenir la oxidación del cromo trivalente y sus agentes complejantes. Todos estos problemas pueden ser atribuidos a las características de los agentes complejantes del cromo trivalente, de los amortiguadores y del control del depósito de los baños de cromo [57].

1.7. Alternativas de los baños para sustituir los baños de Cr(VI)

La tecnología de cromado convencional utilizando cromo hexavalente ha sido usada desde hace más de 100 años y permanece dominante en la industria. Debido a numerosos problemas de medio ambiente y de salud se han realizado muchos intentos en los últimos 50 años para obtener baños de cromo trivalente comercialmente viables, los cuales puedan reemplazar a los baños convencionales de cromo hexavalente [6,48,49]; sin embargo, ningún proceso comercial de cromo trivalente ha sido totalmente exitoso [52,54].

Se han señalado diferentes alternativas para utilizar baños de cromo trivalente en lugar de los de cromo hexavalente. Se comentan a continuación ciertas alternativas que se han evaluado a nivel laboratorio para este objetivo.

1.7.1. Baños de cromo decorativo brillante

Los baños que se basan en solventes orgánicos se han desarrollado desde 1970 para el cromado decorativo. Su uso elimina la formación de los complejos acuosos, la estabilidad de los cuales retarda el depósito del Cr(III). La dimetilformamida (DMF) es un solvente polar que se ha utilizado para este tipo de baño, para mejorar la conductividad del baño, el cloruro de amonio o el cloruro de sodio puede ser agregado. Desafortunadamente, la DMF es altamente tóxica y sensible a las impurezas, y por estas razones, este tipo de baño no se ha experimentado con éxito comercial [9]. Actualmente, las soluciones acuosas que contienen los iones del formiato o del tiocianato, están en uso industrial para los depósitos del cromo decorativo. Para este tipo de proceso, es necesario que se impida la transformación de Cr(III) en complejos acuosos hexa-coordinados, produciendo un complejo estable el cual puede ser reducido fácilmente en el cátodo [9,58]. Algunas características interesantes de estos baños son:

- La densidad de corriente mínima para obtener depósitos es más baja ($\sim 3 \text{ A/dm}^2$) que para el caso del cromo hexavalente ($\sim 6 \text{ A/dm}^2$).
- La velocidad de depósito no es muy sensible a la densidad corriente local para los depósitos, hasta un espesor de $2.5 \mu\text{m}$.
- El poder de recubrimiento del cromo trivalente es mayor que la del cromo hexavalente. Por lo cual es posible obtener depósitos en áreas del acceso limitado.

- Estos baños toleran interrupciones de corriente, y permite que el cromo sea depositado sobre el cromo, lo cual es imposible con el cromo hexavalente [8].
- El cromo trivalente es menos contaminante al medioambiente.

Desafortunadamente, estos nuevos baños de Cr(III) todavía presentan dos desventajas importantes [59]:

- El aspecto del depósito es ligeramente menos brillante que con los baños tradicionales.
- El depósito tiene un límite en su espesor.

La investigación continúa con el propósito de mejorar este tipo de baño, con el objetivo de obtener depósitos con mejores cualidades. Existen otros tipos de baños de cromo trivalente disponibles comercialmente [9,58-60], y sus composiciones se resumen en la Tabla 1.9.

Tabla 1.9. Alternativas para la obtención de recubrimientos decorativos brillosos.

| Baños | Composición | Aditivos | pH | Espesor (μm) | Dureza (VHN) |
|------------------|--------------------------------------|---------------------------------|-----|------------------------------|-----------------|
| Cr (III) [9] | H ₃ BO ₃ | Na ₂ SO ₄ | 2-3 | 0.5 - 3 | NR |
| | CrCl ₃ ·6H ₂ O | Sales de NH ₄ | | | |
| Cr (III) [9] | HCOOH | Na ₂ SO ₄ | 3 | 0.5 - 3 | NR |
| | NH ₄ Cl | | | | |
| Cr (III) [60] | Cr ₂ SO ₄ | R-HCOOH | NR | 0.5 - 3 | NR |
| | Na ₂ SO ₄ | | | | |
| | H ₃ BO ₃ | | | | |

NR = no se reporta

1.7.2. Baños de cromo negro

Para este tipo de baño, también se han buscado alternativas para evitar la contaminación y por ende disminuir el uso del cromo hexavalente. Como en el caso anterior, se parte de una disolución de cromo trivalente, para obtener los depósitos de cromado negro para ciertas aplicaciones tales como:

La superficie del depósito debe cumplir ciertas características, para que su aplicación se incline ya sea por sistemas de celdas solares, y que tenga la capacidad de soportar ciertas temperaturas (4000 °C) para poder almacenar calor en la superficie, o con fines decorativos y que se apliquen en la industria automotriz. Es recomendable un proceso de niquelado previo a la aplicación del cromado negro debido a que este incrementará la resistencia térmica del depósito. Existen otros tipos de baños de cromo trivalente [61,62], y sus composiciones se resumen en la Tabla 1.10.

Tabla 1.10. Alternativas para la obtención de recubrimientos negros.

| Baños | Composición | Aditivos | pH | Espesor (µm) | Dureza (VHN) |
|------------------|--|---|--------|--------------|--------------|
| Cr (III) [61] | Cr III | NaF | 0.5 -1 | NR | NR |
| | CoCl, NaH ₂ PO ₂ H ₂ O NaH ₂ PO ₄ | H ₃ BO ₃ | | | |
| Cr (III) [62] | Cr III KBr | HCOOH Triton X-100 Citrato de sodio | 1.5 | NR | NR |

NR = no se reporta

1.7.3. Baños de cromo funcional

Se han propuesto algunas alternativas a nivel laboratorio para el cromado duro; sin embargo, por algunos problemas en la calidad del depósito obtenido, éstos aún no están disponibles a gran escala. Algunas de las propuestas de este tipo de formulaciones se describen a continuación.

1.7.3.1. Baños a partir de cromo trivalente con la adición de ácido fórmico y metanol

Con este tipo de baños, se ha buscado la posibilidad de desarrollar un electrolito de cromo trivalente el cual pueda proveer alta velocidad de depósito, así como buena calidad en el depósito, empleando condiciones convencionales [63].

Se han investigado la influencia del ácido fórmico, el metanol así como la combinación de ambos en la electrodeposición del cromo trivalente. El efecto del metanol en particular fue estudiado a detalle debido a que éste permitió un gran incremento en la velocidad de depósito y en la calidad del mismo. Un efecto similar del metanol ha sido previamente reportado [64], en el cual, al ser adicionado a los baños de cromo hexavalente incrementa la eficiencia de la corriente así como la calidad del depósito. Benaben [6] también reportó un electrolito de cromo trivalente formado por la adición de metanol al cromo hexavalente.

La composición elemental para este tipo de baño es la siguiente [65]:

0.8M, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 0.5M, NaCl; 0.5M, NH_4Cl ; 0.15M, $\text{B}(\text{OH})_3$; 0.2M, HCOOH; 2.0M, H_2NCONH_2 y 200mL, CH_3OH .

Los resultados señalan que la presencia de ácido fórmico y metanol mejoran sustancialmente la calidad y velocidad del depósito. En presencia de estos componentes y con condiciones convencionales (25 °C), sin ajuste de pH, baja densidad corriente y agitación ligera, se obtuvieron depósitos con una excelente calidad y velocidad de depósito entre 50-100 $\mu\text{m}/\text{h}$.

En este caso, el metanol y el ácido fórmico se han usado como compuestos eficaces para retardar la formación de los oligómeros de hidróxido-cromico, que se pueden fijar por adsorción en el cátodo y bloquear el depósito. Se cree que los iones del metal se solvatan con el metanol, que impide la agregación de la especie del cromo a través de los puentes de hidrógeno, mientras que el ácido fórmico interfiere con la catálisis del cromo divalente, lo que hace que el baño se deteriore [55].

1.7.3.2. Baños a partir de cromo trivalente con la adición de sulfatos

Actualmente, los baños de cromo trivalente para la obtención de depósitos funcionales no están comercialmente disponibles, debido a la dificultad de alcanzar espesores considerables y sobre todo con propiedades adecuadas. Más aún, la baja eficiencia de corriente (20%) y la baja velocidad de depósito en los baños de cromo trivalente, han sido otros factores que han limitado su comercialización [66].

Otro factor que ha limitado el adecuado funcionamiento de los baños de cromo trivalente, es la evolución de hidrógeno durante el proceso de depósito, lo cual resulta en una baja eficiencia de corriente y en un alto consumo energético. Esta

condición afecta negativamente al electrodeposición en términos tales como: baja resistencia a la corrosión, baja adherencia al sustrato, elevados esfuerzos internos así como un depósito extremadamente poroso [66]. Sin embargo, se han logrado otros resultados bastantes promisorios con el uso de los baños de cromo trivalente con adición de sulfatos que harían interesante su comercialización, ya que éstos son de costo similar a los baños convencionales de ácido crómico, además se logra depositar hasta 250 μm de espesor, así como la velocidad de depósito puede ser comparable con la del cromo hexavalente y se pueden obtener depósitos brillantes [66].

1.7.3.3. Baños a partir de cromo trivalente con la adición de ácidos carboxílicos

Este tipo de baño emplea una combinación de dos ácidos carboxílicos que actúan como ligandos en el cromo trivalente para promover su solubilidad [67], los cuales pueden seleccionarse de la siguiente forma:

- 1- Ácidos monocarboxílicos $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-1} \text{COOH}$, tales como el ácido fórmico, acético y butírico.
- 2- Ácidos dicarboxílicos $\text{COOH}(\text{CH}_2)_{n-1} \text{COOH}$, tales como el ácido oxálico, malónico, succínico, glutárico, adípico.
- 3- Ácidos carboxílicos con sustituyentes hidroxilo, tales como el ácido glicólico, láctico, málico, tartárico y cítrico.
- 4- Ácidos carboxílicos con sustituyentes aminos, tales como la glicina, alanina, ácido aspártico, ácido iminoadiacético, ácido glutámico, y ácido etilendiaminotetraacético.

Estos compuestos no solamente proveen un medio para un depósito continuo de cromo, sino que también promueven altas velocidades de depósito y eficiencias sobre un periodo prolongado. También se han usado un grupo de soluciones amortiguadoras, los cuales incluyen el ácido bórico, las sales de aluminio así como otros ácido carboxílicos.

El objetivo de las soluciones amortiguadoras, es el de mantener constante el pH de la disolución en un rango de 1.5 a 3, así como también prevenir la precipitación de hidróxidos de cromo trivalente, sobre todo a periodos prolongados de tiempo. Se ha encontrado también que la mezcla de ácidos carboxílicos y los amortiguadores juegan un papel importante en la obtención de depósitos espesos a partir de las

disoluciones de cromo trivalente. La composición de este tipo de baño se muestra en la Tabla 1.11.

Tabla 1.11. Composición de la disolución de Cr (III)* [67]

| Componente | Concentración |
|-------------------------|----------------------|
| Cromo (III) | 0.6-1.0 M |
| Ácido carboxílico (I) | 0.3-0.5M |
| Ácido carboxílico (II) | 0.3-0.5M |
| Ácido bórico | 0.2-0.8M |
| Aluminio (III) | 0.2-0.6M |
| Ácido carboxílico (III) | 0.2-0.6M |
| Cloruro de potasio | 1.0-3.0M |

* Temperatura en un rango de 20-35°C y pH entre 1-3.

Algunos estudios muestran el uso de este tipo de baño de cromo trivalente y se señalan que se necesitan de aproximadamente 20 horas para obtener el depósito, con un espesor de 450 μm , el cual, después de un tratamiento térmico, muestra una dureza del recubrimiento hasta de 1, 200 VHN.

1.7.3.4. Baños reducidos de cromo hexavalente

Este tipo de baño es preparado para reducir el ácido crómico con alcohol (metanol) [68]. Los baños de cromo trivalente descritos en este trabajo son capaces de depositar por lo menos 150 μm de cromo a una densidad de corriente entre 60 y 150 A/dm^2 . Los depósitos obtenidos han resultado ser semibrillantes y nodulares.

El proceso que se describe en este trabajo se basa en una disolución acuosa de cromo trivalente reducido a partir de cromo hexavalente en presencia de ácido clorhídrico. La reacción es exotérmica, y la reducción debe llevarse a cabo con extremo cuidado. Después de lograr la reducción total, la concentración del cromo trivalente es diluida hasta la concentración deseada para el electrodeposito. El color de la disolución es azul-violeta; sin embargo, este cambia a una coloración verde con la generación de cloruros e hidrógeno. Esta variación en el color, es causada por diferentes compuestos hexa-coordinados que se forman entre el cromo trivalente, el agua y los iones cloruros.

Con este tipo de baño, el cromo puede ser depositado en cualquier tipo de sustrato con una velocidad entre 2 y 8 $\mu\text{m}/\text{min}$, a densidades de corriente entre 60 y 150 A/dm^2 . Bajo estas condiciones, los depósitos obtenidos poseen características similares que los obtenidos a partir de baños de ácido crómico convencionales.

Finalmente, con una adecuada operación, así como optimización del diseño experimental de los baños de cromo reducidos, es posible obtener depósitos los cuales puedan ser muy comparables a los obtenidos mediante baños que emplean el cromo hexavalente. En la Tabla 1.12 se resumen las alternativas dadas de los baños anteriores.

Tabla 1.12. Alternativas para la obtención de recubrimientos funcionales

| Baños | Composición | Aditivos | pH | Espesor (μm) | Dureza (VHN) |
|------------------|---|----------------------------------|--------------|---------------------------|--------------|
| Cr (III) [65] | $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ NaCl; NH_4Cl ; $\text{B}(\text{OH})_3$; H_2NCONH_2 | CH_3OH R-COOH | No ajuste | 50 - 150 | NR |
| Cr (III) [66] | Cr III H_2SO_4 | NR | Bajo | 250 | NR |
| Cr (III) [67] | Cr III H_3BO_3 , KCl | R-COOH | 1.5 - 3 | 100 - 200 | 550 - 800 |
| Cr (III) [68] | $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ | CH_3OH HCl | 0 | 150 | 1100 |

NR = no se reporta

1.8. Comentarios finales

La tecnología del cromado convencional es muy antigua y se ha transmitido de generación en generación con pocos cambios en el proceso. Debido a que el cromo hexavalente es altamente tóxico, las consecuencias para el medio ambiente y los problemas a la salud son serios para los trabajadores expuestos en estos procesos.

Las regulaciones que gobiernan el uso del cromo hexavalente están siendo cada vez más estrictas, por lo cual se hace conveniente reducir o eliminar las descargas de los compuestos hexavalentes del cromo. Sin embargo, todavía no hay alternativas viables de reemplazo del cromo hexavalente para el cromado. Por lo tanto, se plantean dos estrategias en la investigación del cromado:

La primera consiste en buscar el desarrollo de nuevos procesos que utilicen compuestos menos tóxicos tales como el cromo trivalente.

La segunda estrategia, en la cual se basa la presente investigación, consiste en mejorar el funcionamiento de los baños convencionales existentes reduciendo la toxicidad, mediante una reducción química del cromo hexavalente a cromo trivalente "*in situ*", aún cuando ya se han investigado estas disoluciones como se menciona anteriormente la desventaja es que se utiliza al metanol como agente reductor, pero como este es tóxico se prefirió estudiar al etanol como una alternativa menos dañina.

1.9. Bibliografía

- [1]. J. H. Lindsay and J. H. Fellow, *Plating and Surface Finishing*, 91(8) (2004) 16.
- [2]. J. R. Willey, *Metal finishing*, 104 (11) (2006) 37.
- [3]. www.bulletins-electroniques.com/actualities/32056.htm.
- [4]. C. Richter and J. Hannapel, *Plating and Surface Finishing*, 92 (12) (2005) 3.
- [5]. R. P. Renz, J. J. Fortman, E. J. Taylor and M. E. Inman, *Plating and Surface Finishing*, Technical article, 1 (2)(2003) 52.
- [6]. P. Benaben, 12th World Congress on Surface Finishing, Paris, 1988.
- [7]. P. Morisset, édité par le CETIM; (1982).
- [8]. T. L. Brown, H. E. LeMay and B. E. Bursten, *Química*. 7a. Ed. Prentice Hall, 1997.
- [9]. www.wikipedia.com
- [10]. G. J. Sargent, *Transactions of the American Electrochemical Society*, 37 (1920) 479.
- [11]. C. A. Snavely, *Transaction of the Electrochemical Society*, 92 (1947) 40.
- [12]. R. Y. Tsai and S. T. Wu, *Journal Electrochemical Society*, 137 (10) (1990) 3057.
- [13]. J. P. Hoare, *Plating and Surface Finishing*, September (1989) 46.
- [14]. P. Benaben, *Techniques de l'ingénieur M1615*. Francia.
- [15]. N. Kenneth, *Proceedins- AESF SUR/FIN*, (1999) 823.
- [16]. R. P. Renz, J. J. Fortman and E. J. Taylor, *Proceedings of the AESF Annual Technical Conference AESF SUR/FIN*, (2005) 366.
- [17]. E. Gaggelli, F. Berti, N. Amelio, N. Gaggelli, G. Valensi and L. Bovalini, *Environmental Health Perspectives*, 110 (5) (2002) 733.
- [18]. G. E. Shanin, *Plating and Surface Finishing*, 79 (8) (1992) 19.
- [19]. D. L. Snyder, *Products Finishing*, 9 (1) (1990) 99.
- [20]. G. Scott, US Patent 5196109, (1991).
- [21]. M. Constantin, E. Gruenwald, C. Varhelyi and C. Juhos, *Galvanotechnik*, 82 (11) (1991) 3819.
- [22]. J. Y. Hwang, *Plating and surface finishing*, 78 (5) (1991) 118.
- [23]. Z. M. Tu, Z. L. Yang and J. S. Zhang, *Plating and Surface Finishing*, 77 (10) (1990) 55.
- [24]. J. Dash, J. Jin, and L. Hotchkiss, *Proceedings of the AESF Annual Technical Conference*. 78th (1991) 947.

- [25]. P. C. Rodríguez, Galvanoplastia Aplicada. Capitulo VII. Baños de Cromo, Editorial Alsina, (1998) 115.
- [26]. G. E. Shahin, Plating and Surface Finishing 85 (8) (1998) 8.
- [27]. C. M. Cotell, J. A. Sprague and F. A. Smidt, ASM Handbook, Volume 5, Surface Engineering. ASM International. (1994).
- [28]. D. Snyder and R. Jones, Atotech USA, Surface Finished. (2004).
- [29]. M. Dahlhaus, Products finishing. ENTHONE Germany. (2005).
- [30]. Y. B. Song and D.T. Chin, Electrochimica Acta. 48 (4) (2002) 349.
- [31]. D. J. Barclay and W. Morgan, United States Patent 4062 737, (1977).
- [32]. D. J. Barclay and J. M. L. Vigar, United States Patent 4 278 512. (1981).
- [33]. P. Benahen and R. Tardy, United States Patent 4 612 091. (1986).
- [34]. J. J. Bernard and C. Barnes, Patent Specification 1 488 381. (1977).
- [35]. J. Ward and C. Barnes, United States Patent 4 157 945. (1979).
- [36]. J. Szyncarzuk, I. Drella and J. Kubicki Electrochimica Acta. 33 (4) (1988) 589.
- [37]. J. Szyncarzuk, I. Drella and J. Kubicki, Electrochimica Acta. 34 (3) (1989) 399.
- [38]. Atotech USA Inc. Tri-chrome PLUS, Trivalent chromium plating process. Technical data sheet. (2004).
- [39]. ENTHONE Inc. Tricolylte IV, Trivalent Chromium Process. Technical data sheet. (2003).
- [40]. Mc Dermid Inc. Trimac Envirochrome III, Decorative trivalent chromium. Technical data sheet. (2004).
- [41]. M. Aguilar, E. Barrera, M. Palomar-Pardavé, L. Huerta and S. Muhl, Journal of Non-Crystalline Solids. 321 (1-3) (2003) 31.
- [42]. G. Zajac, A. Smith and A. Idnatiev, Journal Applied Physical. 51 (10) (1980) 5544.
- [43]. J. P. Hoare, Journal of Electrochemistry Society. 130 (7) (1983) 1475.
- [44]. R. Levinson, P. Berdahl, H. Akbari, W. Miller, I., Joedicke, J. Reilly, Y. Suzuki and M. Vondran, Solar Energy Materials and Solar Cells. 91 (4) (2007) 304.
- [45]. C. Barnes, W. Hanney and J. J. B. Ward, United States Patent 4 196 063. (1980).
- [46]. F. Altmayer, Plating and Surface Finishing. 82 (2) (1995) 26.
- [47]. N. V. Mandich, Metal Finishing. 97 (6) (1999) 100.
- [48]. M. Takaya, M. Matsunaga and T. Otaka, Plating and Surface Finishing, 74 (6) (1987) 90.

- [49]. V. N. Kudryavtsev, E. G. Vinokurov, S. R. Schachameyer, and O. E. Azarko, Proceedings of the AESF Annual Technical Conference, 82nd, (1995) 503.
- [50]. S. Duan, H. Li, X. Zhang, G. Sun and J. Dash, Plating and Surface Finishing, 82 (6) (1995) 84.
- [51]. S. K. Ibrahim, A. Watson and D. T. Gawne, Transactions of the Institute of Metal Finishing, 75 (5) (1997) 181.
- [52]. Z. Mathe, American Electroplaters and Surface Finishers Society, Proceedings of the AESF Annual Technical Conference, 83rd, (1996) 361.
- [53]. R. P. Renz, C. D. Zhou, E. J. Taylor, R. G. Marshall, E. C. Stortz and B. Grant, Proceedings of the AESF Annual Technical Conference AESF SUR/FIN, 83rd, (1996) 439.
- [54]. M. El-Sharif, S. Ma, C. U. Chisholm and Watson, Proceedings of the AESF Annual Technical Conference, 80TH, (1993) 451.
- [55]. N. V. Mandich, Plating and Surface Finishing, 84 (5) (1997) 108.
- [56]. N. V. Mandich, Plating and Surface Finishing, 84 (6) (1997) 97.
- [57]. M. El-Sharif, S. Ma, and C. U. Chisholm, Institute of Metal Finishing. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 73 (1) (1995) 19.
- [58]. S. O. Garcia, Ingeniería e Investigación, 26 (2) (2006) 75.
- [59]. S. Chakraborty, Indian Surface Finishing, 3 (1) (2006) 33.
- [60]. A. K. Hsieh, and K. N. Chen, Metal Finishing. 91 (4) (1993) 53.
- [61]. M. R. Bayati, M.H. Shariat and K. Janghorban, Renewable Energy. 30 (14) (2005) 2163.
- [62]. D. S. Lashmore, I. Weisshaus and E. NamGoong. United States Patent 4, 804, 446, (1989).
- [63]. M. El-Sharif, S. Ma and C. U. Chisholm, Institute of Metal Finishing, Transactions of the Institute of Metal Finishing, 73(1) (1995) 19.
- [64]. A. S. M. Kasaaian, and U. K. Dash, Patent 2, 1-54, 247A, September 4 (1985).
- [65]. S. K. Ibrahim A. Watson and D. T. Gawne, Advances in Surface Engineering, Process Technology, 11 (2) (1997) 245.
- [66]. R. P. Renz, J. J. Fortman, E. J. Taylor and P.D. Chalmer, Journal of Applied Surface Finishing, 1 (2) (2006) 155.
- [67]. G. Hong, K. S. Siow, G. Zhigiang and A. K. Hsieh, Plating and Surface Finishing, (2001) 69.
- [68]. P. Benaben, Plating and Surface Finishing. 76 (11) (1989) 60.

Capítulo II

ESTUDIO DE LAS DISOLUCIONES DE CROMO

2.1. Introducción

Este capítulo consiste en la evaluación de la reacción de reducción del Cr(VI) a Cr(III) mediante los agentes reductores siguientes: ácido clorhídrico (HCl), metanol (CH₃OH), etanol (C₂H₅OH) y ácido fórmico (HCOOH). Los experimentos se llevaron a cabo en un baño químico, partiendo de una disolución 2.5 M de trióxido de cromo con 0.025 M de H₂SO₄. Se evaluaron las disoluciones de Cr(VI), Cr(IIIred) y Cr(III) mediante las Técnicas de Uv-Vis y Voltametría cíclica.

2.2 Parte experimental

Primeramente se preparó una disolución control de Cr(VI), la cual fue utilizada para la evaluación de la reducción de Cr(VI) a Cr(III) mediante las combinaciones de los agentes reductores para visualmente observar el cambio de color de naranja a verde que es indicativo del Cr(III). Se comprobó con la precipitación del Cr(III), se utilizó el método de UV-Visible para la comparación de los espectros de las disoluciones y el método con la difenilcarbazida para detectar el Cr(VI) en la disolución reducida químicamente a Cr(III) y poder evaluar el porcentaje de reducción. Finalmente se realizó el estudio electroquímico de las disoluciones de cromo.

Reactivos requeridos

Agua destilada, ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido clorhídrico (HCl), metanol (CH₃OH), etanol (C₂H₅OH), ácido fórmico (HCOOH), hidróxido de amonio (NH₄OH), difenilcarbazida (C₆H₅NHNHCONHNHC₆H₅), acetona (CH₃(CO)CH₃) cloruro de cromo (CrCl₃ 6H₂O) así como trióxido de cromo (CrO₃), grado analítico, de la marca J.T. Baker.

2.2.1. Preparación de la disolución control de Cr (VI)

La concentración del baño convencional es de 2.5 M de H₂CrO₄ (ácido crómico), al que se adicionó H₂SO₄ (ácido sulfúrico concentrado) para tener una concentración 0.025 M [1].

2.2.2. Preparación de la disolución reducida

Se tomó la disolución control de Cr(VI), para adicionársele la combinación de los agentes reductores y visualmente observarse el cambio de color indicativo de la presencia de Cr(III).

2.2.3. Evaluación de la reducción del Cr (VI)

Los métodos para determinar la reducción de Cr (VI) fueron los siguientes:

2.2.3.1. Cambio de color por el efecto del agente reductor

Las disoluciones reducidas de cromo hexavalente presentan un color verde característico del Cr(III). Se evaluó visualmente el color en cada tratamiento después de la adición de los agentes reductores.

- Determinación de la relación de los agentes reductores

A partir de la disolución control de Cr (VI), se tomaron concentraciones de 0.05 M y se adicionaron los agentes reductores como se muestran en la Tabla 2.1 para cada tratamiento (Las disoluciones se hicieron por duplicado). Las combinaciones de las concentraciones se muestran en la Tabla 2.2. Los reductores fueron agregados hasta alcanzar el cambio de color deseado; la concentración marcada con negrita es la que efectúa el cambio de color. El pH fue constante durante los experimentos.

Tabla 2.1. Relación de las preparaciones evaluadas en la obtención de las disoluciones reducidas de Cr(VI).

| Preparación * | Agentes reductores | | | |
|---------------|--------------------|--------------------|----------------------------------|-------|
| | HCl | CH ₃ OH | C ₂ H ₅ OH | HCOOH |
| D1 | + | + | - | - |
| D2 | + | - | + | - |
| D3 | + | - | - | + |

- (+) presencia; (-) ausencia.

Tabla 2.2. Concentraciones de los agentes reductores.

| Concentración (M) | | | | | |
|-------------------|--------------------|-----------------|----------------------------------|-----------------|-----------------|
| D1 | | D2 | | D3 | |
| HCl | CH ₃ OH | HCl | C ₂ H ₅ OH | HCl | HCOOH |
| 1.54E-03 | 1.18E-03 | 1.54E-03 | 8.37E-04 | 1.54E-03 | 1.26E-03 |
| 4.22E-03 | 3.22E-03 | 4.22E-03 | 2.29E-03 | 4.22E-03 | 3.46E-03 |
| 7.47E-03 | 5.70E-03 | 7.47E-03 | 4.06E-03 | 7.47E-03 | 6.12E-03 |
| 1.08E-02 | 8.23E-03 | 1.08E-02 | 5.86E-03 | 1.08E-02 | 8.84E-03 |
| 1.39E-02 | 1.06E-02 | 1.39E-02 | 7.54E-03 | 1.39E-02 | 1.14E-02 |
| 1.66E-02 | 1.26E-02 | 1.66E-02 | 9.01E-03 | 1.66E-02 | 1.36E-02 |
| 1.89E-02 | 1.44E-02 | 1.89E-02 | 1.03E-02 | 1.89E-02 | 1.55E-02 |
| 2.08E-02 | 1.59E-02 | 2.08E-02 | 1.13E-02 | 2.08E-02 | 1.70E-02 |
| 2.24E-02 | 1.71E-02 | 2.24E-02 | 1.22E-02 | 2.24E-02 | 1.84E-02 |
| 2.37E-02 | 1.81E-02 | 2.37E-02 | 1.29E-02 | 2.37E-02 | 1.94E-02 |

2.2.3.2. Precipitación con NH₄OH

Una solución de NH₄OH 25 mM fue utilizada para que la disolución reducida alcanzara un pH de 8 (el pH fue monitoreado con un potenciómetro) y se observara el precipitado de Cr(OH)₃↓.

2.2.3.3. Espectrofotómetro UV-Visible

Se evaluaron las disoluciones con el mejor resultado de colorimetría y precipitación, y se evaluaron sus espectros. También se determinó la absorbancia del cromo hexavalente a 540 nm recomendado por la Norma Oficial Mexicana NMX-AA-044SCFI2001 (Agilent modelo 8453) a la solución reducida con el mejor resultado de colorimetría y precipitación. La medición se realizó con una celda de cuarzo de 1 cm².

2.2.4. Estudio electroquímico de las disoluciones de cromo

Se utilizó la técnica de voltametría cíclica para explorar los procesos involucrados en el electrodeposición de cromo a partir de los baños de Cr(VI), Cr(III) y Cr(IIIred). Los experimentos se realizaron con un potenciostato-galvanostato Autolab (PGSTAT 30). Se utilizó una celda típica de tres electrodos:

-Electrodo de trabajo: carbón vítreo y acero al carbón 1020.

-Electrodo de referencia: de sulfatos (Hg/HgSO_4).

-Electrodo auxiliar: grafito.

Los electrodos de referencia y auxiliar fueron separados del electrolito mediante compartimientos separadores.

Las disoluciones empleadas fueron:

Cromo hexavalente (Cr(VI)) control, que es preparada a partir de trióxido de cromo (CrO_3) y ácido sulfúrico (H_2SO_4).

Cromo trivalente (Cr(III)) en dos medios diferentes:

-Una consistió de cloruro de cromo ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y ácido bórico (H_3BO_3),

-Otra disolución de cloruro de cromo ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y ácido sulfúrico (H_2SO_4).

Cromo reducido químicamente con etanol (Cr(IIIred)), es a partir de la disolución control (Cr(VI)) y se le adiciona ácido clorhídrico (HCl) y etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

2.3. Resultados y discusión

2.3.1. Estudio Termodinámico

Con el fin de realizar el estudio de los equilibrios químicos en disolución, se realizó el análisis termodinámico del sistema de cromo con los estados de oxidación más representativos Cr(0), Cr(III), Cr(VI) en medio acuoso, manteniendo una concentración de cromo total de $[Cr]_{Total} = 1.25$ M. Para este estudio se construyeron los diagramas de existencia predominio (Se muestran en el anexo B) y de tipo Pourbaix mediante el método descrito por Rojas y colaboradores [1-4], en el cual se tomaron en cuenta las reacciones ácido-base del sistema [5-6], los valores de producto de solubilidad [6], así como sus valores potencial estándar [7].

En la Tabla 2.3, se muestran los potenciales normales aparentes a partir de la ecuación de Nernst (se muestran los cálculos en el anexo B), éstos obtenidos para los sistemas Redox de Cr(0)/Cr(III) y para Cr(III)/Cr(VI), los cuales se utilizaron para la construcción del diagrama E-pH tipo Pourbaix.

Tabla 2.3. Potenciales normales aparentes para el sistema Cr(0)/Cr(III)/Cr(VI) en medio acuoso.

| Sistema | Pares redox | Potenciales normales aparentes, E/V vs ENH | Rangos de pH |
|----------------|-------------------------------------|--|--------------|
| Cr(0)/Cr(III) | Cr^0 / Cr^{+3} | $-0.74 + 0.02 \log (Cr^{3+})$ | 0 - 3.6 |
| | $Cr^0 / Cr(OH)_{3\downarrow}$ | -0.05 - 0.06 pH | 3.6 - 14 |
| Cr(III)/Cr(VI) | Cr^{+3} / H_2CrO_4 | 1.39 - 0.12 pH | 0 - 0.8 |
| | $Cr^{+3} / HCrO_4^-$ | 1.38 - 0.14 pH | 0.8 - 3.6 |
| | $Cr(OH)_{3\downarrow} / HCrO_4^-$ | 1.16 - 0.08 pH + 0.02 log (Cr ⁶⁺) | 3.6 - 7.5 |
| | $Cr(OH)_{3\downarrow} / CrO_4^{2-}$ | 1.28 - 0.10 pH + 0.01 log (Cr ⁶⁺) | 7.5 - 14 |

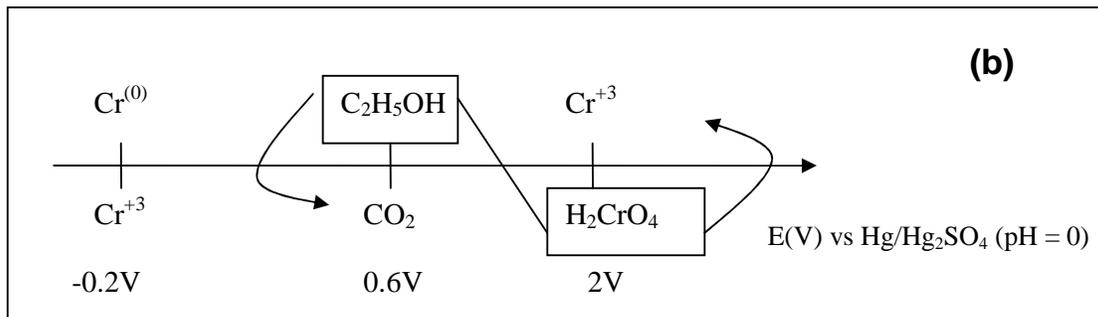
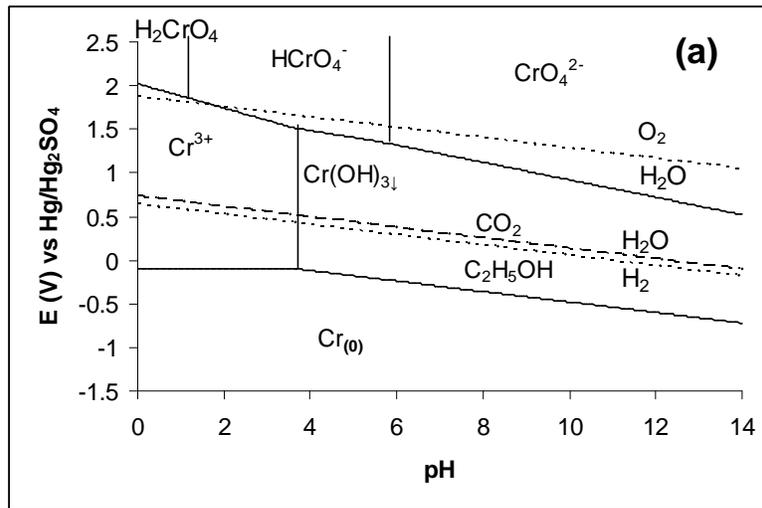
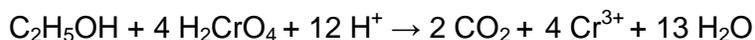


Figura 2.1. (a) Diagrama de zonas de predominio tipo Pourbaix para el sistema $\text{Cr}(0)/\text{Cr}(\text{III})/\text{Cr}(\text{VI})$ y sus reacciones de hidrólisis. $T = 25^\circ\text{C}$. (b) Diagrama unidimensional de predicción de reacción obtenido a partir de los datos del diagrama de predominio de tipo Pourbaix.

De acuerdo a la Figura 2.1(a), el $\text{Cr}(\text{III})$ es una especie predominante en un intervalo de potenciales entre -0.2V a $+2\text{V}$ vs $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$. Cuando el valor de pH del medio es mayor a 3.75, el $\text{Cr}(\text{III})$ precipita para formar la especie predominante de $\text{Cr}(\text{OH})_{3\downarrow}$. El $\text{Cr}(\text{VI})$ no presenta reacciones de precipitación que involucren la formación de especies insolubles, a pH ácido ($\text{pH} < 0.85$) la especie predominante es ácido crómico. Las líneas punteadas representan las reacciones de oxidación y de reducción del agua, por el contrario la línea discontinua representa el equilibrio de oxidación de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{CO}_2$. En la literatura [8] se reporta el potencial para la reacción del $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{CO}_2$ en donde se puede observar que para un $\text{pH}=0$, la reacción entre el alcohol y el $\text{Cr}(\text{VI})$ es termodinámicamente viable, (Figura 2.1(b)). En este sentido, se sabe que la reacción de reducción de $\text{Cr}(\text{VI})$ es favorecida por la presencia de iones cloruro en el medio [8].

La reacción es:



Se realizaron los mismos cálculos para dos concentraciones diferentes; para Cr(III) se utilizó una concentración de 0.37 M y para Cr(VI) se utilizó una concentración de 1.25 M y las líneas del diagrama no se modificaron.

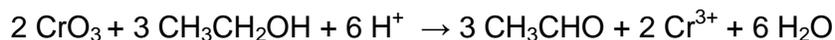
2.3.2. Reducción química de cromo hexavalente

Se ha reportado que es posible obtener disoluciones de cromo trivalente a partir de la reducción química de disoluciones de cromo hexavalente [8]. La reacción de Cr(VI) a Cr(III) con alcoholes es posible, llevando a cabo la oxidación del radical alcohol a aldehídos y ácidos carboxílicos. Por otra parte, algunos autores han asegurado que añadir metanol al baño de Cr(VI) incrementa la eficiencia de la corriente y la calidad del depósito de cromo sobre hierro [9]. Se ha descrito el efecto del metanol sobre el CrO_3 en la siguiente reacción [9]:



Con esta reacción se produce ácido fórmico. Asimismo, en la práctica se considera que es posible llevar a cabo una reacción posterior de los intermediarios (aldehídos y/o ácidos carboxílicos) hasta la formación de dióxido de carbono y agua [9].

Para nuestro estudio elegimos adicionar el $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ al CrO_3 de donde proponemos la siguiente reacción:



En la cual se observa que el producto final es un acetaldehído y no ácido fórmico. El producto final depende del agente reductor utilizado, en donde el interés radica en la reducción total del Cr(VI) a Cr(III).

2.3.3. Evaluación de la reducción del Cr(VI)

Se ha reportado en la literatura que las disoluciones reducidas de cromo trivalente presentan un color verde característico [8]. Por lo tanto, se aprovechó esta propiedad de las disoluciones como una prueba de la presencia de cromo trivalente en las preparaciones anteriormente señaladas.

El método se aplicó a todas las preparaciones; sin embargo, no todas las preparaciones fueron encontradas efectivas en términos de la coloración. La preparación D2, registró el cambio más efectivo en el color, presentando una tonalidad verde; en dicha preparación la reacción fue del tipo exotérmica y por lo tanto la reducción se efectuó con extremo cuidado.

Se utilizó una concentración de 2.5 M H_2CrO_4 + .025 M H_2SO_4 de la disolución control y se le añadió 2.6 M HCl + 1.4 M $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ en un volumen de 100 mL, diluyendo para ver el color característico de la disolución de cromo trivalente.

En la Figura 2.2, se muestra la disolución base de Cr(VI), así como el color verde típico de las disoluciones provenientes de la preparación D2.

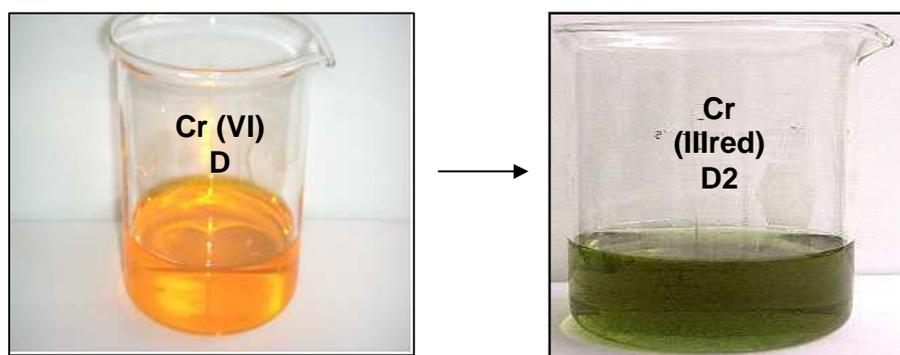


Figura 2.2. Preparación D Cr(VI) color naranja y preparación D2 Cr(IIIred) color verde.

2.3.3.1. Método de precipitación con NH_4OH

Para confirmar la presencia de cromo trivalente cualitativamente [12,13] en las disoluciones provenientes de la preparación D2 como se reporta en la literatura, se tomó una muestra y se le adicionó hidróxido de amonio observando la precipitación,

indicativa de la presencia de cromo trivalente tal y como se muestra en la Figura 2.3.



Figura 2.3. Determinación de la presencia de Cr(III) por el método de precipitación con NH_4OH en las disoluciones provenientes de la preparación D2.

2.3.3.2. Método espectrofotométrico UV-Visible

Para obtener los perfiles característicos de las disoluciones de cromo que se utilizaron en el proyecto de investigación se empleó la Técnica de espectrofotometría UV-Visible, para analizar principalmente la diferencia o similitud de las disoluciones de cromo, y para poder comparar la disolución de la sal de cromo trivalente con la disolución de cromo hexavalente reducida químicamente con los agentes reductores y la disolución de cromo hexavalente. En la Figura 2.4 se muestran tres perfiles: (a) disolución de cromo hexavalente Cr(VI), (b) la sal de cromo trivalente Cr(III) y (c) el de la disolución de cromo hexavalente reducido químicamente mediante el efecto del HCl y el $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [Cr(IIIred)].

Esta técnica, mediante el barrido a una cierta longitud de onda, nos proporciona perfiles característicos de las disoluciones que permiten diferenciar el cromo hexavalente del cromo trivalente por medio del pico que se observa a cierta longitud de onda: la disolución de Cr(VI) que corresponde a la línea sólida nos da un pico a una absorbancia a 350nm, a diferencia el de la línea discontinua, que corresponde a la disolución de la sal de Cr(III). Esta última nos da dos picos, el primer pico con una absorbancia en 450 nm y el segundo pico a una absorbancia de 620 nm. Los resultados indican que la disolución de cromo hexavalente reducida químicamente a cromo trivalente, que corresponde a la línea punteada, presenta un perfil similar al del Cr(III) (disolución control) en la cual se observan dos picos (con una

absorbancia de 430 nm y 600 nm) característicos de la disolución de cromo trivalente y se descarta la presencia de cromo hexavalente.

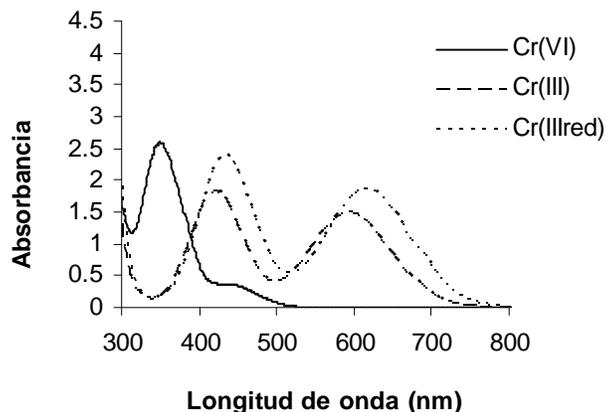


Figura 2.4. Espectros de las disoluciones de cromo: Cr(VI),Cr(III) y Cr (IIIred).

2.3.3.2.1. Estudio de Cr(VI) con difenilcarbazida

La Figura 2.5 muestra cualitativamente la presencia de cromo hexavalente al adicionarle la difenilcarbazida. La difenilcarbazida es un indicador de la presencia de cromo hexavalente desde 0,007 ppm de Cr(VI), al cambiar la tonalidad amarilla por un color violeta indicativo en presencia de Cr(VI). En contraste, en la disolución reducida químicamente por efecto del HCl y C₂H₅OH se comprueba cualitativamente que no hay presencia de cromo hexavalente al adicionar la difenilcarbazida, ya que no hay cambio de color en la disolución (Figura 2.6).



Figura 2.5. La disolución amarilla es Cr(VI) diluido y al lado se muestra el cambio de tonalidad cuando se le adiciona la difenilcarbazida (tonalidad violeta).

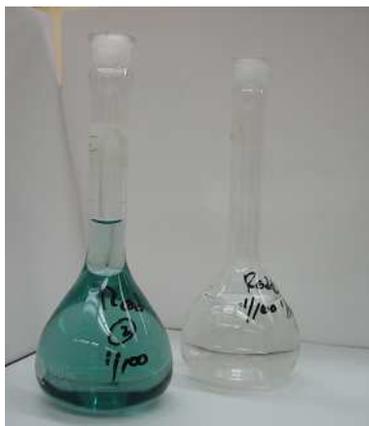


Figura 2.6. La disolución verde es Cr(IIIred) y al lado se muestra que al adicionar la difenilcarbazida no hay cambio de color.

Con el fin de evaluar el porcentaje de Cr (VI) reducido químicamente con HCl y C_2H_5OH se realizó la determinación de la cantidad de Cr (VI) antes y después de la reducción. En la siguiente gráfica se ilustran dos disoluciones: la de cromo hexavalente que corresponde a la línea sólida y la de cromo hexavalente reducida químicamente a cromo trivalente que es la línea punteada. En ambas se realizó la cuantificación de la reducción del cromo hexavalente utilizando la técnica espectrofotométrica de UV-Visible; determinando la absorbancia a 540 nm [14], la cual es característica del cromo hexavalente según lo recomendado por la Norma Oficial Mexicana NMX-AA-044SCFI2001. La Figura 2.7, línea negra muestra el espectro del cromo hexavalente. Por el contrario, la línea punteada, corresponde al espectro de la disolución reducida por efecto del HCl y C_2H_5OH , ambas disoluciones con el indicador (difenilcarbazida).

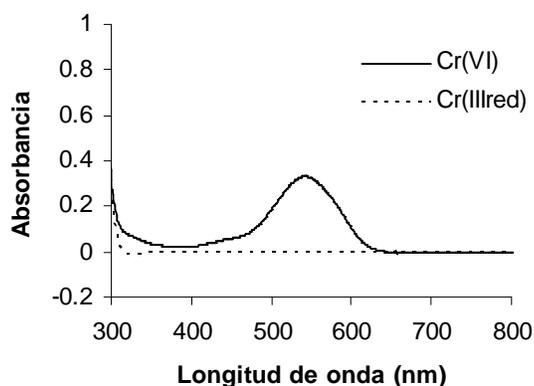


Figura 2.7. Espectro típico del Cr(VI) y Cr(IIIred), ambas con difenilcarbazida.

Como puede observarse, el espectro muestra que en la disolución de cromo hexavalente reducido químicamente a cromo trivalente no hay pico de absorbancia, que puede asociarse con una reducción total del 100% por la diferencia de ambos picos (anexo C se muestran los cálculos), lo que indica que en la disolución se tiene cromo trivalente, lo cual es adecuado para emplearse en el proceso de elaboración de recubrimientos mediante electrólisis.

2.3.4. Estudio electroquímico

La voltamperometría cíclica es una herramienta útil en el estudio de un proceso electroquímico. En este estudio se utilizó para explorar los procesos involucrados en el electrodeposición de cromo a partir de baños de Cr(VI) y de Cr(III) a las concentraciones empleadas en baños de cromo industrial [13-15]. En la Tabla 2.4, se muestran las diferentes concentraciones de los electrolitos utilizados (cromo hexavalente, cromo trivalente y cromo reducido químicamente) y en cada una de ellas se utilizaron dos electrodos de trabajo, carbón vítreo y acero al carbón 1020, para mostrar los fenómenos ocurridos en el proceso.

Tabla 2.4. Concentraciones de la disolución de cromo.

| Disolución | | Composición | |
|-------------------------------|---|--|--|
| Cromo hexavalente: Cr(VI) | 0.025 M CrO ₃ | 0.375 M CrO ₃ | |
| | 0.25 mM H ₂ SO ₄ | 0.25 mM H ₂ SO ₄ | |
| Cromo trivalente: Cr(III) | 0.375 M CrCl ₃ · 6H ₂ O | 0.375 M CrCl ₃ · 6 H ₂ O | |
| | 0.6 M H ₃ BO ₃ | 0.6 M H ₂ SO ₄ | |
| Cromo reducido: Cr(IIIred) | 0.025 M CrO ₃ | 0.375 M CrO ₃ | |
| | 0.25 mM H ₂ SO ₄ | 0.25 mM H ₂ SO ₄ | |
| | 2.6 M HCl | 2.6 M HCl | |
| | 1.4 M C ₂ H ₅ OH | 1.4 M C ₂ H ₅ OH | |

2.3.5. Evaluación de la ventana de potencial

Se analizó la señal de los blancos (H₂SO₄, HCl, C₂H₅OH) con los dos sustratos utilizados en la experimentación. La Figura 2.8, muestra el voltamperograma de la solución de H₂SO₄ sobre carbón vítreo. Se muestra una señal de reducción, que

comienza a partir de -1.3V. La cual es asociada a la reacción de evolución de hidrogeno ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$).

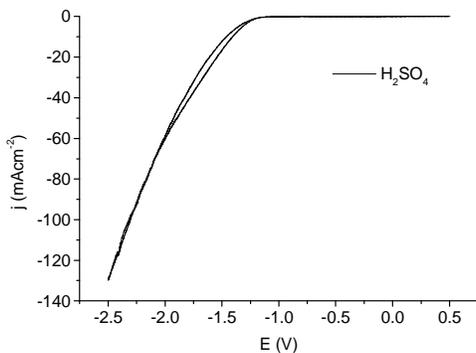


Figura 2.8. Voltamperograma del H_2SO_4 a una concentración 0.1 M.

La Figura 2.9a, muestra el voltamperograma de la disolución de HCl sobre carbón vítreo, el cual muestra la existencia de procesos de reducción a partir de -1.5V. La reacción que se involucra es la de evolución de hidrogeno $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$. La Figura 2.9b muestra el blanco de H_2SO_4 , HCl, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ que son los compuestos que tiene la disolución reducida, pero sin la especie electroactiva. Se encuentra que las reacciones de reducción interferentes empiezan a partir de -1.5V y de igual manera se asocia la reacción de evolución de hidrogeno.

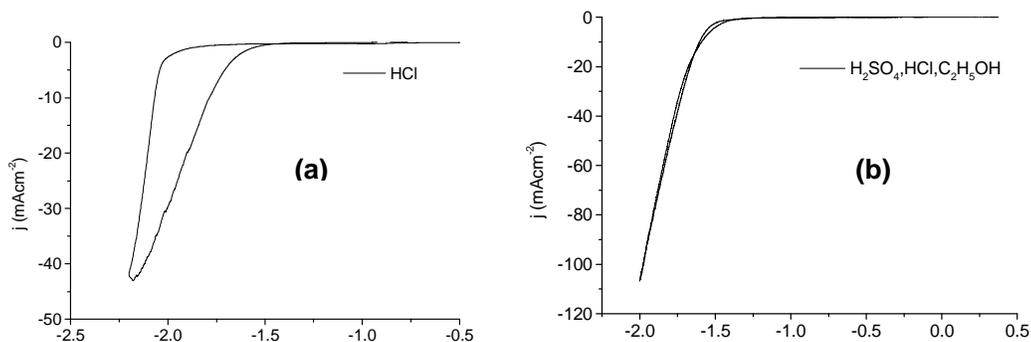


Figura 2.9. (a) Voltamperograma del HCl a 0.1 M, (b) Voltamperograma de H_2SO_4 , HCl, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 0.1 M

De igual manera se realizó el mismo análisis con la especie electroactiva en carbón vítreo y con acero al carbón, donde no se observó interferencia de los medios utilizados de H_2SO_4 , HCl, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (los resultados se muestran en el anexo E) con el proceso de electrodeposición de cromo.

2.3.6. Estudio del comportamiento electroquímico sobre carbón vítreo

2.3.6.1. Cromo hexavalente

Se estudiaron dos concentraciones 0.025 M y 0.375 M de cromo hexavalente en un medio ácido. En la Figura 2.10(a) se muestra un voltamperograma cíclico realizado para la disolución Cr(VI) a una concentración de 0.025 M. Se realizaron voltametrías a diferentes velocidades de barrido, con un electrodo de carbón vítreo. La ventana de potencial es de -1.8 V hasta 1.5 V vs Hg/HgSO₄. Se obtienen dos picos de reducción I_c y II_c, un primer pico (I_c) bien definido a -1.2 V, es atribuido a la reducción de Cr(VI) a Cr(III). El segundo pico (II_c) menos definido a -1.6 V, se atribuye a la reducción de Cr(III) a Cr(0) [16]. En la figura 2.10(b), que corresponde al pico I_c, se obtuvo una relación lineal entre la corriente del pico catódico y la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. De acuerdo a Randles-Sevcik [17-19], cuando se obtiene una relación lineal para I_p-v^{1/2}, el proceso está controlado por difusión.

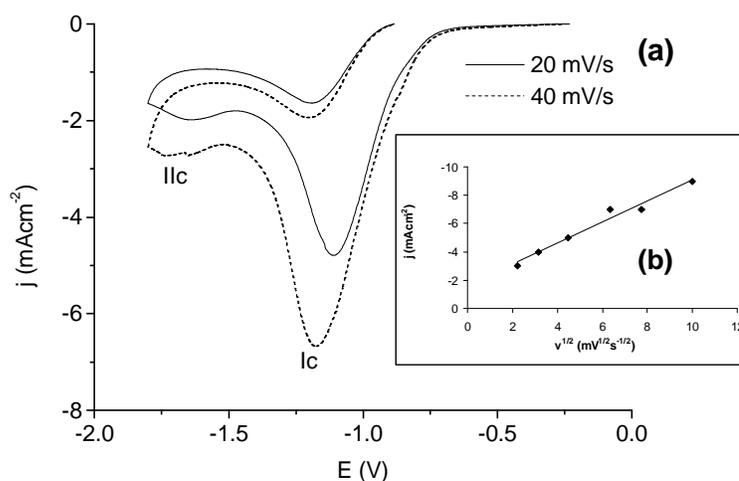
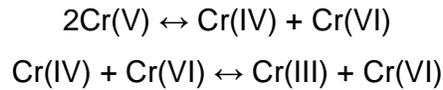


Figura 2.10. (a) Voltamperograma cíclico para el proceso de reducción de Cr(VI) a una concentración de 0.025 M en H₂SO₄. (b) Comportamiento de I_{pc} vs v^{1/2} de la disolución de Cr(VI).

Para la concentración de 0.375 M, la ventana de potencial va desde -2 V hasta 0 V vs Hg/HgSO₄, debido a que en valores más catódicos el electrodo se pasiva. En la Figura 2.11(a) se muestran los picos de reducción obtenidos, I_c a -0.4 V y II_c a -1.5 V. De acuerdo a resultados reportados [16], el primer proceso está asociado a la reducción de Cr(VI) a Cr(III), involucrando varias reacciones de dismutación redox:



El segundo pico, de acuerdo a los mismos autores, se asocia a la reducción de Cr(III) a Cr(0) y la señal a potenciales más catódicos (de -1.7 a -2V) se pueda asociar a la evolución de hidrogeno [16]. Al cambiar la concentración de la disolución y utilizando el mismo electrodo de trabajo se observan modificaciones en la señal de corriente. De la Figura 2.11(b), se puede deducir que la densidad de corriente de pico es proporcional al incremento de $v^{1/2}$ por lo que se puede inferir que el proceso de reducción del pico I_c está controlado por difusión. Adicionalmente, la ordenada al origen difiere de cero, por lo que existe un proceso adicional que se lleva a cabo simultáneamente a la reducción de Cr(VI). El proceso adicional puede ser la reacción de evolución de hidrogeno [15,19], lo que se ve soportado por el burbujeo observado durante la realización de la voltametría.

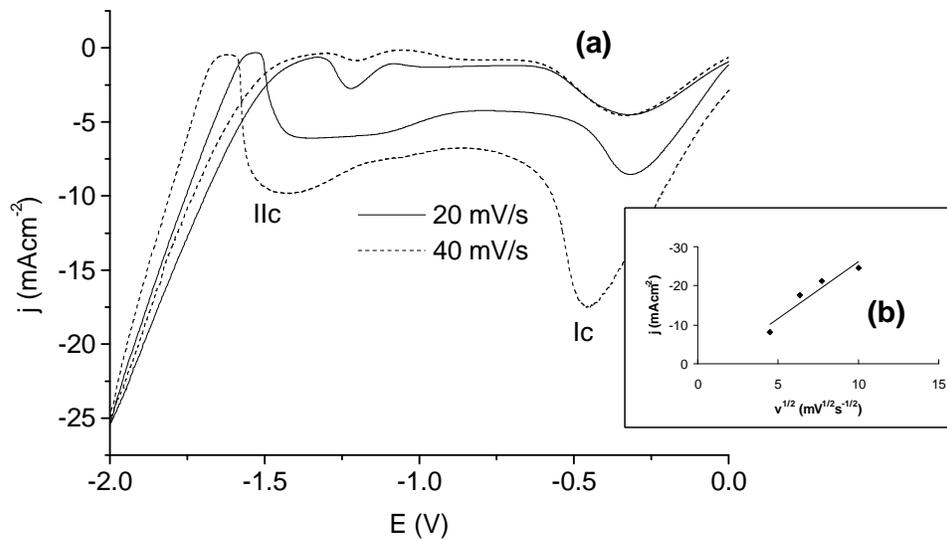


Figura 2.11. (a) Voltamperograma cíclico para el proceso de reducción de Cr(VI) a una concentración de 0.375 M en H_2SO_4 . (b) Comportamiento de I_{pc} vs $v^{1/2}$ de la disolución de Cr(VI).

2.3.6.2. Cromo trivalente

Con esta disolución se realizaron voltamperogramas para una misma concentración de 0.375 M, lo que se modificó fue el medio de la disolución, utilizando ácido bórico y ácido sulfúrico. Se realizó el estudio de una disolución de cromo trivalente usando

un baño a partir de sales de Cr(III). Generalmente se recomienda el uso de baños débilmente ácidos, utilizando ácido bórico en su formulación [20].

La Figura 2.12 presenta un voltamperograma en un medio de ácido bórico (H_3BO_3), en el cual se obtiene una señal de reducción que comienza alrededor de -1.25V y disminuye sin observarse la aparición de un pico definido de reducción atribuible al cromo. Aparentemente, durante la reducción de Cr(III), se lleva a cabo un proceso adicional que probablemente involucre la reacción de evolución de hidrógeno, que opaca completamente la reducción del cromo trivalente. La otra posibilidad es que en estas condiciones no se produzca la reducción del cromo trivalente. Por otra parte, se realizaron voltamperogramas utilizando la misma concentración de Cr(III), y ácido sulfúrico (H_2SO_4) para ver si su señal se modificaba y analizar la influencia de los medios.

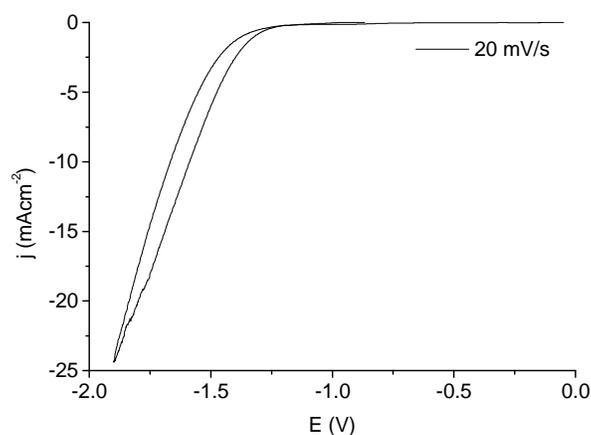


Figura 2.12. Voltamperograma cíclico para el proceso de reducción de Cr(III) a una concentración de 0.375 M en un medio menos ácido (H_3BO_3).

Como se muestra en la Figura 2.13 existe una señal de reducción que empieza en -1.6V , pero no se observa un pico de reducción de cromo, y a potenciales más catódicos se muestra un proceso adicional que probablemente involucre la reacción de evolución de hidrógeno. Aquí también es probable que no exista reducción del cromo trivalente.

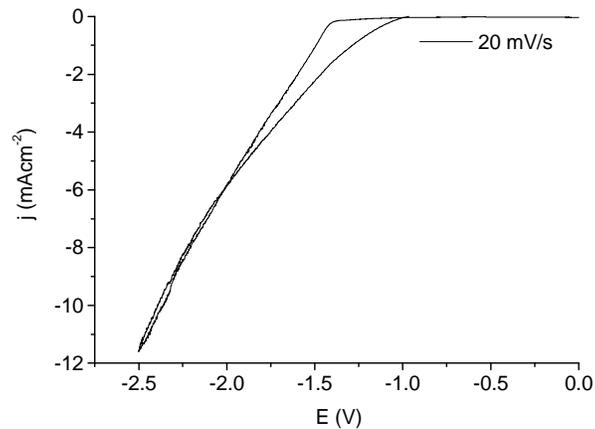


Figura 2.13. Voltamperograma cíclico para el proceso de reducción de Cr(III) a una concentración de 0.375 M en un medio más ácido (H_2SO_4).

2.3.6.3. Cromo reducido químicamente

El estudio electroquímico de la disolución Cr(IIIred) muestra un perfil totalmente diferente al observado para Cr(III): La Figura 2.14(a) muestra una señal de reducción bien definida hacia potenciales negativos, $E_{pIIIc} = -2.067V$. Cabe señalar que existen pocos informes acerca del estudio del comportamiento electroquímico de la reducción de Cr(III) a Cr(0). En la Figura 2.14(b) se obtuvo una relación lineal entre la corriente del pico catódico y la raíz de la velocidad de barrido, por lo que se concluye que el proceso es controlado por difusión [17-19].

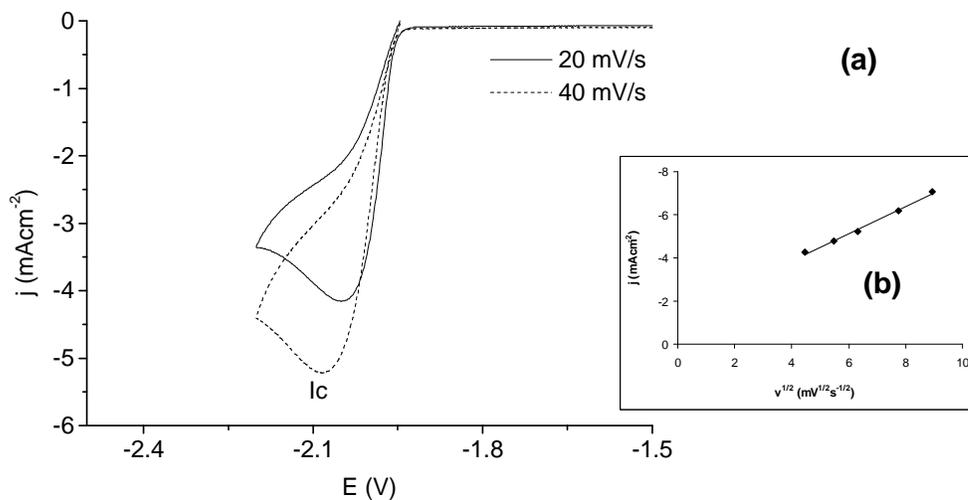


Figura 2.14. (a) Voltamperograma cíclico para el proceso de reducción de Cr(IIIred) a una concentración de 0.025 M (b) Comportamiento de I_{pc} vs $v^{1/2}$ de la disolución de Cr(IIIred).

La Figura 2.15 muestra un perfil algo diferente al anterior, correspondiente a un aumento de la concentración del cromo a 0.375 M. En este caso se observa el inicio de la reducción a un potencial de -1.7V y no se observa un pico de reducción como el de la figura 2.14. No obstante se esboza una ligera onda hacia -2.1 V, pero aparentemente distorsionada por el efecto de la formación de burbujas de hidrógeno. Es decir, la reacción de reducción del cromo se está llevando a cabo simultáneamente con la evolución de hidrógeno.

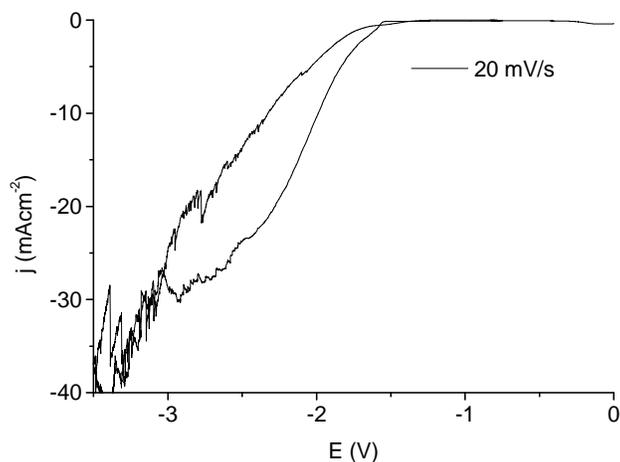


Figura 2.15. Voltamperograma cíclico para el proceso de reducción de Cr(IIIred) a una concentración de 0.375 M.

2.3.7. Estudio del comportamiento electroquímico sobre acero al carbón

2.3.7.1. Cromo hexavalente

Con el fin de obtener información acerca de la diferencia del sustrato sobre el comportamiento electroquímico, se obtuvieron los voltamperogramas cíclicos para las disoluciones Cr(VI), Cr(III) y Cr(IIIred) sobre acero al carbón 1020 a diferentes concentraciones. Este estudio es necesario, ya que industrialmente los depósitos de Cr se realizan sobre sustratos de hierro, como los aceros.

La Figura 2.16(a), muestra los voltamperogramas de reducción de Cr(VI) sobre acero al carbón 1020, a diferentes velocidades de barrido, en una ventana de potencial de -1.4 V hasta 0 V vs Hg/HgSO₄. Se observa un pico de reducción I_c que está asociado a la reducción de Cr(VI), así como un sobrecruce típico de procesos de nucleación [21]. Hacia valores de potencial más negativos se puede observar un

incremento de la densidad de corriente que es atribuida a la reacción de evolución de hidrógeno. En la Figura 2.16(b), se obtuvieron relaciones lineales entre la corriente del pico catódico y la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, y al igual que en la de carbón vítreo el proceso está controlado por difusión [17-19].

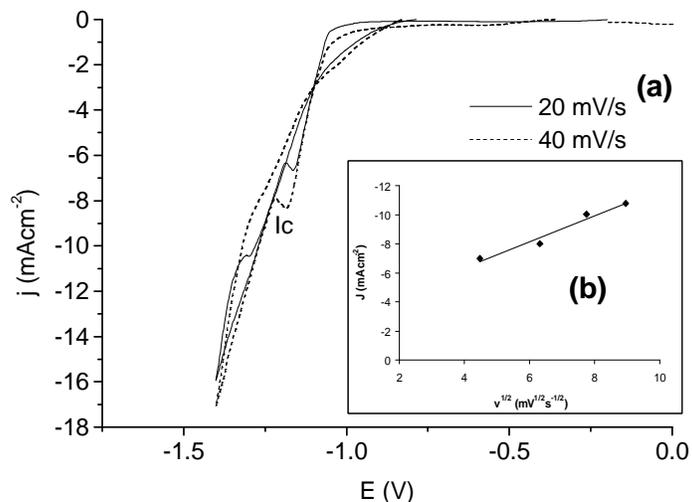


Figura 2.16. (a) Voltamperograma cíclico para el proceso de reducción de Cr(VI) a una concentración de 0.025 M (b) Comportamiento de I_{pc} vs $v^{1/2}$ de la disolución de Cr(VI).

En la Figura 2.17(a), se muestra un voltamperograma de cromo hexavalente con una concentración de 0.375 M, en una ventana de potencial va de -2 V hasta 0 V vs Hg/HgSO₄. Se observa un pico de reducción I_c a -1.3 V, el cual esta asociado a la reducción de Cr(VI). En la Figura 2.17(b) el proceso esta controlado por difusión, y se puede observar que la ordenada al origen es diferente de cero.

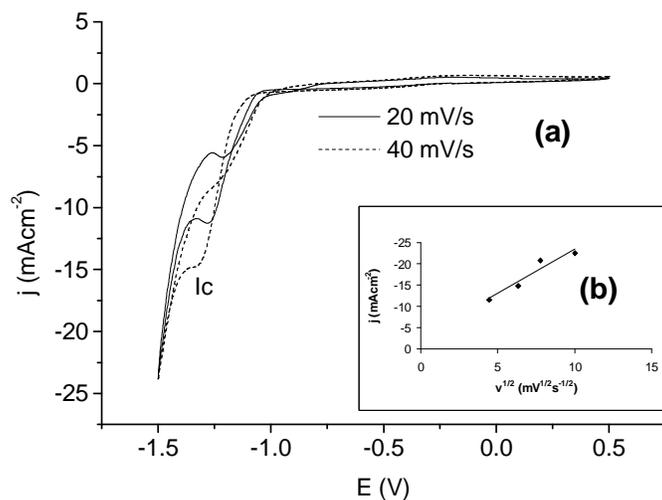


Figura 2.17. (a) Voltamperograma cíclico para el proceso de reducción de Cr(VI) a una concentración de 0.375 M (b) Comportamiento de I_{pc} vs $v^{1/2}$ de la disolución de Cr(VI).

2.3.7.2. Cromo trivalente

Se caracterizó la disolución de cloruro de cromo por voltametría cíclica en diferentes medios: ácido bórico y ácido sulfúrico. En la Figura 2.18 se observa una señal de reducción que inicia alrededor de -0.8 V, a potenciales más catódicos se lleva a cabo un proceso adicional que se puede atribuir a la reacción de evolución de hidrogeno.

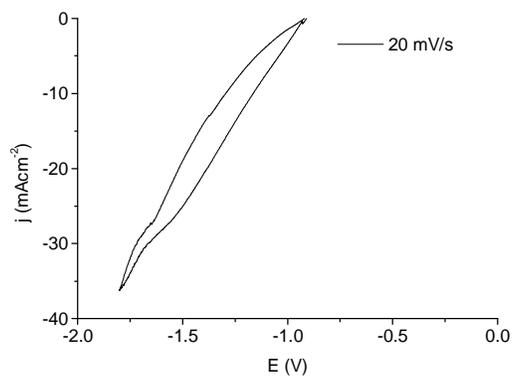


Figura 2.18. Voltamperograma cíclico para el proceso de reducción de Cr(III) a una concentración de 0.375 M en un medio con ácido bórico (H₃BO₃).

Por el contrario, al cambiar el medio de la disolución a uno más ácido para ver su comportamiento en el proceso de reducción, no se presentó un cambio aparente en

el estudio como se muestra en la Figura 2.19, no se observó ningún pico de reducción de Cr(III) a Cr(0), solo se observó una señal de reducción alrededor de -1V y aparentemente, durante la reducción de Cr(III), se lleva a cabo un proceso adicional que muy probablemente involucre la reacción de evolución de hidrógeno. Se requiere un estudio más detallado utilizando aditivos para ver su influencia en el mecanismo de reducción del Cr(III).

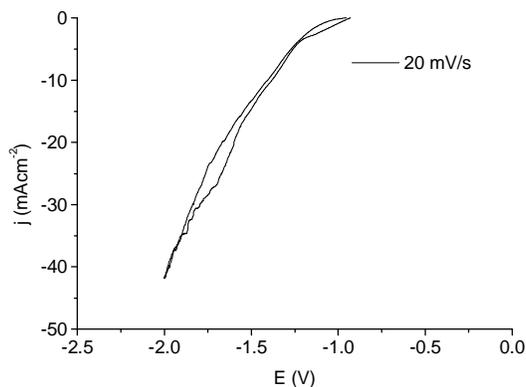


Figura 2.19. Voltamperograma cíclico para el proceso de reducción de Cr(III) a una concentración de 0.375 M en un medio más ácido (H_2SO_4).

2.3.7.3. Cromo reducido químicamente

La voltametría de la disolución Cr(IIIred) se muestra en la Figura 2.20(a), donde se observa una señal de reducción hacia potenciales negativos, $E_{\text{pic}} = -1.80 \text{ V}$. En la Figura 2.20(b), se obtuvo una relación lineal entre la corriente del pico catódico y la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. Se puede decir que el proceso está controlado por difusión [17-19]. Por el contrario cuando se aumenta la concentración de la disolución (Figura 2.21) ya no se observa ningún pico de reducción, muy probablemente a causa de la evolución del hidrógeno.

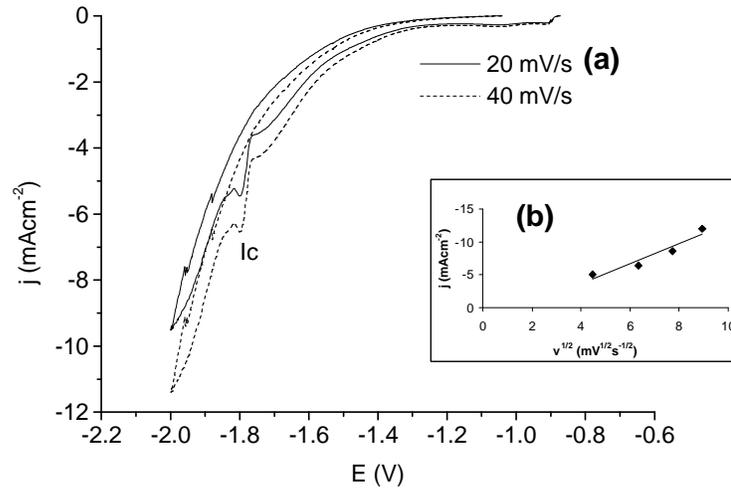


Figura 2.20. (a) Voltamperograma cíclico para el proceso de reducción de Cr(IIIred) a una concentración de 0.025 M (b) Comportamiento de I_{pc} vs $v^{1/2}$ de la disolución de Cr(IIIred).

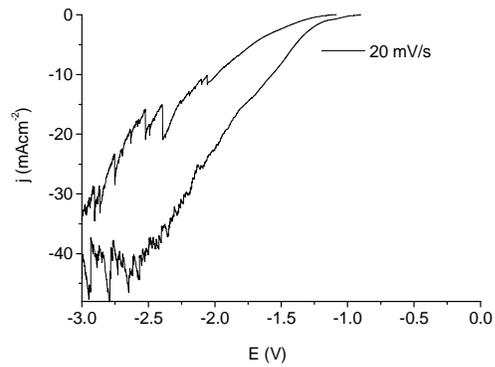


Figura 2.21. Voltamperograma cíclico para el proceso de reducción de Cr(IIIred) a una concentración de 0.375 M.

2.4. Conclusiones del capítulo

Mediante los espectros de UV- Visible de las disoluciones de Cr(IIIred) y Cr(III) los perfiles de los espectros coinciden, indicando que se tiene el Cr(III).

Para la reducción química, los mejores agentes reductores analizados fueron la combinación del HCl y el C₂H₅OH. Donde se obtuvo una reducción del 100%.

Con la técnica de voltametría cíclica se estudiaron los medios de H₂SO₄, HCl, C₂H₅OH utilizados en las diferentes disoluciones de cromo y no presentaron interferencia en la reducción de nuestra especie electroactiva.

Los perfiles voltamperometricos del cromo hexavalente están más definidos variando concentración y la ventana de potencial. El Cr(III) no presenta cambio apreciable aun modificando el medio. Para el Cr(IIIred) en bajas concentraciones se obtiene una señal contrario a altas concentraciones en donde no se obtiene.

2.5. Bibliografía

- [1] A. Rojas-Hernández, M. T. Ramírez, I. González and J. Ibáñez, *Analytica Chimica Acta*, 259(1) (1992) 95.
- [2] A. Rojas-Hernández, M. T. Ramírez and I. González, *Analytica Chimica Acta*, 278(2) (1993) 321.
- [3] A. Rojas-Hernández, M. T. Ramírez and I. González, *Analytica Chimica Acta*, 278(2) (1993) 335.
- [4] A. Rojas-Hernández, M. T. Ramírez, J. G. Ibáñez and I. González, *Journal Electrochemical Society*, 138 (2) (1991) 365.
- [5] A. F. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo and M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry, Sixth Edition*, (1962).
- [6] A. E. Martell, *Critical Stability Constants*, UMI Books on Demand, New York, (4) (1975).
- [7] D.O. Cooke, *Inorganic Reaction Mechanism*, The Chemical Society, London. (1979).
- [8] P. Benaben, *Plating Surface Finishing*, 76 (11) (1989) 60.
- [9] S. K. Ibrahim, A. Watson and D. T. Gawne, *Advances in Surface Engineering, Vol. II: Process Technology*, The Royal Society of Chemistry, 11 (2) (1997) 245.
- [10] G. Hong, K. S. Show, G. Zhiqiang and A. K. Hsieh, *Plating and Surface Finishing*, (2001) 69.
- [11] P. C. Rodríguez, *Galvanoplastia aplicada. Capitulo VII Baños de cromo*, Editorial alsina, primera edición, (1998) 115.
- [12] S. Budavari Editor, *The Merck Index, an encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals*, twelfth edition, Published by Merck Research Laboratories Division of Merck & CO., INC. (1996) 373.
- [13] H. L. Kenneth, *Heavy metals removal, Primary Treatment Methods*, (1977) 116.
- [14] J. Rowland, *The quantitative determination of hexavalent chromium using the DMS 90 UV-visible spectrophotometer. Varian Application Note UV-20* (1982). Available at:
<http://www.varianinc.com/image/vimage/docs/applications/apps/uv20.pdf>.
- [15] L. D. Burke, P. F. Nugent, *Electrochimimica Acta*, 42 (1997) 399.
- [16] C. M. Welch, O. Nekrassova and R. G. Compton, *Talanta*, 65 (2005) 74.
- [17] J. E. B. Randles, *Transactions of the Faraday Society*, 44 (1948) 327.

- [18] A. Sevcik, Collection of Czechoslovak Chemical Communications, 13 (1948) 349.
- [19] R. S. Nicholson and I. Shain, Analytical Chemistry, 36 (1964) 706.
- [20] Z. Zeng, L. Wang, A. Liang and J. Zhang, Electrochimica Acta, 52 (2006) 1366.
- [21] S. Fletcher, Electrochimica Acta, 28 (1983) 917.
- [22] Y. B. Song and D. T. Chin, Plating and Surface Finishing, 87 (9) (2000) 80.

Capítulo III

OBTENCION DE LOS DEPOSITOS PRELIMINARES DE CROMO

3.1 Introducción

En este capítulo se realizó el electrodepósito de cromo a partir de baños de cromo hexavalente, cromo reducido químicamente y cromo trivalente que se utilizó una formulación de la literatura, para la obtención de estos depósitos se hicieron estudios con una celda de placas paralelas y un potencióstato/galvanostato. Los depósitos obtenidos a partir de las diferentes formulaciones mencionadas, fueron caracterizados por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), espectroscopia de Energía de Dispersión de rayos X (EDX), Difracción de rayos-X (DRX).

3.2. Parte Experimental

Se utilizaron sustratos de acero al carbón 1020 en los que se hizo un predepósito de níquel antes de depositar el cromo.

Primeramente se hace un lijado mecánico al sustrato, mediante diferentes grados de lijas (100, 120, 400, 600) para reducir la rugosidad y los defectos superficiales para tener una superficie lisa.

Se sigue una serie de pasos repetitivos para la limpieza del sustrato que se enlistan a continuación:

- Lavado: para retirar partículas de polvo o grasas que traiga la pieza (agua destilada).
- Soluciones de desengrase (disolución grado industrial, a una temperatura de 60 °C o sosa cáustica): se retira la grasa de la superficie.
- Lavado: se retira la disolución de desengrase de la pieza (agua destilada).
- Decapado (disolución grado industrial o ácido clorhídrico al 10% en peso): se retiran los óxidos del sustrato que contiene por el tratamiento de fabricación de la pieza.

3.2.1. Obtención de los depósitos

Se utilizó un potencióstato y una celda electroquímica. También se realizaron en una celda de placas paralelas con un rectificador (fuente de poder). Las condiciones experimentales se muestran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Condiciones experimentales.

| Baños | Tiempo de depósito (min) | Densidad de corriente (Adm^{-2}) | Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) |
|--------|--------------------------|---|------------------------------------|
| Níquel | 5 | 2 | 60 |
| Cromo | 5 - 30 | 20 - 40 | 25 |

3.2.2. Caracterización de los depósitos

En el caso del análisis de las propiedades estructurales de los depósitos obtenidos se emplearon dos técnicas: Se utilizó la técnica de microscopía electrónica de barrido para evaluar la morfología del depósito. Se empleó un microscopio marca JEOL JSM-5400LV. Además, se utilizó la técnica de difracción de rayos X para evaluar la estructura del depósito, para ello se empleó un difractómetro marca Bruker AXS D8 advance.

3.3. Resultados y discusión

Se empleó la disolución de cromo hexavalente reducido químicamente a cromo trivalente para obtener los depósitos y previamente se realizó un predepósito con un baño de níquel tipo Watts comercial. En la Tabla 3.2 se muestra la composición de la disolución reducida Cr(IIIred).

Tabla 3.2. Composición Cr(IIIred).

| Reactivos | Concentraciones (M)* |
|---------------------------------|----------------------|
| CrO_3 | 2.5 |
| H_2SO_4 | 0.026 |
| HCl | 2.6 |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | 1.4 |

* Temperatura ambiente y pH 1.5.

Se obtuvieron depósitos en celda de placas paralelas a partir de la disolución de cromo hexavalente reducida químicamente a cromo trivalente, y se caracterizaron morfológicamente mediante Microscopía Electrónica de Barrido.

3.3.1. Depósitos de Cr(IIIred)

Con la disolución de cromo hexavalente reducida químicamente a cromo trivalente se realizaron los depósitos sobre sustratos de acero al carbón 1020 y sobre sustratos de acero al carbón 1020 con un predeposito de níquel. En la Figura 3.1 se muestran las imágenes de los depósitos obtenidos a partir de la disolución Cr(IIIred) con los diferentes sustratos utilizados, en ambas se observa una tonalidad negra con poca adherencia, el depósito se desprende simplemente al enjuagar el sustrato.

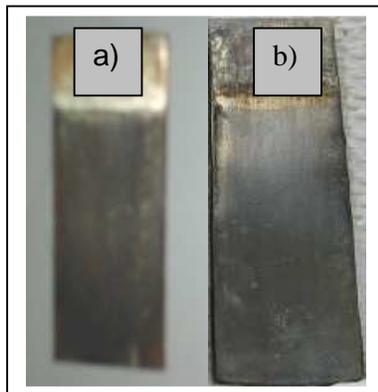


Figura 3.1. Depósito de la disolución Cr(IIIred), $j = 20 \text{ Adm}^{-2}$, $t = 10 \text{ min}$, a) sustrato de acero al carbón 1020 b) sustrato de acero al carbón 1020 con un predeposito de níquel.

La Figura 3.2a, muestra una micrografía de un depósito de cromo obtenido a partir de la disolución Cr(IIIred) sobre un sustrato de acero al carbón 1020, el cual presenta una coloración negra como se muestra en la Figura 3.1a y en la micrografía se observa un marcado agrietamiento de la superficie. Como es notorio, con este tipo de baño, no es posible obtener películas con características morfológicas adecuadas como la uniformidad en el depósito, también se encontró que por fricción mecánica débil se desprendía el depósito y se observó que el depósito no era muy adherente.

La Figura 3.2b, muestra el microanálisis de la película. Aquí se observa la presencia de oxígeno, el cual puede estar en forma de óxido de cromo [1], también se observa la presencia de Fe debido al sustrato utilizado, Cl, debido a la composición del baño y Cr por la composición del baño.

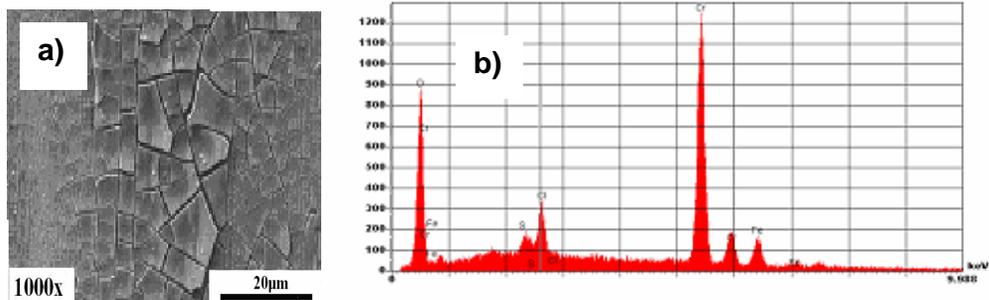


Figura 3.2. Micrografía de la película de Cr(IIIred) con su respectivo análisis de composición sobre sustrato de acero al carbón 1020 a 1000x.

Por el contrario, al realizarlo sobre el sustrato de acero al carbón con un predepósito de níquel se observa un cambio en la morfología del depósito. Se realizó el análisis en MEB, en la Figura 3.3a, se muestra la micrografía de cromo obtenida a partir de la disolución Cr(IIIred) sobre un sustrato de acero al carbón con un predepósito de níquel, en el cual se observa el cambio marcado cuando se hace sobre una superficie de níquel porque las partículas se anclan más que en la anterior, sin embargo se observa un marcado agrietamiento y sin mejora de la adherencia. La Figura 3.3b, muestra el microanálisis de la película, en donde se observa cromo y cloruro por la composición del baño, y níquel por el sustrato utilizado al igual que el hierro.

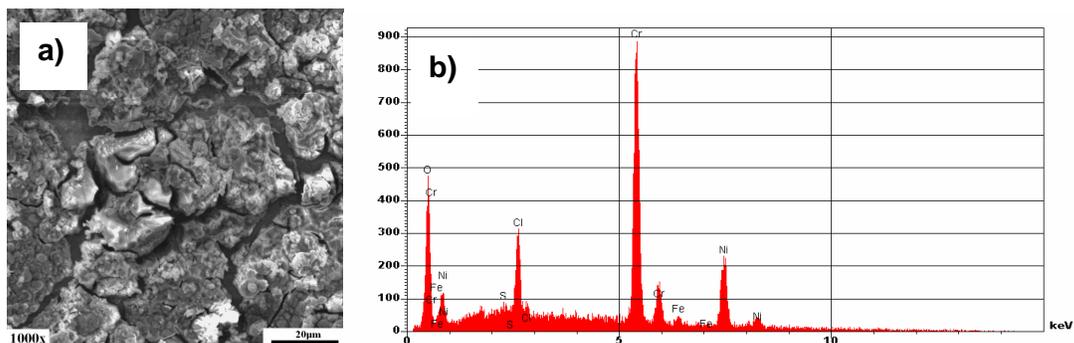


Figura 3.3. Micrografía de la película de Cr(IIIred) con su respectivo análisis de composición sobre sustrato de acero al carbón 1020 con un predepósito de níquel a 1000x.

Debido a que los resultados preliminares de los depósitos de cromo se obtuvieron en una tonalidad negra y se sabe que hay aplicaciones con el cromo negro (la principal es en las celdas solares), se decidió estudiar más a fondo estos depósitos para lo cual se utilizó una formulación comercial como control reportada en la

literatura con la que se obtienen depósitos negros [1], la composición de la disolución se muestra en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Concentración de la disolución control de Cr(III) (negros).

| Reactivos | Concentración (M) * |
|---|---------------------|
| CrCl ₃ 6H ₂ O | 0.8 |
| NH ₄ Cl | 1.5 |
| H ₃ BO ₃ | 0.75 |
| NaH ₂ PO ₂ H ₂ O | 0.75 |
| NaF | 0.5 |
| CoCl | 0.2 |

* Temperatura de 25°C y pH 2.5.

Los depósitos obtenidos a partir de la disolución Cr(III) presentan una tonalidad negra, como se muestra en la Figura 3.4, por lo que se analizaron en MEB para realizar un microanálisis.



Figura 3.4. Depósito de la disolución Cr(III), $j = 20 \text{ Adm}^{-2}$, $t = 10 \text{ min}$.

La Figura 3.5a, muestra una micrografía de cromo obtenida a partir de la disolución de Cr(III) sobre un sustrato de acero al carbón con un predepósito de níquel, en la cual se observa un marcado agrietamiento de la superficie, y después se empiezan a formar nódulos encima del depósito y se observa que estos son porosos, que es característico de depósitos de cromo negro [1]. La Figura 3.5b, muestra el microanálisis de la película, se observa la presencia de oxígeno, el cual puede estar en forma de óxido de cromo [1], también se observa la presencia de Ni, debido al sustrato utilizado, así como Co, debido a la composición del baño. Es importante señalar que se requiere del Co para darle al depósito la coloración negra, el cual es utilizado como un agente complejante formando óxidos de cobalto [1-5].

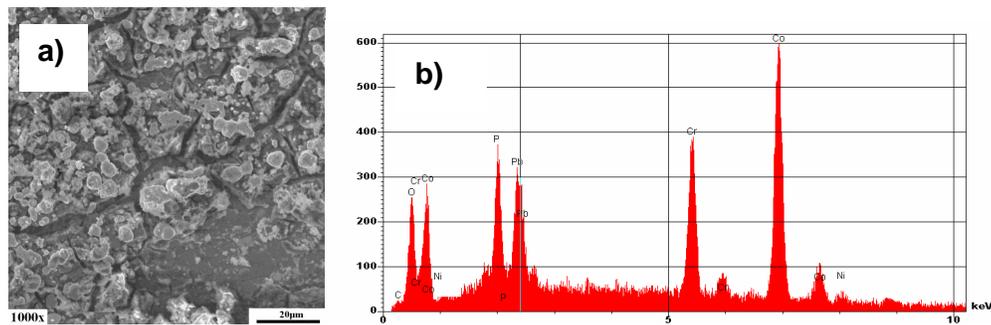


Figura 3.5. Micrografía de la película de Cr(III) con su respectivo análisis de composición sobre sustrato de acero al carbón con un predepósito de níquel a 1000x.

Como se tenía problema con la adherencia de los depósitos en placa, se redujo el área del electrodo de trabajo donde se esperaba tener mayor homogeneidad del depósito, para controlar la formación del depósito de la disolución de Cr(IIIred) y así poder caracterizarlo.

Se realizaron depósitos en un electrodo de 1.2 cm² de área para analizar su aspecto, adherencia, homogeneidad y caracterizarlos por MEB.

3.3.2. Depósitos obtenidos a partir de una celda convencional de tres electrodos

Se tiene interés en estudiar la morfología de los depósitos de las disoluciones de Cr(IIIred) y de Cr(III). Se sabe que las condiciones de trabajo (densidad de corriente, temperatura de trabajo, tiempo de depósito) influyen de manera importante en las características morfológicas de los depósitos, es por ello que se varió la densidad de corriente y el tiempo.

De la misma manera se realizaron experimentos con la disolución de Cr(VI) en las mismas condiciones experimentales, para comparar la morfología obtenida de la disolución de Cr(VI) con la disolución de Cr(IIIred), y observar la similitud de estas caracterizaciones. Estos resultados se muestran en el Anexo F.

Las imágenes que se muestran en la siguiente Tabla son de los depósitos obtenidos a partir de las diferentes disoluciones (Cr(IIIred) y Cr(III)) de cromo a las diferentes condiciones experimentales realizadas.

Tabla 3.4. Depósitos obtenidos a partir de las diferentes disoluciones de cromo, A) en un sustrato de acero al carbón 1020, B) en un sustrato de acero al carbón 1020 con un predepósito de níquel.

| A) Sustrato sobre acero al carbón 1020 | | |
|--|---|--|
| Obtenidos a temperatura ambiente | | |
| Cr (IIIred) | (a)  20 Adm ⁻² 10 min | (b)  20 Adm ⁻² 15 min |
| Cr (III) | (a)  20 Adm ⁻² 5 min | (b)  20 Adm ⁻² 15 min |
| B) Sustrato sobre acero al carbón 1020 con un predepósito de níquel | | |
| Obtenidos a temperatura ambiente | | |
| Cr (IIIred) | (a)  20 Adm ⁻² , 15 min | |
| Cr (III) | (b)  20 Adm ⁻² 10 min | |

3.3.2.1. Depósitos sobre acero al carbón 1020 a partir de Cr(VI) reducido con etanol.

La Figura 3.6. presenta las imágenes de la morfología de depósitos de cromo obtenidos a partir de la disolución de cromo hexavalente reducidos químicamente con etanol (Cr(III)red) sobre un acero al carbón 1020. En este caso se modificó el tiempo de electrodeposición. Estos resultados muestran un cambio de morfología que va de una estructura con microfisuras (figura 3.6a), a una en la cual se observa una superficie homogénea con “islas de crecimiento” de la estructura (figura 3.6b). Estos resultados son comparables con los obtenidos a partir de disoluciones de cromo hexavalente, tal como se presentan en el Anexo F. Estos resultados indican que se obtienen depósitos similares al usar disoluciones de cromo hexavalente como con disoluciones de cromo trivalente, obtenidas mediante la reducción química de disoluciones de Cr(VI). Estos resultados son importantes ya que muestran que para tiempos cortos se tienen resultados similares con los dos electrolitos, con la ventaja de que se trabaja con disoluciones que evitan los electrolitos altamente tóxicos de cromo hexavalente.

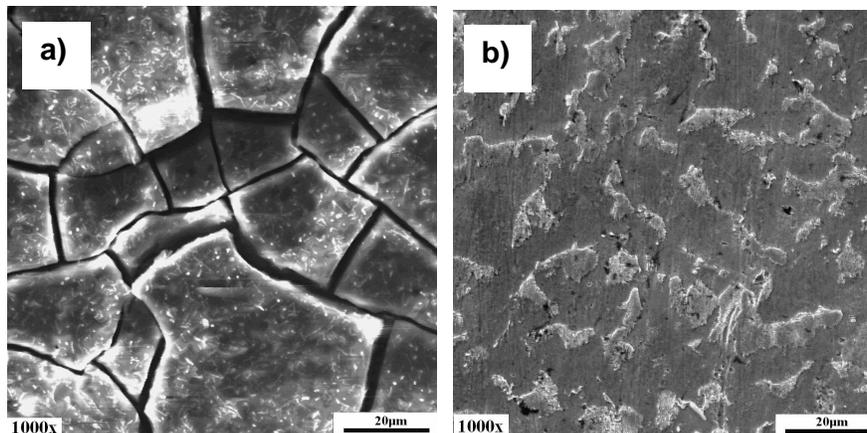


Figura 3.6. Micrografías de los depósitos de Cr obtenidas de un electrolito de Cr(III)red: (a) $t = 10$ min, (b) $t = 15$ min. Temperatura: 25°C . $j = -20 \text{ Adm}^{-2}$.

3.3.2.2. Depósitos sobre acero al carbón 1020 a partir de Cr(III).

Los depósitos obtenidos a partir de una disolución de Cr(III) ligeramente ácida, muestra la formación de depósitos de tipo granular, en los cuales aumenta el tamaño de grano al incrementarse el tiempo de depósito. La figura 3.7a muestra una alta densidad de cristales formados, los cuales coalescen al aumentar el

tamaño de estos conforme se lleva a cabo el electrodepósito, formando granos de mayor tamaño como se muestra en la Figura 3.7b. Los depósitos de Cr obtenidos de baños de cromo trivalente se obtienen generalmente de baños ligeramente ácidos, basados en disoluciones de ácido bórico y en presencia de aditivos orgánicos como urea y ácido fórmico [3, 6, 7]. La urea se ha utilizado en altas concentraciones como agente complejante, obteniendo buenos resultados en los depósitos. En este estudio se explora el electrodepósito de Cr a partir de una sal de cromo trivalente en ausencia de ácido fórmico y de urea.

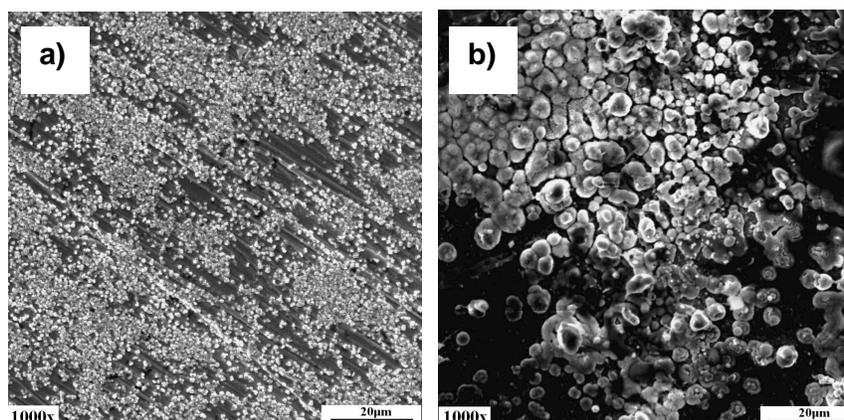


Figura 3.7. Micrografías de los depósitos de Cr obtenidas de un electrolito de Cr(III):
(a) $t = 5$ min, (b) $t = 15$ min. Temperatura: 25°C . $j = -20 \text{ Adm}^{-2}$.

3.3.2.3. Depósitos sobre acero al carbón 1020 con un predepósito de níquel.

Algunos autores han recomendado depositar el cromo sobre sustratos en los cuales tiene previamente un predepósito de níquel [7-9]. La Figura 3.8 muestra las micrografías obtenidas al depositar cromo sobre superficies de acero al carbón tratadas previamente depositando una película de níquel. Se pueden observar cambios apreciables en la morfología de los depósitos al compararlos con los que se muestran en las Figuras 3.6b y 3.7b para las disoluciones de Cr(IIIred) y Cr(III) respectivamente, éstas obtenidas en condiciones similares excepto el tratamiento con níquel. La Figura 3.8a, muestra una micrografía del deposito obtenido a partir de la disolución de Cr(IIIred). Con un predepósito de níquel su morfología cambia: se observan dos fases, una homogénea y otra en donde los granos están más definidos y se observan micro-fisuras. Se muestra el espectro de la película, en el que se observa la presencia de cromo, níquel, Fe debido al sustrato utilizado, y Cl, debido a la composición del baño. Por el contrario, el perfil *b*, muestra una

micrografía de cromo negro sobre un sustrato de acero al carbón con un predepósito de níquel, en la cual se observa un agrietamiento de la superficie, y después se empiezan a formar granos encima del depósito y se observa que estos son porosos, que es característico de este tipo de depósitos [8,10]. Adicionalmente, el microanálisis muestra un espectro en donde se puede apreciar que se evidencia la presencia de cromo (señal alta), níquel, hierro (señal baja), así como Co (señal alta), debido a la composición del baño, se requiere del Co para darle al depósito la coloración negra, es utilizado como un agente complejante.

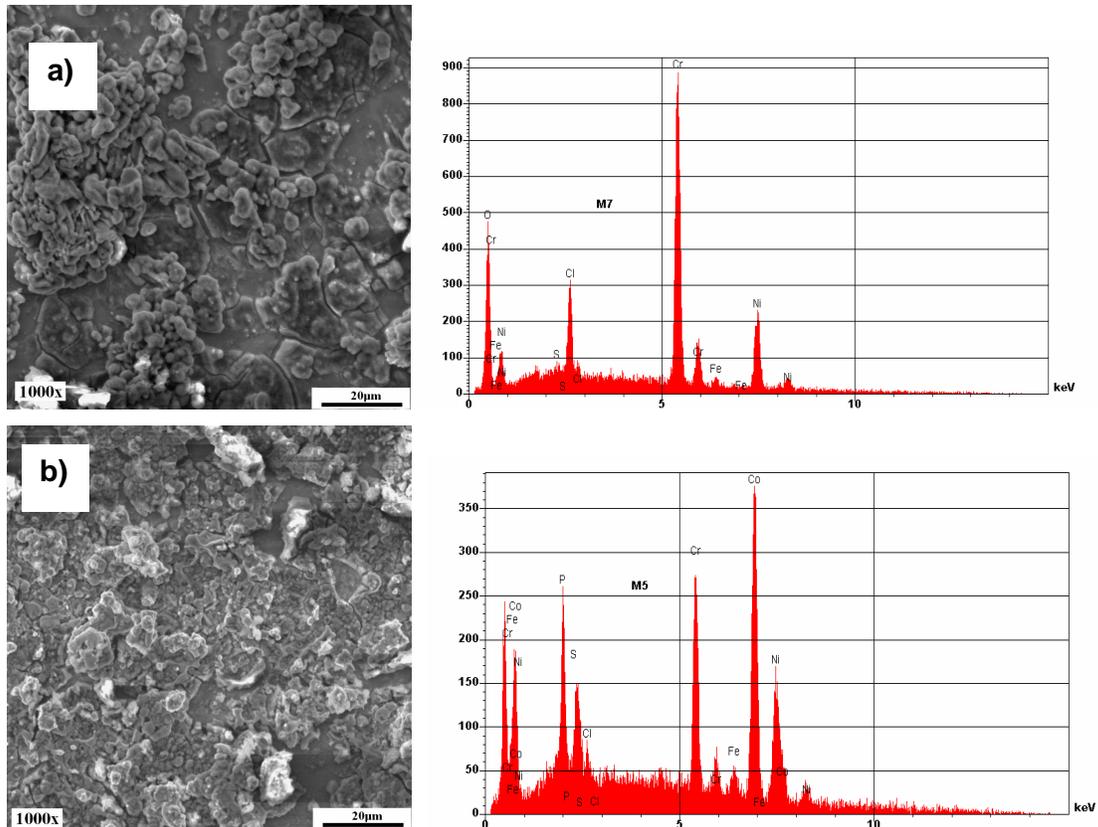


Figura 3.8. Micrografías de los depósitos de Cr obtenidas de (a) electrolito de Cr(III)red) t = 15 min y (b) electrolito de Cr(III) t = 10 min. Ambas T: 25°C j = -20 Adm⁻², con un predepósito de níquel.

3.3.3. Caracterización cristalográfica

La Figura 3.9, corresponde a los difractogramas obtenidos para los depósitos de cromo, en los cuales se utilizaron dos electrolitos de cromo trivalente, disolución Cr(IIIred) y Cr(III). La Figura 3.9, difractograma a y b corresponden a la disolución Cr(IIIred) y los difractogramas c y d corresponden a la disolución Cr(III), la diferencia es el tiempo de depósito (a y c con un $t = 10$ min, b y d a un $t = 15$ min), se observa la presencia de Fe-Cr, Ni, y sus planos cristalográficos del Fe-Cr son semejantes [1,1,0] por que sus patrones son similares y están dentro del mismo pico, el plano cristalográfico del Ni es [2,0,0] [11]. No hay diferencia entre los difractogramas de los depósitos obtenidos a partir de las disoluciones Cr(IIIred) y Cr(III).

Los difractogramas obtenidos para los depósitos de Cr muestran patrones de difracción característicos de una estructura BCC (sus siglas están en ingles, cúbica centrada en el cuerpo), típica de los depósitos de cromo. Sin embargo, debido a que los parámetros de red de la celda unitaria de cromo metálico y hierro, así como los datos de radio atómico (ver Tabla 3.5) son similares, no es posible diferenciar el sustrato y el depósito de cromo [12]. Por otra parte, los resultados del microanálisis muestran que sí se obtienen recubrimientos de cromo metálico. Asimismo, de la información de los difractogramas, en ningún caso se evidencian los picos asociados a los patrones de difracción reportados para óxido de cromo.

Tabla 3.5. Parámetros de red y radios atómicos.

| Metal | <u>Parámetros de red (BCC)</u> | | | <u>Radio atómico (pm)</u> | | |
|-------|--------------------------------|-----|-----|---------------------------|-----------|-----------|
| | a | b | c | empírico | Calculado | covalente |
| Fe | 286 | 286 | 286 | 140 | 156 | 127 |
| Cr | 291 | 291 | 291 | 140 | 166 | 125 |

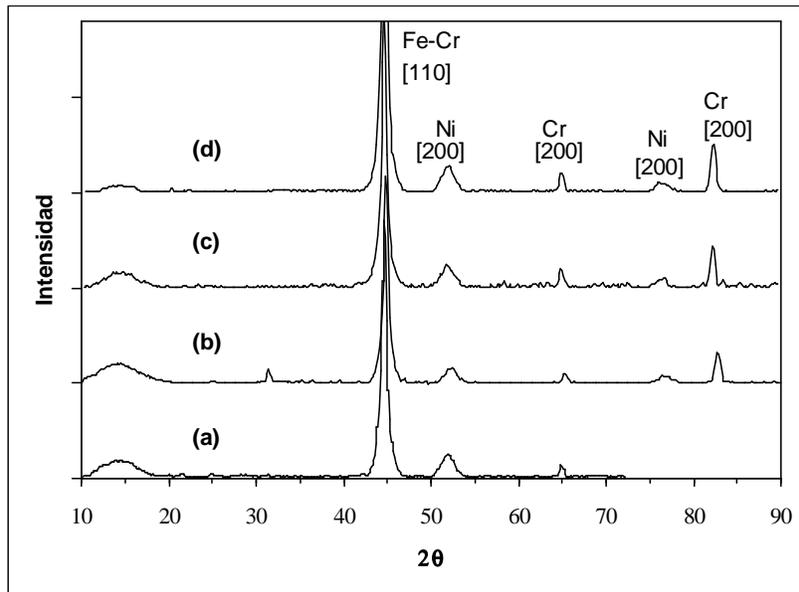


Figura 3.9. Patrones de difracción de rayos X de los depósitos de Cr obtenidos de Cr(III)red (a) $t = 10$ min, (b) $t = 15$ min, y obtenidos de un electrolito de Cr(III) (c) $t = 10$ min, (d) $t = 15$ min. Temperatura: 25°C . $j = -20 \text{ Adm}^{-2}$.

3.4. Conclusiones del capítulo

En la caracterización de los depósitos obtenidos a partir de las disoluciones de cromo trivalente se observó que el tiempo de electrodeposición modifica la estructura morfológica de la muestra, conforme se aumenta el tiempo, el tamaño de grano aumenta de $<1\mu\text{m}$ a $6\mu\text{m}$. A diferencia de los depósitos obtenidos con la disolución Cr(IIIred), se observó que son muy similares a la morfología obtenida de los depósitos a partir de la disolución de Cr(VI).

Es importante mencionar que cuando se hace el predeposición de níquel la morfología del depósito cambia aun teniendo las mismas condiciones experimentales sin depósito de níquel, su estructura morfológica tiene cambios notables de acuerdo a la apariencia de la fase presente y de los cúmulos de granos más definidos.

Los difractogramas obtenidos para los depósitos de Cr mostraron patrones de difracción característicos de una estructura BCC, típica de los depósitos de cromo. Debido a que los parámetros de red de la celda unitaria de cromo metálico y hierro son similares, no es posible separar, sobre el pico principal, la contribución del hierro de la del cromo. Por otra parte, los resultados de microanálisis muestran que si se obtienen recubrimientos de cromo metálico. Asimismo, de la información de los difractogramas, no se evidencian picos asociados a los patrones de difracción reportados para óxido de cromo.

3.5. Bibliografía

- [1] C. Barnes, W. Hanney and J. Ward, U.S. Patent 4196063.
- [2] S. Surviliene, O. Niviskiene, A. Cesuniene and A. Selskis, *Journal of Applied Electrochemistry*, 36 (2006) 649.
- [3] R. P. Renz, J. J. Fortman and E. J. Taylor, *Journal of Applied Surface Finishing*, 1 (2) (2006) 155.
- [4] S. Surviliene, L. Orlovskaja and S. Biallozor, *Surface Coating Technology*, 122 (1999) 235.
- [5] Z. Zeng, L. Wang, A. Liang and J. Zhang, *Electrochimica Acta*, 52 (2006) 1366.
- [6] S. K. Ibrahim, A. Watson and D. T. Gawne, *Advances in Surface Engineering*, Vol. II: Process Technology, The Royal Society of Chemistry, 11 (2) (1997) 245.
- [7] C. U. Chisholm, *Electrodeposition and Surface Treatment*, 3 (1975) 321.
- [8] M. R. Bayati, M. H. Shariat and K. Janghorban, *Renewable Energy*, 30 (2005) 2163.
- [9] G. Hong, K.S. Show, G. Zhiqiang and A. K. Hsieh, *Plating Surface Finishing*, march (2001) 69.
- [10] S. Surviliene, L. Orlovskaja and S. Biallozor, *Surface Coating Technology*, 122 (1999) 235.
- [11] P. Benaben, *Plating Surface Finishing*, 76 (11) (1989) 60.
- [12] <http://www.calphad.com/iron-chromium.html>.

Anexos

Anexo A

Toxicología del cromo

La US-EPA (United States Environmental Protection Agency) ha clasificado al cromo como uno de los 17 compuestos de alta toxicidad. Con base en los efectos encontrados en la salud y en el medio ambiente producidos por la exposición a este compuesto químico [1].

La química del cromo puede proveer una base para el entendimiento y comprensión del aspecto toxicológico, el cual se tratará a continuación de una manera somera:

El cromo, puede existir en la naturaleza con estados de oxidación que varían de II a VI. Sin embargo, únicamente el Cr(III) y el Cr(VI) son lo suficientemente estables como para ser utilizados. El Cr(VI) es rápidamente reducido a la forma más estable Cr(III) y en este proceso, las sustancias que se encuentran en contacto con el Cr(VI), sufren un proceso de oxidación. Por otra parte, los compuestos de Cr(VI) son altamente solubles comparados con los del Cr(III). Por lo consiguiente, en el ambiente, el Cr(III) puede retirarse con mayor facilidad de algún acuífero debido a su insolubilidad. Por lo tanto, un método que ha sido ampliamente utilizado para estabilizar al Cr(VI) en el medioambiente; es decir, hacerlo menos móvil, ha sido el lograr su reducción a Cr(III) [2].

El Cr(VI) es reconocido como un agente cancerígeno en humanos. En estudios recientemente realizados, se ha reportado que el Cr(VI) es causante de cáncer de pulmón en trabajadores expuestos en las plantas de producción de cromatos [3]. Numerosos reportes han sido publicados en la literatura los cuales señalan al Cr(VI) como una sustancia de alto poder cancerígeno en humanos. Consecuentemente, ha sido clasificado en el Grupo 1 (cancerígeno en humanos) por la Agencia Internacional para la Investigación en Cáncer [4]. El mismo reporte señala que el Cr(III) no es tóxico y está clasificado en el Grupo 3 (no cancerígeno en humanos).

En el caso de estas dos formas del cromo, se puede concluir que la química y la toxicología de cada forma son marcadamente diferentes. Consecuentemente, es conveniente recordar el hecho de que:

- El Cr(VI) es altamente soluble, penetra la pared celular con facilidad y es un agente cancerígeno en humanos.

- El Cr(VI) es altamente reactivo y causa problemas en las vías respiratorias y otros tejidos, provocando problemas de tipo dérmico, gastrointestinal y reproductivo.
- El Cr(III) es más insoluble y no oxida materia orgánica.
- El Cr(III) es pobremente absorbido por el tracto gastrointestinal y no es considerado como un agente cancerígeno.
- Estas observaciones no excluyen de toxicidad al Cr(III), por lo que también debe ser manejado apropiadamente.

Por todas estas recomendaciones señaladas, el uso de Cr(III) a nivel industrial es preferido respecto al uso del Cr(VI), esto con base al comparativo de toxicidades. El Cr(III), como otros metales (por ejemplo el aluminio), deben ser manejados apropiadamente, ya que cada metal, dependiendo de la dosis y vía de exposición es capaz de causar daño al ser humano [3].

Bibliografía

- [1] L. R. Ember, Chemical and Engineering News, 77 (2) (1999) 40.
- [2] M. L. Taylor, Pain Medicine, 2 (2) (2001) 147.
- [3] H. J. Gibb, P. S. J. Jones, F. P. Pinsky and B. C. Rooney, American Journal of Industrial Medicine, 38 (2) (2000) 115.
- [4] IARC, Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Scientific Publications. Lyon, (1990) 49.

Anexo B

Cálculos para la construcción de diagramas de predominio de cromo

La Tabla 1, muestra las reacciones ácido-base y sus potenciales estándar del sistema de cromo, en la Tabla 2, presenta las reacciones de cromo trivalente y cromo hexavalente con sus respectivas constantes de solubilidad en condiciones estándar.

Tabla 1. Reacciones redox del sistema de cromo con su respectivo potencial estándar.

| Reacciones | E°(V) |
|---|--------|
| $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ | 1.36 |
| | 1.15 |
| | 1.03 |
| $\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{Cr}(\text{OH})_4^- + 4\text{OH}^-$ | -0.13 |
| $\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- = \text{Cr}^{2+}$ | -0.424 |
| $\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Cr}^0$ | -0.74 |
| $\text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cr}^0$ | 0.90 |

Tabla 2. Reacciones de Cr (III) y de Cr(VI) con las constantes de solubilidad.

| Reacciones | Constante de solubilidad (K) |
|--|------------------------------|
| CrIII | |
| $\text{Cr}^{3+} + \text{OH}^- = \text{CrOH}^{2+}$ | $K = 10^{10.2}$ |
| $\text{Cr}^{3+} + 2\text{OH}^- = \text{Cr}(\text{OH})_2^+$ | $K = 10^{18.3}$ |
| $\text{Cr}(\text{OH})_3 = \text{Cr}^{3+} + 3\text{OH}^-$ | $K = 10^{-31}$ |
| $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$ | $K = 10^{-14}$ |
| CrVI | |
| $\text{HCrO}_4^- = \text{H}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$ | $K = 10^{-6}$ |
| $\text{H}_2\text{CrO}_4^- = \text{H}^+ + \text{HCrO}_4^-$ | $K = 10^{0.75}$ |
| $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HCrO}_4^-$ | $K = 10^{-2.2}$ |

Balance de masa (DZP de CrIII)

$$|Cr^{III}|_{T(S)} = |Cr^{3+}| + |CrOH| + |Cr(OH)_2|$$

$$\beta_1 = \frac{|Cr(OH)|}{|Cr^{3+}||OH|} \qquad \beta_2 = \frac{|Cr(OH)_2|}{|Cr^{3+}||OH|^2}$$

$$|Cr^{III}| = (Cr)(\beta_1)(OH) + Cr(OH)_2$$

$$|Cr(OH)| = (\beta_1)(Cr)(OH)$$

$$|Cr(OH)_2| = (\beta_2)(Cr)(OH)$$

$$Cr^{III} = Cr^{3+} + |Cr^{3+}|(\beta_1)(OH) + \beta_2(Cr^{3+})(OH)^2$$

$$Cr^{III} = Cr^{3+} [1 + (\beta_1)(OH) + (\beta_2)(OH)^2]$$

$$Cr^{III} = Cr^{3+} + 1 [1 + \beta_1|OH^+| + \beta_2|OH^-|^2]$$

$$Cr^{III} = \frac{K_s}{|OH|^3} [1 + B_1|OH^-| + B_2|OH^-|^2]$$

$$K_s = |Cr^{3+}| |OH^-|^3 = 10^{-31}$$

$$\log|Cr^{3+}| = \log \left[\frac{K_s}{|OH|^3} (1 + \beta_2|OH^-| + \beta_2|OH^-|^2) \right]$$

$$\log Cr^{III} = \log K_s - \log|OH|^3 + \log \alpha_{Cr} |OH|$$

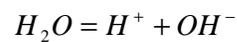
$$\log Cr^{III} = \log K_s - 3\log|OH| + \log \alpha_{Cr} |OH|$$

$$\log Cr^{III} = \log K_s - 3\log|OH| + \log \alpha_{Cr^{III}} |OH|$$

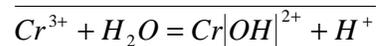
$$\log Cr^{III} = \log K_s - 3\log|OH^-| + \log [1 + \beta_1|OH^-| + \beta_2|OH^-|^2]$$



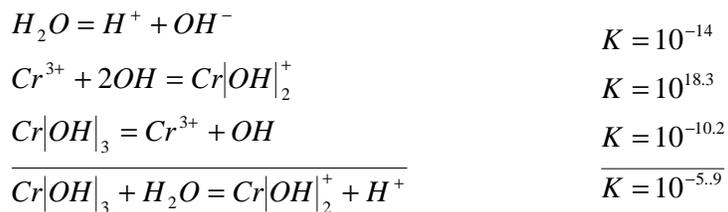
$$K' = 10^{10.2}$$



$$K = 10^{-14}$$



$$K = 10^{-3.8}$$



$$\begin{array}{l}
 Cr^{3+} / Cr|OH|_2^+ \quad 3.8 \\
 Cr|OH|_2^+ / Cr|OH|_3^+ \quad 5.9
 \end{array}$$

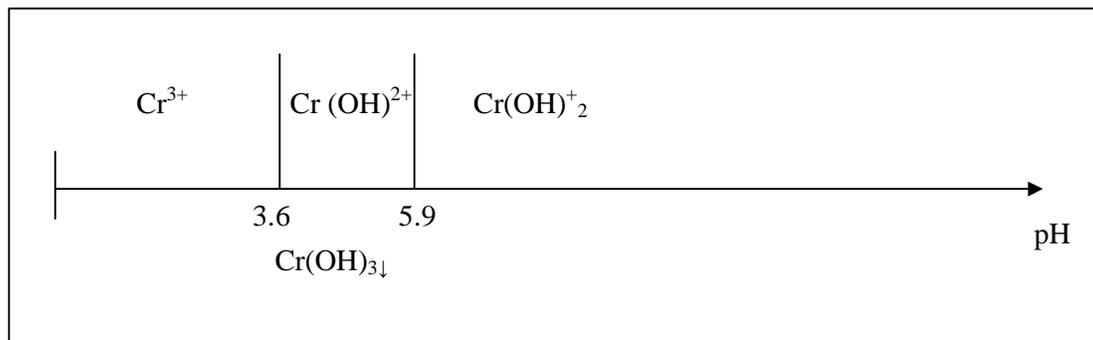
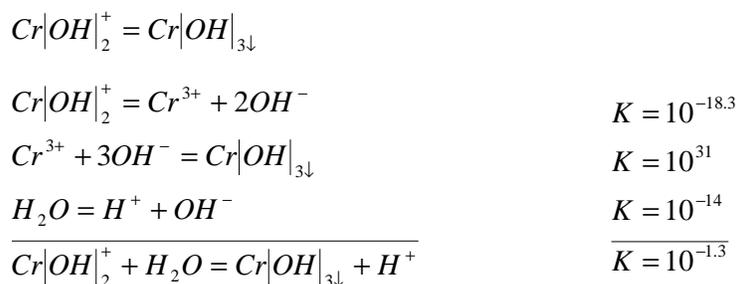
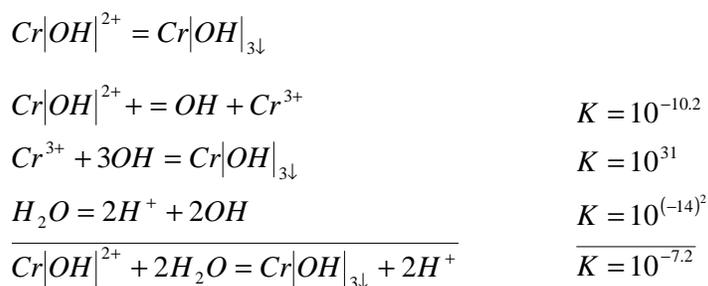
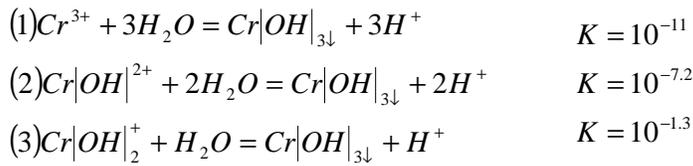


Figura 1. Diagrama unidimensional para construir el DZP para el sistema Cr(III)/H₂O





$$K(1) = \frac{|H^+|^3}{|Cr^{3+}|}$$

$$K(2) = \frac{|H^+|^2}{|Cr(OH)_2^+|}$$

$$K(3) = \frac{|H^+|}{|Cr(OH)_2^+|}$$

$$|Cr^{3+}| = \frac{|H^+|^3}{K(1)} = \frac{|H^+|^3}{10^{-11}}$$

$$|Cr(OH)_{2+}^{2+}| = \frac{|H^+|^2}{K(2)} = \frac{|H^+|^2}{10^{-7.2}}$$

$$|Cr(OH)_2^+| = \frac{|H^+|}{K(3)} = \frac{|H^+|}{10^{-1.3}}$$

$$\log|Cr^{3+}| = \log|H^+|^3 - \log 10^{-11}$$

$$(1) \log|Cr^{3+}| = 3\log|H^+| - \log 10^{-11}$$

$$(2) \log|Cr(OH)_{2+}^{2+}| = 2\log|H^+| - \log 10^{-7.2}$$

$$(3) \log|Cr(OH)_2^+| = \log|H^+| - \log 10^{-1.3}$$

$$(1) \log|Cr^{3+}| = -3pH + 11$$

$$(2) \log|Cr(OH)_{2+}^{2+}| = -2pH + 7.2$$

$$(3) \log|Cr(OH)_2^+| = -pH + 1.3$$

Con las ecuaciones anteriores se construye el diagrama de zonas de predominio (DZP). El DZP representa el equilibrio entre las especies solubles del Cr (III), como se muestra en la siguiente Figura.

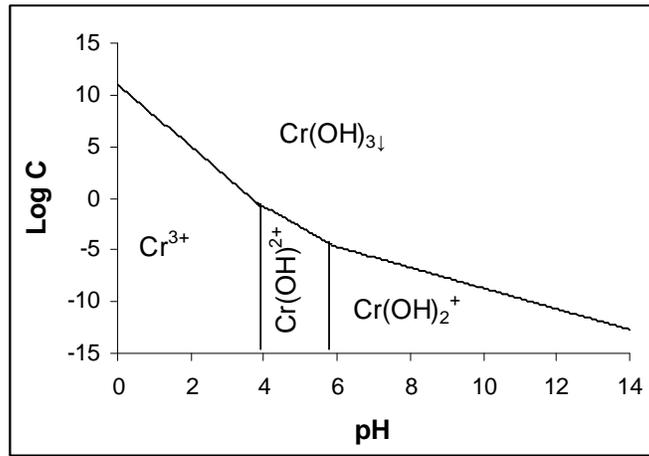


Figura 2. DZP para el sistema Cr(III)/H₂O

DZP de Cr(VI)

Con las constantes de solubilidad (Tabla 1) se obtienen las líneas de equilibrios y se representan en la siguiente Figura.

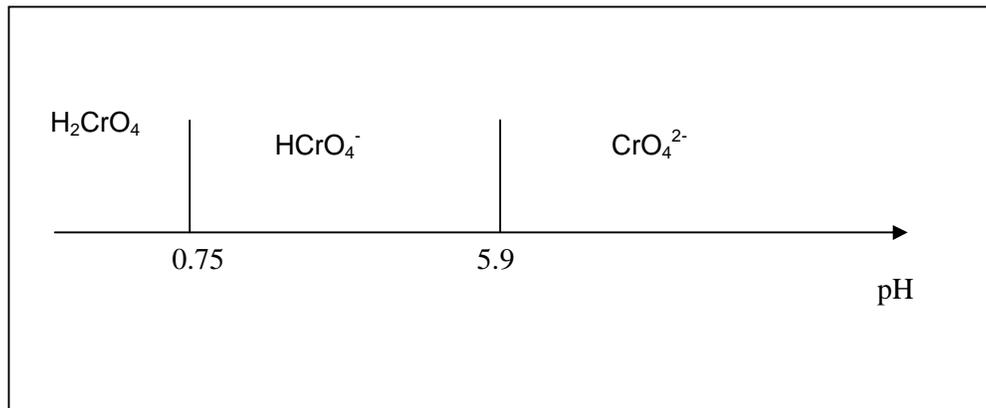


Figura 3. Diagrama unidimensional para construir el DZP para el sistema Cr(VI)/H₂O

Y con el diagrama anterior se obtiene el Diagrama de zonas de predominio del Cr(VI) a condiciones estándar, en la siguiente Figura se muestran las zonas de predominio de las diferentes especies de Cr(VI).

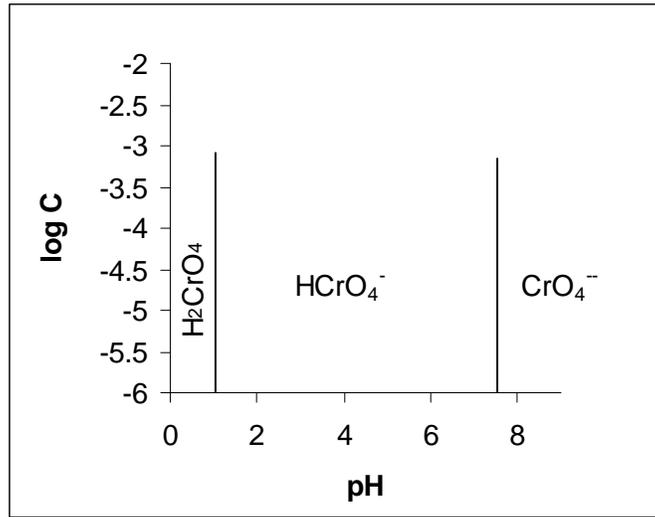


Figura 3. DZP para el sistema Cr(VI)/H₂O

Cálculos para la obtención del Diagrama de Pourbaix de Cr en medio acuoso en condiciones estándar

Equilibrio Cr(III)

$$\begin{array}{ll} Cr(0)/Cr(III) & -0.74 \\ Cr(III)/Cr(VI) & 1.36 \end{array}$$

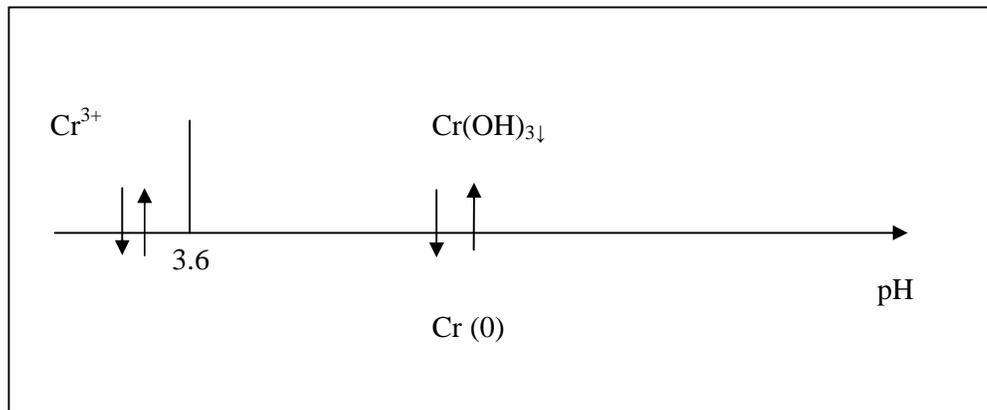
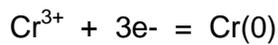
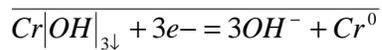
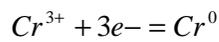
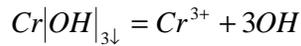


Figura 4. Diagrama unidimensional para construir el diagrama de Pourbaix del sistema Cr(III)/H₂O



$$E = E^0 + \frac{0.06}{n} \log \frac{|\text{ox}|}{|\text{red}|}$$

$$E = (-0.74) + \frac{0.06}{3} \log \frac{|\text{Cr}^{3+}|}{|\text{Cr}^0|}$$



$$\text{Cr}^{3+} = \frac{K_s}{|\text{OH}|^3}$$

$$E = -0.74 + \frac{0.06}{3} \log \frac{\left(\frac{K_s}{|\text{OH}|^3} \right)}{\text{Cr}^0}$$

$$E = -0.74 + \frac{0.06}{3} \log |\text{Ox}| - \frac{0.06}{3} \log |\text{Red}| \text{Cr}^0$$

$$E = -0.74 + \frac{0.06}{3} \log \text{Cr}^{3+}$$

$$E = -0.74 + 0.02 \log \left(\frac{K_s |\text{H}^+|^3}{|\text{Kw}|^3} \right)$$

$$E = -0.74 + 0.02 \log K_s + 3 \log |\text{H}^+| - 3 \log \text{Kw}$$

$$E = -0.74 + 0.02[-pK_s - 3pH + 3pK_w]$$

$$E = -0.74 + 0.22(-3pH)$$

$$E = -0.52 - 0.06pH$$

Equilibrio Cr(VI)

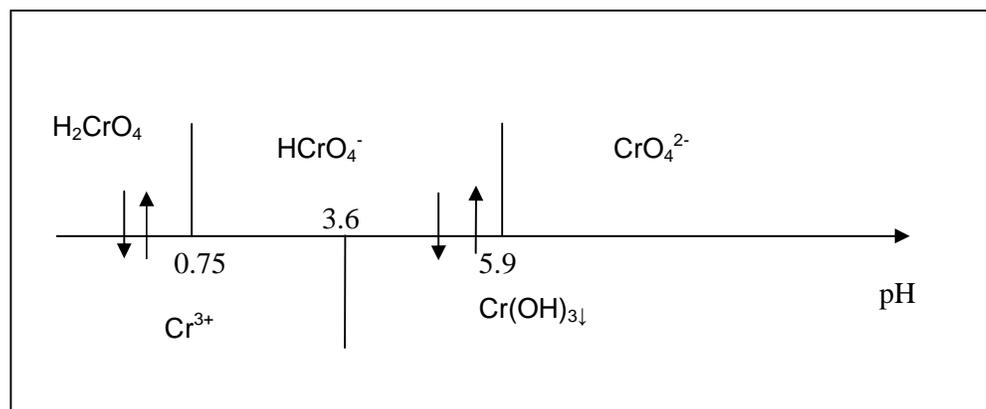
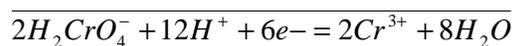
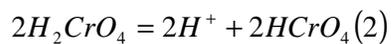
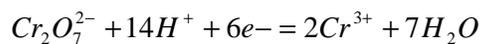
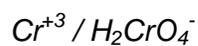


Figura 5. Diagrama unidimensional para construir el diagrama de Pourbaix del sistema Cr(VI)/H₂O



$$E = E^0 + \frac{0.06}{n} \log \frac{|Ox|}{|Red|}$$

$$E = E^0 + \frac{0.06}{n} \log \frac{|Cr_2O_7^{2-}| |H^+|^{14}}{|Cr^{3+}|^2}$$

$$K = \frac{|Cr_2O_7^{2-}|}{|HCrO_4|^2}$$

$$K' = \frac{|H^+|^2 |CrO_4|^2}{|H_2CrO_4|^2}$$

$$|HCrO_4^-|^2 = \frac{K'|H_2CrO_4|^2}{|H^+|^2}$$

$$Cr_2O_7^{2-} = K|HCrO_4|^2$$

$$Cr_2O_7^{2-} = K \left[\frac{K'|H_2CrO_4|^2}{|H^+|^2} \right]$$

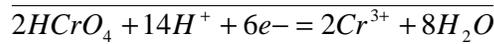
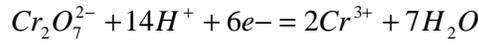
$$= \log \frac{K \left[\frac{K'|H_2CrO_4|^2 |H^+|^{14}}{|H^+|^2} \right]}{|Cr^{3+}|^2}$$

$$E = 1.36 + \frac{0.06}{6} \left[\log \frac{K|K'|H_2CrO_4|^2 |H^+|^{12}}{|Cr^{3+}|^2} \right]$$

$$E = 1.36 + \frac{0.06}{6} \left[\log K + \log K' + \log |H_2CrO_4|^2 + \log |H^+|^{12} - 2 \log Cr^{3+} \right]$$

$$E = 1.36 + \frac{0.06}{6} \left[-pK - pK' - 2pH_2CrO_4^- - 12pH + 2pCr^{3+} \right]$$

$$E = 1.3 - 0.12pH$$



$$K = \frac{|Cr_2O_7^{2-}|}{|HCrO_4^-|^2}$$

$$K' = |Cr_2O_7^{2-}| |H^+|$$

$$E = 1.36 + \frac{0.06}{6} \log \frac{|Cr_2O_7^{2-}| |H^+|^{14}}{|Cr^{3+}|}$$

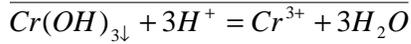
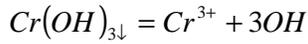
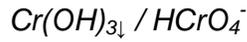
$$E = 1.36 + \frac{0.06}{6} \log \frac{K|HCrO_4^-|^2 |H^+|^{14}}{|Cr^{3+}|^2}$$

$$E = 1.36 + 0.01 \left[\log K + 2 \log |HCrO_4^-| + 14 \log |H^+| - 2 \log Cr^{3+} \right]$$

$$E = 1.36 + 0.01 \left[-pK - 2p|HCrO_4^-| - 14p|H^+| + 2pCr^{3+} \right]$$

$$E = 1.36 + 0.01 \left[-(-2.2) - 2(1.25) - 14pH + 2(1.25) \right]$$

$$E = 1.382 - 0.14pH$$



$$K = \frac{|HCrO_4^-|^2}{|Cr_2O_7^{2-}|} = 10^{-2.2}$$

$$K_s = \frac{|Cr^{3+}|}{|H^+|^3} = 10^{11}$$

$$E = E^0 + \frac{0.06}{6} \log \frac{|Cr_2O_7^{2-}| |H^+|^{14}}{|Cr^{3+}|^2}$$

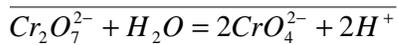
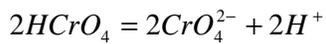
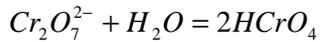
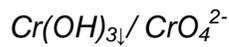
$$E = 1.36 + (0.01) \log \frac{|HCrO_4^-|^2 |H^+|^{14}}{10^{-2.2} (10^{22}) |H^+|^6}$$

$$E = 1.36 + (0.01) \log \frac{|HCrO_4^-|^2 |H^+|^8}{10^{20}}$$

$$E = 1.36 + (0.01) \log |H^+|^8 10^{-20} + \log |H_2CrO_4^-|^2$$

$$E = 1.36 + (0.01) \left[-20 + 8 \log H^+ + 2 \log |H_2CrO_4^-|^2 \right]$$

$$E = 1.16 - 0.08 pH$$



$$K = \frac{|CrO_4^{2-}|^2 |H^+|^2}{|Cr_2O_7^{2-}|} = 10^{-14}$$

$$K_s = \frac{|Cr^{3+}|}{|H^+|^3} = 10^{11}$$

$$\frac{1}{|Cr^{3+}|} = \frac{1}{10|H^+|^3}$$

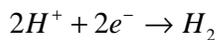
$$E = E^0 + (0.01) \log \left[\frac{|CrO_4| |H^+|^2 |H^+|^{14}}{10^{-14} 10^{22} |H^+|^6} \right]$$

$$E = E^0 + (0.01) [\log |CrO_4^{2-}|^2 - 10 pH + \log(10^{-8})]$$

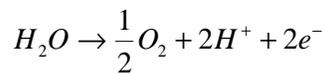
$$E = 1.28 + 0.01 \log(1.25) - 0.1 pH - 0.08$$

$$E = 1.28 - 0.1 pH$$

Reacción química del agua y sus correspondientes ecuaciones.



$$E = -0.059 pH$$



$$E = 1.23 - 0.059 pH$$

Los potenciales normales aparentes obtenidos anteriormente para el sistema Cr(0)/Cr(III)/Cr(VI) en medio acuoso se realiza el diagrama de Pourbaix, como se muestra en la siguiente Figura, es importante la información que proporciona porque predice cual será la reacción de reducción y a que potencial se lleva a cabo como se ilustró en el capítulo II, las líneas continuas verticales representan las zonas de predominio de las diferentes especies de Cr(VI) y de Cr(III), las inclinadas representan el equilibrio redox entre las especies de Cr(VI)/Cr(III)/Cr(0). La línea punteada superior, representa la reacción de reducción de oxígeno y la inferior la reacción de liberación de hidrógeno.

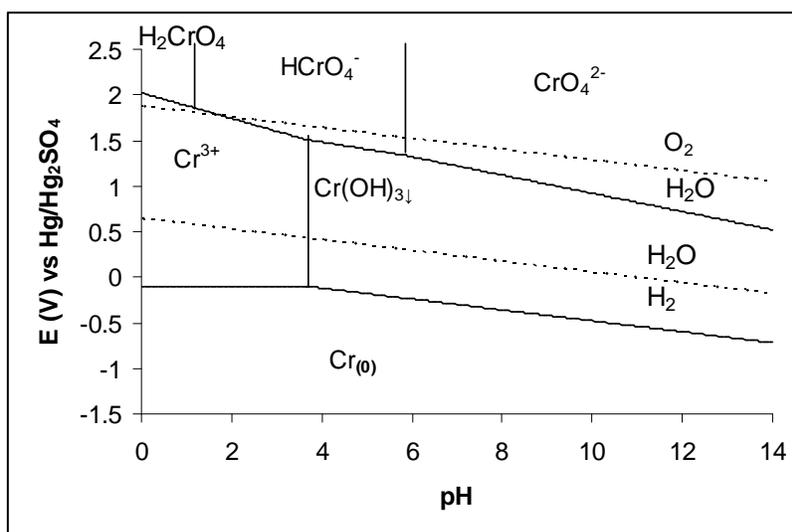


Figura 6. Diagrama de zonas de predominio tipo Pourbaix para el sistema Cr(0)/Cr(III)/Cr(VI) y sus reacciones de hidrólisis. T = 25°C.

Anexo C

Análisis de Cr(VI)

Se utilizó la técnica de Espectrofotometría UV-Visible por que es muy sensible para la detección de Cr(VI), para poder cuantificar y verificar el porcentaje de cromo hexavalente o de recobro se analizaron diferentes concentraciones de Cr(VI). La obtención del porcentaje de recobro se realizó a partir de una curva de calibración, para está se preparó una disolución patrón de 10 mg/L de esta se tomaron alícuotas para obtener la curva de calibración.

Se obtiene la curva de calibración para la cuantificación de Cr(VI) se muestra en la siguiente Figura.

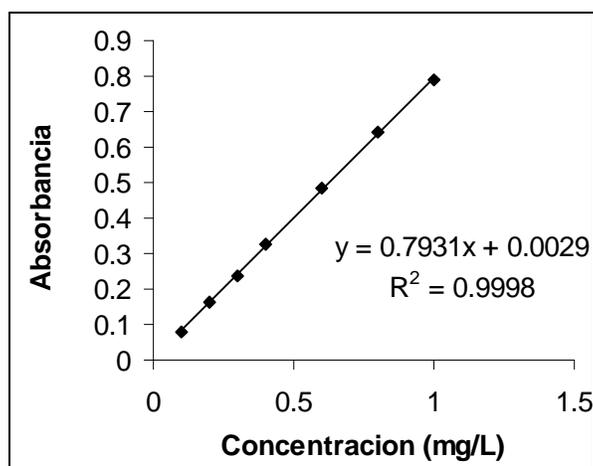


Figura 1. Curva de calibración para la cuantificación de Cr(VI).

Con la Formula de la recta $y = mx + b$

y = Absorbancia promedio

m = Pendiente = 0.8

x = Concentración

b = Ordenada al origen = 0.002

Se despeja x de la Formula de la recta, para obtener los valores de la concentración de las muestras analizadas de Cr(VI), Cr(III) y Cr(III)red.

Cr (VI) = 0.4035 mg/L

Cr (III) = 0 mg/L

Cr(III)red= 0 mg/L

La Formula para la obtención del % de recobro es:

% recobro: [(concentración inicial – concentración obtenida de la lectura)/
(concentración inicial)] 100

La concentración inicial de la muestra de cromo hexavalente es de 250000 mg/L. Por las diluciones utilizadas se tiene un factor de dilución de 40000 que al multiplicarlo por la concentración inicial (0.4035 mg/L) se obtiene una concentración de 16143,95 mg/L.

El % de recobro en la muestra de la disolución de Cr(VI) es de 93%, y en las otras dos disoluciones es de 0%, por lo tanto podemos asegurar que no hay Cr(VI) en las muestras de Cr(III) y de Cr(IIIred).

Anexo D

Comportamiento electroquímico del electrodo carbón vítreo

La Figura 1, muestra el perfil característico del ferrocianuro de potasio ($K_3Fe(CN)_6$) con una concentración 0.01 M en 0.1M de cloruro de potasio (KCl), con el electrodo de carbón vítreo.

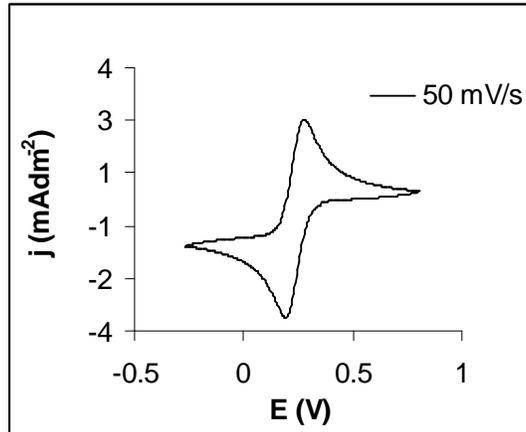


Figura 1. Voltamperograma cíclico típico de la disolución del 0.01M de $K_3Fe(CN)_6$ en 0.1M de KCl.

A partir del voltamperograma anterior, se obtuvo una relación lineal (Figura 2) entre la corriente del pico catódico y la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. De acuerdo a Randles-Sevcik [1-3], cuando se obtiene una relación lineal para $I_p-v^{1/2}$, el proceso está controlado por difusión.

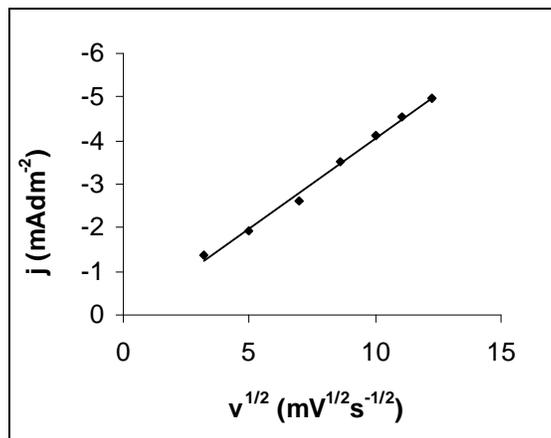


Figura 2. Variación de la densidad de corriente (I_{pc}) vs. la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de la disolución de 0.01M de $K_3Fe(CN)_6$ en 0.1M de KCl.

Bibliografía

- [1] J. E. B. Randles, Transactions of the Faraday Society, 44 (1948) 327.
- [2] A. Sevcik, Collection of Czechoslovak Chemical Communications, 13 (1948) 349.
- [3] R. S. Nicholson and I. Shain, Analytical Chemistry, 36 (1964) 706.

Anexo E

Señal del electrodo de carbón vítreo y de acero al carbono 1020 con los diferentes medios utilizados en la caracterización de las disoluciones de cromo

La Figura 1a, muestra tres perfiles, el primer perfil de la línea sólida corresponde al de la disolución de Cr(VI), el segundo perfil de la línea discontinua corresponde al ácido sulfúrico y el tercer perfil de la línea punteada corresponde a la disolución de Cr(III), en el cual se puede observar que el medio que se usó no está afectando en la reducción de nuestro analito, se puede confirmar que la especie electroactiva es la que se reduce a la ventana de potencial a las cuales se estudiaron las disoluciones de cromo, y no se ven afectadas por el medio. La Figura 1b corresponde a la amplificación del voltamperograma de la línea discontinua.

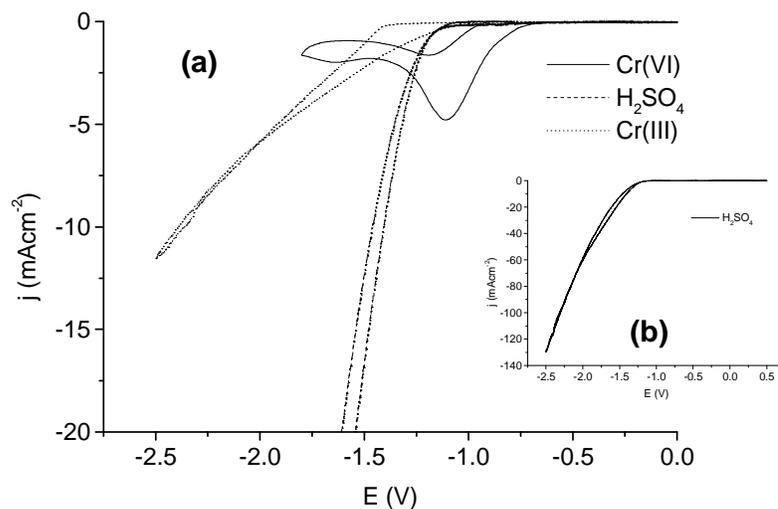


Figura 1. (a) La línea sólida corresponde al voltamperograma típico de Cr(VI), la línea discontinua corresponde al voltamperograma de H₂SO₄, la línea punteada corresponde al Voltamperograma de la disolución Cr(III) en H₂SO₄ (b) Voltamperograma del ácido sulfúrico.

La Figura 2a, muestra el voltamperograma de la disolución de cromo hexavalente reducida químicamente con el HCl y C₂H₅OH en carbón vítreo, la Figura 2b muestra el blanco de HCl y la Figura 2c muestra el blanco que contiene H₂SO₄, HCl, C₂H₅OH y también no interfiere en la señal del analito de estudio.

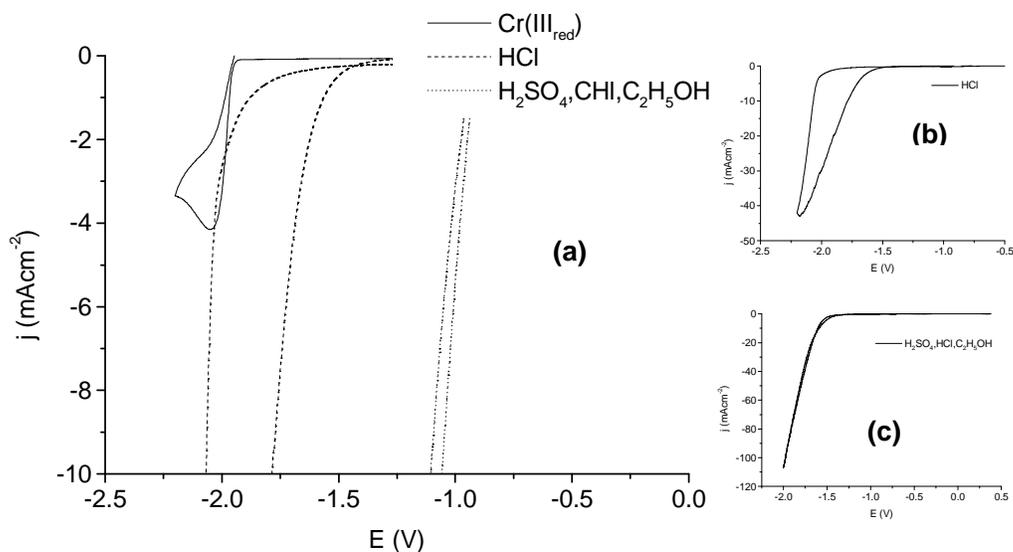


Figura 2. (a) La línea sólida representa el Voltamperograma de la disolución $\text{Cr(III)}_{\text{red}}$, la línea discontinua corresponde al voltamperograma de HCl y la línea punteada al blanco (H_2SO_4 , HCl , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). (b) El voltamperograma del HCl y (c) Corresponde a los medios utilizados (H_2SO_4 , HCl , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

Se analizó la señal del sustrato de acero al carbón 1020 en los diferentes medios (H_2SO_4 , HCl , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), en la Figura 3(a) se muestra el voltamperograma de la disolución de Cr(VI) que corresponde a la línea sólida, el de la línea discontinua corresponde al voltamperograma de ácido sulfúrico y el de la línea punteada corresponde al de la disolución Cr(III) y se observa que no interfieren en la señal obtenida con el analito. En la Figura 3(b) es la amplificación del voltamperograma del H_2SO_4 .

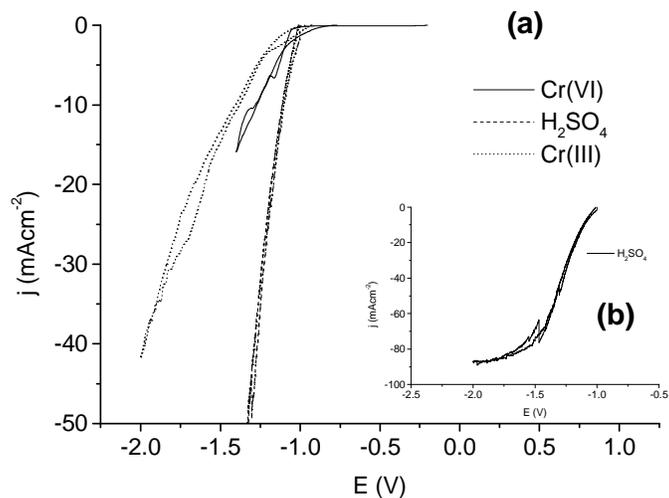


Figura 3. (a) La línea sólida representa el Voltamperograma de la disolución Cr(VI), la línea discontinua corresponde al voltamperograma de H₂SO₄ y la línea punteada representa el voltamperograma de la disolución de Cr(III) (b) Es la ampliación del voltamperograma del blanco (H₂SO₄).

La Figura 4, muestra el voltamperograma de la disolución de cromo hexavalente reducida químicamente con el HCl y C₂H₅OH en acero al carbón que corresponde a la línea sólida, la línea discontinua muestra el voltamperograma del HCl y la línea punteada muestra el blanco que contiene H₂SO₄, HCl, C₂H₅OH, y tampoco interfiere en la señal del analito de estudio.

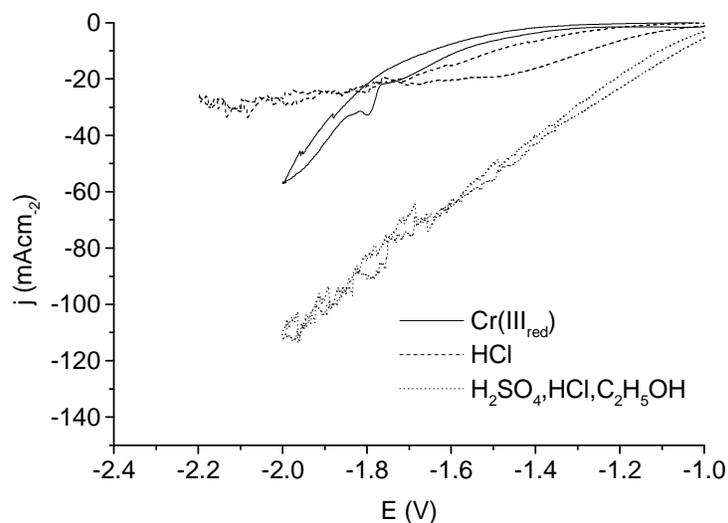


Figura 4. La línea sólida representa el Voltamperograma típico de la disolución Cr(III_{red}), la línea discontinua corresponde al voltamperograma de HCl y la línea punteada al blanco (H₂SO₄, HCl, C₂H₅OH).

Anexo F
Depósitos de Cr(VI)

Se obtuvieron depósitos a partir de disoluciones de cromo hexavalente en una celda electroquímica, la composición de la disolución de Cr(VI) se muestra en la Tabla 1, estos resultados nos interesan para hacer la comparación de las morfologías obtenidas con la disolución de Cr(IIIred) que se muestran en el Capítulo III.

Tabla 1. Concentración de las disoluciones de Cr(VI).

| Reactivos | Concentración (M) * |
|--------------------------------|---------------------|
| CrO ₃ | 2.5 |
| H ₂ SO ₄ | 0.026 |

- Temperatura de 25°C y pH 1.

Las imágenes que se muestran en la siguiente Tabla corresponden a los depósitos obtenidos a partir de la disolución de Cr(VI) a las diferentes condiciones experimentales descritas en el Capítulo III.

Tabla 2. Depósitos obtenidos a partir de la disolución de Cr(VI) en un sustrato de acero al carbón 1020.

| Obtenidos a temperatura ambiente | | | | |
|---|---|---|--|---|
| Cr (VI) | (a) | (b) | (c) | (d) |
| |  |  |  |  |
| | 20 Adm ⁻² 10 min | 40 Adm ⁻² 10 min | 20 Adm ⁻² 15 min | 20 Adm ⁻² 30 min |

La Figura 2 muestra las micrografías obtenidas sobre los recubrimientos de cromo obtenidos de electrolitos de Cr(VI). De acuerdo a estudios anteriores [1-5], la morfología de los depósitos de cromo duro depende fuertemente de la temperatura; a temperaturas menores a 35°C se obtienen recubrimientos gris mate y entre 40-45°C se obtienen depósitos semibrillantes. Por otra parte, entre 50-60°C se

obtienen recubrimientos brillantes. Los resultados obtenidos en este estudio coinciden con los reportados en la literatura.

La Figura 2 muestra el efecto de la densidad de corriente y del tiempo de electrodeposición sobre la morfología de los recubrimientos de Cr obtenidos a una temperatura de 25°C. Se puede observar que al variar la densidad de corriente cambia la morfología de una estructura formada de micro-fisuras (Figura 2a) a una de tipo granular (Figura 2b) al incrementar la densidad de corriente.

Por otra parte, la morfología cambia cuando se incrementa el tiempo de electrodeposición, tal como se observa en las Figuras 2c y 2d, en donde se pueden observar dos tipos de morfologías, una homogénea, mientras que se puede observar otra con granos más grandes en forma de agujas. Esta misma morfología se observa tanto para depósitos obtenidos a 15 como a 30 minutos. Estos resultados muestran el fuerte impacto de las condiciones de electrodeposición sobre la morfología de los recubrimientos, esto es importante ya que estas características microscópicas afectan a las propiedades macroscópicas de estos recubrimientos [1-5].

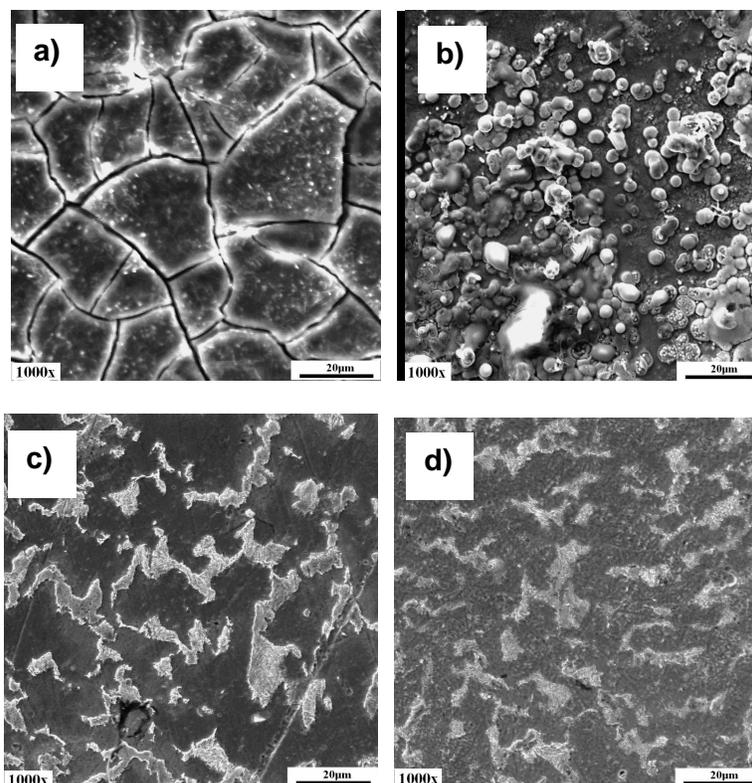


Figura 2. Micrografías de los depósitos de Cr obtenidas de un electrolito de Cr(VI) variando la densidad de corriente aplicada y del tiempo de electrólisis: (a) -20 Adm^{-2}

(t = 10 min), (b) -40 Adm^{-2} (t = 10 min), (c) -20 Adm^{-2} (t = 15 min), (d) -20 mAdm^{-2} (t = 30 min). Temperatura: 25°C .

Caracterización cristalográfica

En la Figura 3, se muestra los patrones de difracción de rayos X del depósito de cromo obtenido de un baño de cromo hexavalente. El recubrimiento se depositó aplicando un valor de densidad de corriente constante de -20 Adm^{-2} con un tiempo de depósitos entre 10 y 15 minutos, El patrón muestra 3 picos de difracción en aproximadamente 45° , 65° y 85° , los cuales corresponden a las reflexiones producidas por los planos cristalográficos $[1,1,0]$, $[2,0,0]$ y $[2,1,1]$ de la estructura cúbica centrada en el cuerpo del cromo.

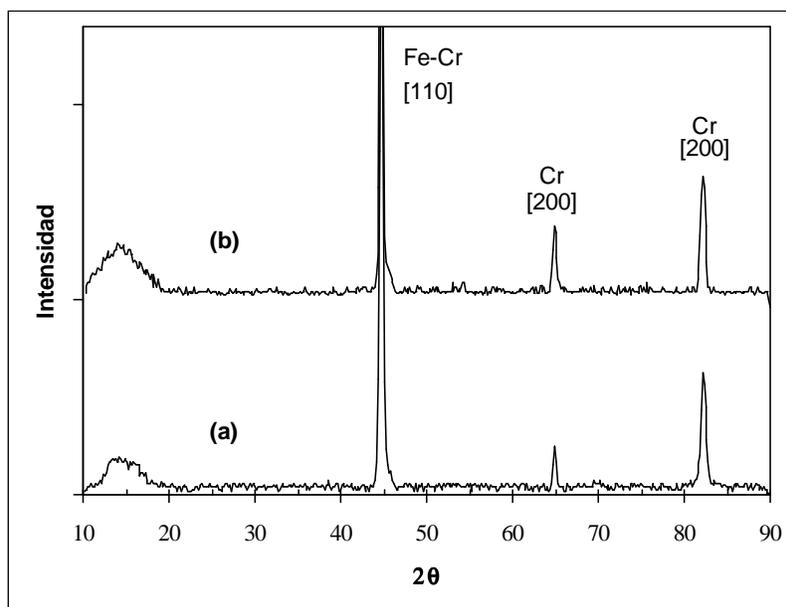


Figura 3. Patrones de difracción de rayos X de los depósitos de Cr obtenidos de un electrolito de Cr(VI): (a) t = 10 min, (b) t = 15 min. Temperatura: 25°C . j = -20 Adm^{-2} .

Bibliografía

- [1] F. Durut, P. Benaben, B. Forest and J. Rieu, *Metal Finishing*, march (1998) 52.
- [2] J. Torres-González and P. Benaben, *Metal Finishing*, june (2003) 107.
- [3] N. V. Mandich, *Metal Finishing*, 97 (6) (1999) 100.
- [4] N. V. Mandich, *Metal Finishing*, 97 (7) (1999) 42.
- [5] S. K. Ibrahim, A. Watson and D. T. Gawne, *Advances in Surface Engineering*, Vol. II: Process Technology, The Royal Society of Chemistry, 11 (2) (1997) 245.

**CONCLUSIONES GENERALES
Y
PERSPECTIVAS**

Conclusiones generales

Es posible la reducción total de Cr(VI) a Cr(III) mediante los agentes reductores estudiados (HCl, C₂H₅OH), lo que se comprobó con la comparación de espectro de absorción de la disolución de Cr(III) comercial con el Cr(IIIred).

La calidad del depósito depende de las condiciones de trabajo y de la composición de la disolución.

- Con la disolución de Cr(VI) se obtuvieron depósitos de color gris mate a temperatura ambiente variando la densidad de corriente. Así mismo se obtuvieron depósitos brillantes para temperaturas arriba de 50°C. Estos depósitos presentaban buena adherencia.
- Con la disolución de Cr(III) se obtuvieron depósitos con tonalidad negra en las mismas condiciones de trabajo (T, j) que el Cr(VI). Estos depósitos presentaban poca adherencia.
- Para los depósitos obtenidos con la disolución de Cr(IIIred) se obtuvieron depósitos similares a los obtenidos con la disoluciones de Cr(VI), en su estructura (estructura fisurada y tipo de grano). La disolución de Cr(IIIred) no permite obtener recubrimientos brillantes sino recubrimientos con tonalidad negra. Los depósitos no eran adherentes.

El sustrato influye en el tipo de grano formado; en los casos de Cr(III) y Cr(IIIred), la apariencia y la adherencia no se vieron afectadas.

Cuando se obtienen los depósitos sobre un acero al carbón con un predepósito de níquel, la estructura cambia presentando una homogeneidad en los granos y le da ventajas al cromo negro para su aplicación en celdas solares.

Los resultados indican que se requieren algunas modificaciones en los baños de cromo reducido con las cuales se mejoren sustancialmente las propiedades de los depósitos obtenidos.

La alternativa estudiada Cr(IIIred) esta abierta a modificaciones para obtener las propiedades deseadas; la optimización del baño será objeto de un estudio posterior.

Perspectivas

Los resultados obtenidos nos permiten establecer las áreas potenciales de aplicación de las diferentes disoluciones de cromo; esto será objeto de estudio en investigaciones posteriores.

Mediante este estudio se obtuvo una visión general sobre la disolución de Cr(VI) reducida químicamente a Cr(III); sin embargo, proponemos un estudio sobre como influyen los aditivos en el desempeño de la disolución para la obtención de los depósitos. Estudiar aditivos como la urea, ácido fórmico u otros que mejoren la estabilidad del baño. Variar parámetros de trabajo como la temperatura, densidad de corriente y tiempo.

Se plantea un estudio sistemático para la optimización del baño.