



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
EN ELECTROQUIMICA



**“ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE
ACETATO Y FORMIATO DE SODIO PARA LA REDUCCIÓN
DE Cr⁺³ A Cr⁰ PARA LA OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS
DE CROMO BRILLANTE Y/O NEGRO”**

TESIS PRESENTADA POR:

I.Q. JOSE CARLOS LEGORRETA RICARDO

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRÍA EN ELECTROQUÍMICA

MARZO, 2019

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:

I.Q. Jose Carlos Legorreta Ricardo

DIRIGIDA POR:

Dra. Julieta Torres González

SINODALES

Dr. René Antaño López

Presidente

Firma

Dr. Gabriel Trejo Córdova

Secretario

Firma

Dr. José de Jesús Pérez Bueno

Vocal

Firma

Dr. Federico Castañeda Zaldívar

Suplente

Firma

RESUMEN

En este trabajo se presenta el estudio del ion Cr (III) por medio del cloruro de cromo, para la obtención de complejos mediante la adición de formiato y acetato de sodio, generando como resultado la influencia de la concentración del complejo formado obtenida mediante la técnica de espectrofotometría UV-vis.

Indicando que una de las dos señales características del ion Cr (III) en su espectro de absorbancia, se relaciona entre la interacción con los iones formiato y/o acetato, analizadas mediante la variación de la concentración del formiato y acetato de sodio.

Posteriormente mediante la técnica de voltamperometría cíclica, los resultados obtenidos indican que para llevar a cabo la reducción de Cr (III) a Cr metálico es necesario un potencial de reducción de $-0.87V$ vs SCE para el complejo Cr (III)-formiato y para el complejo Cr (III)-acetato se requiere un potencial de $-0.93V$ vs SCE.

Los resultados obtenidos pusieron en evidencia la factibilidad de obtención de recubrimientos de cromo brillante generando hasta $3.5 \mu m$ de espesor y dando indicios para la producción de recubrimientos de cromo negro, obtenidos mediante condiciones de trabajo industriales.

ABSTRACT

This paper presents the study of Ion Cr (III) by means of chromium chloride, to obtain complexes by adding formate and sodium acetate, resulting in the influence of the concentration of the complex formed obtained by the UV-vis spectrophotometry technique.

Indicating that one of the two characteristic signals of the ion Cr (III) in its absorbance spectrum, is related between the interaction with the formate and/or acetate ions, analyzed by variation of the concentration of formate and sodium acetate.

Later through the cyclic voltammetry technique, the results obtained indicate that to carry out the reduction of Cr (III) to Cr metallic is necessary a reduction potential of -0.87 v vs SCE for the complex Cr (III)-formate and for the complex Cr (III)-Acetate a potential of - 0.93 V vs SCE is required.

The results showed the feasibility of obtaining glossy chrome coatings generating up to 3.5 μm thick and giving indications for the production of black chromium coatings, obtained by working conditions Industrial.



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

AGRADECIMIENTOS

Primeramente, agradezco a mis padres Mario Legorreta, Micaela Ricardo, a mis hermanos, Alexis y Bladimir, en otras palabras, a mi familia, quienes me brindaron todo el apoyo y confianza en las decisiones que he tomado, no existen las palabras suficientes para agradecerles, simplemente Gracias.

Al Consejo Nacional y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para la realización de este posgrado.

Al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ) por las instalaciones, infraestructura y espacios utilizados para la realización de este posgrado.

A todas y cada una de las personas que he conocido hasta este momento.

CONTENIDO

R E S U M E N	1
A B S T R A C T	2
INTRODUCCIÓN	8
CAPÍTULO 1 Antecedentes	10
1.1. Propiedades del cromo	10
1.2. Cromo hexavalente	11
1.2.1 Efectos sobre la salud por cromo hexavalente	11
1.3. Cromo trivalente	12
1.3.1 Efectos sobre la salud por cromo trivalente	12
1.4. Cromo electrolítico	12
1.4.1 Cromo decorativo	14
1.4.2 Cromo negro	14
1.4.3 Alternativa al cromo hexavalente	15
1.5. Estudio de formación de complejos para Cr (III)	15
1.6. Parámetros que influyen en el proceso de galvanoplastia	16
1.7. Estructura de recubrimientos obtenidos por electrodeposición	16
1.8. Celda Hull	17
1.9. Métodos electroquímicos de evaluación de la resistencia a la corrosión	18
1.9.1 Métodos de polarización DC	18
1.9.2 Extrapolación de Tafel	19
1.10. Microscopia electrónica de barrido (SEM)	21
HIPÓTESIS	23
JUSTIFICACIÓN	23
OBJETIVOS	24
CAPÍTULO 2 Metodología y experimentación	26
2.1. Estudio de los agentes complejantes en un baño electrolítico de cromo trivalente	26
2.1.1 Estudio por espectrofotometría UV-Vis	26
2.1.2 Estudio del baño electrolítico por Voltametría.	28
2.2. Electrodeposición de Cr (III)	30
2.2.1 Análisis por Celda Hull	30
2.2.2 Preparación de superficie	30
2.2.3 Predeposición de níquel	30
2.2.4 Electrodeposición de cromo	31

2.2.5	Electrodepósito de cromo Negro.....	32
2.3.	Caracterización de recubrimientos de cromo.....	32
2.3.1	Medición de reflectividad.....	32
2.3.2	Espectroscopia electrónica de barrido (SEM).....	33
2.3.3	Prueba de corrosión.....	33
CAPÍTULO 3 Espectrofotometría ultravioleta-visible.....		35
3.1.	Resultados espectrofotométricos de UV-vis.....	35
3.1.1	CrCl ₃ -6H ₂ O / H ₂ O.....	35
3.1.2	CrCl ₃ -6H ₂ O / HCOONa.....	38
3.1.3	CrCl ₃ -6H ₂ O / CH ₃ COONa.....	42
3.1.4	CrCl ₃ -6H ₂ O / CH ₃ COONa / HCOONa.....	45
3.1.5	CrCl ₃ -6H ₂ O / CH ₃ COONa / HCOONa / H ₃ BO ₃ / NaCl / NH ₄ Cl/2-etil-1-hexanol... 47	47
CAPÍTULO 4 Voltamperometría cíclica.....		50
4.1.	Estudio voltamperométrico para la reducción de Cr (III).....	50
4.1.1	CrCl ₃ -6H ₂ O / H ₂ O.....	50
4.1.2	CrCl ₃ -6H ₂ O / HCOONa.....	52
4.1.3	CrCl ₃ -6H ₂ O / CH ₃ COONa.....	58
4.1.4	CrCl ₃ -6H ₂ O / CH ₃ COONa / HCOONa.....	62
CAPÍTULO 5 Obtención de recubrimientos de cromo.....		66
5.1.	Obtención de recubrimientos de cromo por celda Hull.....	66
5.1.1	Influencia de la solución Buffer.....	66
5.1.2	Influencia del pH.....	69
5.1.3	Resultados de Celda Hull sobre níquel.....	70
5.2.	Electrodeposición de cromo.....	71
5.2.1	Electrodeposición de cromo brillante.....	72
5.2.2	Electrodeposición de cromo negro.....	73
CAPÍTULO 6 Caracterización.....		76
6.1.	Estudio de la reflectancia espectral.....	76
6.2.	Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	77
6.2.1	Morfología de los recubrimientos.....	77
6.2.2	Medición de espesor de recubrimientos.....	82

6.3. Evaluación de la resistencia a la corrosión.....	84
Conclusiones	86
Perspectivas.....	87
Referencias.....	88
Anexos	96

INTRODUCCIÓN

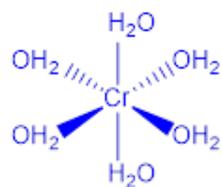
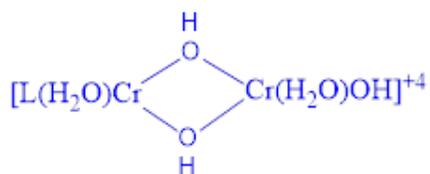
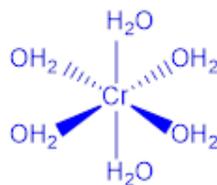
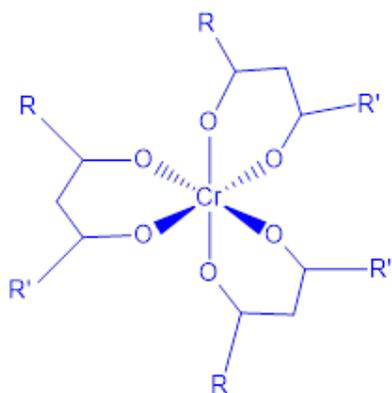
De acuerdo a la necesidad, el uso de la electrodeposición se recomienda cuando por costos o por razones estructurales, es necesario modificar alguna característica del material base [1], donde para solucionar el problema de la corrosión se lleva a cabo el cromado, el cual se sigue elaborando mediante el uso de cromo hexavalente.

Por un lado, se sabe que mediante el uso de cromo hexavalente afecta la salud del trabajador causando diferentes tipos de síntomas y aumentar el riesgo de aparición de cáncer [2], de igual manera es una fuente de contaminación de suelos y aguas, por parte de diferentes tipos de sectores industriales.

Por lo que, la problemática del nivel de contaminación por el uso de soluciones con Cr (VI), ha desarrollado alternativas mediante el uso de soluciones con Cr (III), identificando que el cromo (VI) tiene una alta probabilidad de generación de cáncer de acuerdo a la Agencia Internacional para la Investigación en Cáncer [3], sin embargo el Cr (III), se clasifica como no cancerígeno en humanos [3].

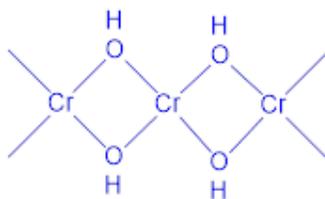
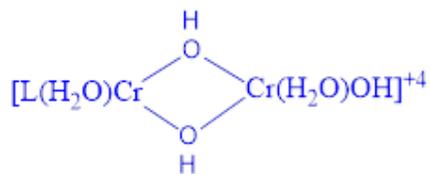
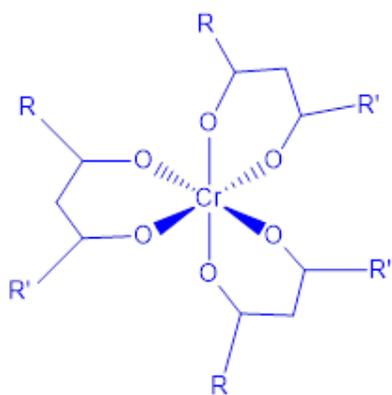
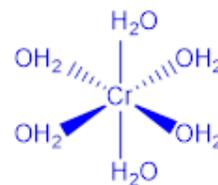
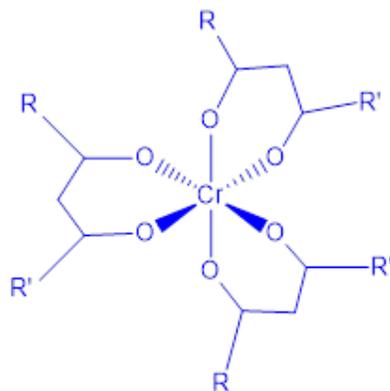
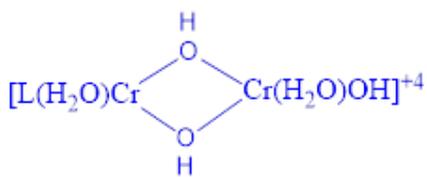
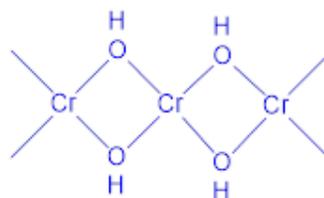
En el proceso de sustitución de Cr (VI) por Cr (III), se han estudiado diversos complejos que favorecen la electrodeposición de cromo metálico, logrado la obtención de recubrimientos de cromo brillante y/o negro, con el fin de la obtención de recubrimientos de cromo decorativo y/o cromo duro, para la resolución de necesidades específicas [4].

Por lo mencionado anteriormente, se propone en este proyecto el estudio de los complejos formados por acetato de sodio y formiato de sodio para la obtención de recubrimientos de cromo brillante y/o negro por medio de electrodeposición, a partir de una solución de Cr (III), de acuerdo a que diversos estudios generados individualmente mediante el uso de acetato de sodio, ácido acético, formiato de sodio y ácido fórmico son los más comúnmente usados y generan resultados favorables.



Capítulo 1

Antecedentes



CAPÍTULO 1 Antecedentes

1.1. Propiedades del cromo

El cromo se encuentra principalmente en la cromita. Este mineral se encuentra en muchos lugares, incluyendo Sudáfrica, India, Kazajstán y Turquía. El cromo metálico generalmente se produce reduciendo la cromita con carbono en un horno de arco eléctrico, o reduciendo el óxido de Cr (III) con aluminio o silicio [5], es un metal plateado, brillante y muy duro que puede tener un alto brillo de espejo. También es inodoro, insípido y maleable [6], en la tabla 1.1 se muestran otras propiedades del cromo [5–7].

Tabla 1.1. Propiedades del elemento cromo

Nombre	Cromo
<i>Número atómico</i>	24
<i>Estado de oxidación</i>	6,3,2
<i>Electronegatividad</i>	1.66
<i>Radio covalente (Å)</i>	1.27
<i>Radio iónico (Å)</i>	0.69
<i>Radio atómico (Å)</i>	1.27
<i>Configuración electrónica</i>	[Ar]3d ⁵ 4s ¹
<i>Primer potencial de ionización (eV)</i>	6.80
<i>Masa atómica (g/mol)</i>	51.996
<i>Densidad (g/ml)</i>	7.19
<i>Punto de ebullición (°C)</i>	2665
<i>Punto de fusión (°C)</i>	1875
<i>Descubridor</i>	Vaughlin en 1797

1.2. Cromo hexavalente

El cromo hexavalente, también conocido como cromo VI, es la forma tóxica del metal cromo. Mientras que algunas formas menos tóxicas del cromo ocurren naturalmente en el ambiente (suelo, rocas, polvo, plantas, y animales), el Cr VI se produce principalmente por procesos industriales[2, 8].

El Cr VI se utiliza en:

- Galvanoplastia
- Fabricación y soldadura de acero inoxidable
- Pigmentos y colorantes
- Revestimientos de superficies
- Curtido de cuero

1.2.1 Efectos sobre la salud por cromo hexavalente

La inhalación de Cr VI puede causar cáncer y efectos no cancerígenos sobre la salud. Efectos de cáncer: Respirar Cr VI durante un largo período de tiempo aumenta el riesgo de cáncer de pulmón y cánceres nasales, respirar Cr VI a niveles altos con el tiempo puede causar o empeorar ciertas condiciones de salud [2, 8], incluyendo:

- Irritación de la nariz, la garganta y los pulmones (secreción nasal, tos)
- Síntomas alérgicos (sibilancias, dificultad para respirar)
- Llagas nasales y perforación de la membrana que separa las fosas nasales (a niveles muy altos de aire en los lugares de trabajo)

1.3. Cromo trivalente

El Cr (III) y (VI) se utilizan en el cromado, en colorantes y pigmentos, en curtido del cuero y en la preservación de la madera y, en cantidades pequeñas, en barrenas para la extracción de petróleo, inhibidores de corrosión, en la industria textil y en el tóner para copiadoras.

Las formas trivalentes predominan en organismos vivos. El cromo trivalente es un elemento residual necesario para mantener un buen estado de salud, ya que ayuda al cuerpo a utilizar el azúcar, la grasa y las proteínas [9].

1.3.1 Efectos sobre la salud por cromo trivalente

La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) ha concluido que no hay pruebas suficientes en humanos o en animales sobre la carcinogenicidad del Cr (III). Sin embargo, podría causar cáncer (tumorigeno) sobre la base de datos en animales. Una revisión de estudios llevados a cabo más de 100 años no mostró ninguna evidencia concluyente de un riesgo de cáncer entre los trabajadores expuestos a aerosoles formados por el cromo metal o compuestos de Cr (III) [10].

1.4. Cromo electrolítico

Los recubrimientos de cromo se han elaborado y analizado desde antes de la época de 1930, donde se han encontrado reportes de electrodepositos de cromo-hierro [11], conociendo la utilización de ácido crómico más ácido sulfúrico para llevar a cabo estos recubrimientos, obteniendo un esquema del proceso de electrodeposición a diferentes potenciales como se observa en la Figura 1.1, de igual manera por la época de los 1940 se da un indicio por el análisis de la obtención de recubrimientos de cromo trivalente [12], logrando obtener información significativa del $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]$.

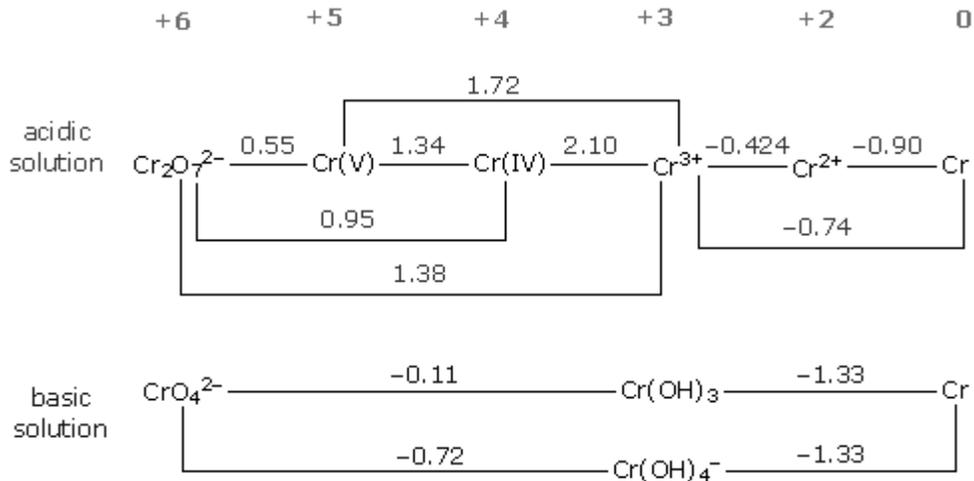


Fig.1.1 Diagrama de potenciales de reducción de Cromo [13].

En el que se sabe que la adición de cromo al acero, aumenta su solidez, dureza y propiedades anticorrosivas (aceros inoxidables, esferas duras, resistentes a ácidos y en diferentes instrumentos de acero), donde al combinarse el cromo con cobalto, tungsteno y molibdeno se utilizan como recubrimientos anticorrosivos[14].

Los cromados comerciales se dividen en dos grupos: decorativo y duro. Para el uso decorativo se emplea una capa delgada sobre una capa más gruesa de níquel (recubrimiento entre 1-3% mayor al metal a depositar). Aunque son películas relativamente delgadas ofrecen las propiedades físicas y químicas necesarias para su aplicación, es decir que la apariencia del depósito se mantiene durante la exposición a la intemperie ya que el cromo tiene una mínima tendencia a mancharse u oxidarse por la acción del ambiente atmosférico. Sin embargo, la resistencia a la corrosión del sistema sustrato/recubrimiento depende también de las películas de níquel y/o cobre que se depositan previas al cromo.

Por el contrario, para el cromo duro se depositan capas gruesas, con el objetivo de ser utilizados en aplicaciones de ingeniería que requieren alta resistencia al desgaste. En este sentido este tipo de películas gruesas van desde 10 μm en adelante y sin ningún recubrimiento previo, presentando una excelente resistencia a la corrosión y al desgaste, aunque su apariencia puede ser mate y deben ser pulidos mecánicamente [15].

1.4.1 Cromo decorativo

Los recubrimientos de tipo decorativos son de bajos espesores, el cual varía de entre 0.1 y 4 μm , generalmente se elaboran sobre superficies con un pre depósito de níquel o capas de cobre y níquel, tienen como objetivo proporcionar al sustrato la característica de brillo y 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 [1, 16].

1.4.2 Cromo 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 [17, 18].

Este tipo de electrolito, ha sido muy requerido debido a su aplicación y utilidad en superficies de absorción de energía, específicamente en paneles solares. Debido a su gran resistencia a la temperatura y a su duración, el cromo negro se ve favorecido frente a otras terminaciones [19–21], por otro lado se analiza la eficiencia al proporcionar al recubrimiento un proceso térmico [22].

Continuando por la década de 1980 se ha analizado este tipo de recubrimientos llevando a cabo estudios volumétricos de Fe-Cr y aleaciones de Fe-Cr-Mo [23], así como estudios electroquímicos en soluciones acuosas de cloruro de Cr (III) [24].

Además de su uso en energía solar, este electrolito se usa con fines decorativos o en accesorios que necesiten poca reflexión, principalmente para uso en óptica,

Las características generales son similares a las de un baño de cromo convencional, de la misma manera con un depósito de níquel previo al depósito de cromo, este con el fin de incrementar la emitancia térmica, por otra parte, el cromo negro sobre sustratos de cobre, proveen una excelente resistencia a la corrosión [1, 25].

Por otro lado, algunas investigaciones se han desarrollado con el fin de diseñar un baño de galvanoplastia, utilizando iones de Cr (III), para la obtención de recubrimientos de

romo negro con propiedades metalúrgicas y ligeras a bajo costo [26], así como su fácil reproducibilidad, analizando la resistencia térmica, la resistencia a la corrosión y la adherencia de los recubrimientos [27].

1.4.3 Alternativa al cromo hexavalente

A lo largo de las últimas décadas se ha buscado la sustitución del cromo hexavalente en la industria galvánica, dado su alto índice de contaminación y riesgo a la salud para los que trabajan en este sector, en el cual se sabe que la solución comúnmente utilizada es la de la tabla 1.2.

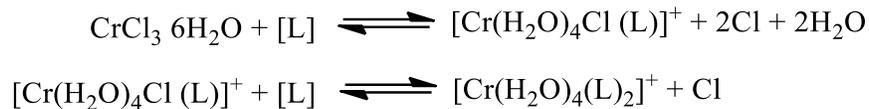
Tabla 1.2. Formulación de baño convencional de cromo hexavalente

<i>Reactivo y condiciones</i>	<i>Cantidades y datos</i>
CrO_3	250g/L
H_2SO_4	2.5g/L
<i>Temperatura</i>	50-60°C
<i>Densidad de corriente</i>	20-50A/dm ²

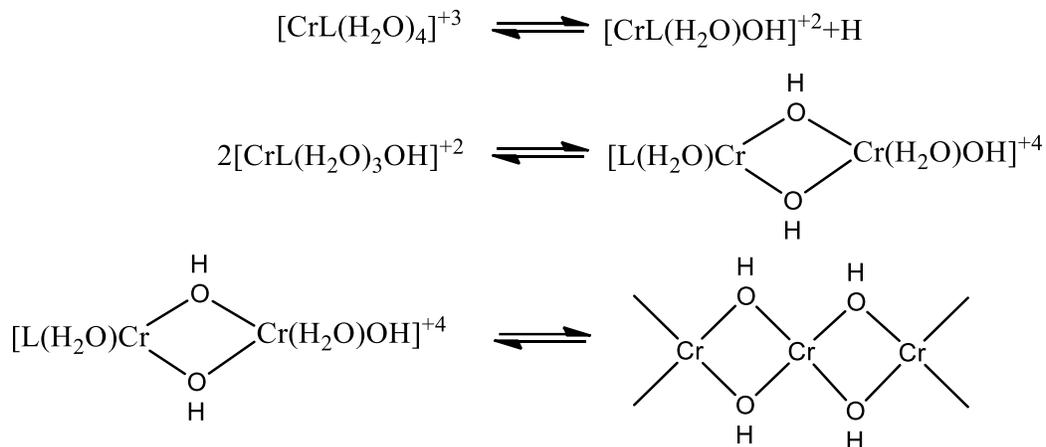
Como se observa en la tabla 1.2, el requerimiento de la elaboración de recubrimientos de cromo metálico a partir de cromo VI no es tan riguroso, a diferencia de la alternativa que se ha llevado a cabo por medio del cromo trivalente, a lo cual existen diversas propuestas y análisis realizados hasta la actualidad, en donde se pueden apreciar un resumen de los baños realizados y analizados para la sustitución del cromo VI en el anexo I [28–50].

1.5. Estudio de formación de complejos para Cr (III)

Analizando diversas soluciones estudiadas (Ver Anexo I), se ha identificado que es necesaria la formación de un complejo con el ion Cr (III) para llevar a cabo la electrodeposición del cromo metálico, donde algunos autores utilizan los iones formiato o iones acetato y dan a conocer un mecanismo particular para la reducción del cromo acomplejado [26-46], como se muestra a continuación.



Incluso se da a conocer que se puede obtener un producto en interacción mediante un puente de hidróxidos, de acuerdo a Anil Baral [44].



1.6. Parámetros que influyen en el proceso de galvanoplastia

En la industria de galvanoplastia existen diversos parámetros a considerar para poder llevar a cabo un correcto depósito. Algunos de los parámetros más importantes en este proceso son la: densidad de corriente eléctrica, temperatura, pH, la naturaleza y estado superficial del cátodo (metal base), la concentración iónica del metal a depositar, la agitación del electrolito, los agentes de adición, la pasividad anódica, entre otros [1].

1.7. Estructura de recubrimientos obtenidos por electrodeposición

Las propiedades de los materiales son determinadas por su estructura, e incluso por pequeñas diferencias que tienen estos al depositar metales mediante soluciones electrolíticas, donde los recubrimientos pueden presentar cuatro tipos de estructuras, columnar, fibrosa, grano fino y laminares o bandas (Fig. 1.2) [51].

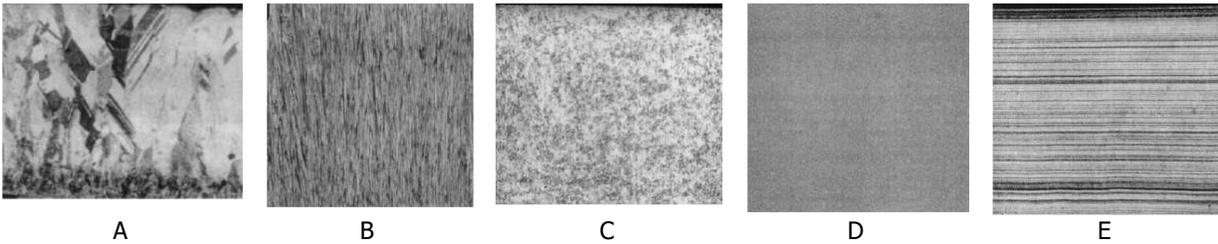


Figura 1.2. (A) Estructura columnar de una solución base de citratos, (B) Estructura fibrosa de una solución de sulfato de níquel, (C) Estructura de grano fino de una solución de cianuro de cobre, (D) Estructura de grano súper fino de una solución de sulfato de cobre con adictivos, (E) Estructura laminar de una superficie oro-cobre.

1.8. Celda Hull

Una celda Hull se caracteriza o se conoce por ser un recipiente trapezoidal que puede albergar un volumen aproximado de 267 ml de solución. Esta geometría permite colocar el panel de ensayo con respecto al ánodo (ver Fig. 1.3 (A)), permitiendo que se deposite en las placas a diferentes densidades de corriente, donde es posible la medición de la densidad de corriente mediante una regla para este tipo de celdas (ver Fig. 1.3 (B)), donde el volumen de la solución permite una optimización cuantitativa de la concentración de aditivo, donde 1 gramo a 267 ml es equivalente a 0,5 oz / gal en el tanque de revestimiento [52].

Este sistema es comúnmente la celda de prueba más utilizada para comprobar cualitativamente la condición de un baño galvánico, debido a que esta permite la optimización del intervalo de densidad de corriente a emplear.

La celda Hull es capaz de replicar el baño de recubrimiento en una escala de laboratorio, esta se llena con una muestra de la solución de metalización y un ánodo apropiado que está conectado a un rectificador. Para este caso el sustrato o pieza a recubrir está remplazada por un panel de prueba que se recubre mediante la celda Hull para mostrar la eficiencia del baño.

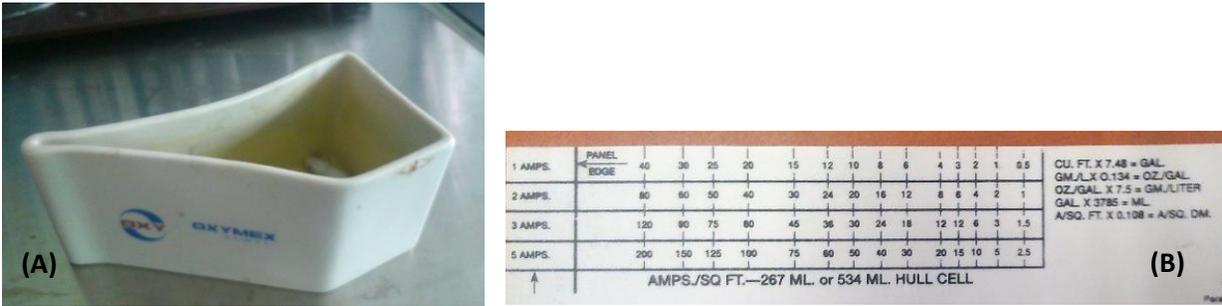


Fig. 1.3. (A) Sistema electroquímico para estudios de evaluación de baños electrolíticos (Celdas Hull), (B) Regla para medición de pruebas de Celdas Hull de 267ml a 534 ml.

1.9. Métodos electroquímicos de evaluación de la resistencia a la corrosión

1.9.1 Métodos de polarización DC

Entre los métodos para las mediciones potencio dinámicas, se encuentran: la polarización cíclica, Voltametría cíclica, polarización por escalones, reactivación potencio dinámica (EPR) y polarización por resistencia lineal (LPR), por ejemplo, la polarización potencio-dinámica y la Voltametría cíclica, son empleadas a menudo como técnicas para la evaluación a nivel laboratorio de la corrosión de materiales [15].

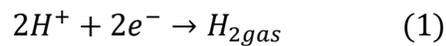
Estas técnicas pueden brindar información importante sobre la velocidad de corrosión, los mecanismos de corrosión y susceptibilidad de materiales específicos ha ambientes determinados. En sí, la polarización implica monitorear el cambio en el potencial de electrodo y la corriente producida por dichos cambios en función del tiempo o del potencial aplicado [15].

Las curvas de polarización se pueden determinar mediante una corriente constante y midiendo el potencial, repitiendo este procedimiento a diferentes valores de corriente tomando la medición en cada caso el nuevo potencial alcanzado, se obtienen las llamadas curvas galvanos-taticas[15].

Otra forma de determinar la relación i vs E consiste en aplicar un potencial constante y determinar la forma en que varía la corriente con ayuda de un potenciostato. Estas curvas son las que encuentran mayor aplicación en los estudios de corrosión de metales [15].

1.9.2 Extrapolación de Tafel

Para que la extrapolación catódica de Tafel sea válida se requiere que la polarización por activación sea solamente la que controle el proceso de reducción. Esta condición se presenta frecuentemente en la disociación de soluciones de ácidos fuertes, en donde la reacción de reducción es de la siguiente manera:



De esta manera se puede observar en la Fig. 1.4 una curva típica de polarización, que al extrapolar la curva catódica de Tafel, hasta el potencial de corrosión, la intersección entre ésta y la curva anódica, permite conocer la velocidad de corrosión o densidad de corriente de intercambio (i_{corr}). Donde las curvas de Tafel muestran un buen comportamiento en electrolitos neutros no aireados.

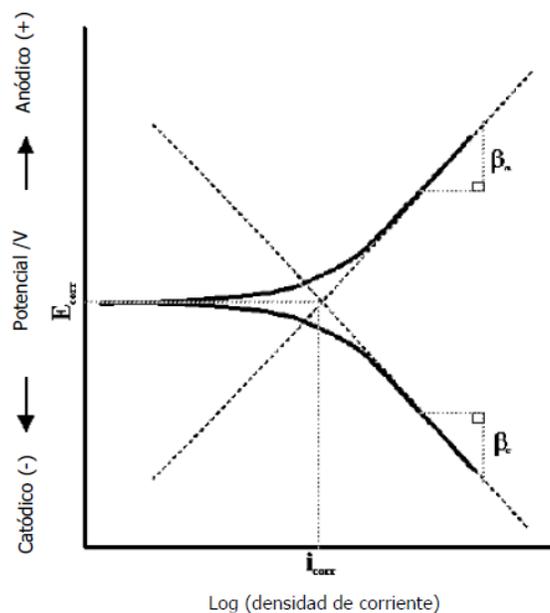


Fig. 1.4. Extrapolación de Tafel.

Asumiendo que no existen otras reacciones de reducción, la polarización catódica estará controlada por:



Donde las reacciones 1 y 2 son equivalentes, sin embargo, el proceso cinético es bastante diferente, en la cual la velocidad de la primera reacción es relativamente alta debido a la disponibilidad de H^+ , mientras que para el segundo caso, la velocidad de la reacción está limitada por la disociación de las moléculas de agua, la cual es baja [15].

Conociendo ambos tipos de reacciones de reducción y oxidación, se puede deducir que al aplicar un sobre potencial (η) se tendrá una corriente neta sobre el electrodo, cuyo comportamiento bajo control por activación está dado por la ecuación de Butler-Volmer donde:

$$i = i_0 \left[e^{\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}} - e^{\frac{-\alpha nF\eta}{RT}} \right] \quad (3)$$

Y al aplicar logaritmos a ambos lados y reacomodando, se llega a la expresión de Tafel:

$$\eta = a + b_a \log i \quad (4)$$

$$\text{Donde: } b_a = \frac{2.303RT}{(1-\alpha)nF} \quad (5)$$

En el cual el valor de b_{anod} se denomina pendiente de Tafel anódica e indica cuantos voltios de sobre potencial es necesario aplicar para que la densidad de corriente aumente un orden de magnitud (V/decada).

Se observan las curvas de polarización anódica y catódica (ver Figura 4), para determinar la velocidad de corrosión donde es necesario extrapolar las curvas desde la región de Tafel (± 250 mV) hasta el potencial de corrosión (E_{corr}).

La velocidad de reducción es igual a la velocidad de oxidación y ambos términos están dados en función de la densidad de corriente (i_{corr}) y aunque las constantes de Tafel (b_a y b_c) pueden ser calculadas de ambas curvas las mediciones pueden ser interferidas por dos fenómenos en particular, polarización por concentración y la caída óhmica [15].

Se sabe que la polarización por concentración ocurre cuando la velocidad de reacción es tan alta que las especies electro activas no pueden alcanzar la superficie del electrodo y la reacción es controlada por la difusión en el electrolito. Por otro lado, la caída óhmica a través de la solución puede causar un comportamiento no lineal a altas densidades de corriente. Sin embargo, existen ventajas en este método donde algunas son: que, bajo condiciones ideales, la precisión de la extrapolación de Tafel es igual o mayor que el de los métodos de pérdida de peso. De igual manera es posible medir velocidades de corrosión extremadamente bajas. En los gráficos de Tafel se obtiene información directa de la corriente de corrosión que se puede relacionar con la velocidad de corrosión.

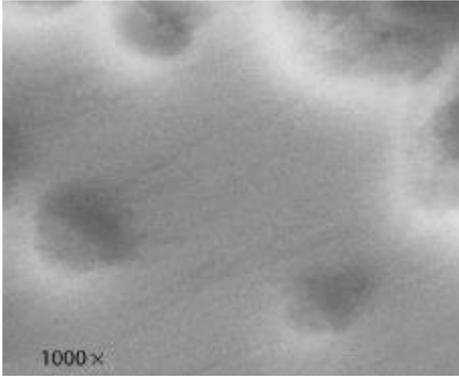
1.10. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido, es empleada como una de las técnicas más versátiles en el estudio y análisis de características micro-estructurales de materiales, permitiendo caracterizar muestras tanto inorgánicas como orgánicas además de muestras biológicas. En esta técnica se pueden observar muestras en tres dimensiones. Esta técnica es una de las primeras que se utilizan frecuentemente con la cual se obtiene información acerca de la topografía y de algunos tipos de la superficie de la muestra. Por otro lado, esta técnica se usa para seleccionar el punto o la región de análisis y de esta manera es posible obtener los tipos de compuestos que se encuentran en la superficie analizada.

La versatilidad de la microscopía electrónica de barrido respecto a transmisión se deriva en gran medida de la gran variedad de interacciones que sufre el haz de electrones en el espécimen y la preparación. En la cual las interacciones pueden dar información sobre la composición del espécimen, topografía, cristalografía, potencial eléctrico, campo magnético local, entre otras.

Esta técnica debe trabajar en un sistema de vacío, tal que permita el viaje del haz de electrones a través de la columna. El sistema de vacío en general depende de las necesidades del equipo y las técnicas a utilizar [15]. En la Fig. 1.5 se observa una imagen obtenida por SEM a partir de un estudio para recubrimientos de cromo brillante y negro.

a)



b)

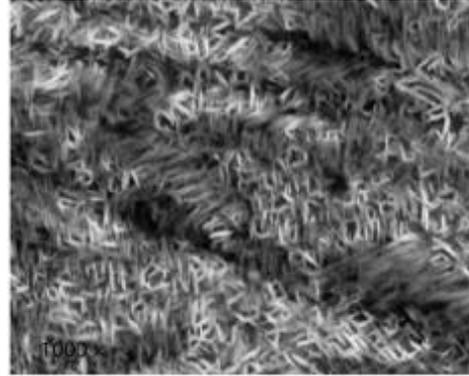


Fig. 1.5. SEM 1000x a) electrodepósito de cromo brillante, b) electrodepósito de cromo negro [17].

Algunas aplicaciones prácticas mediante esta técnica en algunos materiales son, el análisis en morteros y hormigones, para la obtención de la microestructura, las fases cristalinas, las impurezas, la detección e identificación de sales y microfisuración. Otro ejemplo es el análisis de materiales metálicos, donde se logra obtener las fases cristalinas, la textura, su composición, el tamaño de grano y deterioro (corrosión, defectos, fragilización, entre otros) [53].

HIPÓTESIS

Mediante el estudio del incremento de la concentración del agente complejante en relación de 1:1 a 1:5 se obtendrá un baño electrolítico químicamente estable para la obtención de recubrimientos de cromo brillante y/o negro, logrando obtener espesores de 0.5 a 2 μm .

JUSTIFICACIÓN

Los depósitos de cromo obtenidos por vía electrolítica son de gran importancia dentro del campo de los recubrimientos decorativos e industriales, sin embargo, el proceso convencional con soluciones de cromo hexavalente presenta graves inconvenientes desde el punto de vista ambiental y de salud humana.

Actualmente se ha llevado a cabo la sustitución del cromo hexavalente por cromo trivalente, logrando la obtención de recubrimientos de cromo eficientes y comparativos a los recubrimientos por cromo hexavalente. Algunas publicaciones dan indicios que mediante la adición de un agente complejante logra mejorar la apariencia para los recubrimientos en soluciones de cromo trivalente, sin embargo, la baja concentración del complejo formado con el ion metálico reduce la eficiencia para la implementación de grandes baños electrolíticos a nivel industrial.

Por otra parte, se conoce que en los recubrimientos de cromo convencionales se adiciona una capa de níquel previa al cromado para aumentar la resistencia a la corrosión e incluso mejorar la apariencia.

En esta investigación se propone obtener recubrimientos de cromo trivalente con una capa previa de níquel, identificando la concentración ideal del agente complejante que favorezca el aumento de la resistencia a la corrosión y una apariencia similar a los electrodepositos convencionales.

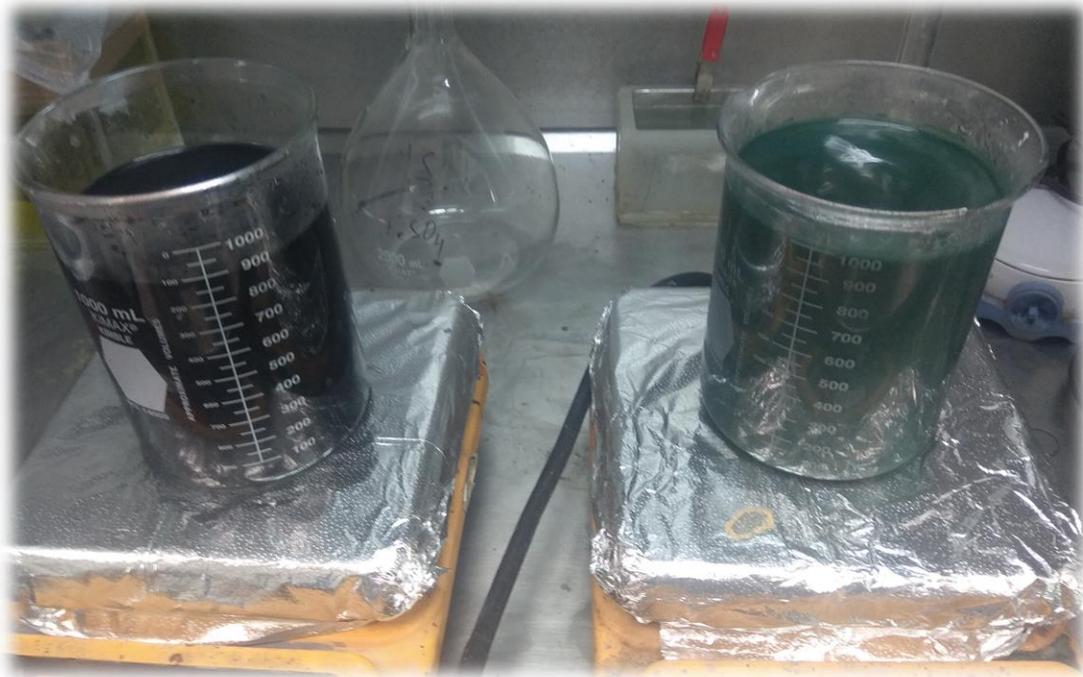
OBJETIVOS

General

Estudiar la influencia de la concentración de los complejantes acetato y formiato de sodio para la obtención de recubrimientos de cromo brillante y/o negro a partir de cromo trivalente.

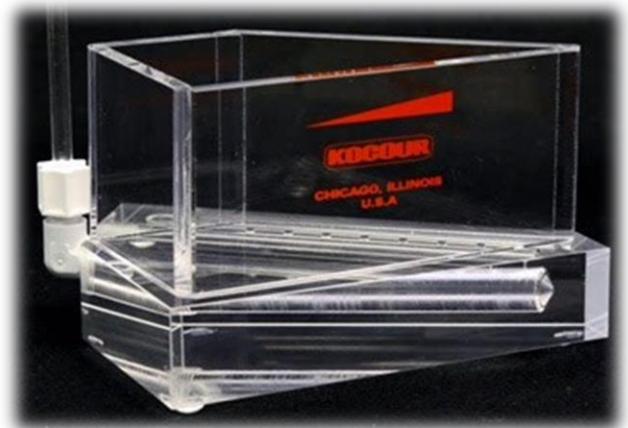
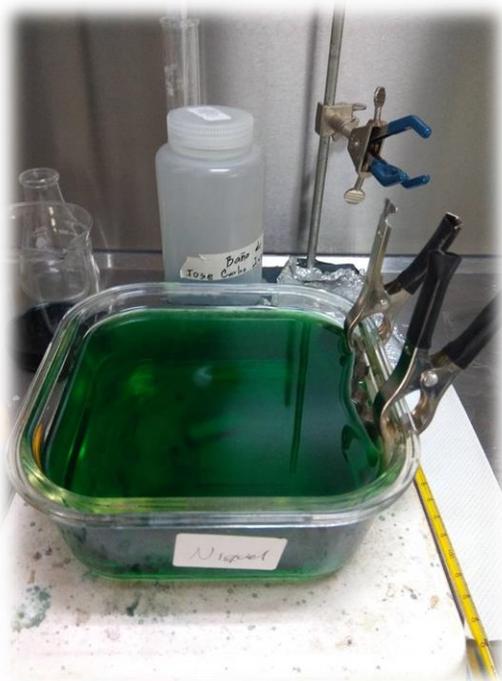
Específicos

- Estudiar el comportamiento químico generado por el acetato y formiato sodio mediante la variación de sus concentraciones por espectrofotometría.
- Estudiar la reducción del Cr^{+3} a Cr^0 por la influencia del agente complejante mediante voltamperometría y determinación de rango de trabajo mediante celda Hull.
- Obtener recubrimientos de cromo con la solución determinada.
- Caracterizar las propiedades físico-químicas de los recubrimientos por técnicas como SEM.
- Evaluar la resistencia a la corrosión por curvas de polarización.



Capítulo 2

Metodología y experimentación



CAPÍTULO 2 Metodología y experimentación

2.1. Estudio de los agentes complejantes en un baño electrolítico de cromo trivalente.

Con el fin de analizar la influencia de los compuestos en la electrodeposición de cromo, se realizó un estudio mediante la formulación de un baño de cromo trivalente establecida para obtención de recubrimientos brillantes, como se muestra en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Formulación de un baño electrolítico para cromado.

Compuesto	g/L	Concentración [M]
CrCl₃·6H₂O	79.934	0.3
HCOONa	27.20	0.4
CH₃COONa	24.609	0.3
H₃BO₃	37.098	0.6
NaCl	23.376	0.4
NH₄Cl	21.396	0.4

Para la obtención de este baño electrolítico, se adiciona cloruro de cromo a una concentración de 0.3 M a una temperatura de 70°C, adicionando consecutivamente las concentraciones como se muestra en la tabla 2.1, seguido de 1 ml de un tensoactivo.

2.1.1 Estudio por espectrofotometría UV-Vis

Se analizó el comportamiento de los agentes complejantes mediante un espectrofotómetro PerkinElmer Lambda XLS +, mediante una celda de cuarzo en un rango de longitud de onda (λ) de 350-700 nm a partir de diluciones preparadas con las soluciones de la tabla 2.2, con una concentración de 0.3M de CrCl₃ en todos los casos y diluyendo a 22 mM para realizar las mediciones correspondientes.

Tabla 2.2. Formulación para análisis Uv-Vis

Solución	Compuesto	Concentración [M]
CrCl₃	CrCl ₃ -6H ₂ O	0.3
F1	HCOONa	0.3
F2	HCOONa	0.6
F3	HCOONa	0.9
F4	HCOONa	1.2
F5	HCOONa	1.5
A1	CH ₃ COONa	0.3
A2	CH ₃ COONa	0.6
A3	CH ₃ COONa	0.9
A4	CH ₃ COONa	1.2
A5	CH ₃ COONa	1.5

2.1.1.1 CrCl₃-6H₂O / H₂O

Este experimento se realizó con el objetivo de identificar el cambio en la esfera de coordinación del CrCl₃, mediante el desplazamiento del ion Cl⁻ para la obtención del ion en equilibrio, obteniendo mediante espectroscopia los valores de la longitud de onda (λ) y lograr identificar la influencia de la adición de los complejantes utilizados.

2.1.1.2 CrCl₃-6H₂O / HCOONa

Se realizaron 4 soluciones bajo diferentes concentraciones de HCOONa como se muestran en la tabla 2.2 con el objetivo de conocer la concentración ideal para la estabilidad del ligante carboxilo en la esfera de coordinación del Cr³⁺, realizando la preparación de dichas soluciones a una temperatura ambiente y un tiempo de reacción de 72 y 120 horas para su punto de equilibrio y realizar sus respectivos análisis.

2.1.1.3 CrCl₃·6H₂O / CH₃COONa

De igual manera se realizaron 4 soluciones, al igual que con el formiato de sodio (HCOONa) bajo diferentes concentraciones y las mismas condiciones de preparación y tiempo de reacción.

2.1.2 Estudio del baño electrolítico por Voltametría.

Se realizaron los diferentes análisis con ayuda de un equipo Potenciostato/Galvanostato BioLogic VSP s/n, a partir de los resultados de las soluciones analizadas conforme al estudio de espectrofotometría UV-Vis, realizando la experimentación con ayuda de una celda electrolítica de 3 electrodos, con las características siguientes:

- Electrodo de trabajo: placa de Níquel.
- Electrodo de referencia: SCE (Saturated calomel electrode).
- Contra electrodo: Alambre de platino.
- Condiciones de trabajo: Temperatura de 25°C ±3, sin agitación.

Bajo este sistema se desea obtener la información acerca de los procesos de reducción en el baño mediante voltametría lineal en la sección catódica a partir del Eoc (Open Circuit Potential).

En esta sección se realizó el ajuste del potencial con respecto al Saturated calomel electrode (E vs SCE) al potencial con respecto al Normal Hydrogen Electrode (E vs ENH).

2.1.2.1 CrCl₃-6H₂O / H₂O

Este experimento tuvo como objetivo el observar los procesos de reducción del Cr³⁺ de acuerdo sus potenciales de reducción según la literatura analizada, adicionando únicamente CrCl₃ en agua destilada, dando un tiempo de reacción de más de 72 horas, realizando una voltamperometría lineal del Eoc a -1.4 V vs SCE en 25ml con una concentración 6mM de Cr³⁺.

2.1.2.2 CrCl₃-6H₂O / HCOONa

En este experimento se desea conocer la influencia del HCOONa para la reducción del Cr³⁺ a Cr⁰ tomando como muestra la solución con la concentración ideal, de acuerdo a la conclusión obtenida previamente, con el estudio de espectrofotometría UV-Vis, utilizando la concentración de Cr³⁺ de 6mM.

2.1.2.3 CrCl₃-6H₂O / CH₃COONa

De igual forma se analizó mediante Voltamperometría lineal la influencia del CH₃COONa para la reducción del Cr³⁺ a Cr⁰, tomando como solución de estudio la que contiene la concentración ideal de CH₃COONa, de acuerdo a las conclusiones previas.

2.1.2.4 CrCl₃-6H₂O / CH₃COONa / HCOONa / H₃BO₃ / NaCl / NH₄Cl

Este experimento tiene como objetivo analizar la influencia de las concentraciones obtenidas de los agentes complejantes en una solución completa (SC), adicionando las sales conductoras, el H₃BO₃ y el tensoactivo, para la reducción de Cr³⁺ a Cr⁰.

2.2. Electrodeposición de Cr (III)

2.2.1 Análisis por Celda Hull

Para esta sección se analizó mediante celda Hull las soluciones preparadas completas de F1, F3, A1, A3, y SC, con y sin tensoactivo (2-etil-1-hexanol) con el fin de identificar el rango de trabajo, apariencia y eficiencia de la solución, la cual se llevó a cabo mediante un tiempo de 3 min, una corriente de 3 amperios, sobre un sustrato de acero o latón de 10x7.5 cm.

2.2.2 Preparación de superficie

Se utilizó un sustrato de acero al carbón 1008, donde se sometió a un pre depósito de níquel seguido del depósito de cromo, a lo cual, para depositar el níquel se preparó la superficie de acuerdo a los pasos siguientes.

1. Pulido mecánico
2. Desengrase electrolítico
3. Lavado
4. Decapado con ácido sulfúrico
5. Lavado

2.2.3 Predepósito de níquel

Se realizó un predepósito de níquel con la finalidad de obtener un recubrimiento con una mejor protección contra la corrosión, donde se realizó en un baño de níquel decorativo con la siguiente composición.

NiCl ₂	26 g/L
NiSO ₄	112 g/L
Ácido Bórico	19.2 g/L
Abrillantadores	45 ml/L

Donde se utiliza un ánodo de sacrificio de níquel, bajo las condiciones de trabajo que se muestran a continuación y se representa en la figura 2.1.

- Densidad de corriente de 2 A/dm²
- Temperatura (T) de 60°C
- pH 4.0
- Agitación mecánica.
- Tiempo (t) de 10 min

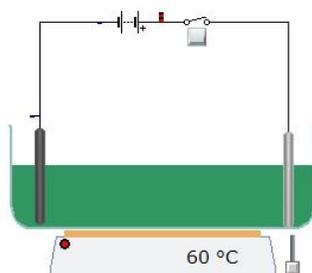


Fig. 2.1. Sistema para la electrodeposición de níquel.

2.2.4 Electrodeposición de cromo

Una vez obtenido el sustrato con su predeposición de níquel, se procedió a realizar el electrodeposición de cromo a partir del baño de cromo trivalente establecido previamente, trabajando con las condiciones establecidas a continuación.

- Densidad de corriente de 2-10 A/dm².
- Ánodo de titanio.
- Agitación mecánica.
- Temperatura de 40°C ±5.

2.2.5 Electrodeposición de cromo Negro

De la misma manera al obtener el sustrato con su predeposición de níquel, se procedió a realizar el análisis para la electrodeposición de cromo negro a partir del baño de cromo trivalente establecido previamente, trabajando con las condiciones establecidas a continuación.

- Densidad de corriente de 10-50 A/dm².
- Ánodo de titanio.
- Agitación mecánica.
- Temperatura de 40°C ±5.

2.3. Caracterización de recubrimientos de cromo

Al obtener los depósitos de cromo, se procede a caracterizar los recubrimientos mediante diversas técnicas con el fin de obtener un punto comparativo que identifique las características desarrolladas para cada recubrimiento de acuerdo a la influencia generada por cada condición de trabajo.

2.3.1 Medición de reflectividad

En esta sección se procede a la medición de reflectancia con el fin de identificar una de las características de un recubrimiento convencional con los obtenidos en este proyecto e identificando una característica para los recubrimientos oscuros, con ayuda del software Ocean Optics SpectraSuite y su respectivo equipo como se muestra en la Figura 2.2, el cual cuenta con una fuente de alimentación, un espectrómetro en miniatura USB200 y dos muestras de referencia para blanco y negro.



Fig. 2.2. Esquema de equipo Ocean Optics.

2.3.2 Espectroscopia electrónica de barrido (SEM)

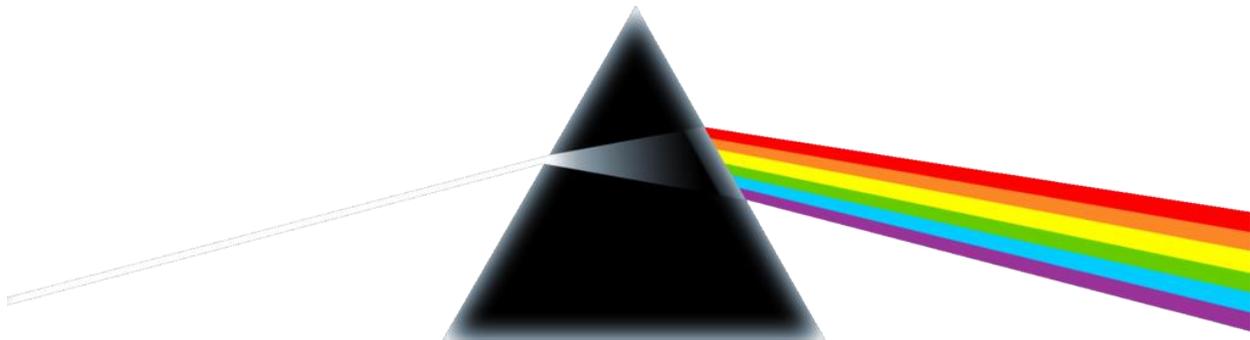
Los electrodepositos de cromo obtenidos, se caracterizaron por un equipo de SEM marca JOEL modelo JSM-5400 LV Scanning Electron Microscopy, con el objetivo de conocer las características físicas de los recubrimientos y de la misma manera obtener la medida del espesor obtenido.

2.3.3 Prueba de corrosión

Esta caracterización se realizó mediante una celda de corrosión de tres electrodos como se muestra en la Figura 2.3, con la ayuda de un potencióstato galvanostato BioLogic VSP s/n se realizaron las pruebas de corrosión con el recubrimiento de cromo obtenido como electrodo de trabajo, un electrodo de Calomel (KCl saturado) como electrodo de referencia, alambre de platino como contra electrodo y un electrolito soporte de NaCl al 3% wt, pH de 3.1 a 3.3, utilizando la técnica de curvas de polarización, aplicando un potencial de $\pm 300\text{mV}$ a partir del E_{corr} .

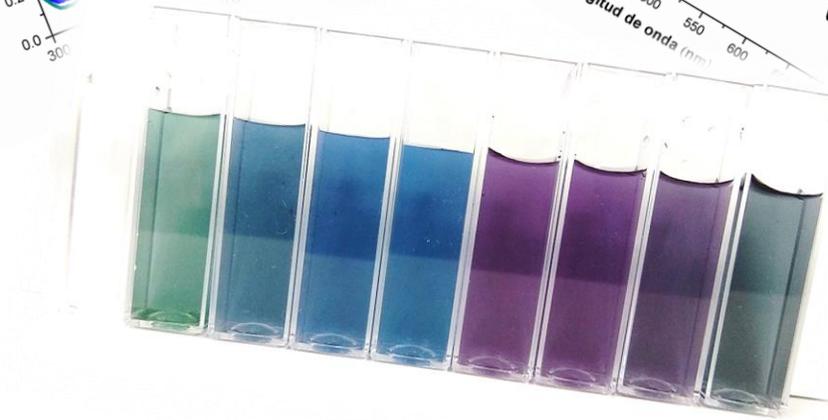
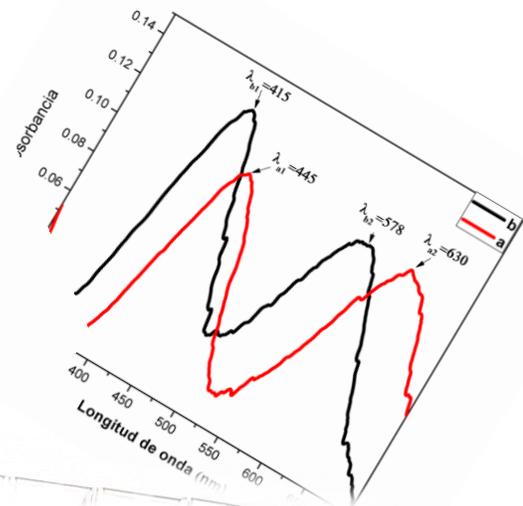
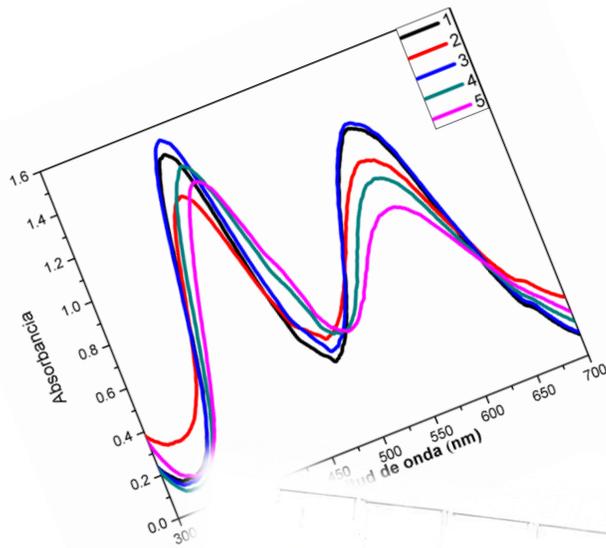


Fig. 2.3. Celda de corrosión



Capítulo 3

Espectrofotometría UV-vis



CAPÍTULO 3 Espectrofotometría ultravioleta-visible

3.1. Resultados espectrofotométricos de UV-vis

De acuerdo a lo propuesto en el capítulo 2, los resultados espectrofotométricos proporcionados por los agentes complejantes sobre el CrCl_3 , generan una influencia en apariencia física y espectrofotométrica en la solución dada la variación de la concentración de los complejantes, en el cual se toma en consideración como resultado favorable la velocidad de reacción, dada la estabilización a la longitud de onda (λ) analizada.

3.1.1 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{O}$

En la Fig. 3.1 se observa los espectros de absorbancia obtenidos de una disolución de CrCl_3 , donde se realizaron los análisis a un tiempo de 5 minutos después de la preparación de la disolución y a 96 horas a una temperatura de 25°C , en el cual se puede observar el color característico del CrCl_3 de color verde y una coloración azulada después de las 96 horas (Ver Fig. 3.2).

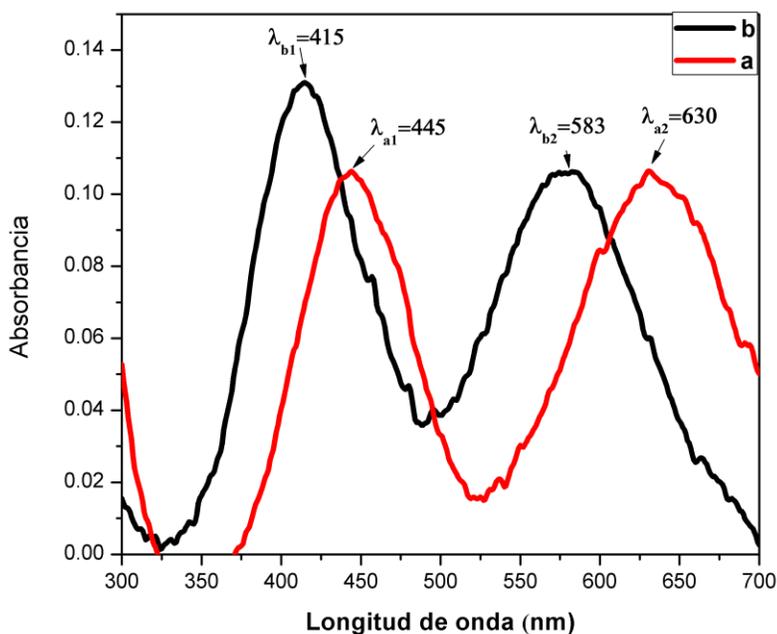


Fig. 3.1. Espectros de absorción de CrCl_3 , a) 5 minutos y b) 96 horas, $T=25^\circ\text{C}$.

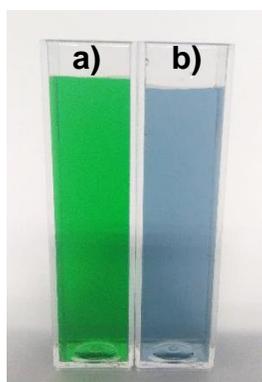
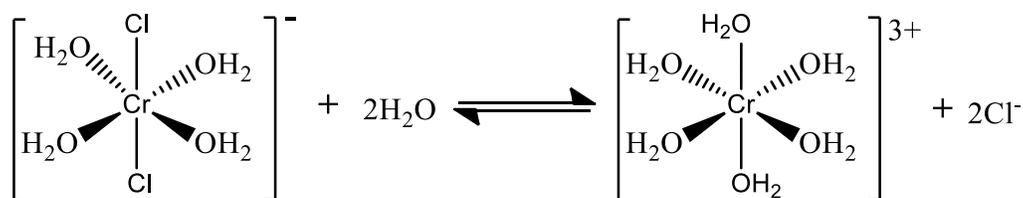


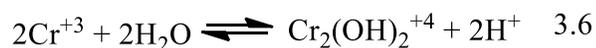
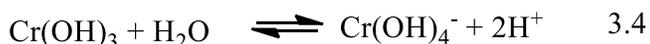
Fig. 3.2. Dilución de CrCl_3 , a) 5 min y b) 96 horas a 25°C .

En los espectros obtenidos en la Fig. 3.1 se logran observar los dos picos característicos del Cr^{3+} , donde se aprecia que para la solución “a” su longitud de onda es de $\lambda_{a1}=445\text{nm}$ y $\lambda_{a2}=630\text{nm}$ a diferencia de la solución “b” que proporciona las longitudes de ondas de $\lambda_{b1}=415\text{nm}$ y $\lambda_{b2}=583\text{nm}$, observando que después de 96 horas ocurre un desplazamiento notable en las dos λ obtenidas con respecto a la solución inicial. Esto se pueden relacionar al $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}]^+$ en la solución “a” de acuerdo a la literatura consultada [34, 54] con un margen de error del 1% y la estabilización del Cr (III) para obtener $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ las cuales coinciden a la literatura [34, 55, 56].

Una vez obtenidos estos resultados se procedió a realizar una solución nueva con el CrCl_3 , preparándola a una temperatura de 80°C , obteniendo un espectro de absorbancia similar al de la solución “b” con un margen de error de 0.5%, lo cual logra indicar que al disolver el CrCl_3 a mayores temperaturas favorece la velocidad de reacción para la estabilización del Cr con el H_2O y obtener $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Obteniendo la coloración azulada como se muestra en b) de la Fig. 3.2, por lo que se logra proponer que el mecanismo es el siguiente.



Donde de acuerdo a los espectros obtenidos, al llegar al equilibrio y obtener el producto de $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ se observa un incremento en la absorbancia del primer pico en $\lambda=415\text{nm}$, indicando un incremento en la concentración de un producto. Analizando el diagrama de pourbaix del Cr-H₂O (ver anexo II) bajo las condiciones trabajadas y las ecuaciones en equilibrio (ver anexo II), se tiene que las reacciones predominantes son las siguientes.



Estas se relacionan a diversos análisis previos consultados [57–60] donde se propone la formación de hidróxidos.

En este punto se consideró realizar un análisis sobre el comportamiento del CrCl_3 disuelto, a diferentes unidades de pH, obteniendo los resultados espectrofotométricos de la Fig. 3.3.

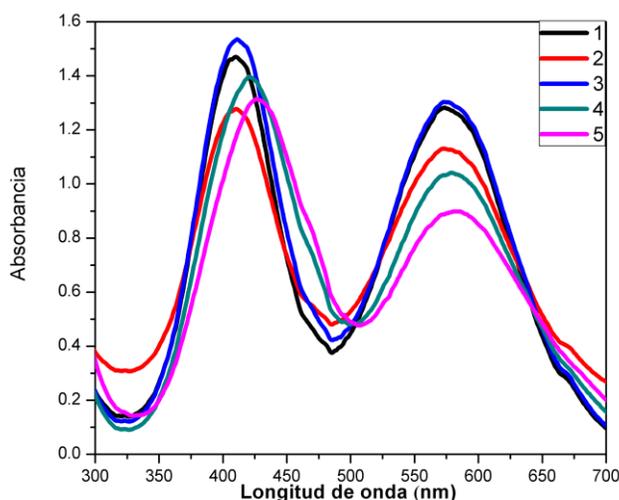


Fig. 3.3. Espectros de absorción de CrCl_3 a diferentes unidades de pH, T=25°C.

De acuerdo en los resultados obtenidos se observa que la influencia del aumento del pH produce una disminución en la absorbancia de la segunda señal de 570-590 nm, como se observa en el gráfico de la Fig. 3.4.

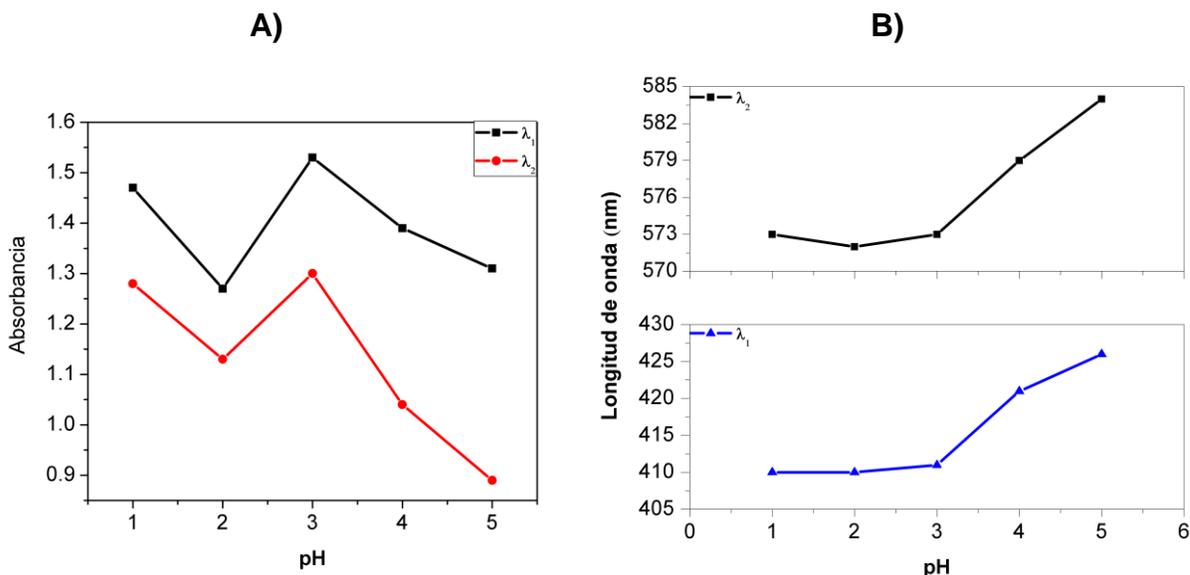


Fig. 3.4. A) Absorbancia y B) longitud de onda a diferentes unidades de pH del CrCl_3 disuelto.
 $T=25^\circ\text{C}$.

Observando de la misma manera un desplazamiento en la longitud de onda, indicando que se lleva a cabo otra reacción generando los posibles hidróxidos y una disminución del producto de $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

3.1.2 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{HCOONa}$

Al analizar la base del comportamiento del Cr (III) en agua, se procede a identificar la influencia que proporciona el HCOONa como complejante sobre el ion Cr (III), mediante la relación del Cr (III) con el incremento de la concentración del HCOONa , produciendo las relaciones de solución 1-1 hasta 1-5, obteniendo como resultado sus respectivos espectros de absorción con las concentraciones utilizadas como se muestra en la Fig. 3.5.

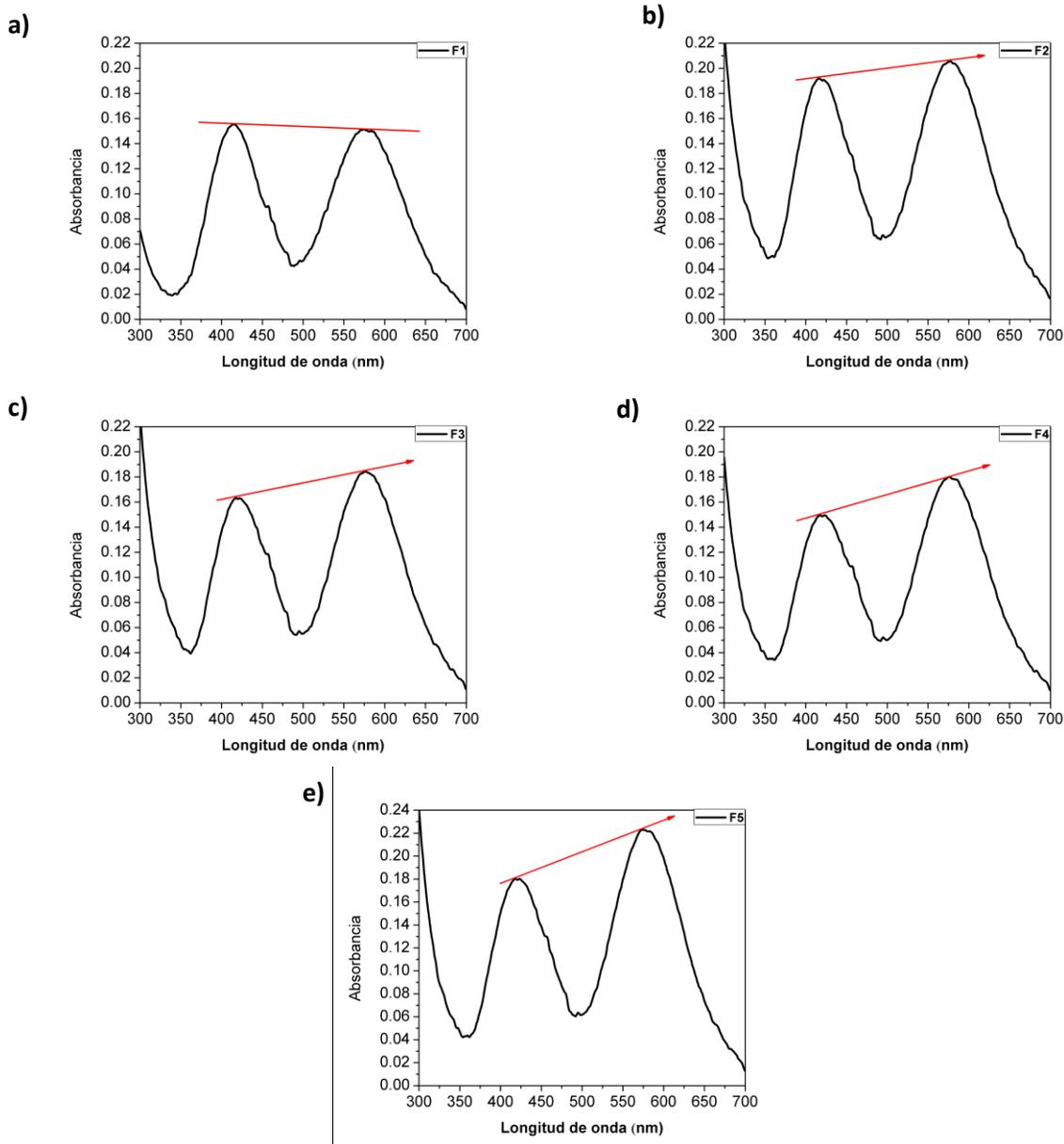


Fig. 3.5. Espectro de absorbancia del CrCl_3 con HCOONa después de 98 horas a una concentración de a)0.3M, b)0.6M, c)0.9M, d)1.2M y e)1.5M. $T=25^\circ\text{C}$.

De acuerdo a la información proporcionada por los espectros de absorbancia, se puede identificar una diferencia en la segunda señal de absorbancia de λ_2 con respecto a la primera señal de λ_1 , indicando que al tener mayor concentración de HCOONa favorece el incremento de concentración del complejo cromo-formiato.

Se identifica que el ion $\text{Cr}(\text{III})$ al interactuar con un complejante, éste produce un incremento en la segunda señal [55, 61–64], a cual para este caso proporciona una coloración azulada similar al del $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ mediante el incremento de la concentración, como se puede observar en la Figura 3.6.

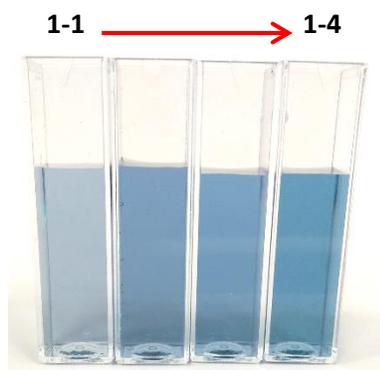


Fig. 3.6. Coloración de dilución de cromo-formiato con incremento de concentración de HCOONa.

De la misma manera se logra identificar que la concentración produce un cambio en las longitudes de ondas obtenidas hasta un punto de estabilización, indicando la presencia del producto deseado, como se puede observar en la Fig. 3.7.

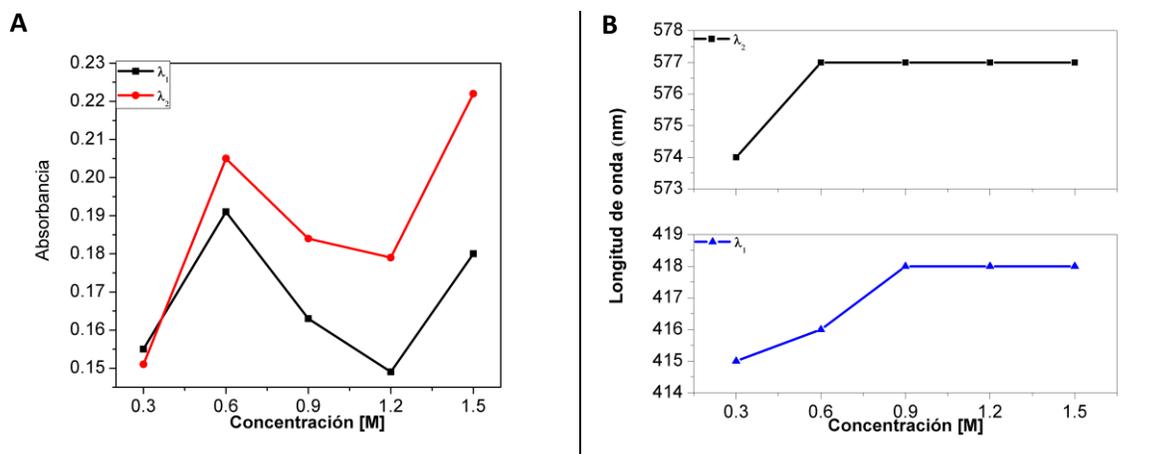


Fig. 3.7. A) Absorbancia y B) longitud de onda a diferentes concentraciones de HCOONa. T=25°C.

Existiendo la estabilización para λ_2 con una concentración de 0.6M y una estabilización para λ_1 a una concentración de 0.9M, existe otra variación que se produce conforme al incremento de la concentración del HCOONa, la cual genera una variación de pH, como se observa en la Fig. 3.8, indicando un incremento significativo a partir de una concentración de 0.9M.

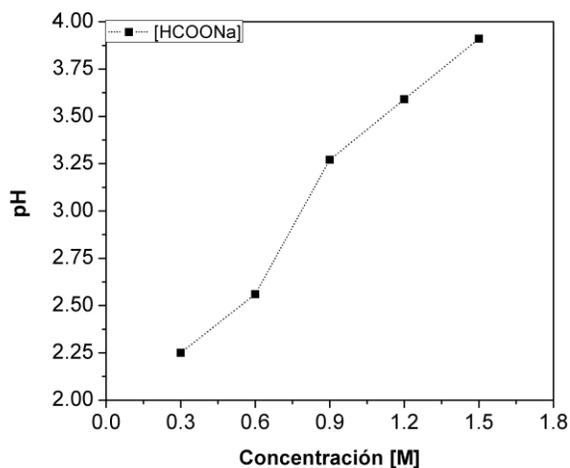
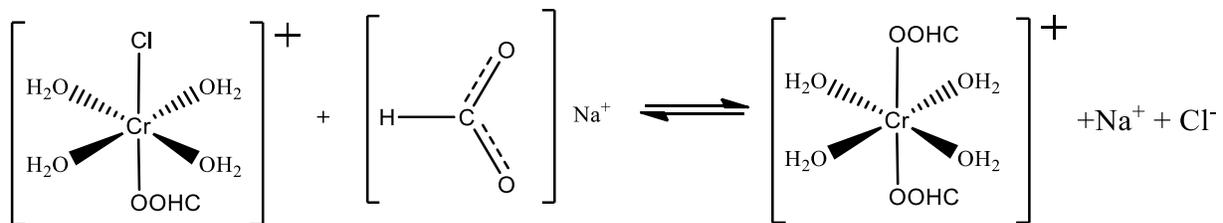
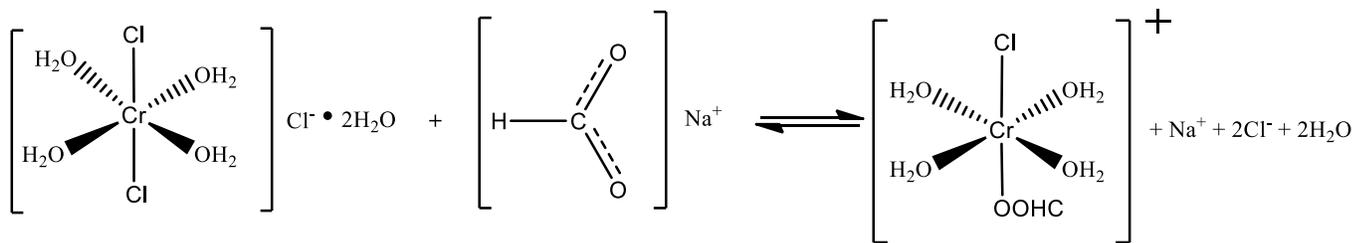
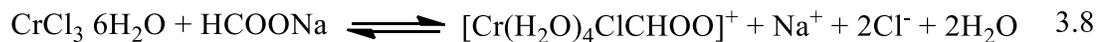


Fig. 3.8. Variación de pH vs concentración del HCOONa.

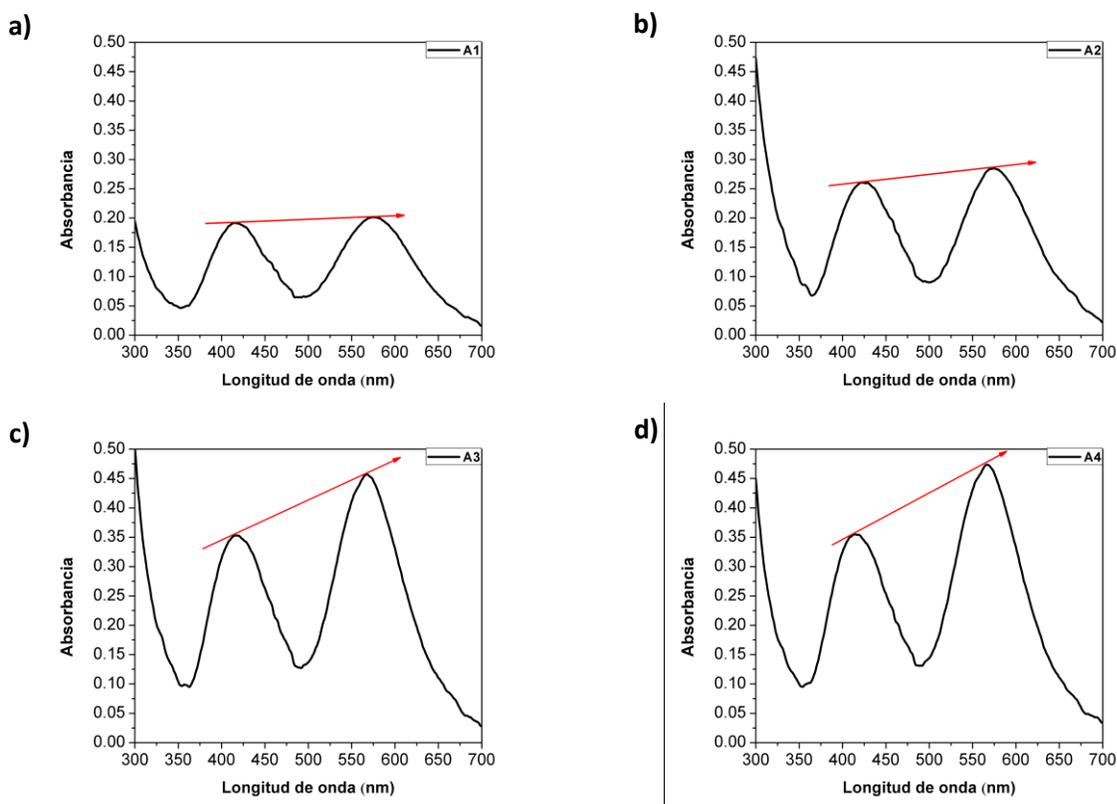
Analizando la información proporcionada se propone el siguiente mecanismo de reacción para el ion Cr (III) con el HCOONa.



Tomando en cuenta esta propuesta y los resultados obtenidos en el espectro de absorbancia, no se puede considerar que se lleve a cabo solo la producción del cromoformiato, dado que existen diferentes reacciones colaterales como se presentan en la dilución del ion Cr (III) con agua produciendo las reacciones 1 a 7 mencionadas anteriormente.

3.1.3 CrCl₃·6H₂O / CH₃COONa

Al identificar la influencia generada por el HCOONa se propone estudiar otro compuesto similar, el cual es el CH₃COONa como segundo complejante sobre el ion Cr (III), el cual proporciona la siguiente información de sus respectivos espectros de absorbancia (ver Fig. 3.9) de acuerdo al incremento de concentración del CH₃COONa utilizado.



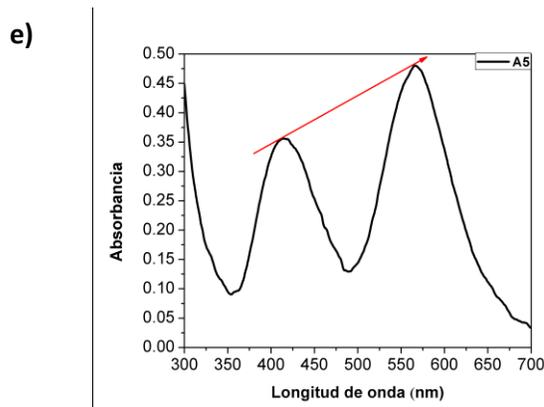


Fig. 3.9. Espectro de absorbancia del CrCl_3 con CH_3COONa después de 98 horas a una concentración de a) 0.3M, b) 0.6M, c) 0.9M, d) 1.2M y e) 1.5M. $T=25^\circ\text{C}$.

El análisis de los espectros de absorbancia obtenidos proporciona información significativa de acuerdo al incremento de absorbancia de la segunda señal indicando que la señal proporcionada de 568 nm de la longitud de onda se puede considerar como la señal de la interacción producida por el ion $\text{Cr}(\text{III})$ con dos iones acetato, debido a que a una concentración baja del ion acetato proporciona una longitud de onda de 575 nm y el incremento de la concentración genera la variación de la longitud de onda como se observa en la Fig. 3.10.

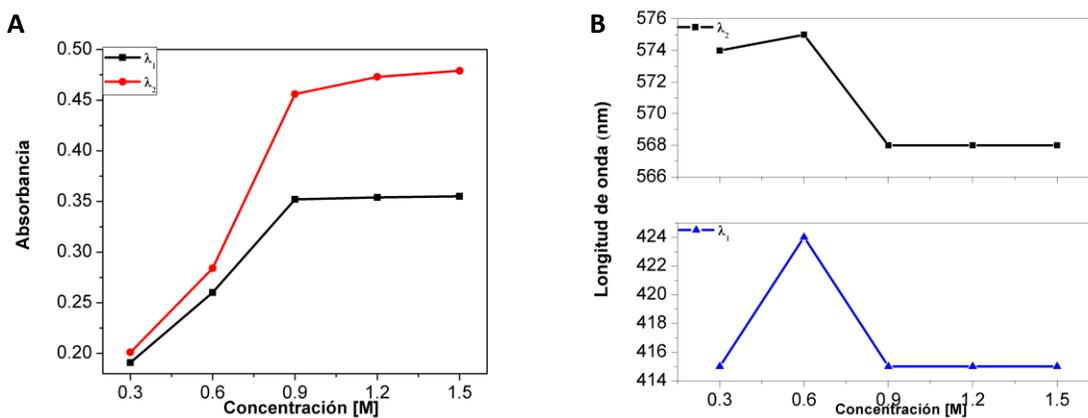


Fig. 3.10. A) Absorbancia y B) longitud de onda a diferentes concentraciones de CH_3COONa . $T=25^\circ\text{C}$.

La Fig. 3.10 indica que a partir de una concentración de 0.9M de CH_3COONa se obtiene una mayor interacción cromo-acetato, dado que, a partir de esa concentración logra llegar a un equilibrio, manteniendo una longitud de onda para $\lambda_1=415\text{nm}$ y $\lambda_2=468\text{nm}$, observando como característica física una coloración violeta para este caso, que tiene relación a la producción del cromo-acetato como se puede observar en la Fig. 3.11.

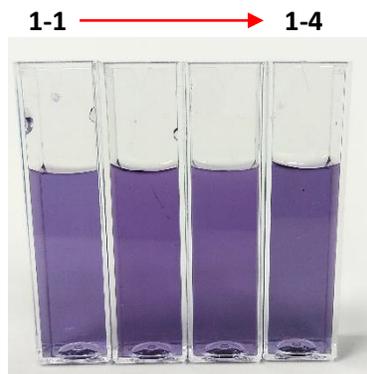


Fig. 3.11. Coloración de dilución de cromo-acetato con incremento de concentración de CH_3COONa .

De la misma manera que el complejante HCOONa , existe un incremento de pH conforme el aumento de la concentración de CH_3COONa , observando que el salto con mayor incremento se da a partir de una concentración de 0.9M como se muestra en la Fig. 3.12.

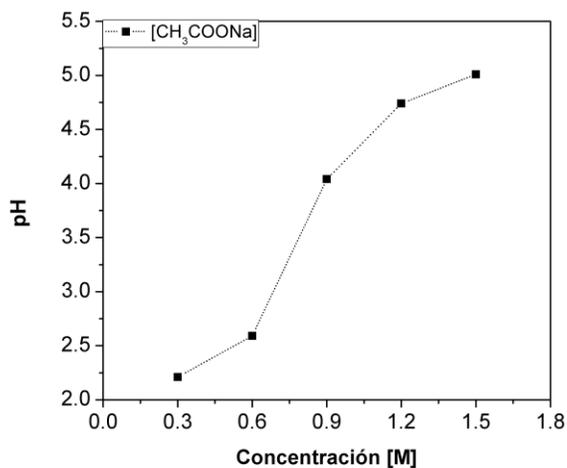
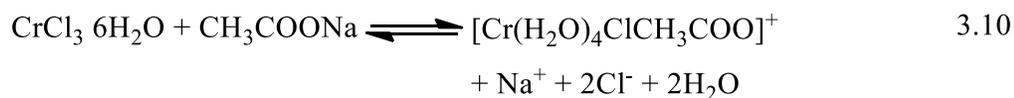
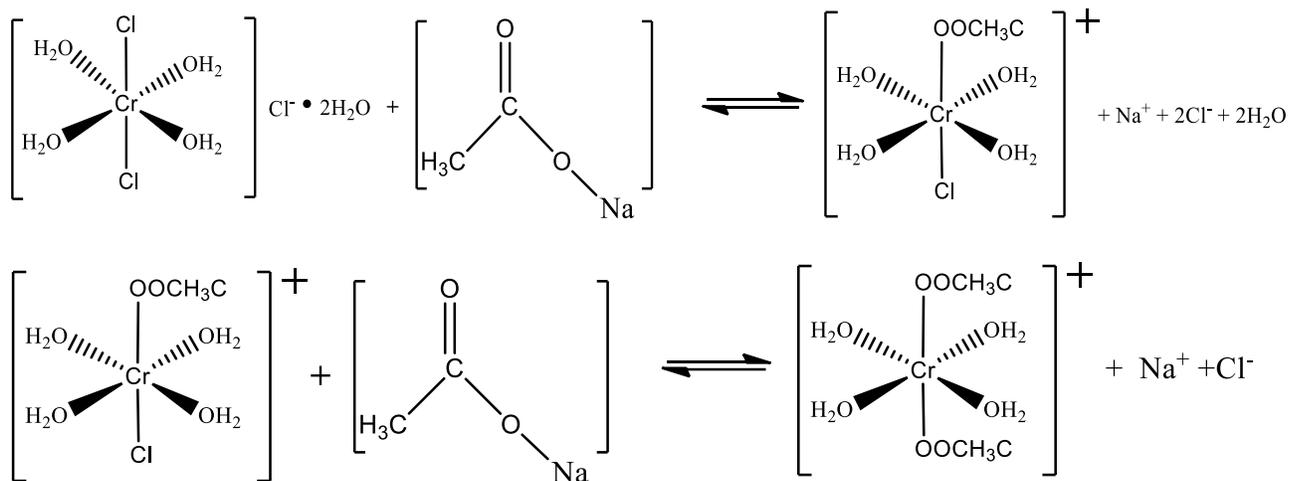


Fig. 3.12. Variación de pH vs concentración del CH_3COONa .

De esta manera para esta sección se propone que el sistema de reacción siguiente.





3.1.4 CrCl₃·6H₂O / CH₃COONa / HCOONa

De acuerdo a los resultados obtenidos para cada complejante analizado, se logra proponer las concentraciones a utilizar para la realización de una solución con la interacción de ambos complejantes, donde se sugiere utilizar un rango de concentración de 0.6-0.9M para obtener la relación de 1:2 entre el ligante y el ion metálico, con el fin de la producción del cromo-acetato/formiato y un pH menor a 4.5 y obteniendo el espectro de la Fig. 3.13.

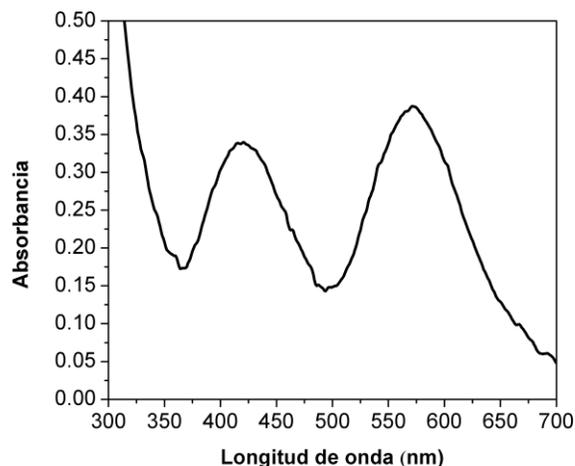


Fig. 3.13. Espectro de absorbancia del CrCl₃ con HCOONa y CH₃COONa después de 98 horas.

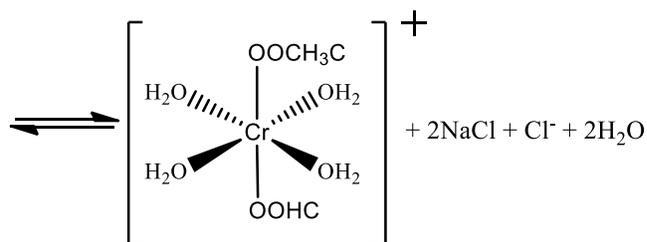
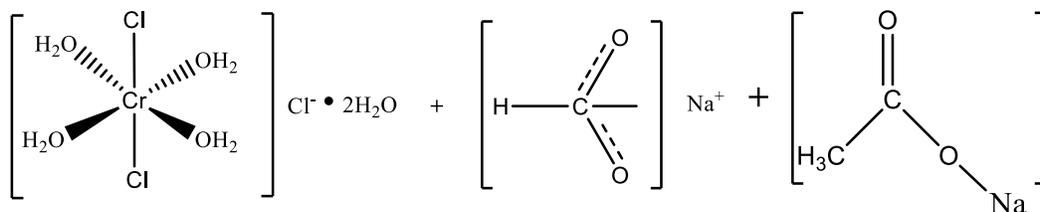
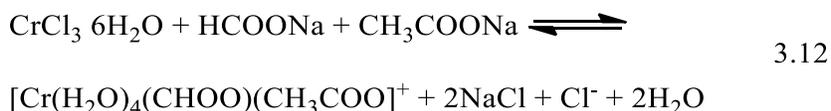
El espectro de esta solución proporciona una absorbancia similar a resultados previos, con una longitud de onda de para el primer pico de 420 nm y 578 nm para el segundo pico, identificando la interacción entre el ion Cr (III), debido a los desplazamientos de las

longitudes de ondas, proporcionando una coloración azul como se observa en la Fig.3.14 con un pH de 3.3, lo cual se ajusta a las condiciones propuestas.



Fig. 3.14. Coloración de dilución de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{CH}_3\text{COONa} / \text{HCOONa}$.

De acuerdo a las reacciones propuestas para cada complejante, en este caso se logra proponer que en esta ocasión se pueden obtener dos casos. En el cual se tiene como caso 1, se logra cada reacción por separado obteniendo un porcentaje de concentración de cromo-acetato y otro porcentaje de cromo-formiato y caso 2, se está llevando a cabo una reacción en conjunto obteniendo un producto cromo-acetato/formiato, proponiendo el siguiente mecanismo de reacción.



3.1.5 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / CH_3COONa / HCOONa / H_3BO_3 / NaCl / NH_4Cl / 2-etil-1-hexanol

Teniendo en consideración los resultados previos se realiza la solución en conjunto con las sales conductoras y el tensoactivo, obteniendo el espectro de la Fig. 3.15.

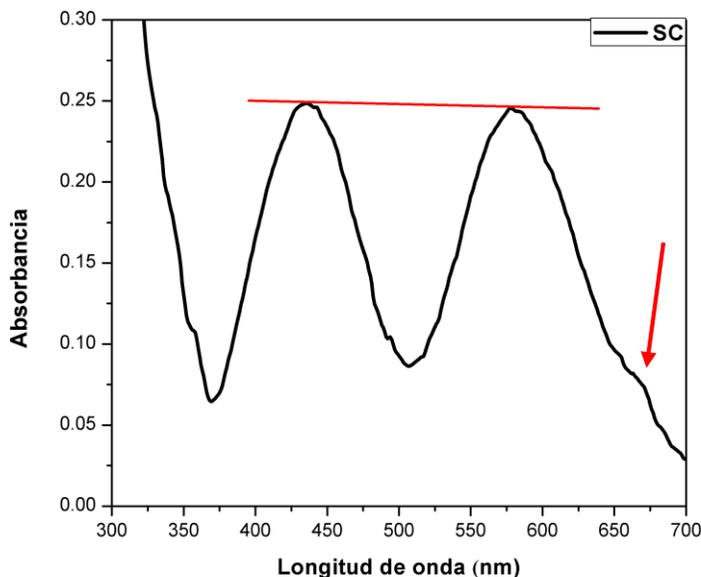


Fig. 3.15. Espectro de absorción del CrCl_3 como solución completa (SC).

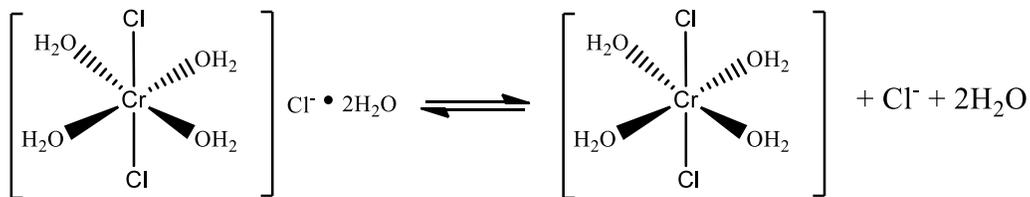
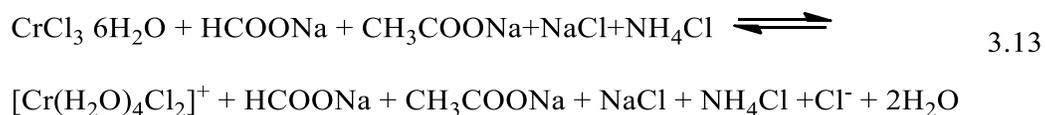
En este caso se aprecia que las dos señales obtenidas del Cr (III) proporcionan una longitud de onda similar a la obtenida en la sección 3.1.4, con una longitud de onda para el primer pico de absorción de 436 nm y una longitud de onda para el segundo pico de 578 nm.

En base a esto se define que, se lleva a producir la reacción entre los iones formiato/acetato con el ion Cr (III), sin embargo, la absorbancia obtenida en ambas señales tanto de λ_1 y λ_2 son de aproximadamente de 0.25 e identificando que existe otro producto en el medio. Proponiendo la interacción del ion Cr (III) con el ion Cl^- , observando una señal en la longitud de onda a 675 nm (ver Fig. 3.15) lo cual se correlaciona a estudios previos [55, 56, 65], proporcionando una coloración verde como se observa en la Fig. 3.16 y con un pH de 3.7.

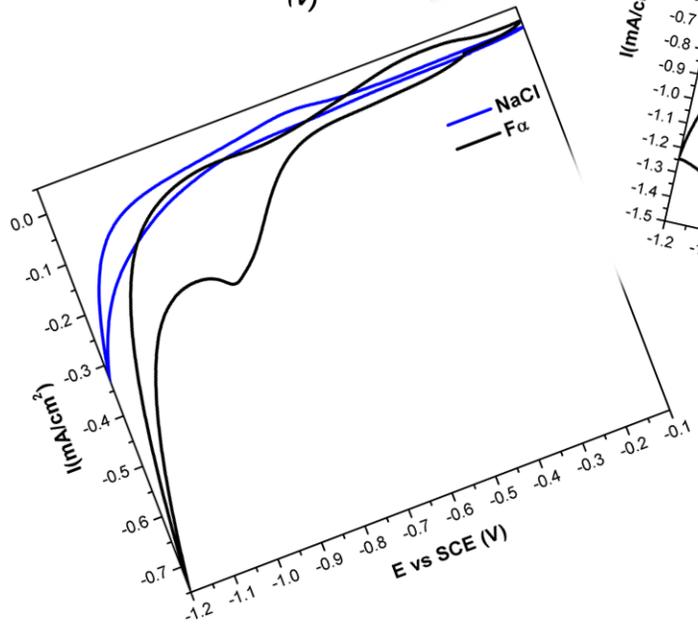
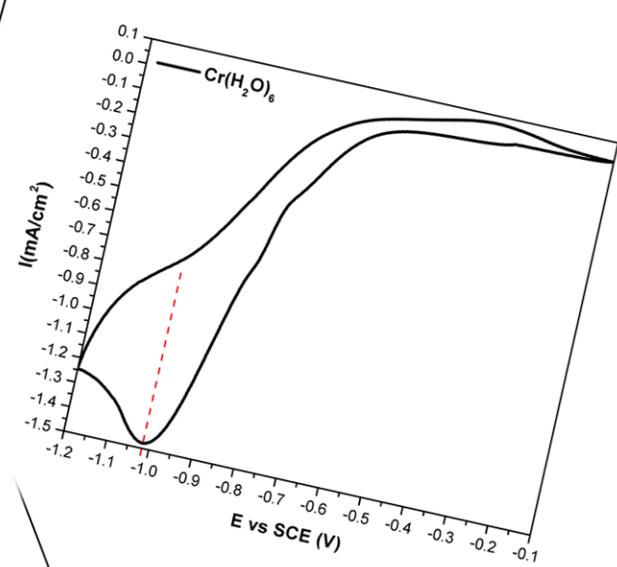
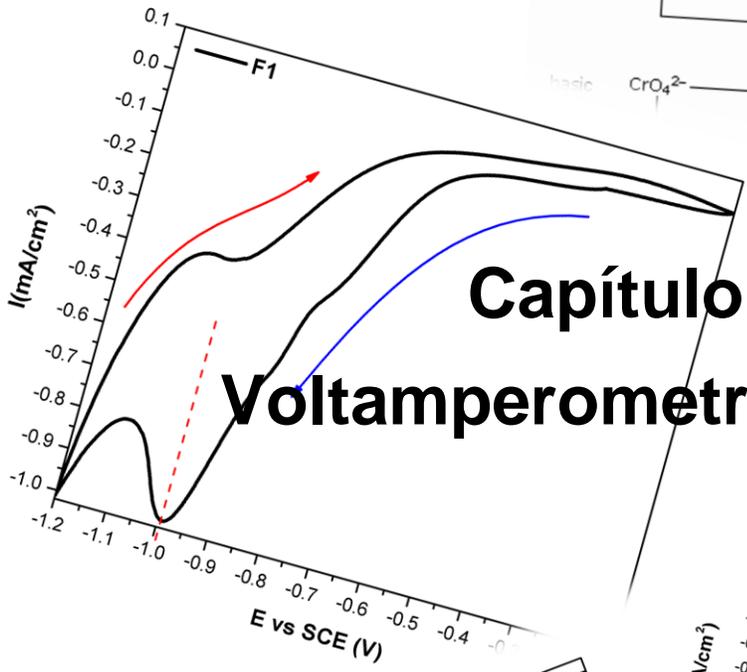
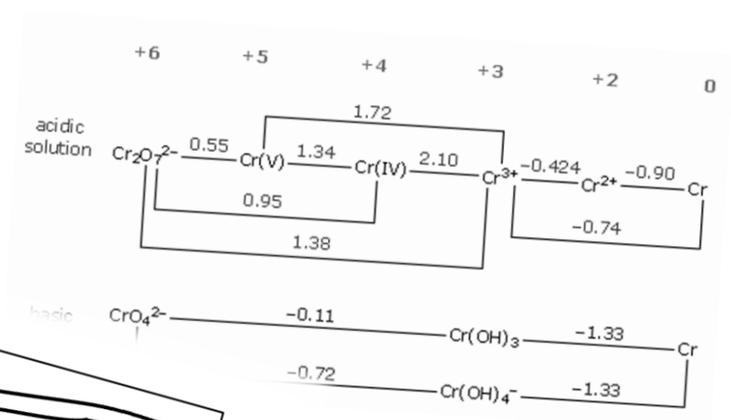


Fig. 3.16. Coloración de dilución de SC.

Observando el nuevo comportamiento se logra definir que además del mecanismo 3.12 propuesto, se obtiene un equilibrio con el ion Cl^- , obteniendo un compuesto similar a la sal base, de la misma manera se estudia el comportamiento de la solución SC preparada mediante una solución de ácido clorhídrico al 3% identificando un ligero incremento en la segunda señal de λ (ver anexo III).



Capítulo 4 Voltamperometría Cíclica



CAPÍTULO 4 Voltamperometría cíclica

4.1. Estudio voltamperométrico para la reducción de Cr (III)

Al identificar la influencia que genera la variación de la concentración de los complejantes en la preparación de la solución, se procede a identificar si de igual manera existe una correlación a favor o en contra para el proceso de reducción del Cr (III), el cual se lleva a cabo para la electrodeposición de cromo metálico, por lo que, se procede a tomar como base la información obtenida para la sal de cromo en agua y comparar la influencia que genera al utilizar cada complejante.

La realización de este proceso se llevó a cabo mediante la técnica de voltamperometría cíclica, bajo las condiciones mencionadas en el capítulo 2.

4.1.1 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{O}$

En la fig. 4.1 se observar el comportamiento voltamperométrico del Cr (III), a partir del complejo formado de $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ obtenido y verificando después de 178 horas, apreciando un pico en sentido catódico en el voltamperograma, proponiendo que se logra llevar a cabo un proceso de reducción del cromo.

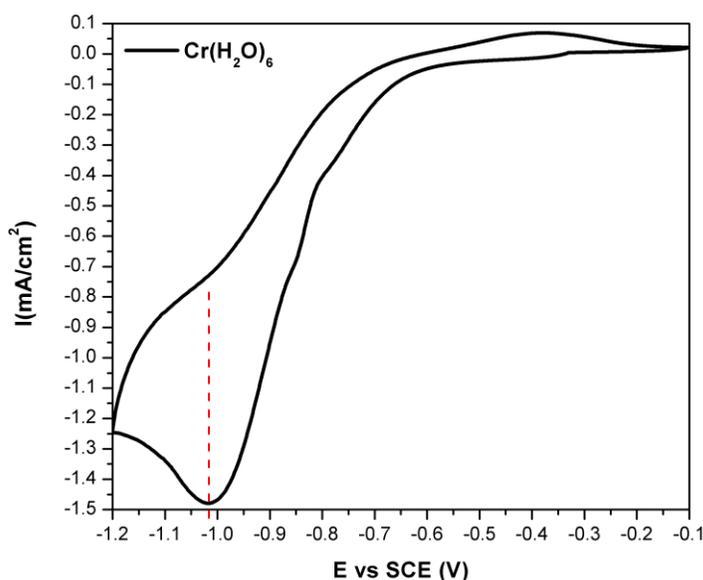
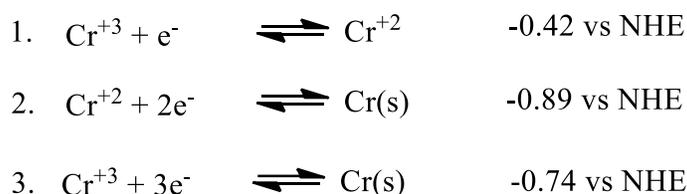
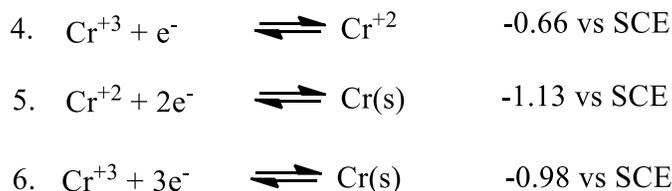
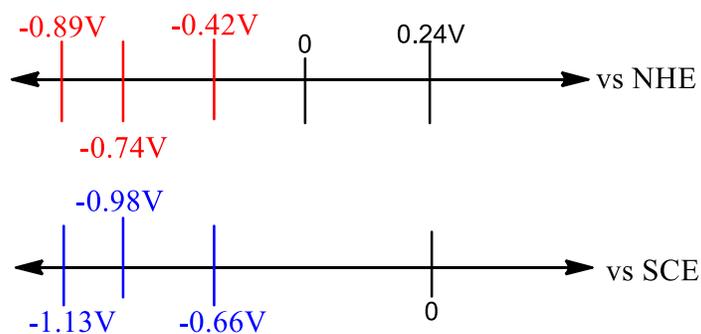


Fig. 4.1. Voltamperometría cíclica para solución de sal de Cr (III) en agua. $T=25^\circ\text{C}$.

Analizando la Fig. 4.1, en la que se utilizó una velocidad de barrido de 5 mV/s en sentido catódico a partir de un potencial de circuito abierto de $\approx -0.24\text{V}$ a -1.2V vs SCE, se obtiene un pico catódico a un potencial de -1.02V vs SCE y una densidad de corriente de -1.48mA/cm^2 . Interpretando que se lleva a cabo un proceso de reducción, en donde, para identificar qué proceso se favorece o se logra apreciar, se realiza una comparación con los potenciales de reducción de literatura consultada [1,2], identificando las posibles reacciones de acuerdo al electrolito utilizado.



Tomando en cuenta que el potencial de SCE es de 0.24V vs NHE, se realiza la conversión de los potenciales de reducción de cromo con respecto al NHE a potenciales con respecto al SCE.



Considerando el potencial obtenido de -1.02V vs SCE y el potencial ajustado para la reducción del cromo, se tiene una correlación entre ambos, identificando que el proceso de reducción llevado a cabo es el del cromo (II) a cromo metálico, el cual se logra comparar y verificar con estudios previos [42, 67, 68] que logran concluir que al utilizar el Cr (III) o el complejo de Cr (III) con agua $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ para su reducción a cromo

metálico, se produce mediante dos pasos o dos reacciones, las cuales son la reducción de Cr (III) a Cr(II) y la consecutiva de Cr(II) a cromo metálico.

Tomando en consideración que la reducción de Cr (III) a Cr(II) no se logra apreciar debido al posible electrodo de trabajo utilizado, la interfaz generada entre electrodo-solución o comúnmente conocida como doble capa y la facilidad de reacción del Cr (II) con el oxígeno debido a que la prueba no se realiza en un medio controlado.

4.1.2 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{HCOONa}$

En esta sección como se aprecia en la Fig. 4.2 se realiza la prueba de voltamperometría cíclica para observar el proceso de reducción de la solución F1, la cual se identifica por la interacción entre el ion formiato y el ion Cr^{+3} como se estudió en el capítulo 3.

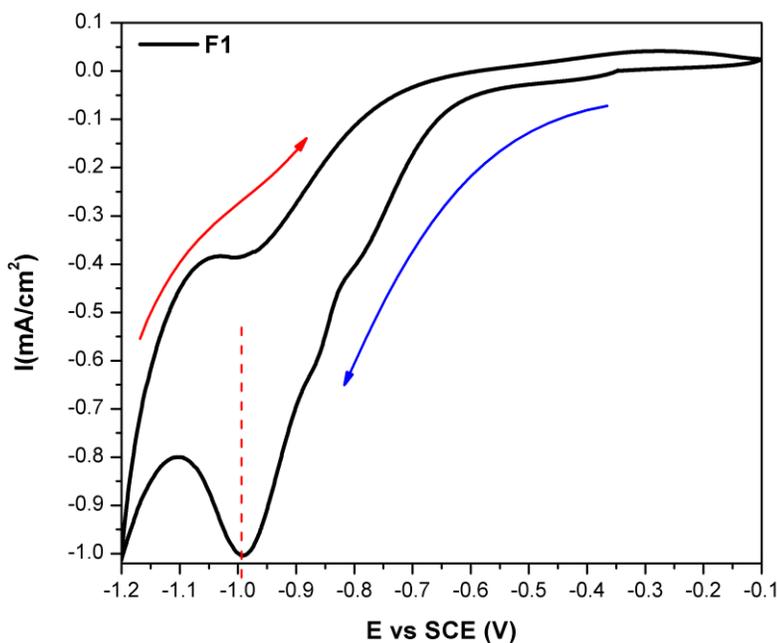


Fig. 4.2. Voltamperometría cíclica para solución F1. $T=25^\circ\text{C}$.

Al obtener el gráfico generado por la voltamperometría cíclica, se aprecia de igual manera que el resultado generado por la sal de cromo en agua, se obtiene un pico catódico para esta solución, identificando que el proceso de reducción se lleva a cabo a

un potencial de -0.99V vs SCE y una densidad de corriente de $-1.007\text{mA}/\text{dm}^2$, el cual es similar al proceso de reducción para la sal de cromo en agua,

Por una parte, pese a que el proceso se lleva a cabo bajo un potencial muy similar al de la sal de cromo en agua, éste no proporciona la misma densidad de corriente, como se aprecia en la Fig. 4.3.

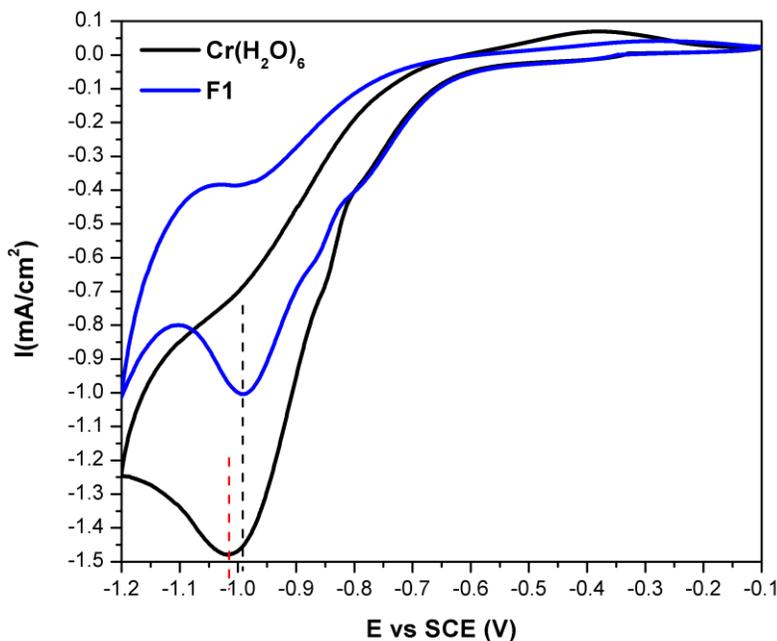


Fig. 4.3. Voltamperometría cíclica para solución F1 y $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6$. $T=25^\circ\text{C}$.

La diferencia entre las corrientes obtenidas para el complejo con agua y el complejo con formiato, se puede atribuir a que la interacción entre ion Cr^{+3} y el ion formiato bajo la concentración de la solución F1, la cual logra favorecer el proceso de reducción de cromo (II) a cromo metálico, dado que, el potencial obtenido del pico catódico es 30 mV menor que el obtenido para el cromo en agua. Sin embargo, la corriente de la solución F1 es menor a la generada por la solución del complejo cromo-agua, indicando que el proceso se realiza a una menor velocidad.

Por otra parte, tomando en cuenta que al adicionar el formiato de sodio estamos generando la presencia de los iones libres Cl^- y Na^+ , como se mencionó en el capítulo 3, para identificar que el proceso de reducción obtenido no se correlaciona con la presencia de los iones libres mencionados.

Se realizó una prueba bajo las mismas condiciones, en una solución de NaCl a la misma concentración utilizada para el análisis de la solución F1, la cual genera el voltamperograma de la Fig. 4.4.

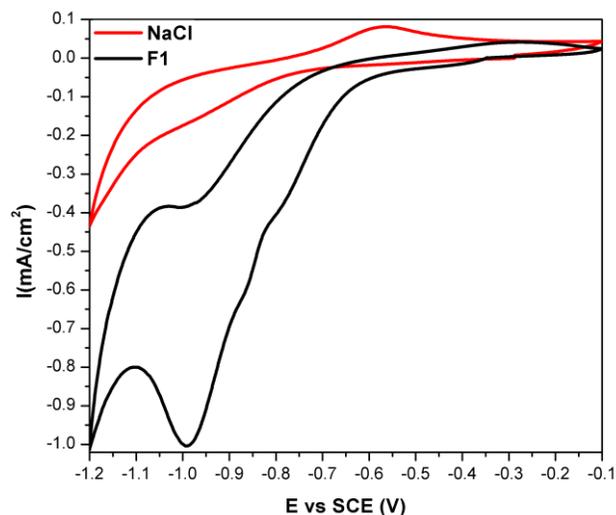


Fig. 4.4. Voltamperometría cíclica para solución F1 y NaCl. T=25°C.

Donde dichos resultados para el NaCl y la solución F1 logra descartar que el proceso identificado en la solución F1 se deba por la presencia del ion Na^+ . De acuerdo a lo analizado en el capítulo 3, se toma como propuesta una concentración α que oscila entre 0.4-1M de formiato de sodio. Analizando nuevamente la prueba de voltamperometría cíclica bajo las mismas condiciones utilizadas hasta el momento, identificando si la variación de la concentración del formiato de sodio favorece o perjudica el proceso de reducción del cromo, obteniendo como resultado el voltamperograma presentado en la Fig. 4.5 e identificando la solución analizada como **F α** .

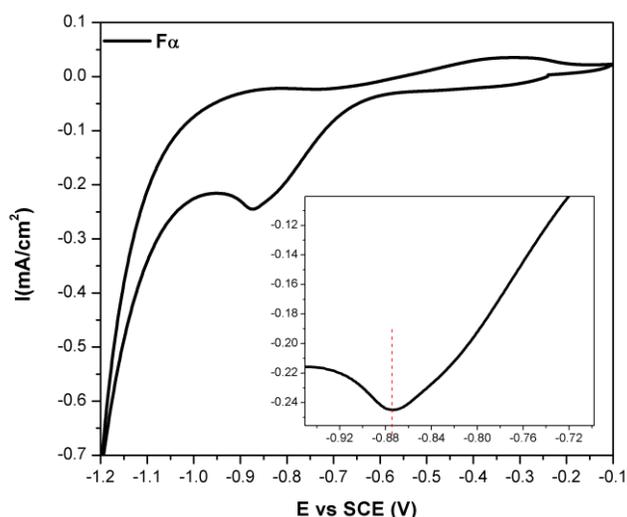


Fig. 4.5. Voltamperometría cíclica para solución $F\alpha$. $T=25^{\circ}\text{C}$.

Los datos obtenidos, generan un pico catódico producido por un proceso de reducción, sin embargo, este proceso se produce a un potencial de -0.87V vs SCE y genera una densidad de corriente de $-0.25\text{mA}/\text{cm}^2$.

De acuerdo al potencial de reducción obtenido se logra proponer que dicha variación de concentración favorece otro proceso de reducción, en el cual se toman en consideración los procesos de reducción del Cr (III) a cromo (II) o el proceso de reducción de Cr (III) a cromo metálico.

Para identificar que el pico catódico obtenido se deba al incremento de la interacción entre el ion Cr (III) con el ion formiato y no se deba al ion Na^+ , se procede a realizar una nueva prueba con NaCl a la misma concentración $F\alpha$, bajo las mismas condiciones de trabajo realizadas hasta el momento, obteniendo como resultado el voltamperograma observado en la Fig. 4.5.

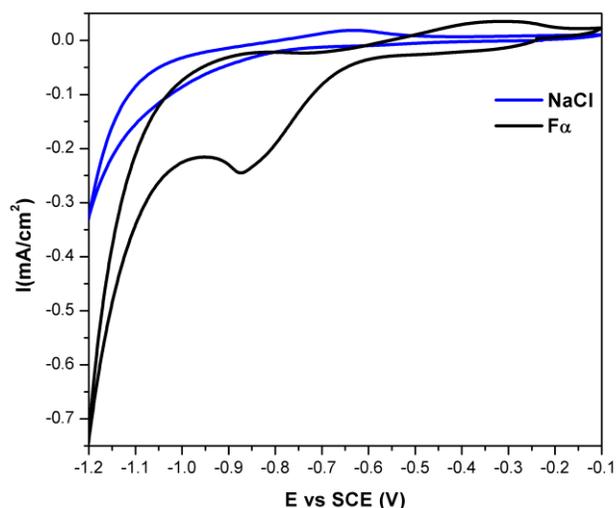


Fig. 4.5. Voltamperometría cíclica para la solución F α y NaCl. T=25°C.

Nuevamente el voltamperograma para la solución de NaCl a la misma concentración de F α , no genera un pico catódico que proporcione información de un proceso de reducción, por lo que se descarta que la influencia del incremento de la concentración de iones Na⁺ genere el pico catódico para la solución de F α .

El incremento de la concentración del formiato de sodio genera un cambio notable en el proceso de reducción del Cr (III), comparando los picos catódicos producidos a diferentes potenciales y densidades de corriente, como se observan en el voltamperograma de la Fig. 4.6.

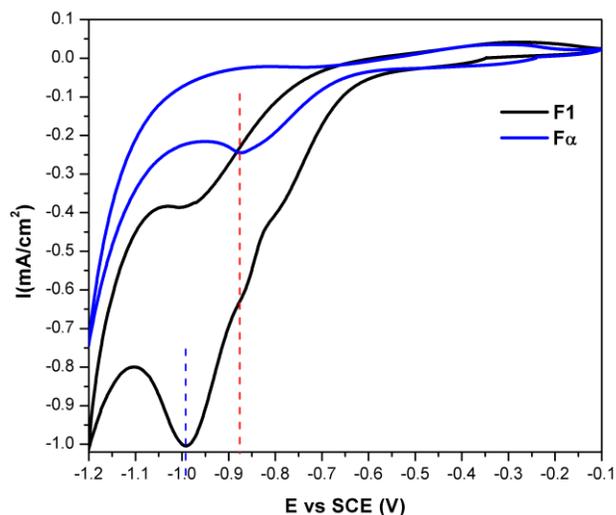


Fig. 4.6. Voltamperometría cíclica para solución F1 y F α T=25°C.

Observando que la solución F1 produce un potencial de reducción de -0.99V vs SCE a diferencia de la solución F α que proporciona un potencial de -0.87V vs SCE, lo que genera una diferencia de potencial de 0.12V , identificando que existe una correlación entre el proceso de reducción del ion Cr (III) y la concentración del complejante.

De acuerdo al capítulo 3, el incremento del complejante favorece la interacción entre los iones formiato y el ion Cr (III), obteniendo como resultado que el incremento de la concentración genera datos favorables para llevar a cabo alguno de los dos procesos de reducción del cromo propuestos anteriormente, identificados como la reducción de Cr (III) a Cr (II) y la reducción de Cr (III) a cromo metálico.

Por otra parte, las densidades de corriente (i) para la solución F1 en el pico catódico es de -1.007mA/cm^2 a diferencia de la solución F α que proporciona una $i=-0.25\text{mA/cm}^2$, indicando que el proceso de reducción para la solución F α se lleva a cabo a una menor velocidad, sin embargo, de acuerdo a su diferencia de potencial, la solución F α requiere menor energía para llevar a cabo la reducción de Cr (III) a cromo metálico.

De acuerdo a lo analizado hasta el momento, se corrobora que el incremento de la concentración del complejante favorece el proceso de reducción del Cr (III), requiriendo una menor cantidad de energía, esto se debe a que la estabilidad del complejo es menor comparada a la interacción de cromo-agua y lo suficientemente mayor a la interacción de cromo-cloruro impidiendo la disociación de ion formiato y/o acetato, de acuerdo a estudios reportados [56, 58, 59, 65, 69].

De este modo se toma en consideración la solución F α para analizar la solución bajo las concentraciones del proceso de obtención de recubrimientos de cromo metálico, analizando la solución F α con las concentraciones reales, aplicando una velocidad de barrido de 50mV/s en sentido catódico a partir de un potencial de circuito abierto de $\approx -0.24\text{V}$ a -1.6V vs SCE genera el voltamperograma de la Fig. 4.7.

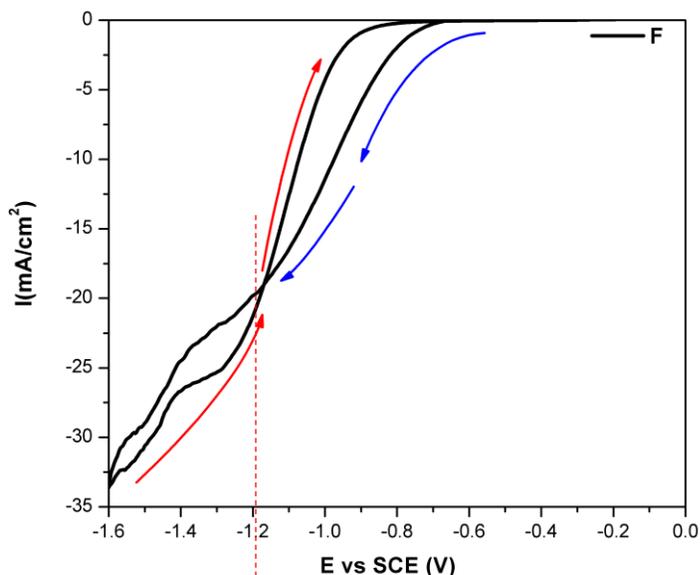


Fig. 4.7. Voltamperometría cíclica para solución F. T=40°C.

Observando que, para este caso bajo las condiciones implementadas no genera una señal que indique el proceso de reducción a simple vista, sin embargo, se aprecia un cruce en el voltamperograma, indicando de acuerdo a la literatura, que esta intersección en el gráfico se debe al proceso nucleación.

En otras palabras, se lleva a cabo un cambio en la superficie del electrodo de trabajo, indicando que se deposita el cromo en la superficie del electrodo a partir de un potencial de aproximadamente -1.16V vs SCE y una $i = -19\text{mA/cm}^2$, indicando que bajo las condiciones implementadas se puede llevar a cabo la electrodeposición de cromo.

4.1.3 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{CH}_3\text{COONa}$

Utilizado otro agente complejante similar al anteriormente estudiado en la sección 4.1.2, para la obtención de la interacción del ion Cr (III) con el ion acetato, en el proceso de reducción se utilizó el acetato de sodio, utilizando una velocidad de barrido de 5mV/s en sentido catódico en un rango de trabajo de -0.1V a -1.2V vs SCE.

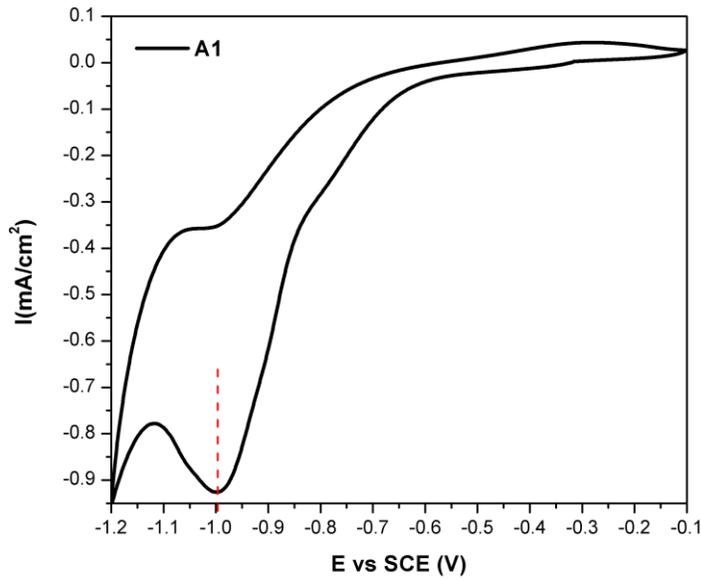


Fig. 4.8. Voltamperometría cíclica para solución A1 T=25°C.

El voltamperograma de la Fig. 4.8, de igual manera que la solución F1 generó un proceso de reducción similar al de la solución de la sal de cromo en agua, obteniendo un potencial de reducción de -0.997V vs SCE y una $i = -0.92\text{mA/cm}^2$, de esta manera se logra identificar que al igual que la solución F1, al utilizar el acetato de sodio, indica una menor corriente que la generada por la solución de la sal de cromo en agua (ver Fig. 4.9).

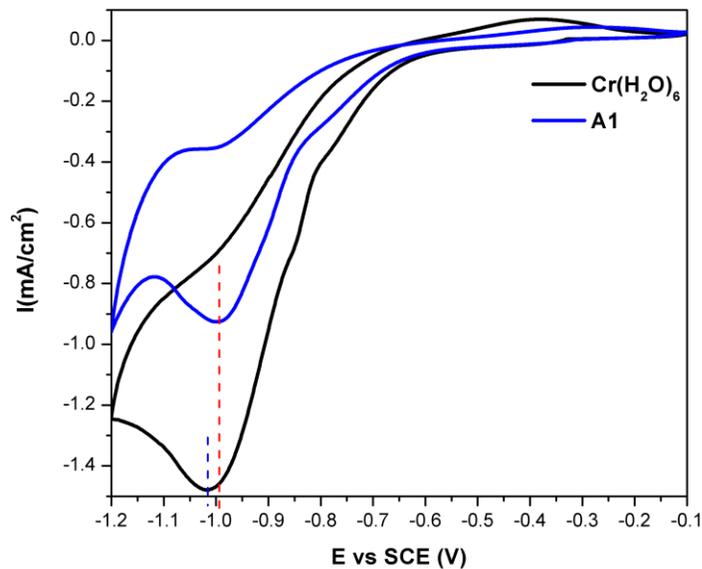


Fig. 4.9. Voltamperometría cíclica para solución A1 y $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6$ T=25°C.

Analizando los datos proporcionados por la voltamperometría cíclica bajo la concentración utilizada en la solución A1, se puede observar que se lleva a cabo el mismo proceso de reducción de Cr (II) a cromo metálico que se identificó en la solución F1, la cual se logra comparar e identificar su similitud en los Voltamperogramas de la Fig. 4.10.

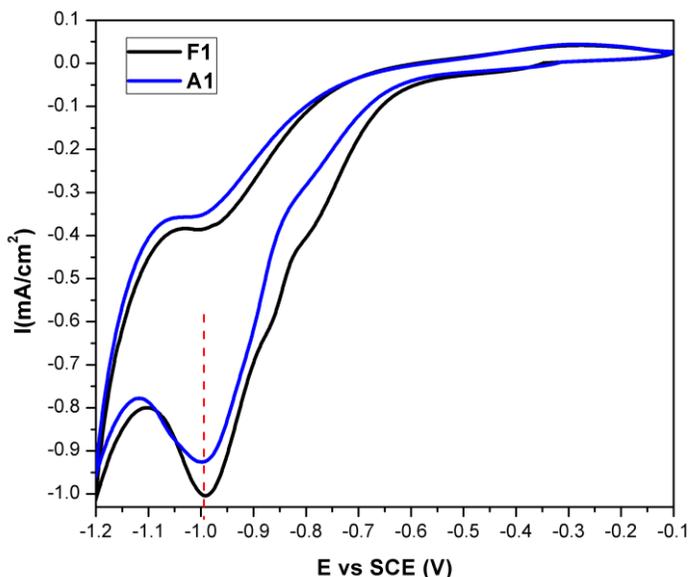


Fig. 4.10. Voltamperometría cíclica para solución A1 y F1 T=25°C. Una vez identificado que la solución A1 genera un comportamiento similar al de la solución F1, se procedió a realizar el análisis de una nueva solución, utilizando un incremento β de la concentración del acetato de sodio en la que esta solución se denominó A β . Planteando la obtención de un resultado similar a la de la solución F α , se obtuvo el voltamperograma de la Fig. 4.11.

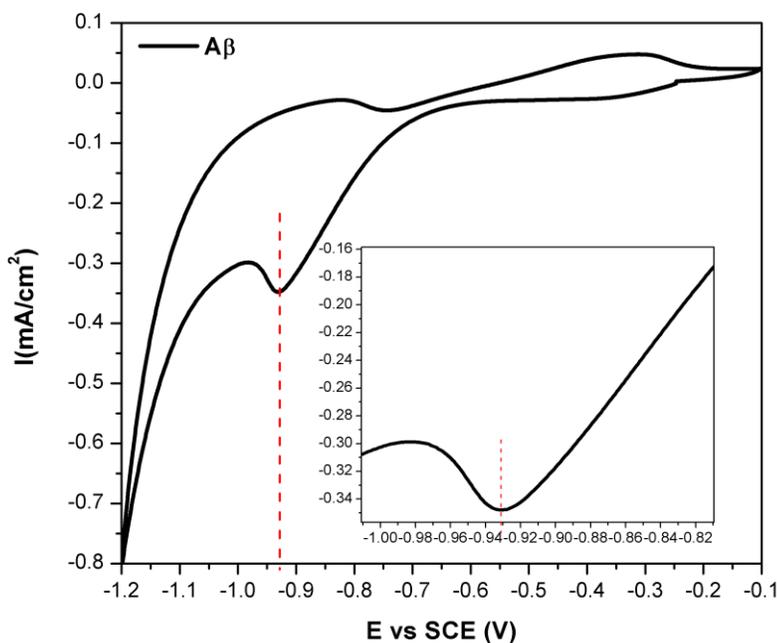


Fig. 4.11. Voltamperometría cíclica para solución A β T=25°C.

Nuevamente un proceso de reducción generado a un potencial de -0.93V vs SCE y una $i = -0.344\text{mA/cm}^2$, en donde los datos obtenidos hasta el momento se pueden comparar en la tabla 4.1 indicando que existe una diferencia en potenciales y densidades de corriente para los procesos de reducción generados.

Tabla 4.1 Datos obtenidos de los procesos de reducción analizados.

Solución	E vs SCE (V)	I (mA/cm ²)
Cr(H ₂ O) ₆	-1.02	-1.48
F1	-0.99	-1.007
F α	-0.87	-0.25
A1	-0.997	-0.92
A β	-0.93	-0.344

El potencial obtenido para la reducción de cromo en la solución A β se genera entre los potenciales obtenidos previamente de las soluciones F α y la solución A1, esto se puede deber a dos casos.

Como caso I, el cambio es debido a un error de montaje o un cambio en la celda de trabajo y como caso II, el cambio se deba a que el complejante de acetato de sodio

requiere mayor cantidad de energía para poder llevar a cabo el proceso a diferencia del complejo formado con el ion formiato.

Sin embargo, se optó por utilizar la concentración de la solución A β debido al cambio generado por el incremento de la concentración de acetato de sodio e identificar cual es el nuevo comportamiento al analizar la solución bajo las condiciones reales y al adicionar los reactivos faltantes como son las sales conductoras, la solución buffer y el tensoactivo, en donde el grafico obtenido se aprecia en la Fig. 4.12.

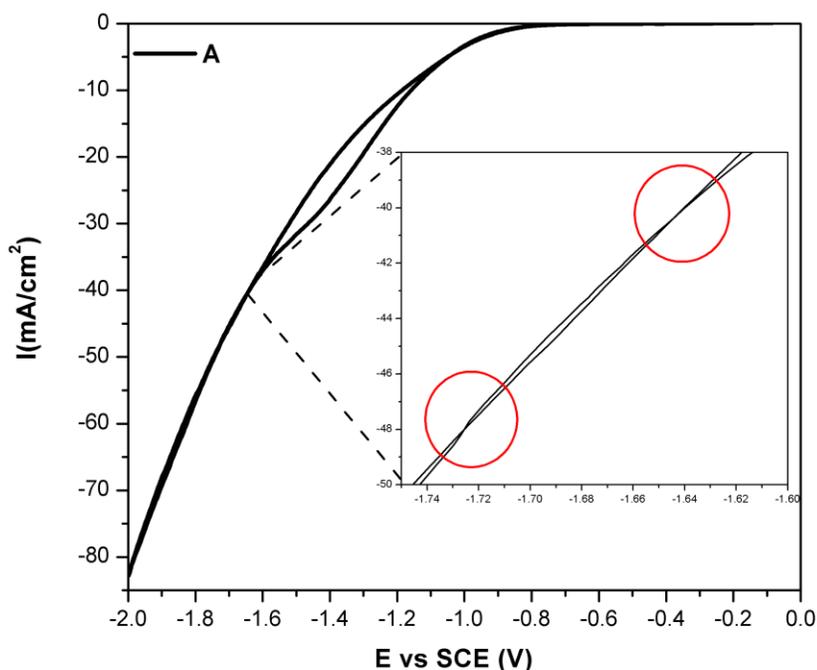


Fig. 4.12. Voltamperometría cíclica para solución A T=25°C.

Para este caso en particular se observa que no existe una gran variación, pero se logra identificar una intersección en los datos obtenidos, los cuales para que estos se pudieran llevar a cabo fue necesario trabajar en un rango de -0.1V a -2.0V vs SCE, obteniendo la intersección a un potencial aproximado de -1.72V vs SCE.

4.1.4 CrCl₃·6H₂O / CH₃COONa / HCOONa

Para esta sección se procede a trabajar bajo una concentración ideal de acuerdo a los datos obtenidos por las soluciones F α y A β en conjunto, en donde se procede a analizar

nuevamente por voltamperometría cíclica e identificar cuál es el nuevo comportamiento de reducción del Cr (III), donde esta nueva solución se denominó como SC.

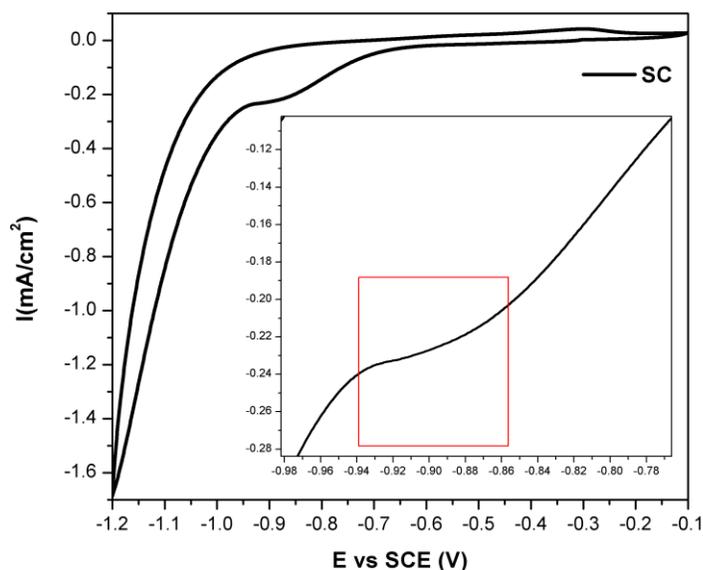


Fig. 4.13. Voltamperometría cíclica para solución SC sin sales conductoras y sin H_3BO_3
 $T=25^\circ C$.

De acuerdo al voltamperograma de la Fig. 4.13 se aprecia que se mantienen indicios del proceso de reducción del Cr (III), debido a la señal generada entre los potenciales -0.86 a 0.96V vs SCE, a pesar que la señal producida por la nueva solución propuesta no genera un dato completo o similar al esperado. Esto se considera que es debido a que existen dos complejos en la solución que generan el mismo proceso de reducción impidiendo obtener una señal completa que confirme el proceso o se puede considerar que se está llevando a cabo el proceso de absorción, pero no el proceso de desorción.

Identificando el nuevo comportamiento se procede a la adición de las sales conductoras, la solución buffer y el tensoactivo, realizando nuevamente la voltamperometría cíclica utilizando una velocidad de barrido de 50mV/s en un rango de trabajo de -0.1V a -1.6V vs SCE, obteniendo el voltamperograma de la Fig. 4.14

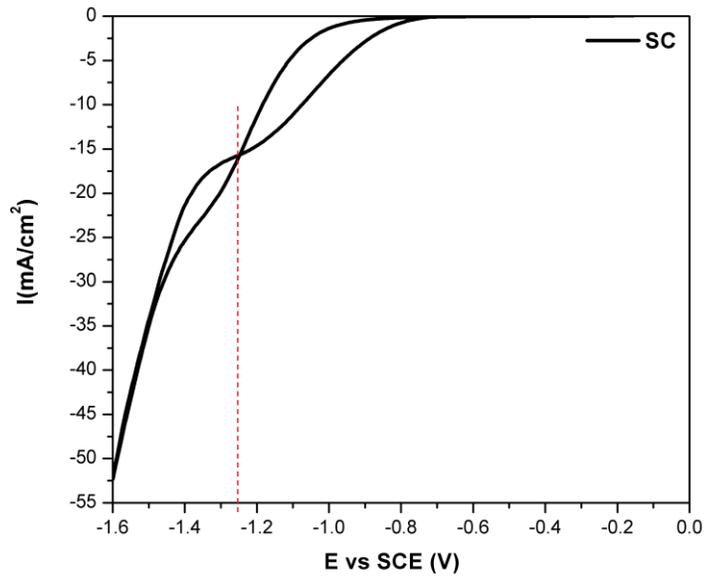


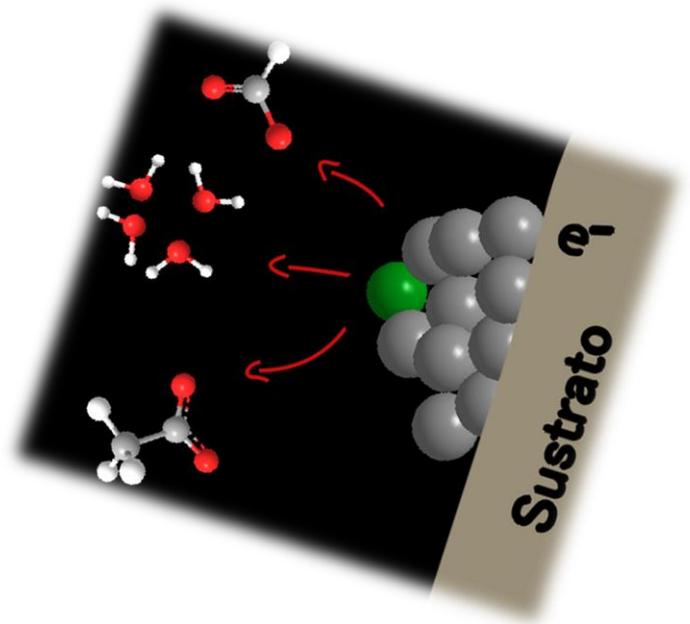
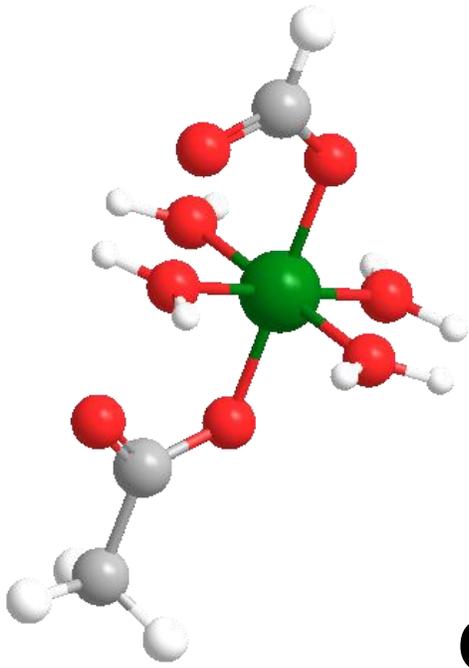
Fig. 4.14. Voltamperometría cíclica para solución SC T=25°C.

Se logra identificar que el proceso de nucleación se genera bajo un potencial de -1.24V vs SCE y una $i = -15.94 \text{ mA/cm}^2$, realizando la comparación en la tabla 4.2 se identifican las diferencias entre cada solución analizada para el proceso de electrodeposición.

Tabla 4.2 Potenciales en el punto de intersección.

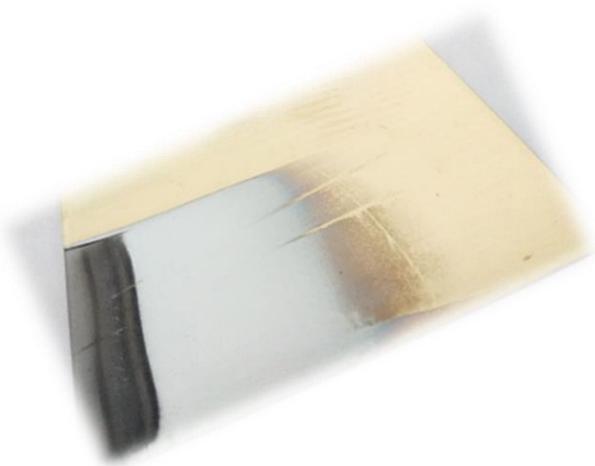
Solución	E vs SCE (V)	I (mA/cm ²)
Fα	-1.16	-19
Aβ	-1.72	-48
SC	-1,24	-15.94

La variación de la concentración de los complejantes y en conjunto favorece al proceso de reducción del Cr (III), obteniendo indicios para la mejora del proceso de electrodeposición de cromo metálico.



Capítulo 5

Obtención de recubrimientos de cromo



CAPÍTULO 5 Obtención de recubrimientos de cromo

5.1. Obtención de recubrimientos de cromo por celda Hull

La electrodeposición mediante celda Hull proporciona información significativa para llevar a cabo los electrodepósitos de cromo o cualquier baño electrolítico como se explica en el capítulo 1 sección 1.8, a lo cual, se procede a realizar pruebas por celda Hull en un volumen de 400ml, utilizando una corriente de 3A mediante una fuente de poder marca DC POWER SUPPLY GP-4303DU durante un tiempo de 3 min sobre placas de acero fabricadas por KOCOUR COMPANY para estudios por celda Hull.

Se utilizaron las soluciones $F\alpha$, $A\beta$ y la combinación de ambas (SC) para esta prueba, sin la adición de las sales conductoras, la solución buffer y el tensoactivo, obteniendo como resultado que no se obtiene la presencia de ningún tipo de electrodepósito de cromo en ninguna solución analizada. Sin embargo, se obtiene la presencia de óxidos formados en la superficie a depositar, indicando que el proceso de electrodeposición no se puede llevar a cabo en presencia única del ion cromo con los iones formiato y acetato.

En donde de acuerdo a la literatura de estudios previos como se muestra en el anexo 1, se logra identificar una relación en las soluciones estudiadas para la obtención de electrodepósitos de cromo, los cuales tienen en común la presencia de la solución buffer, que para este caso es la presencia de H_3BO_3 , la cual se procede a realizar el estudio de su influencia para los recubrimientos.

5.1.1 Influencia de la solución Buffer.

Con el fin de analizar la influencia de la solución buffer (H_3BO_3) en el baño de Cr (III), se tomó la decisión de realizar este estudio en la solución obtenida por la interacción de $F\alpha$ y $A\beta$, estudiando 5 concentraciones diferentes por triplicado sobre placas de latón para obtener resultados con mayor visualización, obteniendo los diferentes rangos de trabajo para los recubrimientos de cromo, los cuales se muestran en la tabla 5.1, donde se representa como X las densidades de corriente mayores a $15 A/dm^2$.

Tabla 5.1. Rango de trabajo obtenido por la variación de H_3BO_3

Concentración de H_3BO_3 (M)	Zona brillante (A/dm^2)	Zona oscura (A/dm^2)	Medición de pH
0	0	0	2.46
0.25	3.8 - 4	0	2.39
0.5	2 - 4	9.7 - X	2.5
0.75	2.3 - 7	8 - X	2.45
1	2.5 - 7.5	8 - X	2.39

Demostrando la importancia de la solución buffer para realizar los electrodepositos de Cr (III), como se muestra en las imágenes de la Fig. 5.1, en el cual, para demostrar cual es la interacción del H_3BO_3 en la solución de Cr (III), se procedió a realizar una prueba con indicador de pH, en el proceso de electrodeposición, con una solución diluida al 50% para observar el comportamiento del pH, como se observa en las imágenes de la Fig. 5.2.

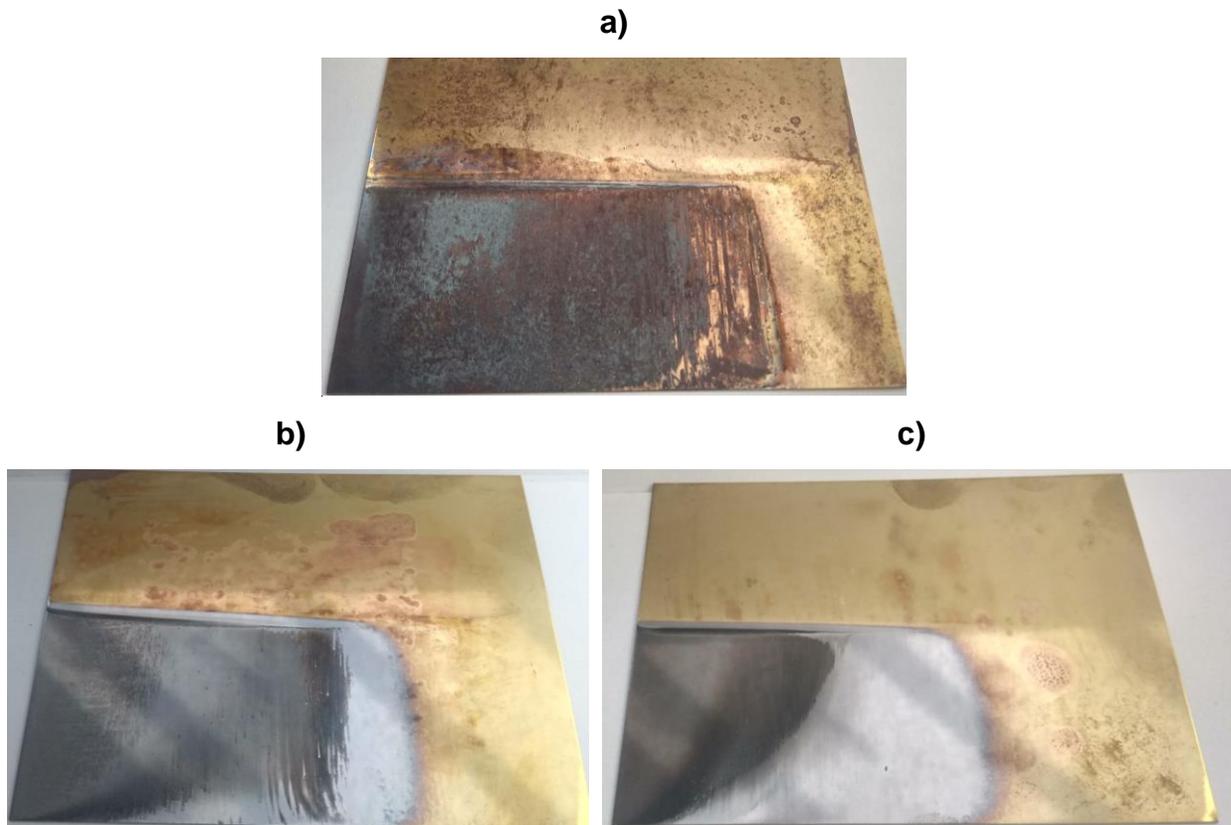


Fig. 5.1. Recubrimientos por celda Hull con a) 0M, b) 0.5M y c) 1M de H_3BO_3 a una temperatura de $40^{\circ}C$.

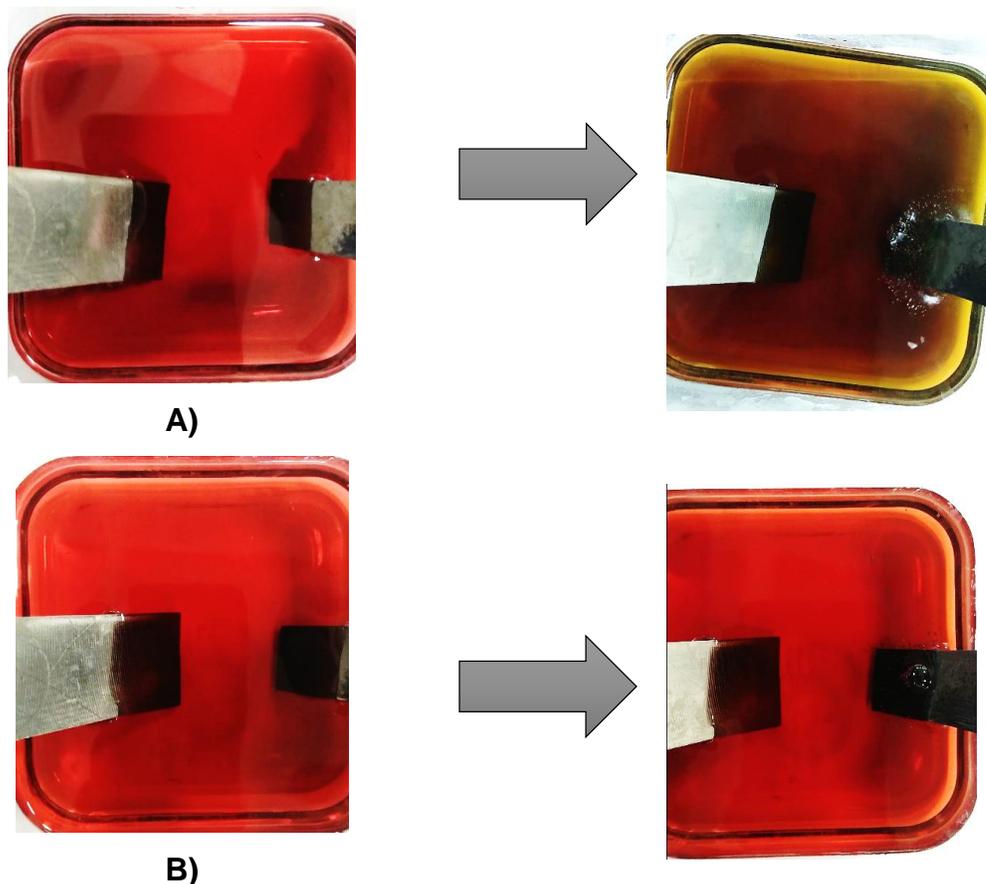
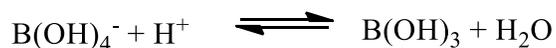
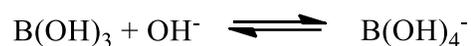


Fig. 5.2 Solución diluida al 50% a) sin H_3BO_3 y b) con H_3BO_3 aplicando una corriente de 5A durante 5min.

Indicando que la presencia del H_3BO_3 genera una estabilidad en el pH durante el proceso de electrodeposición, observando que, al utilizar como indicador de pH naranja de metilo, indica que sin la solución buffer puede incrementar el pH hasta 5 en la interface catódica del electrodo, en tan solo 5 minutos, desestabilizando el pH de la solución.

Por otra parte, al tener presente el H_3BO_3 estabiliza el pH sin tener una variación que afecte al proceso de la electrodeposición, de acuerdo a las reacciones generadas causadas por la electrolisis del agua.



5.1.2 Influencia del pH

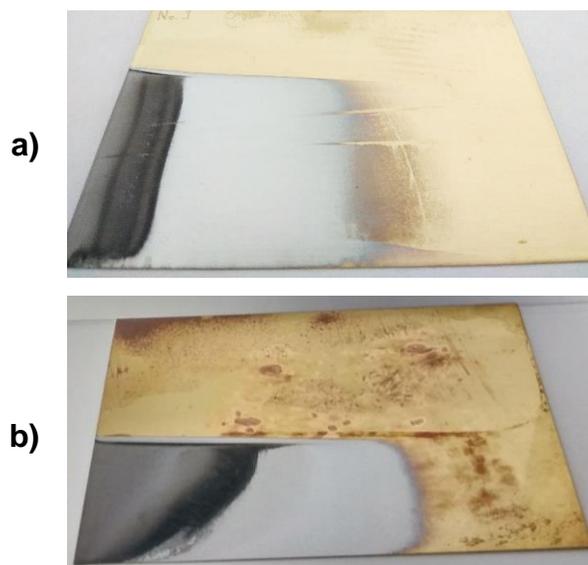
Para realizar este análisis se tomaron en cuenta 5 diferentes unidades de pH de 1 a 5, a partir del pH estándar de 3.5 obtenido en la preparación del baño electrolítico, realizando el ajuste con ácido sulfúrico para su disminución y utilizando hidróxido de sodio para el incremento.

Tomando en consideración que el baño electrolítico está conformado por la combinación de formiato y acetato de sodio, juntos con las sales conductoras, el tensoactivo y la concentración de la solución buffer que genero mejores resultados en la sección 5.1.1, obteniendo los resultados que se muestran en la tabla 5.1, representando con X las densidades mayores a 15 A/dm².

Tabla 5.2. Rango de trabajo para las solución SC a diferentes pH

pH	Zona brillante (A/dm ²)	Zona oscura (A/dm ²)
1	3.2 – 12.5	13 – X
2	2.6 – 4.9	0
3	4-12.5	13 – X
4	0	0
5	0	0

De acuerdo a los rangos de trabajo obtenidos se puede identificar que el pH tiene una influencia importante para la obtención de los recubrimientos, dado que al incrementar el pH más de 3 no se produce ningún resultado favorable como se apreciar en la Fig. 5.3



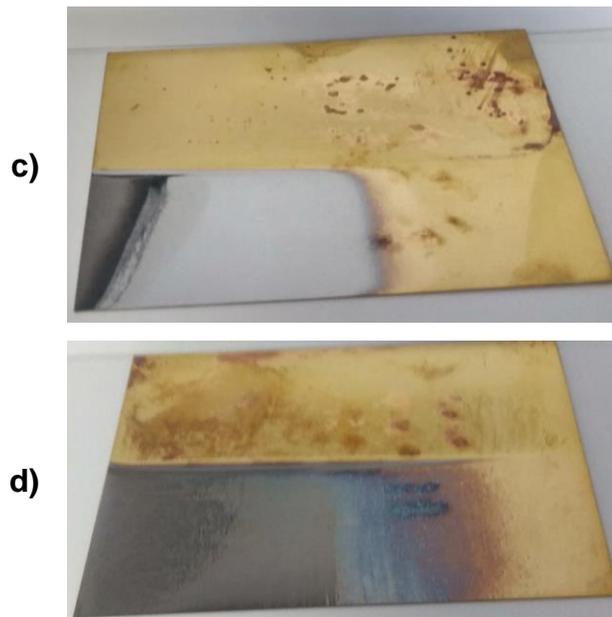


Fig. 5.3 Recubrimientos por celda Hull con un pH de a)1, b)2, c)3 y d) 4.

5.1.3 Resultados de Celda Hull sobre níquel.

Con el fin analizar el comportamiento de los rangos de trabajo sobre una superficie de níquel, los recubrimientos por celda Hull se realizaron sobre una superficie de níquel previamente depositada sobre acero, trabajando sin la modificación del pH, obteniendo los rangos de trabajo de la tabla 5.3.

Tabla 5.3. Rango de trabajo para las soluciones de cromo III

Solución	Zona brillante (A/dm ²)	pH
Fα	8.1– 13	3.28
Aβ	9 – 13	2.93
SC	5 – 12	3.2

De acuerdo a los depósitos realizados en la celda Hull, se puede considerar que en una solución SC se obtienen recubrimientos bajo un rango más amplio que trabajando con un solo complejante.

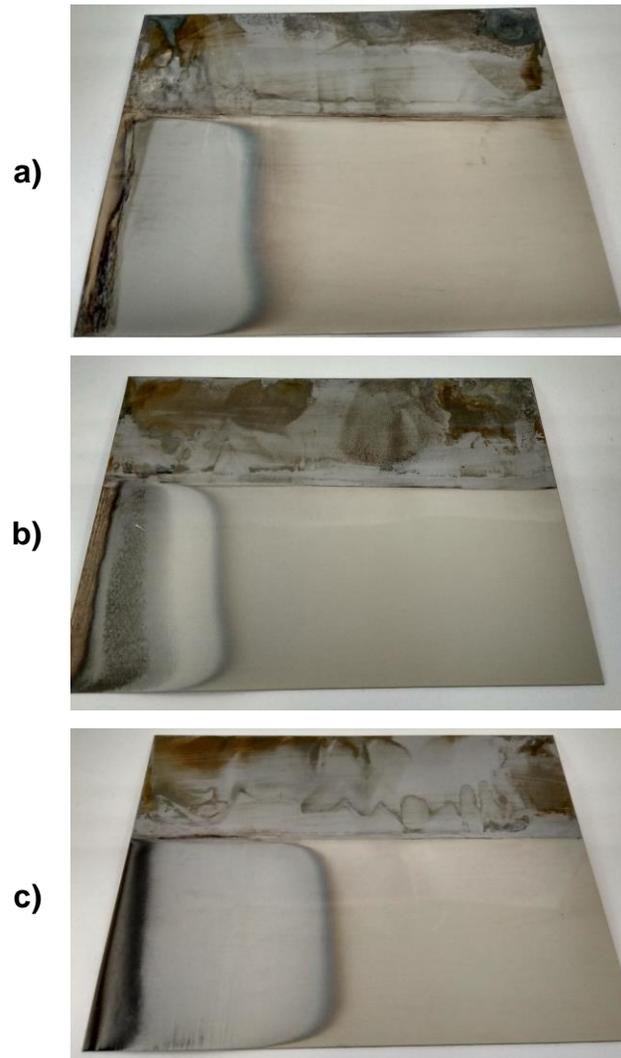


Fig. 5.4 Recubrimientos por celda Hull con la solución a) $F\alpha$, b) $A\beta$ y c) SC.

Para este punto se logra identificar que es necesario trabajar con una concentración de H_3BO_3 igual o mayor a 0.5 M, por otra parte, se define que se requiere utilizar un pH menor a 4, generando buenos resultados bajo estas condiciones.

5.2. Electrodeposición de cromo.

Para los electrodepositos de cromo se utilizaron placas de acero al carbón 1008 en las que se les realizo un electrodeposito previo de níquel como se menciona en el capítulo 2, utilizando una fuente de poder marca DC POWER SUPPLY GP-4303DU, donde se procedió a obtener dos tipos de recubrimientos de cromo, los cuales se denominan cromo brillante cromo negro.

5.2.1 Electrodeposición de cromo brillante

De acuerdo a lo estudiado en la sección 5.1 de la celda Hull se procedió a obtener un recubrimiento de cromo brillante aplicando una densidad de corriente de entre 4-15A/dm² durante un tiempo de 30min, obteniendo un recubrimiento de cromo como se muestra en la imagen de la Fig. 5.4

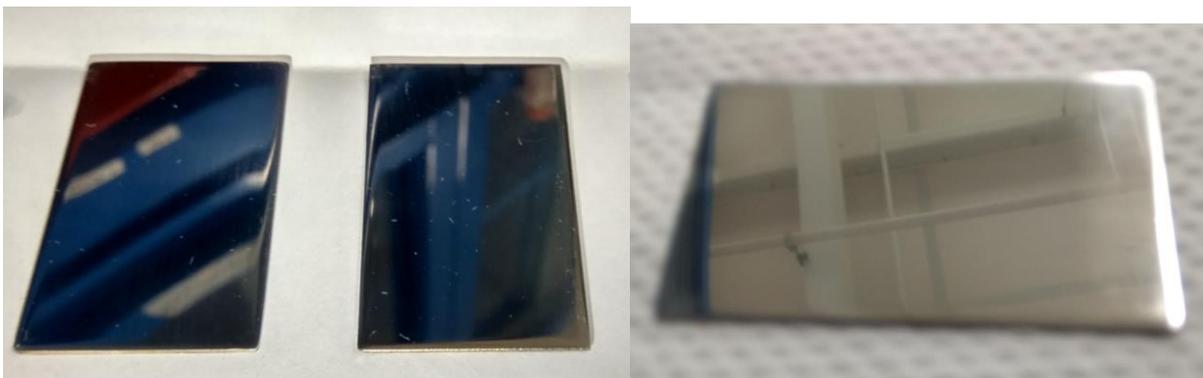
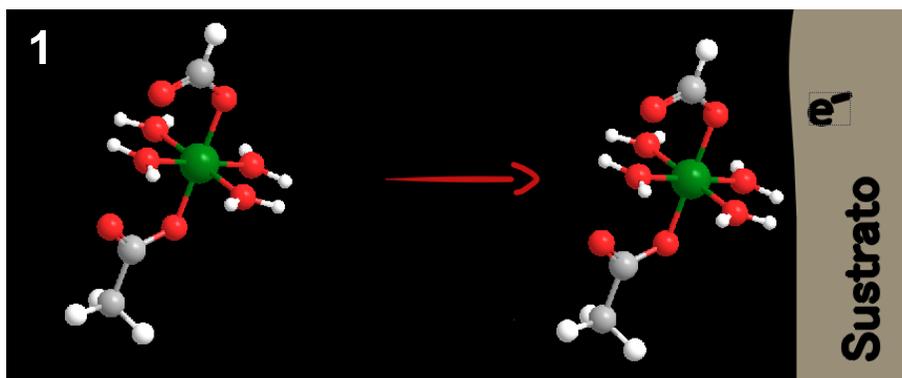
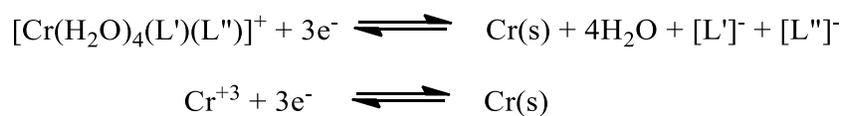


Fig. 5.4 Recubrimientos de cromo brillante durante 30min.

De acuerdo a estos resultados se puede identificar que los recubrimientos generados bajo las condiciones de trabajo utilizadas en la solución SC genera recubrimientos de cromo brillante con buenos resultados, los cuales se obtienen mediante el siguiente sistema de reacción y representado por la Fig. 5.5.



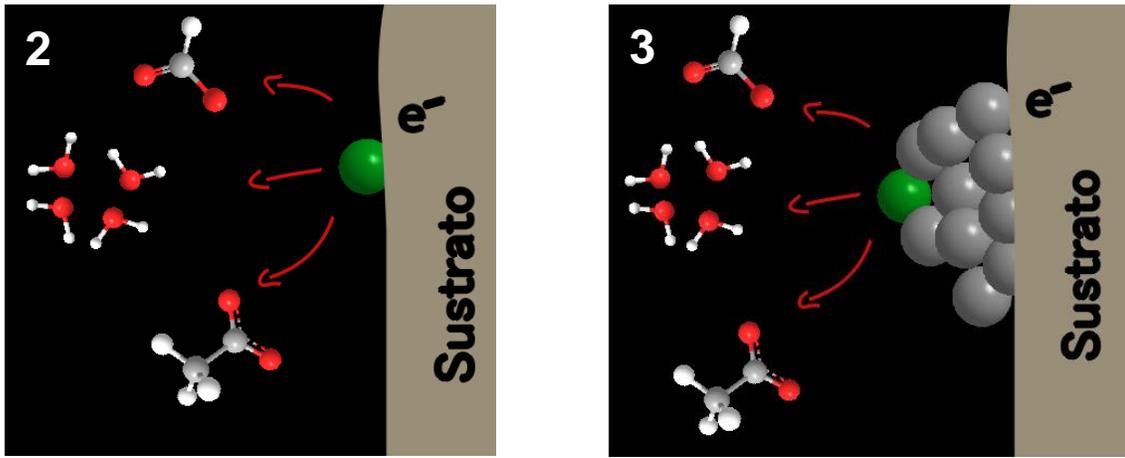


Fig. 5.5 Diagrama esquemático para el mecanismo de formación de la electrodeposición de Cr.

5.2.2 Electrodeposición de cromo negro

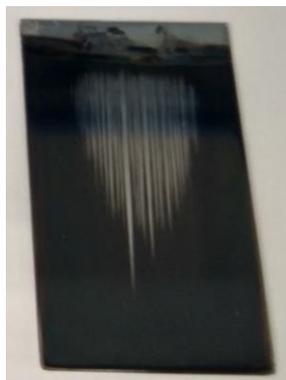
Tomando en consideración como variables para la obtención de recubrimientos de cromo negro, se utilizaron densidades de corriente de 10 a 50 A/dm² y un tiempo de 0.5 a 15 minutos, de acuerdo a lo reportado en algunos artículos [26, 30, 43], utilizando la solución SC.

Obteniendo como resultados que al trabajar bajo una densidad de corriente de 10-20 A/dm² en cualquier intervalo de tiempo se obtiene un recubrimiento de cromo semi brillante.

Por otro lado, para lograr obtener indicios de un recubrimiento oscuro es necesaria la aplicación de una densidad de corriente de 20-50 A/dm² y un tiempo de 2 a 10 minutos. Obteniendo los recubrimientos que se muestran en las imágenes de la Fig. 5.6.



(a)



(b)

Fig. 5.6 Recubrimientos de cromo (a) semi-brillante y (b) negro.

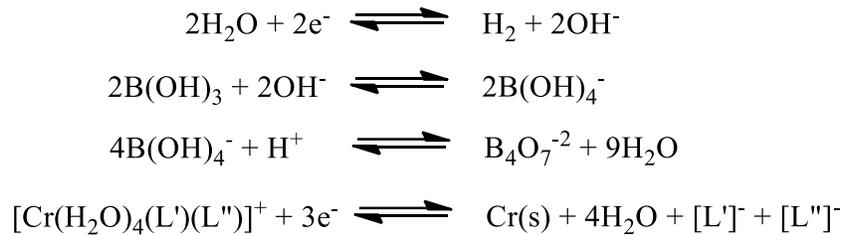


Fig. 5.7. Recubrimiento de cromo oscuro con Fa.

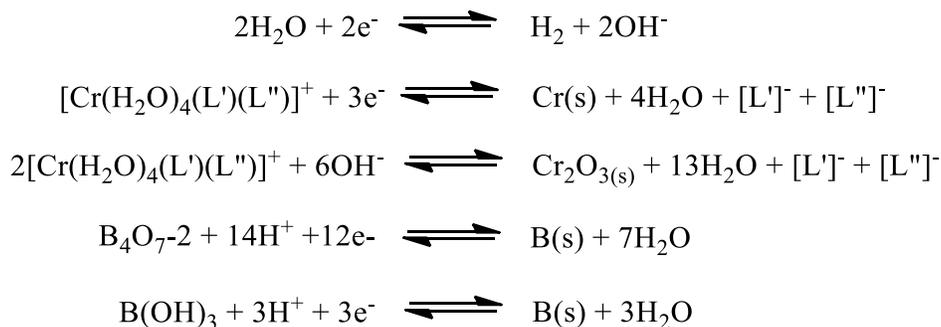
Por otra parte, se identificó que al utilizar las soluciones F α y A β , la solución F α genero un recubrimiento uniforme sobre la placa de acero 1008 mediante una densidad de corriente menor a 15 A/dm² como se muestra en la Fig. 5.7 a diferencia de la solución A β que no genero ningún recubrimiento oscuro.

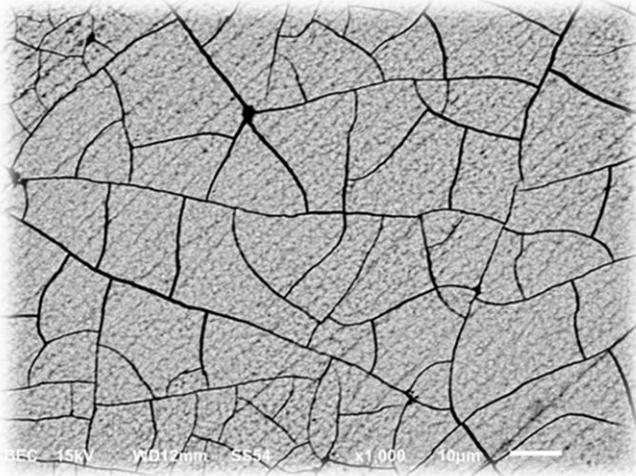
De acuerdo a los resultados obtenidos se puede identificar que con la solución SC al aplicar una densidad de corriente de 20 a 50 A/dm² se logran producir indicios de recubrimientos de cromo negro sin embargo no se produce un recubrimiento uniforme.

Tomando en consideración las condiciones aplicadas para la obtención de cromo negro se puede identificar el siguiente mecanismo y su esquema observado en la Fig. 5.8.



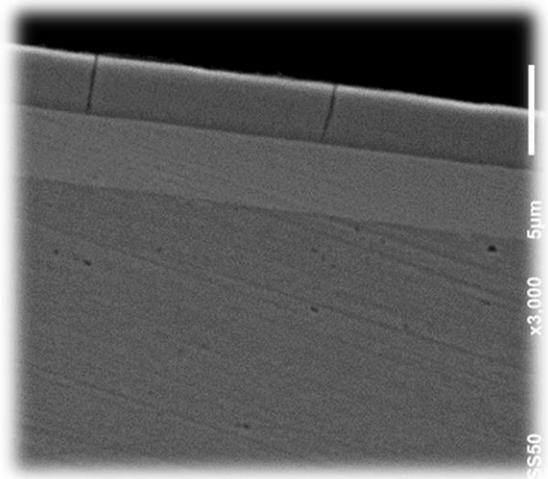
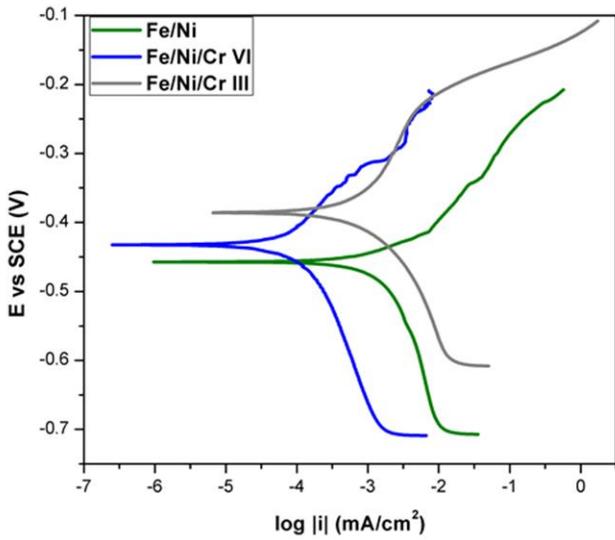
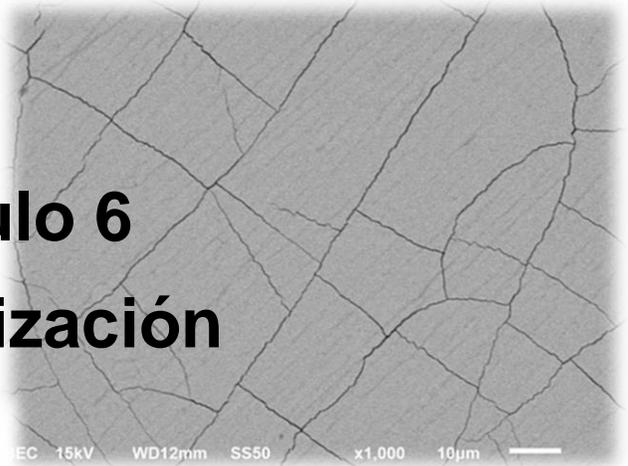
Tomando en consideración las altas densidades de corriente aplicadas se identifica el incremento de pH superficial en el cátodo por la producción de Hidróxidos teniendo un efecto significativo para la producción de Cr₂O₃, de la misma manera la solución buffer es afectada dado que la producción de hidróxidos es demasiado alta interfiriendo en su función e incluso generando la posible reducción de B (III) a B(s).





Capítulo 6

Caracterización



CAPÍTULO 6 Caracterización

6.1. Estudio de la reflectancia espectral.

Para obtener un punto comparativo e identificar las diferencias de los recubrimientos de cromo brillante obtenidos por el ion Cr (III) y los recubrimientos convencionales obtenidos por el ion Cr (VI), se procede a obtener un índice porcentual de la reflectancia para cada recubrimiento como se menciona en el capítulo 2, indicando la reflectancia del recubrimiento brillante por Cr (III) en la Fig. 6.1 y la reflectancia de los recubrimientos oscuros obtenidos por las soluciones F α y SC en la Fig. 6.2.

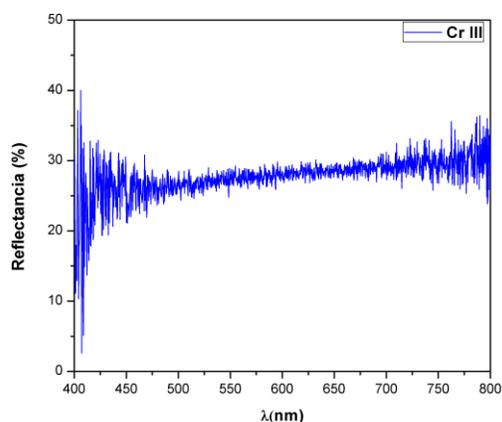


Fig. 6.1. Reflectancia de cromo brillante.

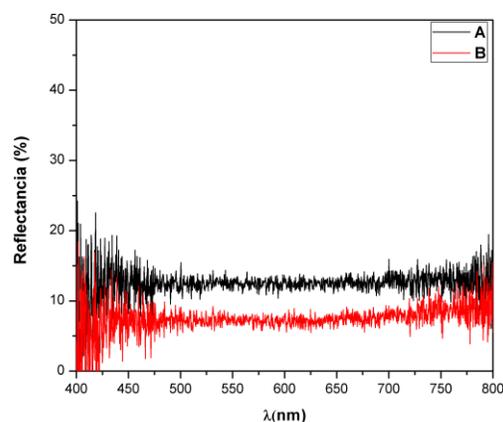


Fig. 6.2. Reflectancia para cromo negro obtenido con A)F α y B)SC.

Para tener el punto comparativo se procedió a la obtención de la reflectancia de un recubrimiento de cromo brillante generado por cromo hexavalente, obteniendo el gráfico de la Fig. 6.3, en donde se logra apreciar que el valor de reflectancia obtenido es de aproximadamente 30%, el cual se logra comparar con el del cromo brillante obtenido por cromo trivalente, el cual genera de un 25 a 30% de reflectancia muy cercano al valor obtenido con el cromado convencional.

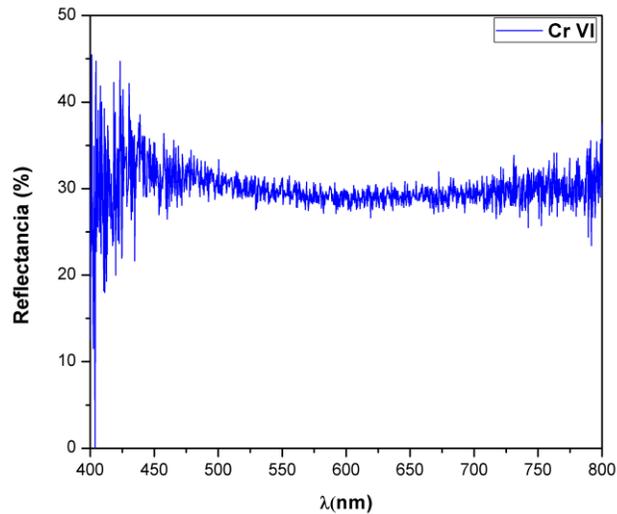


Fig. 6.3. Reflectancia para cromo brillante obtenido por Cr VI.

Los recubrimientos de cromo negro generan resultados esperados obteniendo un 13% de reflectancia para el recubrimiento generado por la solución Fα y un 8% para el generado por la solución SC, indicando que dichos recubrimientos tienen una buena absorbancia de λ .

6.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM).

6.2.1 Morfología de los recubrimientos.

La Fig. 6.4 muestra la imagen SEM de los recubrimientos de cromo, donde se aprecia la superficie de un recubrimiento brillante por Cr VI (Fig. 6.4(a)), el recubrimiento brillante por SC (Fig. 6.4(b)), el recubrimiento de cromo negro con Fα (Fig. 6.4(c)) y el recubrimiento de cromo negro con SC (Fig. 6.4(d)).

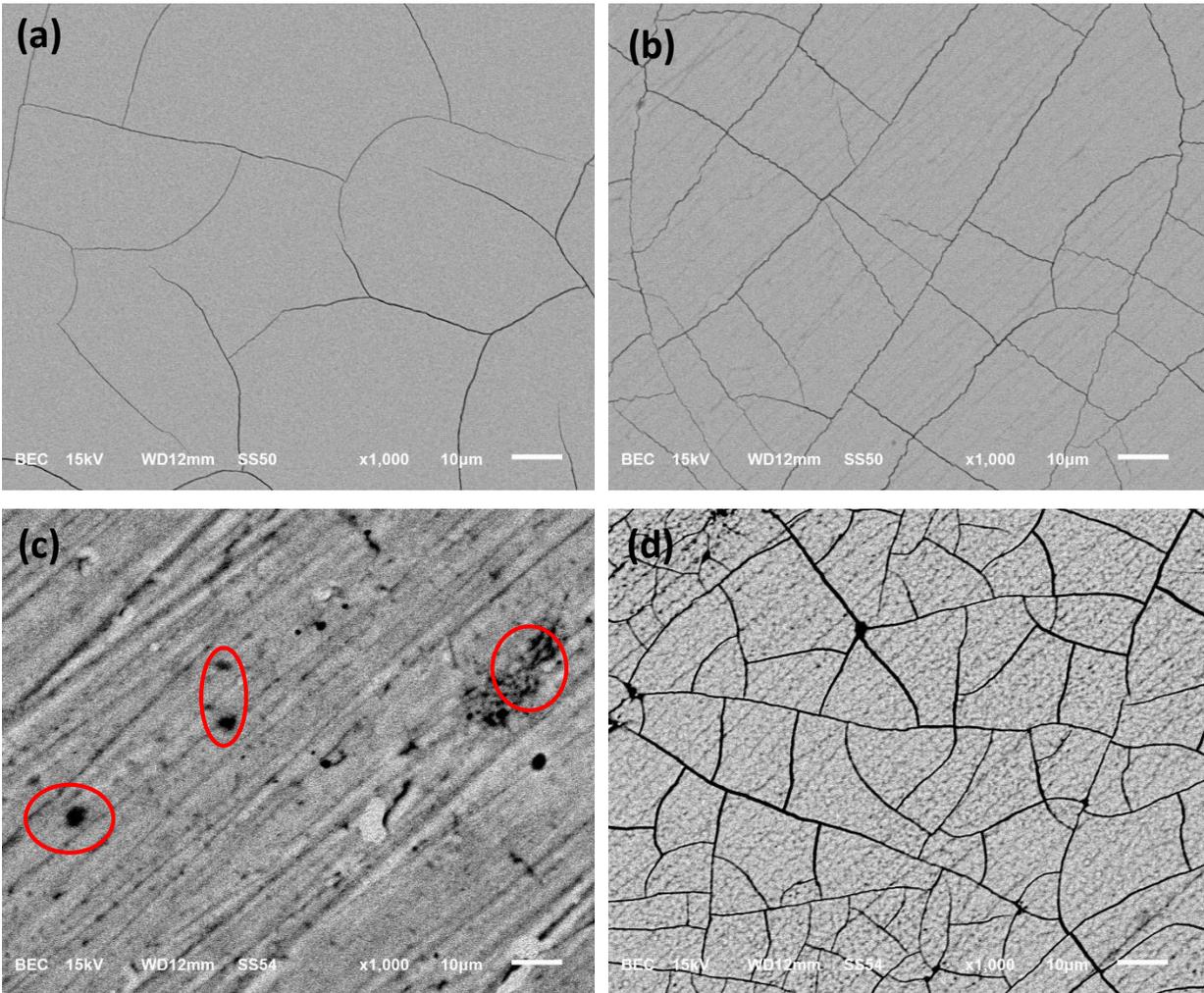


Fig. 6.4. Imagen SEM 1000X de (a) recubrimiento de cromo brillante con Cr VI, (b) cromo brillante con Cr (III), (c) cromo negro con solución Fa y (d) cromo negro con solución SC.

Se observa que el recubrimiento de cromo elaborado con la solución de Cr (III) genera una superficie similar a la de un recubrimiento convencional de Cr (VI), sin embargo, la superficie del recubrimiento (b) genera una mayor cantidad de fisuras comparada al recubrimiento (a), esto puede corroborar que la reflectancia obtenida en la sección 6.1 para el recubrimiento brillante por Cr (III) sea menor, debido a una mayor absorción de luz.

Por otra parte, en el recubrimiento de cromo negro (c) no se aprecia ninguna fisura, obteniendo una superficie rugosa con rayas, considerando que el depositado obtenido es de bajo espesor, donde la apariencia oscura obtenida se puede considerar que es proporcionada por las partículas oscuras que se muestran.

Tomando en consideración la comparación de los recubrimientos brillantes y negros obtenidos por cromo trivalente se logra identificar que, en la morfología superficial obtenida en los recubrimientos negros, estos generan un proceso de nucleación disperso diferente al propuesto en el esquema de la Fig. 5.5. para los recubrimientos brillantes, identificando sus respectivos resultados en la Fig. 6.5. y proponiendo el siguiente mecanismo de formación e identificándolo en el esquema de la Fig. 6.6.

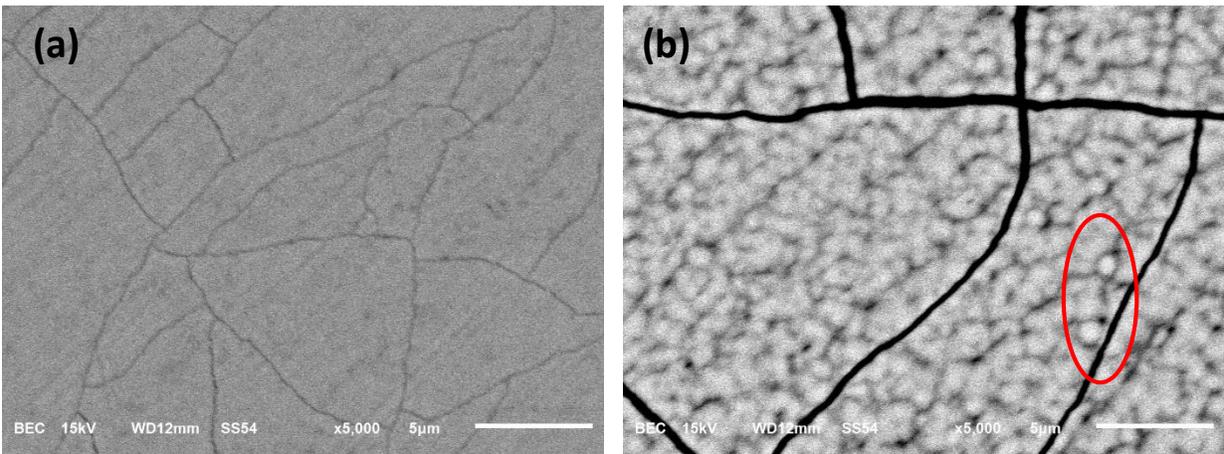
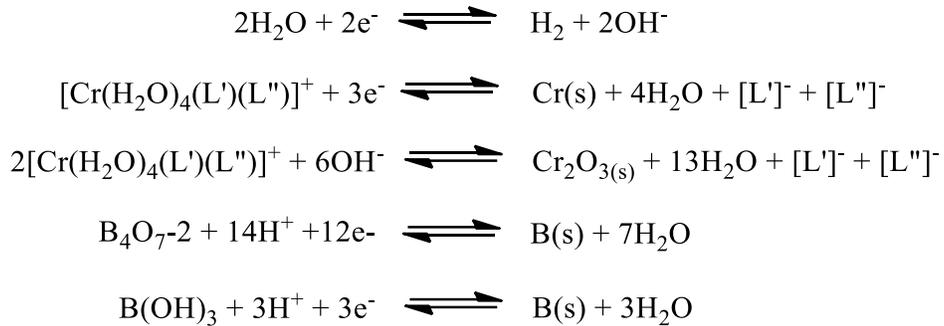


Fig. 6.5. Imagen SEM 5000X de (a) recubrimiento de cromo brillante y (b) cromo negro obtenidos a partir de cromo trivalente.

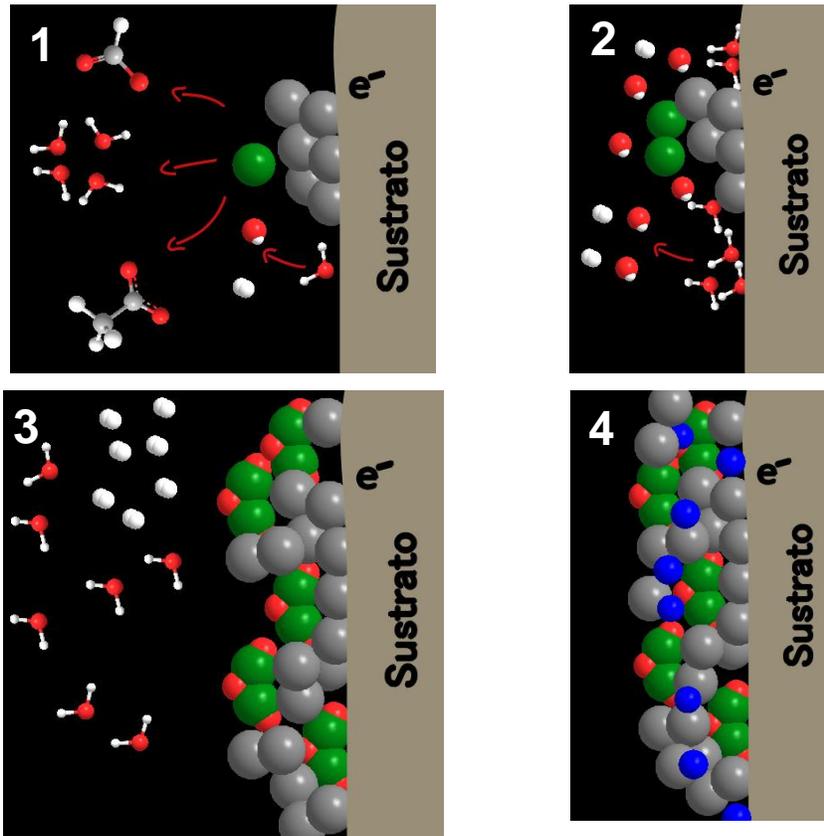


Fig. 6.6 Diagrama esquemático para el mecanismo de formación de la electrodeposición de Cr negro.

Del mismo modo observando el recubrimiento de cromo negro [Fig.6.4(d)] se aprecia una mayor cantidad de fisuras y una superficie visualmente granular, lo que puede generar un incremento de la rugosidad, considerando que estas características produzcan una mayor apariencia oscura, con una un menor índice de reflectancia.

Sin embargo, del mismo modo para el recubrimiento de cromo negro obtenido con la solución SC, se observan partículas en la superficie (Ver Fig. 6.7), las cuales se identificaron por espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS), que dichas partículas pudiesen influir en la apariencia del recubrimiento, obteniendo los siguientes datos de la tabla 6.1.

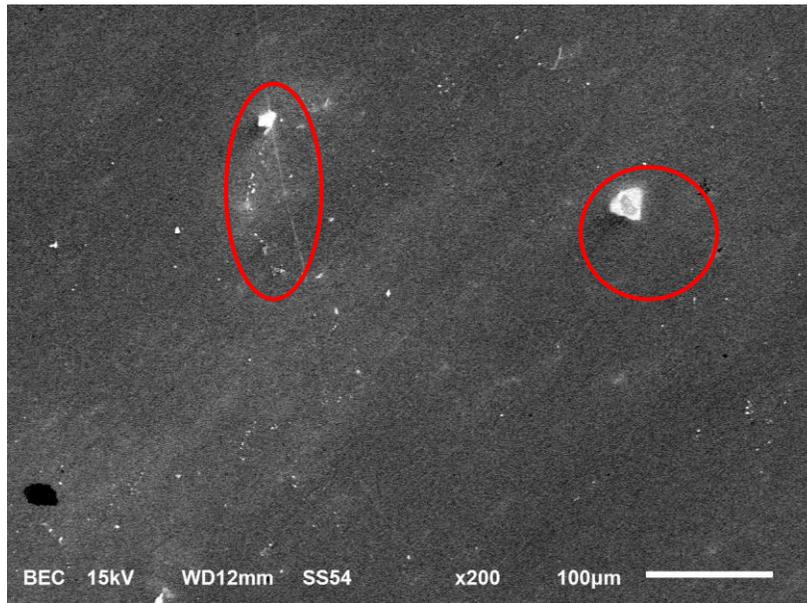


Fig. 6.7. Imagen SEM 200X del recubrimiento de cromo negro obtenido por la solución SC.

Tabla 6.1 Datos obtenidos por EDS para recubrimiento de cromo negro por SC

El	AN	Series	unn.C	norm. C	Atom. C	Error (1 Sigma)
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
Ni	28	K-series	23.82	37.68	16.23	0.77
O	8	K-series	14.44	22.84	36.09	1.76
Fe	26	K-series	6.93	10.96	4.96	0.24
Cr	24	K-series	6.70	10.60	5.15	0.22
B	5	K-series	5.25	8.31	19.42	1.24
C	6	K-series	5.23	8.27	17.41	0.84
Ti	22	K-series	0.74	1.17	0.62	0.05
Cl	17	K-series	0.10	0.16	0.11	0.03
Total:			63.20	100.00	100.00	

Debido a la información obtenida por EDS para el recubrimiento de cromo negro obtenido por la solución SC, se aprecia que existe oxígeno en la superficie, pese a que es comúnmente, el porcentaje es considerablemente alto, identificando que existen diferentes tipos de óxidos presentes en la superficie, por otra parte existe un porcentaje de Boro que no se puede descartar, indicando en el proceso de electrodeposición se lleva a cabo la reducción del boro, generando boro metálico, que de acuerdo a sus características tiene una coloración oscura, también se identifica la presencia de titanio el cual se puede relacionar al desprendimiento del ánodo utilizado.

Posteriormente se realizó el estudio por EDS para el recubrimiento de cromo negro obtenido con la solución F α para realizar una comparación, obteniendo los resultados de la tabla 6.2

Tabla 6.2 Datos obtenidos por EDS para recubrimiento de cromo negro con F α .

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Ni	28	K-series	17.52	28.53	14.39	0.59
O	8	K-series	16.53	26.93	49.82	2.08
Fe	26	K-series	10.46	17.04	9.03	0.35
Cr	24	K-series	9.84	16.02	9.12	0.32
C	6	K-series	3.61	5.88	14.50	0.69
Co	27	K-series	1.61	2.62	1.31	0.10
Ti	22	K-series	0.93	1.51	0.93	0.06
Mn	25	K-series	0.70	1.13	0.61	0.06
Cl	17	K-series	0.21	0.35	0.29	0.04
Total:			61.40	100.00	100.00	

Indicando que para el recubrimiento de cromo negro obtenido con la solución F α , no existe una alta presencia de cromo y si una presencia notable de níquel, indicando que se obtiene un espesor delgado de cromo al igual que el recubrimiento obtenido con la solución SC, en donde esto es debido poco tiempo de electrodeposición aplicado, sin embargo, se aprecia un alto índice de oxígeno, que indica la presencia de óxidos en la superficie, para este caso no se identifica la presencia de boro.

6.2.2 Medición de espesor de recubrimientos.

Nuevamente mediante SEM se procedió a identificar el espesor obtenido de los electrodepósitos, mediante un corte transversal de las placas, sin embargo, los recubrimientos de cromo negro no proporcionaron ninguna información, lo cual se puede considerar que el espesor obtenido para dichos recubrimientos son demasiados delgados como se mencionaba en la sección 6.1, por otro lado, el espesor de la capa de cromo brillante se puede apreciar fácilmente en la Fig.6.8.

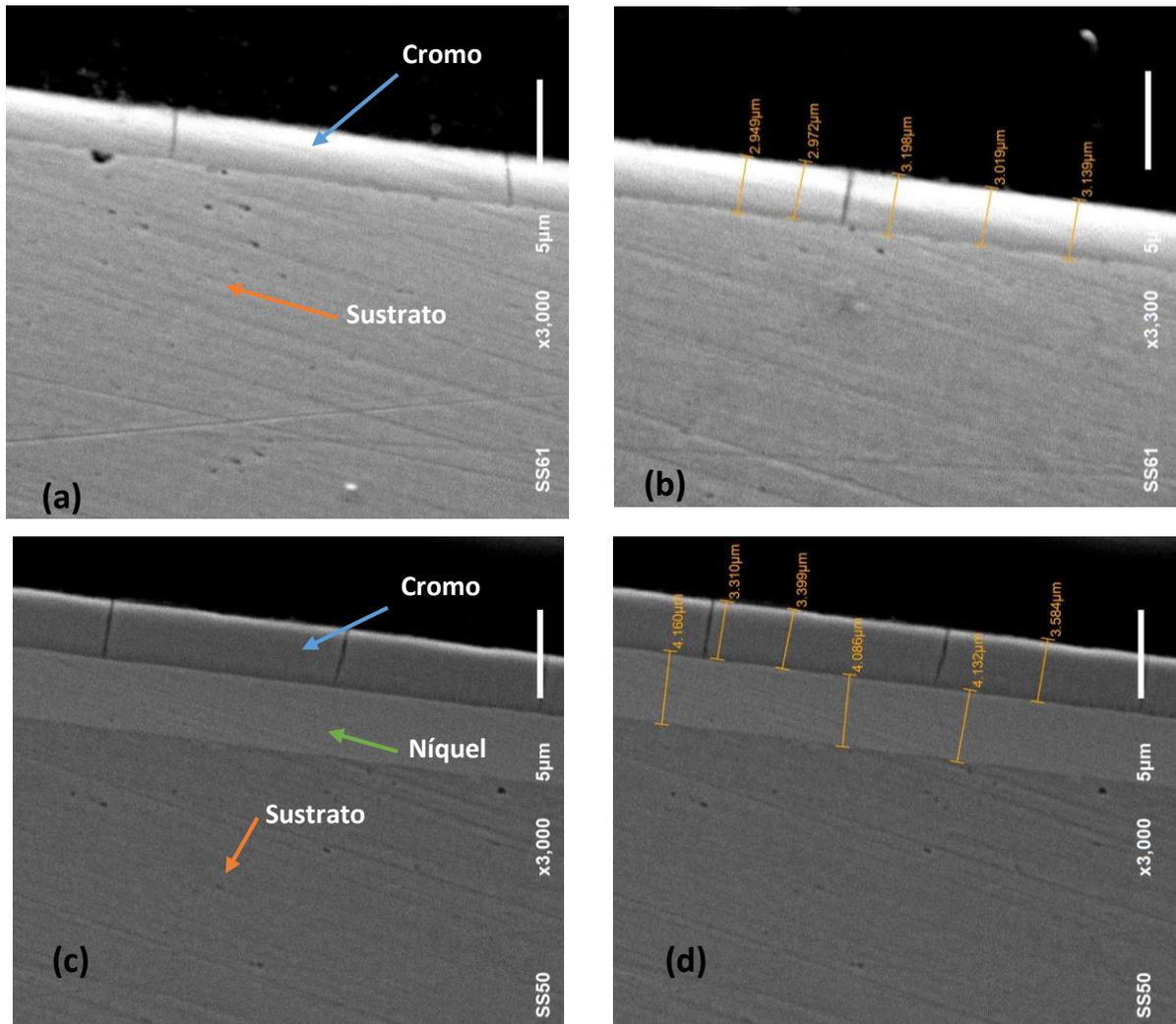


Fig. 6.8. Imagen SEM 3000X de (a) recubrimiento de cromo brillante sobre acero, (b) medición de cromo brillante sobre acero, (c) cromo brillante sobre níquel y (d) medición de cromo brillante sobre níquel.

De acuerdo a las mediciones obtenidas se puede apreciar que durante un tiempo de 30min se puede obtener un espesor de cromo brillante de aproximadamente de 3µm sobre un sustrato de acero al carbón (Fig. 6.6(b)), sin embargo, al trabajar con una superficie de níquel se logra obtener un incremento de espesor de hasta 0.5 micras (Fig.6.6(d)), indicando la influencia que genera el sustrato donde se requiere el recubrimiento.

6.3. Evaluación de la resistencia a la corrosión.

En la Fig. 6.9. se observa la curva de polarización obtenida para el sustrato y el recubrimiento de níquel realizado, observando que para el sustrato se obtiene un potencial de corrosión (E_{corr}) de -0.8V vs SCE y una densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) de $3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y para el recubrimiento de níquel se obtiene un $E_{\text{corr}} = -0.46 \text{ V vs SCE}$ y una $i_{\text{corr}} = 2.06 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, indicando que el recubrimiento de níquel proporciona una buena resistencia a la corrosión al sustrato de acero al carbón, como comúnmente se conoce.

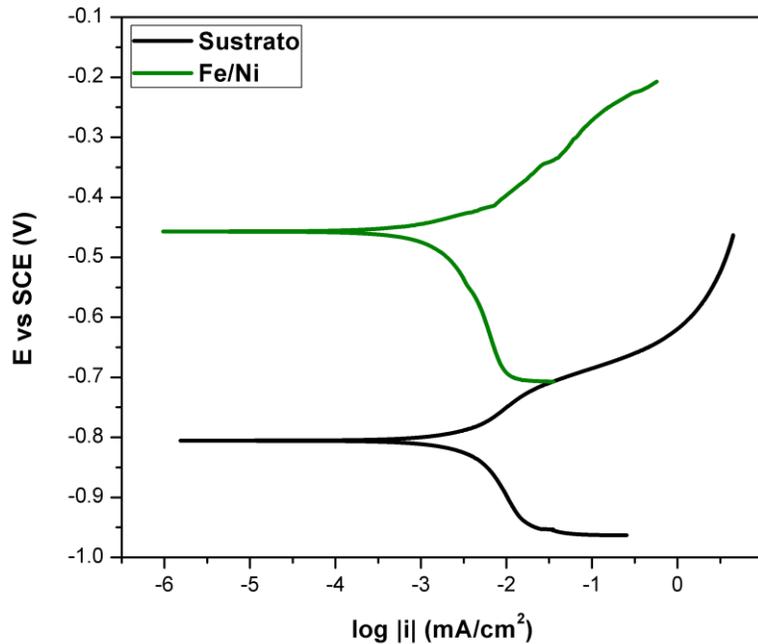


Fig. 6.9. Curvas de polarización en NaCl al 3% para el sustrato y el electrodepósito de níquel.

Por una parte, al identificar la curva de polarización de los recubrimientos de cromo obtenidos (ver Fig. 6.10), se obtiene que para el recubrimiento de Fe/Ni/Cr (VI) proporciona un $E_{\text{corr}} = -0.43 \text{ V vs SCE}$ y una $i_{\text{corr}} = 0.048 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, para el recubrimiento Fe/Ni/Cr (III) proporciona un $E_{\text{corr}} = -0.51 \text{ V vs SCE}$ y una $i_{\text{corr}} = 2.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

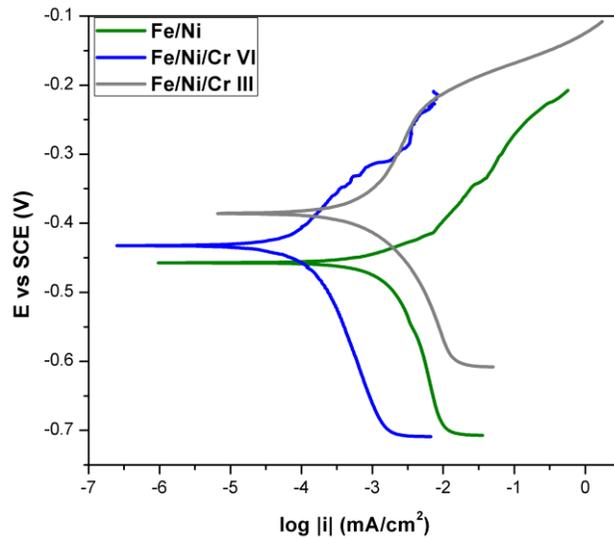


Fig. 6.10. Curvas de polarización en NaCl al 3% para los electrodeposito Fe/Ni, Fe/Ni/Cr (III) y Fe/Ni/Cr (VI).

Por otra parte, en la Fig. 6.11 se observa la curva de polarización del recubrimiento de cromo negro obtenido con la solución Fα, obtenido un $E_{corr} = -0.57$ V vs SCE y una $i_{corr} = 2.6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, indicando que, pese a que el espesor se considera bajo, este proporciona una resistencia a la corrosión al sustrato, pero no de igual manera que la del electrodeposito de níquel.

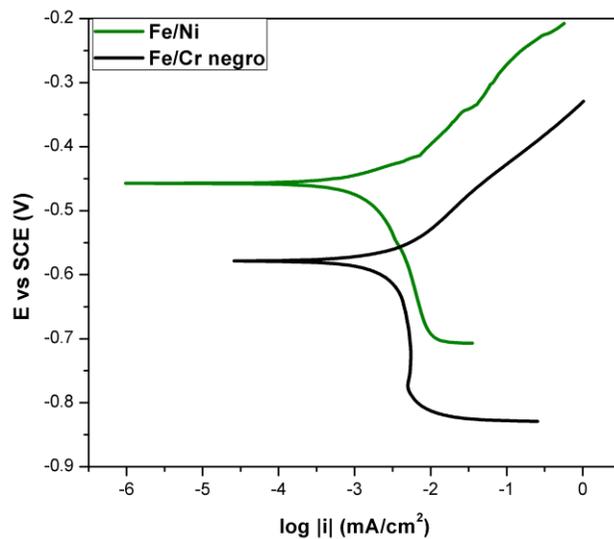


Fig. 6.11. Curvas de polarización en NaCl al 3% para los electrodeposito Fe/Ni, Fe/Cr negro.

Conclusiones

Se demostró por medio de espectrofotometría UV-vis que mediante el incremento de las concentraciones de los iones formiato y acetato, se logra obtener la producción de los complejos cromo-formiato, cromo-acetato o cromo-formiato-acetato con mayor eficiencia.

Identificando un aumento de la concentración de los productos por medio de la absorbancia en la longitud de onda (λ) de 570-580 nm, proponiendo que en este rango de la λ para el ion Cr (III), se debe a la interacción del ion Cr (III) con los iones formiato y/o acetato, donde son obtenidos por la disociación del ion Na^+ , de igual manera se identifica que existe una interacción entre el ion Cr (III) con el ion Cl^- debido a la adición de las sales conductoras como son el NaCl y NH_4Cl , donde se aprecia esta interacción por medio de la señal en una longitud de onda de aproximadamente 575nm.

Por otra parte, debido al incremento del producto deseado (cromo-formiato y/o acetato) estudiado mediante voltamperometría cíclica, se logra concluir que al tener mayor concentración de la interacción Cr-formiato y/o acetato, se da con mayor facilidad la reducción del Cr (III), logrando identificar la reducción del Cr (III) a Cr metálico como el proceso con mayor facilidad de producción, el cual favorece de la misma manera al proceso de electrodeposición para el cromo metálico.

Sin embargo, se logra identificar que, para llevar a cabo la electrodeposición de cromo, es necesario utilizar la solución buffer, la cual es de gran importancia para la obtención de un recubrimiento brillante con características similares a los recubrimientos de cromo convencionales producidos por cromo hexavalente.

Y de esta manera se logra la obtención de indicios para la producción de cromo negro con cromo trivalente, por medio de las altas densidades de corriente y al utilizar los complejantes para la facilitar de la reducción del Cr (III) y la formación de óxidos e identificando la posible reducción y electrodeposición de boro metálico, concluyendo de esta manera que la hipótesis propuesta se respalda debido a que la concentración del ion formiato y acetato producen un baño electrolítico estable para la producción de recubrimientos de cromo brillante y dando indicios para los recubrimientos de cromo negro, logrando obtener espesores hasta de $3.5\mu\text{m}$ para los recubrimientos brillantes.

Perspectivas

- El estudio obtenido por los iones formiato y acetato, generan buenos resultados para la formación de los complejos, por lo que se deberían estudiar compuestos similares e incluso los mismos en forma de ácidos para la estabilización del pH en el proceso de electrodeposición.
- El resultado voltamperométrico genera gran información, a lo que se puede proponer un estudio más centrado al proceso de reducción del Cr (III).
- El baño electrolítico obtenido tiene las características suficientes para realizar estudios comparativos en la utilización de distintos tipos de ánodos.

Referencias

1. Pedro Claudio Rodríguez (1999) GALVANOPLASTIA APLICADA TEORIA Y PRACTICA.
2. ATSDR (2012) Resumen de salud pública CROMO
3. IARC (1990) Monographs on the evaluation of Carcinogenic Risks to Humans.
4. María Cristina Rojas Cruz (2006) Cromado : 52–57
5. © Royal Society of Chemistry (2017) Chromium. In: 2012.
<http://www.rsc.org/periodic-table/element/24/chromium>
6. Chemicool (2012) Chromium Element Facts.
<https://www.chemicool.com/elements/chromium.html>
7. Lab J The Element Chromium. <https://education.jlab.org/itselemental/ele024.html>
8. Oehha (2016) Efectos del Cromo Hexavalente Sobre la Salud. Sci a Heal Calif
9. P., Molina., Aguilar N, Cordovez,P. (2010) Plomo, cromo III y cromo VI y sus efectos sobre la salud humana. Cienc Tecnol para la Salud Vis y Ocul 8:77–88.
<https://doi.org/10.19052/SV.831>
10. Indura (2008) Hoja de seguridad. 4 Marzo 7. <https://doi.org/10.4067/S0718-10432012000200007>
11. Kasper C (1933) THE DEPOSITION OF CHROMIUM FROM SOLUTIONS OF By. 11:
12. L. S. Croan, F. J. Rizzitano, W. L. Warner (1959) Watertown arsenal laboratories
13. Avudainayagam S, Megharaj M, Owens G, et al (2003) Chemistry of chromium in soils with emphasis on tannery waste sites. Rev Environ Contam Toxicol 178:53–91. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1007/b97456>
14. L.F. VASSALLO PD (2008) Yacimientos Minerales Metalicos. 29–32
15. Garcia IQOJS (2010) Obtencion y Caracterizacion Electroquimica Y Estructural De Recubrimientos De Cromo Decorativo a Partir De Soluciones De Cromo Trivalente. Chem & 168

16. Cherng yi Hsing Galvanoplastia de cromo trivalente. http://www.plastic-plating.com/es/category/Galvanoplastia-de-cromo-trivalente/trivalent_chromium.html
17. Aguilar M (2003) Characterization of black and white chromium electrodeposition films : surface and optical properties. 329:31–38. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2003.08.008>
18. Palomera RAWD (2008) ESTUDIO DE LA REDUCCIÓN DE DISOLUCIONES DE CROMO HEXAVALENTE A CROMO TRIVALENTE EN MEDIO ÁCIDO
19. Smith GB, Ignatiev A, Zajac G (1980) Solar selective black cobalt: Preparation, structure, and thermal stability. *J Appl Phys* 51:4186–4196. <https://doi.org/10.1063/1.328276>
20. Popov BN (1992) Reduction of Chromium (VI) when Solar Selective Black Chromium is Deposited in the Presence of Organic Additive. *J Electrochem Soc* 139:91. <https://doi.org/10.1149/1.2069206>
21. Levinson R, Berdahl P, Akbari H (2005) Solar spectral optical properties of pigments - Part II: Survey of common colorants. *Sol Energy Mater Sol Cells* 89:351–389. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2004.11.013>
22. Ritchie IT, Sharma SK, Valignat J, Spitz J (1979) Thermal degradation of chromium black solar selective absorbers. *Sol Energy Mater* 2:167–176. [https://doi.org/10.1016/0165-1633\(79\)90016-9](https://doi.org/10.1016/0165-1633(79)90016-9)
23. Newman RC (1985) The dissolution and passivation kinetics of stainless alloys containing molybdenum-1. Coulometric studies of FeCr and FeCrMo alloys. *Corros Sci* 25:331–339. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(85\)90111-8](https://doi.org/10.1016/0010-938X(85)90111-8)
24. Kelsall GH, House CI, Gudyanga FP (1988) Chemical and electrochemical equilibria and kinetics in aqueous Cr(III)/Cr(II) Chloride solutions. *J Electroanal Chem* 244:179–202. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(88\)80104-9](https://doi.org/10.1016/0022-0728(88)80104-9)
25. Hsu H (1965) NEW ELECTROPLATED BLACK COATING - BLACK CHROMIUM. 2:8
26. Sheu HH, Lu CE, Lee H Bin, et al (2016) Electrodeposition of black chromium-

- cobalt alloy based on trivalent sulfate electrolyte. *J Taiwan Inst Chem Eng* 59:496–505. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.08.002>
27. Bayati MR, Shariat MH, Janghorban K (2005) Design of chemical composition and optimum working conditions for trivalent black chromium electroplating bath used for solar thermal collectors. *Renew Energy* 30:2163–2178. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2005.02.003>
 28. Suárez García OJ (2006) Obtención de un recubrimiento de cromo decorativo a partir de soluciones de cromo trivalente. 5:83
 29. Song YB, Chin DT (2002) Current efficiency and polarization behavior of trivalent chromium electrodeposition process. *Electrochim Acta* 48:349–356. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00678-3](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00678-3)
 30. Surviliene S, Češuniene A, Juškeenas R, et al (2014) The use of trivalent chromium bath to obtain a solar selective black chromium coating. *Appl Surf Sci* 305:492–497. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.03.122>
 31. Dasarathy H, Riley C, Coble HD (1994) Electrodeposition of Cobalt-Chromium Alloy from Trivalent Chromium Solutions. 141:3–9. <https://doi.org/10.1149/1.2055003>
 32. Zeng Z, Wang L, Liang A, Zhang J (2006) Tribological and electrochemical behavior of thick Cr-C alloy coatings electrodeposited in trivalent chromium bath as an alternative to conventional Cr coatings. *Electrochim Acta* 52:1366–1373. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.07.038>
 33. Zeng Z, Liang A, Zhang J (2008) Electrochemical corrosion behavior of chromium-phosphorus coatings electrodeposited from trivalent chromium baths. *Electrochim Acta* 53:7344–7349. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.03.081>
 34. Zeng Z, Sun Y, Zhang J (2009) The electrochemical reduction mechanism of trivalent chromium in the presence of formic acid. *Electrochem Commun* 11:331–334. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.11.055>
 35. Li B, Lin A, Gan F (2006) Preparation and characterization of Cr-P coatings by electrodeposition from trivalent chromium electrolytes using malonic acid as complex. *Surf Coatings Technol* 201:2578–2586.

<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.05.001>

36. Leimbach M, Tschaar C, Schmidt U, Bund A (2018) Electrochemical characterization of chromium deposition from trivalent solutions for decorative applications by EQCM and near-surface pH measurements. *Electrochim Acta* 270:104–109. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.03.011>
37. Protsenko VS, Kityk AA, Danilov FI (2011) Electroreduction of Cr(III) ions in methanesulphonate solution on Pb electrode. *E-Journal Chem* 8:1714–1719. <https://doi.org/10.1155/2011/895646>
38. Giovanardi R, Orlando G (2011) Chromium electrodeposition from Cr(III) aqueous solutions. *Surf Coatings Technol* 205:3947–3955. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.02.027>
39. Liang A, Ni L, Liu Q, Zhang J (2013) Structure characterization and tribological properties of thick chromium coating electrodeposited from a cr(III) electrolyte. *Surf Coatings Technol* 218:23–29. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.12.021>
40. I . DRELA, SZYNKARCZUK J, KUBICKI J. (1988) ELECTROREDUCTION OF CHROMIUM (III) - ACETATE COMPLEX TO METALLIC CHROMIUM ON THE COPPER ELECTRODE. *Solid State Commun* 189–193
41. Bikulčius G, Češunienė A, Selskienė A, et al (2017) Dry sliding tribological behavior of Cr coatings electrodeposited in trivalent chromium sulphate baths. *Surf Coatings Technol* 315:130–138. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.01.076>
42. Ferreira ESC, Pereira CM, Silva AF (2013) Electrochemical studies of metallic chromium electrodeposition from a Cr(III) bath. *J Electroanal Chem* 707:52–58. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.08.005>
43. Hamid ZA (2009) Surface & Coatings Technology Electrodeposition of black chromium from environmentally electrolyte based on trivalent chromium salt. *Surf Coat Technol* 203:3442–3449. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.05.022>
44. Baral A, Engelken R (2005) Modeling, Optimization, and Comparative Analysis of Trivalent Chromium Electrodeposition from Aqueous Glycine and Formic Acid Baths. *J Electrochem Soc* 152:C504. <https://doi.org/10.1177/2066220315576454>

45. McDougall J, El-Sharif M, Ma S (1998) Chromium electrodeposition using a chromium(III) glycine complex. *J Appl Electrochem* 28:929–934.
<https://doi.org/10.1023/A:1003403203094>
46. Li B, Lin A, Wu X, et al (2008) Electrodeposition and characterization of Fe-Cr-P amorphous alloys from trivalent chromium sulfate electrolyte. *J Alloys Compd* 453:93–101. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.11.162>
47. Surviliene S, Orlovskaja L, Biallozor S (1999) Black chromium electrodeposition on electrodes modified with formic acid and the corrosion resistance of the coating. *J Electroanal Chem* 463:235–241
48. Surviliene S, Jasulaitiene V, Češuniene A, Lisowska-Oleksiak A (2008) The use of XPS for study of the surface layers of Cr-Co alloy electrodeposited from Cr(III) formate-urea baths. *Solid State Ionics* 179:222–227.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2007.12.052>
49. Surviliene S, Nivinskiene O, Češuniene A, Selskis A (2006) Effect of Cr(III) solution chemistry on electrodeposition of chromium. *J Appl Electrochem* 36:649–654. <https://doi.org/10.1007/s10800-005-9105-8>
50. Surviliene S, Jasulaitiene V, Nivinskiene O, Češuniene A (2007) Effect of hydrazine and hydroxylaminophosphate on chrome plating from trivalent electrolytes. *Appl Surf Sci* 253:6738–6743.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.01.122>
51. Suarez, O.J J. O and SR (2011) THE EFFECT OF OPERATING CONDITIONS DURING PLATING ON THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR AND MORPHOLOGY OF TRIVALENT SOLUTION-DERIVED CHROMIUM COATINGS. *Rev Mex Ing Química* 10:17–28
52. Group OT (2009) *Ipc-tm-650 test methods manual* 1. 3–7
53. Fernández CS La microscopía electrónica de barrido SEM (I) Concepto y usos. www.patologiasconstruccion.net/2012/12/la-microscopia-electronica-de-barrido-sem-i-concepto-y-usos/
54. Wang D, Ye Y, Liu H, et al (2018) Effect of alkaline precipitation on Cr species of Cr(III)-bearing complexes typically used in the tannery industry. *Chemosphere*

- 193:42–49. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.006>
55. Wieghardt K, KÜZPPERS H-J (1989) COORDINATION OF THE MACROCYCLIC THIOETHER 1,4,7-TRITHIACYCLONONANE (TTCN) TO CHROMIUM (3+) AND TO DIMOLYBDENUM (2+) DI-ACETATO BRIDGED. 8:1770–1773
 56. Hale AL, Levason W (1983) The synthesis and properties of tris(diphosphine)- and bis(triphosphine)-chromium (III) cations and analogues with arsenic and sulphur donor ligands. *J Chem Soc Dalt Trans* 2569–2571. <https://doi.org/10.1039/DT9830002569>
 57. Hai-xia YOU, Hong-bin XU, Yi Z (2009) Potential - pH diagrams of Cr-H₂O system at elevated temperatures. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(10\)60006-4](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(10)60006-4)
 58. Thompson M, Connick RE (1981) Hydrolytic Polymerization of Chromium (III). 1. A Trimeric Species. 1443:2279–2285. <https://doi.org/10.1021/ic50221a068>
 59. Finholt JE, Thompson ME, Connick RE (1981) Hydrolytic Polymerization of Chromium (III). 2. A Trimeric Species. *Inorg Chem* 20:4151–4155. <https://doi.org/10.1021/ic50226a024>
 60. Takeno N (2005) Atlas of Eh-pH diagrams. *Geol Surv Japan* 102
 61. Soares R, Carneiro MC, Monteiroa MIC, et al (2009) Simultaneous speciation of chromium by spectrophotometry and multicomponent analysis. *Chem Speciat Bioavailab* 21:153–160. <https://doi.org/10.3184/095422909X466095>
 62. Souza S De, Júnior H, Inês M, et al ESPECIAÇÃO DE CROMO USANDO MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO E ANÁLISE MULTICOMPONENTE
 63. Cellini RF, Valiente EA (1956) DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE CROMO (III) CON LA SAL DISODICA DEL ACIDO ETILEN-DIAMINO-TETRA-ACETICO (COMPLEXONA III)
 64. Lakshman SVJ, Rama Devi P (1985) Electronic absorption spectrum of Cr³⁺ in calcium formate single crystals. *Solid State Commun* 54:643–644. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(85\)90096-1](https://doi.org/10.1016/0038-1098(85)90096-1)
 65. Johnson DA, Reid MA (1985) Chemical and Electrochemical Behavior of the Cr(III)/Cr(II) Half-Cell in the Iron-Chromium Redox Energy Storage System. 1058–

66. Sillén, Lars G, 1916-1970 (1971) Stability constants of metal-ion complexes. *J Phys Chem Ref Data* 1:
67. Del Pianta D, Frayret J, Gleyzes C, et al (2018) Determination of the chromium(III) reduction mechanism during chromium electroplating. *Electrochim Acta* 284:234–241. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.07.114>
68. He X, Hou B, Li C, et al (2014) Electrochemical mechanism of trivalent chromium reduction in 1-butyl-3-methylimidazolium bromide ionic liquid. *Electrochim Acta* 130:245–252. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.03.027>
69. Watenphul A, Schmidt C, Jahn S (2014) ScienceDirect Cr (III) solubility in aqueous fluids at high pressures and temperatures. *Geochim Cosmochim Acta* 126:212–227. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.10.054>
70. Szykarczuk J, Dreła I, Kubicki J (1989) Electrochemical behaviour of chromium(III) in the presence of formic acid-I. *Electrochim Acta* 34:399–403. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(89\)87017-3](https://doi.org/10.1016/0013-4686(89)87017-3)
71. Protsenko VS, Danilov FI, Gordiienko VO, et al (2011) Electrodeposition of hard nanocrystalline chrome from aqueous sulfate trivalent chromium bath. *Thin Solid Films* 520:380–383. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.07.036>
72. Protsenko V, Danilov F (2009) Kinetics and mechanism of chromium electrodeposition from formate and oxalate solutions of Cr(III) compounds. *Electrochim Acta* 54:5666–5672. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.04.072>

ANEXOS

Anexos

Anexo I

Baños electrolíticos estudiados para la sustitución del Cr VI en la industria de galvanoplastia.

Referencia	Solución	Temperatura	pH	Densidad de corriente o Voltaje	Ánodo
Suarez [28]	CrCl ₃ 65 g/L HCOONa 27g/L CH ₃ COONa 17g/L H ₃ BO ₃ 40g/L NH ₄ Cl 13g/L NaCl 18g/L	40°C	2	10A/dm ²	-----
Song [29]	CrCl ₃ 0.4M HCOONa 0.6M NaOOCCH ₃ 0.2M H ₃ BO ₃ 0.7M NH ₄ Cl 0.5M NH ₄ Br 0.1M Dodecil Sulfato de sodio 0.2g/L	23°C	2	-----	-----
Szynkarczuk [70]	Perclorato de Cr (III) 5-50mM HCOOH 2-2.5mM	23°C	-----	0.7-1.4V	Hg
Baral [44]	CrCl ₃ 138g/L NH ₂ CH ₂ COOH 26g/L H ₃ BO ₃ 12g/L NH ₄ Cl 53g/L NaCl 29g/L KBr 12g/L AlCl ₃ 48g/L CrCl ₃ 106g/L HCOOH 30g/L Na(COO) ₂ 20g/L H ₃ BO ₃ 37g/L NH ₄ Cl 96g/L Na ₂ SO ₄ 71g/L KBr 15g/L trietilenglicol 5ml/L	10-50°C	0-5	5-50A/dm ²	Grafito
	0.3-1.1M	30-50°C	-----	40A/dm ²	Cu

Mc Dougal [45]	CrCl ₃					
	NH ₂ CH ₂ COOH	0.3-1.1M				
	H ₃ BO ₃	0.15M				
	NH ₄ Cl	0.5M				
	NaCl	0.5M				
	AlCl ₃	0.5M				
Baosong [35]	Cr ₂ (SO ₄) ₃	0.15M	25-40°C	2-3	1.5-30A/dm ²	-----
	NaH ₂ PO ₂	0.4M				
	HCOOCH ₂ COOH	0.45M				
	H ₃ BO ₃	0.9M				
	Na ₂ SO ₄	0.56M				
	Surfactante	0.2g/L				
	Al(SO ₄) ₃	0.12M				
Surviliene [49]	Cr ₂ (SO ₄) ₃	0.3M	20°C	2	-----	-----
	Na ₂ SO ₄	0.6M				
	H ₃ BO ₃	0.5M				
	Al(SO ₄) ₃	0.2M				
	NaF	0.5M				
	HCOONa	0.4M				
	(NH ₂) ₂ CO	0.75M				
Surviliene [50]	Cr ₂ (SO ₄) ₃	0.3M	50°C	2	20-30A/dm ²	-----
	Na ₂ SO ₄	0.6M				
	H ₃ BO ₃	0.5M				
	Al(SO ₄) ₃	0.2M				
	NaF	0.5M				
	HCOONa	0.4M				
	Hidrazina o hidroxilaminofosfato	4-5mM				
Dasarathy [31]	CrCl ₃	100g/L	-----	3.5	2.5-3A/dm ²	Pt
	COCl ₂	30g/L				
	HCOOH	40ml/L				
	NaBr	15g/L				
	NH ₄ Cl	50g/L				
	H ₃ BO ₃	30g/L				
	Na ₂ C ₆ H ₅ O ₇	80g/L				
	Polietilenglicol	5ml/L				
	CrCl ₃	12.5g/L				
	NH ₄ SO ₃ NH ₂	210g/L				
	KBr	15g/L				

	H ₃ BO ₃ NH ₄ Cl HCOOH COCl ₂	30g/L 80g/L 60ml/L 1.25- 12.5g/L				
Surviliene [48]	Cr ₂ (SO ₄) ₃ Na ₂ SO ₄ H ₃ BO ₃ Al(SO ₄) ₃ NaF HCOONa (NH ₂) ₂ CO CoCl ₂	0.3M 0.6M 0.5M 0.2M 0.5M 0.4M 0.75M 0.1-5g/L	50°C	2	20-30A/dm ²	-----
Zhixiang [33]	CrCl ₃ HCOOH H ₃ BO ₃ NH ₄ Br NaCl	210g/L 10g/L 12g/L 12g/L 30g/L	20°C	0.5	60A/dm ²	-----
Zhixiang [32]	CrCl ₃ HCOOH H ₃ BO ₃ NH ₄ Br KCl NaH ₂ PO ₂	179g/L 8ml/L 16g/L 30g/L 60g/L 20g/L	25°C	1.5	10A/dm ²	Ti
Zhixiang [33]	CrCl ₃ CO(NH ₂) ₂ NH ₄ Br KCl H ₃ BO ₃ AlCl ₃ AlO ₃	0.5M 0.5M 0.5M 1M 0.5M 0-10g/L 25g/L	40°C	1.5	40A/dm ²	-----
Baosong [46]	Cr ₂ (SO ₄) ₃ FeSO ₄ NaH ₂ PO ₂ H ₂ NCHCOOH Na ₂ SO ₄ H ₃ BO ₃	0.1-0.4M 0.01- 0.2M 0.2-0.8M 0.5-2M 0.6M 0.8M	30-35°C	1.5-3.5	1.5-25A/dm ²	Ti/IrO ₂
	KCr(SO ₄) ₂	50g/L	55°C	3.2	2.5-5A/dm ²	Ti/IrO ₂

Leimbatch [36]	H ₃ BO ₃ Na ₂ SO ₄ SDS BSI	90g/L 190g/L 0.2g/L 0-7.1g/L				
Protsenko [71]	Cr ₂ (SO ₄) ₃ HCOOH CO(NH ₂) ₂ Al(SO ₄) ₃ Na ₂ SO ₄ SDS	1M 0.5M 0,5M 0.15M 0.3M 0.1g/L	35°C	1.5	20-50A/dm ²	-----
Giovanardi [38]	CrCl ₃ HCOOH NaBr NH ₄ Cl Al ₂ (SO ₄) ₃ Sodium citrate di-hydrate SAS	100g/dm ³ 35g/dm ³ 15g/dm ³ 50g/dm ³ 70g/dm ³ 80g/dm ³ 12g/dm ³	40°C	-----	0.3-3A/cm ²	-----
Liang [39]	CrCl ₃ CO(NH ₂) ₂ NH ₄ Cl NaCl HCOOH H ₃ BO ₃ CH ₃ OH	210-2560g/L 100-130g/L 50-70g/L 50-70g/L 8-12g/L 7-12g/L 130-160g/L	25°C	-----	10-12A/dm ²	-----
Bikulčius [41]	Cr ₂ (SO ₄) ₃ Na ₂ C ₂ O ₄ H ₃ BO ₃ Na ₂ SO ₄ Al ₂ (SO ₄) ₃ NaF NH ₂ CH ₂ COOH HCOONa NH ₂ CONH ₂	15'g/L 35g/L 30g/L 60g/L 100g/L 15g/L 75g/L 27g/L 45g/L	48°C	1.5-2	30-50A/dm ²	Pt
Ferreira [42]	CrCl ₃ CO(NH ₂) ₂ NH ₄ Cl NaCl	230g/L 130g/L 60g/L 60g/L	25°C	1.5	11A/dm ²	Grafito

	HCOOH	12g/L				
	H ₃ BO ₃	10g/L				
	CH ₃ OH	155g/L				
Abdel [43]	CrCl ₃	266g/L	25°C	-----	200-500mA/cm ²	Pt
	CoCl ₂	15g/L				
	H ₂ SiF ₆	8-12g/L				
	NaH ₂ PO ₄	4g/L				
	NaF	21g/L				
Protsenko [72]	KCr(SO ₄) ₂	0.2M	25°C	2.5	-----	Pt
	Na ₂ SO ₄	1M				
	H ₃ BO ₃	0.5M				
	HCOOH	0.4M				
	H ₂ C ₂ O ₄	0.4M				

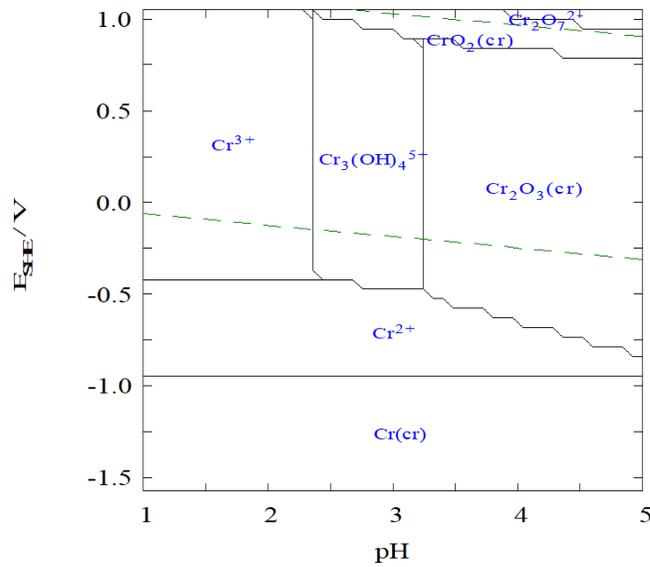
Anexo II

Reacciones obtenidas por la interacción del ion Cr (III) con agua [1].

Reaction No.	Reaction	E—pH equation	E_T^\ominus/V			
			298 K	323 K	373 K	423 K
a	$O_{2(g)} + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O_{(l)}$	$E_T = E_T^\ominus - \frac{2.303RT}{F} pH + \frac{2.303RT}{4F} \lg p_{O_2}$	1.228	1.2	1.167	1.127
b	$2H^+_{(aq)} + 2e \rightleftharpoons H_{2(g)}$	$E_T = -\frac{2.303RT}{F} pH - \frac{2.303RT}{2F} \lg p_{H_2}$	0	0	0	0
1	$Cr^3+_{(aq)} + 2e_{(l)} \rightleftharpoons Cr_{(s)}$	$E_T = E_T^\ominus + \frac{2.303RT}{2F} \lg a_{Cr^{3+}}$	-0.838	-0.827	-0.809	-0.793
2	$Cr(OH)_{2(s)} + 2H^+_{(aq)} + 2e \rightleftharpoons Cr_{(s)} + 2H_2O_{(l)}$	$E_T = E_T^\ominus - \frac{2.303RT}{F} pH$	-0.65	-0.66	-0.67	-0.68
3	$Cr^3+_{(aq)} + 2H_2O_{(l)} \rightleftharpoons Cr(OH)_{2(s)} + 2H^+_{(aq)}$	$pH_T = \lg K_T / 2$	3.12 ^①	2.55 ^①	1.81 ^①	1.31 ^①
4	$Cr^3+_{(aq)} + e_{(l)} \rightleftharpoons Cr^{2+}_{(aq)}$	$E_T = E_T^\ominus + \frac{2.303RT}{F} \lg \frac{a_{Cr^{2+}}}{a_{Cr^{3+}}}$	-0.378	-0.302	-0.162	-0.0351
5	$Cr^3+_{(aq)} + 2H_2O_{(l)} + e \rightleftharpoons Cr(OH)_{2(s)} + 2H^+_{(aq)}$	$E_T = E_T^\ominus + \frac{2 \times 2.303RT}{F} pH + \frac{2.303RT}{F} \lg a_{Cr^{3+}}$	-0.747	-0.629	-0.429	-0.255
6	$CrOH^2+_{(aq)} + H_2O_{(l)} + e \rightleftharpoons Cr(OH)_{2(s)} + H^+_{(aq)}$	$E_T = E_T^\ominus + \frac{2.303RT}{F} pH + \frac{2.303RT}{F} \lg a_{CrOH^{2+}}$	-0.536	-	-	-
7	$Cr(OH)_{2(aq)} + e \rightleftharpoons Cr(OH)_{2(s)}$	$E_T = E_T^\ominus + \frac{2.303RT}{F} \lg a_{Cr(OH)_2}$	-0.165	-	-	-
8	$Cr(OH)_{3(aq)} + H^+_{(aq)} + e \rightleftharpoons Cr(OH)_{2(s)} + H_2O_{(l)}$	$E_T = E_T^\ominus - \frac{2.303RT}{F} pH + \frac{2.303RT}{F} \lg a_{Cr(OH)_3}$	0.211	-	-	-
9	$Cr(OH)_{4(aq)} + 2H^+_{(aq)} + e \rightleftharpoons Cr(OH)_{2(s)} + 2H_2O_{(l)}$	$E_T = E_T^\ominus - \frac{2 \times 2.303RT}{F} pH + \frac{2.303RT}{F} \lg a_{Cr(OH)_4}$	0.889 ^①	-	-	-
10	$Cr^{3+}_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons CrOH^{2+}_{(aq)} + H^+_{(aq)}$	$pH_T = \lg K_T + \lg(a_{Cr^{3+}} / a_{CrOH^{2+}})$	3.57 ^①	-	-	-
11	$CrOH^{2+}_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons Cr(OH)_2^+_{(aq)} + H^+_{(aq)}$	$pH_T = \lg K_T + \lg(a_{CrOH^{2+}} / a_{Cr(OH)_2^+})$	6.28 ^①	-	-	-
12	$Cr(OH)_2^+_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons Cr(OH)_3(aq) + H^+_{(aq)}$	$pH_T = \lg K_T + \lg(a_{Cr(OH)_2^+} / a_{Cr(OH)_3})$	6.35 ^①	-	-	-
13	$Cr(OH)_3(aq) + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons Cr(OH)_4^-(aq) + H^+_{(aq)}$	$pH_T = \lg K_T + \lg(a_{Cr(OH)_3} / a_{Cr(OH)_4^-})$	11.47 ^①	-	-	-
14	$H_2CrO_{4(aq)} + 6H^+_{(aq)} + 3e \rightleftharpoons Cr^{3+}_{(aq)} + 4H_2O_{(l)}$	$E_T = E_T^\ominus - \frac{2 \times 2.303RT}{F} pH + \frac{2.303RT}{3F} \lg \frac{a_{H_2CrO_4}}{a_{Cr^{3+}}}$	1.32	-	-	-
15	$HCrO_4^-_{(aq)} + 7H^+_{(aq)} + 3e \rightleftharpoons Cr^{3+}_{(aq)} + 4H_2O_{(l)}$	$E_T = E_T^\ominus - \frac{7 \times 2.303RT}{3F} pH + \frac{2.303RT}{3F} \lg \frac{a_{HCrO_4^-}}{a_{Cr^{3+}}}$	1.33	1.26	1.15	1.08
16	$HCrO_4^-_{(aq)} + 6H^+_{(aq)} + 3e \rightleftharpoons CrOH^{2+}_{(aq)} + 3H_2O_{(l)}$	$E_T = E_T^\ominus - \frac{2 \times 2.303RT}{F} pH + \frac{2.303RT}{3F} \lg \frac{a_{HCrO_4^-}}{a_{CrOH^{2+}}}$	1.26	-	-	-
17	$HCrO_4^-_{(aq)} + 5H^+_{(aq)} + 3e \rightleftharpoons Cr(OH)_2^+_{(aq)} + 2H_2O_{(l)}$	$E_T = E_T^\ominus - \frac{5 \times 2.303RT}{3F} pH + \frac{2.303RT}{3F} \lg \frac{a_{HCrO_4^-}}{a_{Cr(OH)_2^+}}$	1.14	-	-	-
18	$HCrO_4^-_{(aq)} + 4H^+_{(aq)} + 3e \rightleftharpoons Cr(OH)_3(aq) + H_2O_{(l)}$	$E_T = E_T^\ominus - \frac{4 \times 2.303RT}{3F} pH + \frac{2.303RT}{3F} \lg \frac{a_{HCrO_4^-}}{a_{Cr(OH)_3}}$	1.01	-	-	-
19	$CrO_4^{2-}_{(aq)} + 5H^+_{(aq)} + 3e \rightleftharpoons Cr(OH)_3(aq) + H_2O_{(l)}$	$E_T = E_T^\ominus - \frac{5 \times 2.303RT}{3F} pH + \frac{2.303RT}{3F} \lg \frac{a_{CrO_4^{2-}}}{a_{Cr(OH)_3}}$	1.14	-	-	-
20	$CrO_4^{2-}_{(aq)} + 4H^+_{(aq)} + 3e \rightleftharpoons Cr(OH)_4^-(aq)$	$E_T = E_T^\ominus - \frac{4 \times 2.303RT}{3F} pH + \frac{2.303RT}{3F} \lg \frac{a_{CrO_4^{2-}}}{a_{Cr(OH)_4^-}}$	0.915	-	-	-
21	$H_2CrO_{4(aq)} \rightleftharpoons HCrO_4^-_{(aq)} + H^+_{(aq)}$	$pH_T = -\lg K_T + \lg(a_{H_2CrO_4} / a_{HCrO_4^-})$	0.46 ^①	-	-	-
22	$HCrO_4^-_{(aq)} \rightleftharpoons CrO_4^{2-}_{(aq)} + H^+_{(aq)}$	$pH_T = -\lg K_T + \lg(a_{HCrO_4^-} / a_{CrO_4^{2-}})$	6.52 ^①	5.25 ^①	2.59 ^①	-0.049 ^①
23	$Cr(OH)_{3(am)} \rightleftharpoons CrO_2^+_{(aq)} + H^+_{(aq)} + H_2O_{(l)}$	$pH_T = -\lg K_T + \lg a_{CrO_2^+}$	18.3 ^①	15.59 ^①	11.06 ^①	7.51 ^①
24	$Cr(OH)_{3(am)} + H^+_{(aq)} + e \rightleftharpoons Cr(OH)_{2(s)} + H_2O_{(l)}$	$E_T = E_T^\ominus - \frac{2.303RT}{F} pH$	-0.193 ^①	-0.199 ^①	-0.203 ^①	-0.199 ^①
25	$Cr^{3+}_{(aq)} + 3H_2O_{(l)} \rightleftharpoons Cr(OH)_{3(am)} + 3H^+_{(aq)}$	$pH_T = -\lg K_T / 3 - \lg a_{Cr^{3+}} / 3$	3.12 ^①	2.24 ^①	1.02 ^①	0.221 ^①
26	$HCrO_4^-_{(aq)} + 4H^+_{(aq)} + 3e \rightleftharpoons Cr(OH)_{3(am)} + H_2O_{(l)}$	$E_T = E_T^\ominus - \frac{4 \times 2.303RT}{3F} pH + \frac{2.303RT}{3F} \lg a_{HCrO_4^-}$	-	1.12	1.08	1.06
27	$CrO_4^{2-}_{(aq)} + 5H^+_{(aq)} + 3e \rightleftharpoons Cr(OH)_{3(am)} + H_2O_{(l)}$	$E_T = E_T^\ominus - \frac{5 \times 2.303RT}{3F} pH + \frac{2.303RT}{3F} \lg a_{CrO_4^{2-}}$	-	1.23	1.14	1.06
28	$CrO_4^{2-}_{(aq)} + 8H^+_{(aq)} + 3e \rightleftharpoons Cr^{3+}_{(aq)} + 4H_2O_{(l)}$	$E_T = E_T^\ominus - \frac{8 \times 2.303RT}{3F} pH + \frac{2.303RT}{3F} \lg \frac{a_{CrO_4^{2-}}}{a_{Cr^{3+}}}$	-	-	-	1.08
29	$Cr(OH)_{3(am)} + 3H^+_{(aq)} + e \rightleftharpoons Cr^{2+}_{(aq)} + 3H_2O_{(l)}$	$E_T = E_T^\ominus - \frac{3 \times 2.303RT}{F} pH + \frac{2.303RT}{F} \lg a_{Cr^{2+}}$	-	0.192	0.222	0.252

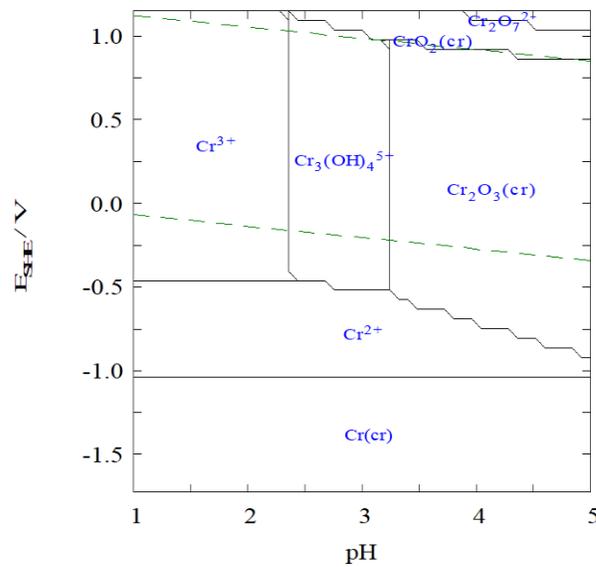
A continuación, se presentan los diagramas de Pourbaix para el Cromo III en agua a dos temperaturas de 40 y 70°C, elaborados mediante el programa de Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms(MEDUSA) 32bit vers. 16 Dec. 2010.

$[\text{Cr}^{3+}]_{\text{TOT}} = 300.00 \text{ mM}$



$t = 40^\circ\text{C}$

$[\text{Cr}^{3+}]_{\text{TOT}} = 300.00 \text{ mM}$



$t = 70^\circ\text{C}$

All. Referencias

1. Hai-xia YOU, Hong-bin XU, Yi Z (2009) Potential - pH diagrams of Cr-H₂O system at elevated temperatures. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(10\)60006-4](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(10)60006-4)

Anexo III

Espectro de absorbancia de la solución completa preparada con HCl al 3%.

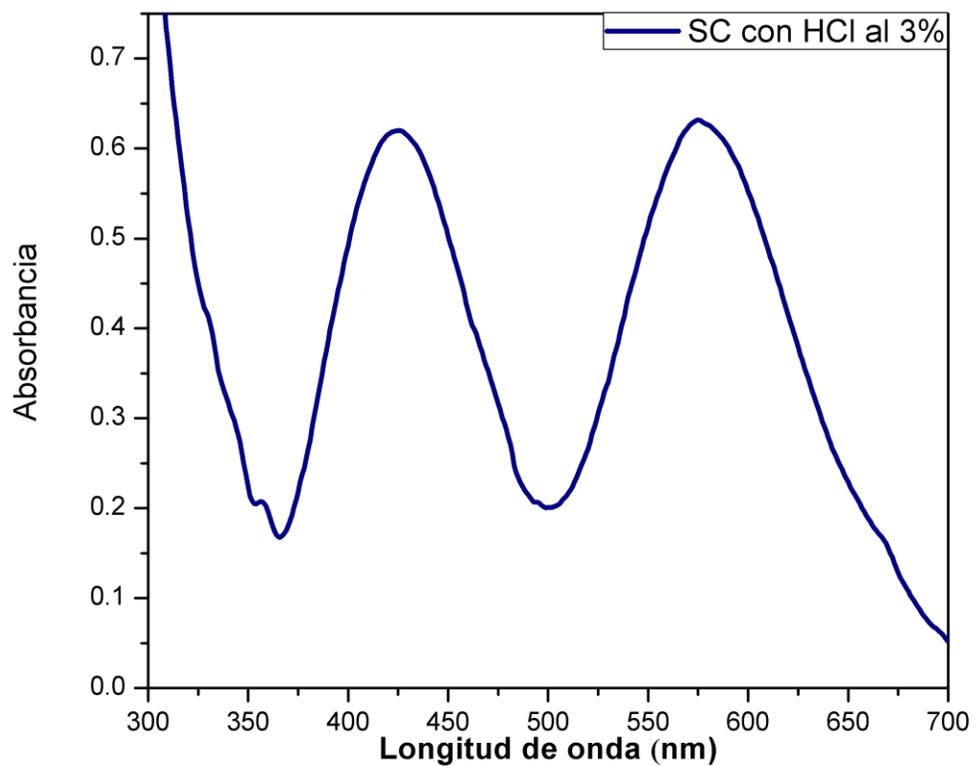


Imagen AIII. Solución diluida de SC preparada con HCl al 3%.