

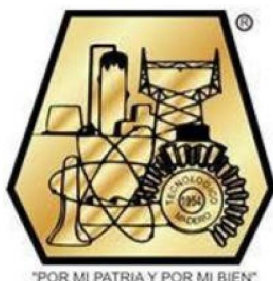


EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA



"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"

TESIS

**ELECTRODÉPOSITO DE POLIPIRROL SOBRE UN SUSTRATO DE
ALUMINIO Y SU APLICACIÓN EN LA REDUCCIÓN DE Cr⁺⁶ A Cr⁺³ EN
MEDIO ACUOSO**

Que para obtener el grado de
Maestro en Ciencias de la Ingeniería

Presenta

Ing. Jennifer Aylin Reyes Delgado

G19073008

No. CVU de CONACyT: 1010013

Director de Tesis

Dr. Ulises Páramo García

No. CVU de CONACyT: 37227

Co-director de Tesis

Dr. Jorge Guillermo Ibáñez Cornejo

Ciudad Madero, Tamaulipas, 30/junio/2022

OFICIO No.: U.104/22
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE
IMPRESIÓN DE TESIS

C. JENNIFER AYLIN REYES DELGADO
No. DE CONTROL G19073008
P R E S E N T E

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de Maestría en Ciencias de la Ingeniería, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

"ELECTRODEPÓSITO DE POLIPIRROL SOBRE UN SUSTRATO DE ALUMINIO Y SU APLICACIÓN EN LA REDUCCIÓN DE Cr⁺⁶ A Cr⁺³ EN MEDIO ACUOSO"

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE:	DR.	ULISES PÁRAMO GARCÍA
SECRETARIO:	DR.	JUAN JAVIER GONZÁLEZ BARBOSA
VOCAL:	DRA.	SILVIA BEATRIZ BRACHETTI SIBAJA
SUPLENTE:	DR.	JORGE GUILLERMO IBÁÑEZ CORNEJO
DIRECTOR DE TESIS:	DR.	ULISES PÁRAMO GARCÍA
CO-DIRECTOR:	DR.	JORGE GUILLERMO IBÁÑEZ CORNEJO

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica
"Por mi patria y por mi bien"



MARCO ANTONIO CORONEL GARCÍA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN



c.c.p.- Archivo
MACG



Av. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz S/N Col. Los Mangos C.P. 89440 Cd. Madero, Tam.

Tel. 01 (833) 357 48 20, ext. 3110, e-mail: depi_cdmadero@tecnm.mx

tecnm.mx | cdmadero.tecnm.mx



2022 Flores
Año de Magón
FUNDACIÓN DE LA REVOLUCIÓN MEXICANA

DEDICATORIA

A mis padres

AGRADECIMIENTOS

Primeramente, quiero extender mi sincero agradecimiento al Instituto Tecnológico de Ciudad Madero por permitirme cursar mis estudios de posgrado dentro de esta prestigiosa institución, así como también agradecer al CONACyT por otorgarme una beca sin la cual no hubiera sido posible el desarrollo y culminación de mi posgrado.

Al Dr. Ulises Páramo García quien fungió como mi director de tesis y al Dr. Jorge Guillermo Ibáñez Cornejo quien fuera mi co-director de tesis, a quienes agradezco la paciencia y dedicación con la cual me han transmitido los conocimientos necesarios para la realización de mi proyecto, gracias a que creyeron en mí y mis capacidades he logrado llegar hasta aquí. Gracias por respetar mis tiempos y por la confianza depositada en mi desde el primer momento.

Por su orientación y atención a mis dudas quiero agradecer a los miembros de comité tutorial, quienes con firmeza y sus conocimientos en cada área específica me ayudaron a conseguir mis objetivos.

Quiero agradecer a mi familia, mis padres, mi hermana por presionarme para ser mejor siempre, por darme su apoyo y permitirme seguir con mis estudios siempre teniendo su respaldo, sin ellos no habría llegado tan lejos.

Especialmente quiero agradecerle a quien ha estado de la mano conmigo, por su paciencia, comprensión y apoyo emocional, por ayudarme a superar cada obstáculo en el camino, no permitir que me hundiera y dudara de mis capacidades. Sin su apoyo este trabajo nunca se hubiera escrito.

A todos, muchas gracias.

**Electrodeposición de polipirrol sobre un sustrato de aluminio y su aplicación en la
reducción de Cr^{+6} a Cr^{+3} en medio acuoso**

Jennifer Aylin Reyes Delgado

Resumen

Se han desarrollado diversos trabajos en torno a la reducción y/o eliminación de Cr^{6+} ya que sigue siendo uno de los principales contaminantes del agua. Existen antecedentes de la utilización de Al y PPy por separado, pero no al mismo tiempo. Por lo anterior se realiza el presente trabajo de investigación con el fin de poder llevar a cabo la reducción en conjunto.

En el capítulo 1 se expone una introducción del tema, el planteamiento del problema, la justificación, objetivos generales y específicos de esta investigación.

El capítulo 2 muestra los antecedentes, trabajos realizados anteriormente sobre electrodeposición y reducción de Cr^{6+} ; también las características generales del cromo, su toxicidad y marco legal. Se muestran definiciones generales del Al, corrosión y se describen los polímeros conductores y sus características.

En el capítulo 3 se expone la metodología que se llevó a cabo para la reproducción de los experimentos para la obtención de capas de polipirrol, sobre sustratos de Al 1100-H14, el diseño de experimentos, y la caracterización de los materiales obtenidos.

El capítulo 4 muestra los resultados obtenidos de los experimentos realizados respecto a la síntesis de los materiales polipirrol, sobre los diferentes sustratos (Al lata, Al 6061 y Al 1100-H14), así como la caracterización de los sustratos y películas depositadas por diferentes técnicas con: microscopía óptica y FTIR. También se muestran los resultados de las cinéticas de reducción con los distintos materiales seleccionados.

Por último, en el capítulo 5 expresan las conclusiones de acuerdo a los resultados obtenidos, así como las recomendaciones para la continuación de este trabajo.

Electrodeposition of polypyrrole on an aluminum substrate and its application in the reduction of Cr⁺⁶ to Cr⁺³ in aqueous medium

Jennifer Aylin Reyes Delgado

Abstract

Various works have been carried out on the reduction and/or elimination of Cr⁶⁺, since it continues to be one of the main contaminants in water. There is a history of the use of Al and PPy separately, but not at the same time. Therefore, this research work is carried out in order to carry out the reduction as a whole.

Chapter 1 presents an introduction to the topic, the problem statement, the justification, general and specific objectives of this research.

Chapter 2 shows the background, previous work on electrodeposition and reduction of Cr⁶⁺, as well as the general characteristics of chromium, its toxicity, and legal framework. General definitions of Al, corrosion are shown and conducting polymers and their characteristics are described.

Chapter 3 describes the methodology that was carried out for the reproduction of the experiments to obtain polypyrrole layers on Al 1100-H14 substrates, the design of experiments, and the characterization of the materials obtained.

Chapter 4 shows the results obtained from the experiments carried out regarding the synthesis of polypyrrole materials, on the different substrates (Al container, Al-6061 and Al1100-H14), as well as the characterization of the substrates and films deposited by different techniques, such as: optical microscopy and FTIR. The results of the reduction kinetics with the different selected materials are also shown.

Finally, in chapter 5 they express the conclusions according to the results obtained, as well as the recommendations for the continuation of this work.

Índice General

Resumen.....	iii
Abstract.....	iv
Índice de tablas.....	vii
Índice de figuras.....	viii
Nomenclatura.....	xi
1 Introducción.....	1
1.1 Planteamiento del problema.....	2
1.2 Objetivos específicos.....	3
1.3 Justificación del estudio.....	3
2 Antecedentes/Marco Teórico.....	5
2.1 Antecedentes.....	5
2.1.1 Electrodeposición de PPy sobre Al.....	5
2.1.2 Reducción de Cr ⁶⁺ a Cr ³⁺ mediante Al.....	10
2.1.3 Reducción de Cr ⁶⁺ a Cr ³⁺ mediante polímeros conductores (PPy).....	11
2.2 Marco Teórico.....	13
2.2.1 Contaminación ambiental.....	13
2.2.2 Contaminación del agua.....	14
2.2.3 Cromo.....	14
2.2.4 Aluminio.....	18
2.2.5 Corrosión.....	20
2.2.6 Polímeros conductores.....	21
3 Metodología.....	25
3.1 Materiales y reactivos.....	25
3.2 Diseño de celda.....	26
3.3 Síntesis de materiales.....	26
3.4 Diseño de experimento.....	27
4 Análisis y Resultados.....	29

4.1 Análisis de corrosión para el sustrato.....	29
4.1.1 Aluminio reciclado de latas.....	29
4.1.2 Barra de Aluminio 6061.....	32
4.1.3 Láminas de Aleación 1100-H14.....	33
4.2 Síntesis electroquímica de polipirrol (PPy).....	35
4.2.1 En Al proveniente de latas.....	35
4.2.2 Aluminio 6061 (Varilla).....	38
4.2.3 Al 1100-H14.....	40
4.3 Microscopia Óptica.....	49
4.4 Caracterización PPy.....	49
4.5 Caracterización FTIR.....	52
4.6 Curva de calibración para $K_2Cr_2O_7$	54
4.6.1 Caracterización después de contacto con Cr^{6+}	64
5 Conclusión.....	68
Bibliografía.....	70

Índice de tablas

Tabla 1. Concentraciones máximas permitidas para algunos elementos de lixiviados.....	16
Tabla 2. Límites máximos permisibles para los contribuyentes tóxicos en el extracto PECT.....	16
Tabla 3. Condiciones de experimentación sobre el sustrato.....	28
Tabla 4. Ventana de potencial empleada para la síntesis de PPy.....	28
Tabla 5. Ventanas de potencial utilizados el CV con Al de latas.....	37
Tabla 6. Potenciales utilizados el CV con Al 6061.....	39
Tabla 7. Potenciales utilizados el CV con Al 1100-H14.....	40
Tabla 8. Diseño de experimentos para placa de Al 1100-H14 con recubrimiento de PPy a V/s.....	57
Tabla 9. Diseño de experimentos para placa de Al 1100-H14 con recubrimiento de PPy a 0.02 V/s.....	57
Tabla 10. Diseño de experimentos para placa de Al 1100-H14 con recubrimiento de PPy a 0.05 V/s.....	57
Tabla 11. Datos obtenidos con la película obtenida a 0.1 V/s sobre acero inoxidable.....	58
Tabla 12. Datos obtenidos con la película obtenida a 0.02 V/s sobre acero inoxidable.....	59
Tabla 13. Datos obtenidos con la película obtenida a 0.05 V/s sobre acero inoxidable	60
Tabla 14. Datos obtenidos con la película obtenida a 0.1 V/s sobre Al.....	61
Tabla 15. Datos obtenidos con la película obtenida a 0.02 V/s sobre Al.....	62
Tabla 16. Datos obtenidos con la película obtenida a 0.05 V/s sobre Al.....	63

Índice de figuras

Figura 1. Comparación de espectros infrarrojos.....	7
Figura 2. Comparación de micrografías SEM de distintos recubrimientos.....	8
Figura 3. Superficies de placas de Al donde a) es sin óxido y b) con capa de óxido.....	8
Figura 4. PPy depositado sobre Al dónde: a) no tiene óxido y b) tiene una capa de óxido.....	9
Figura 5. Diagrama de Pourbaix Cr-H ₂ O a 25°C.....	17
Figura 6. Diagrama de Pourbaix para el Al con una capa de higrargilita Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O a 25 °C. Valores de potencial frente al electrodo normal de hidrógeno (ENH).....	19
Figura 7. Estructura de polímeros conductores.....	21
Figura 8.- Mecanismo de polimerización	23
Figura 9. Construcción de celda.....	26
Figura 10. Potenciostato/Galvanostato Autolab.....	27
Figura 11. Polarización lineal de Al (proveniente de latas) en solución 0.1 M de Na ₂ SO ₄ , OCP -0.392 V.....	30
Figura 12. Polarización lineal de Al (proveniente de latas) en solución 0.1 M de H ₂ SO ₄ OCP -0.520 V.....	31
Figura 13. Polarización lineal de Al (proveniente de latas) en solución 0.1 M de HNO ₃ OCP -0.448 V.....	31
Figura 14. Polarización lineal de Al 6061 en solución 0.1 M H ₂ SO ₄ OCP – 0.462 V.....	32
Figura 15. Polarización lineal de Al 6061 en solución Na ₂ SO ₄ OCP – 0.572 V.....	33
Figura 16. Polarización lineal de Al 1100-H14 en solución H ₂ SO ₄ 0.1 M OCP – 0.169 V.....	34
Figura 17. Resultado de impedancia aplicado a Al 1100-H14 en solución H ₂ SO ₄ 0.1 M.....	34
Figura 18. Diagrama de Bode para Al 1100-H14 en solución H ₂ SO ₄ 0.1 M.....	35
Figura 19. Voltamperograma ventana de potencial de -0.7 a 1.8 V en H ₂ SO ₄ más pirrol.....	36
Figura 20. Voltamperograma ventana de potencial -0.5 a 1 V en HCl con pirrol 0.1 M.....	37
Figura 21. Voltamperograma ventana de potencial -0.7 a 1.8 V en Na ₂ SO ₄ con pirrol 0.2 M.....	38

Figura 22. Voltamperograma ventana de potencial -0.7 a 1.8 V en H ₂ SO ₄ con pirrol 0.1 M.....	39
Figura 23. Voltamperograma Al 1100-H14 en H ₂ SO ₄ potencial -0.7 a 0.9 V velocidad de barrido 0.05 V/s.....	41
Figura 24. Voltamperograma electrodepósito de PPy en H ₂ SO ₄ potencial -0.7 a 0.9 V velocidad de barrido 0.02 V/s.....	42
Figura 25. Voltamperograma electrodepósito de PPy en H ₂ SO ₄ potencial -0.5 a 0.9 V velocidad de barrido 0.05V/s, 10 ciclos.....	43
Figura 26. Voltamperograma electrodepósito de PPy en H ₂ SO ₄ , potencial -0.4 a 0.9 V velocidad de barrido 0.02V/s, 10 ciclos.....	44
Figura 27. Voltamperograma electrodepósito de PPy en H ₂ SO ₄ potencial -0.4 a 0.9 V velocidad de barrido 0.02V/s, 20 ciclos.....	45
Figura 28. Voltamperograma electrodepósito de PPy en H ₂ SO ₄ potencial -0.4 a 0.8 V velocidad de barrido 0.05V/s, 20 ciclos.....	46
Figura 29. Voltamperograma electrodepósito de PPy en HCl potencial -0.4 a 0.9 V velocidad de barrido 0.05V/s, 30 ciclos.....	47
Figura 30. Voltamperograma electrodepósito de PPy en H ₂ SO ₄ potencial -0.4 a 0.9 V velocidad de barrido 0.1 V/s, 30 ciclos.....	48
Figura 31. Voltamperograma electrodepósito de PPy en H ₂ SO ₄ potencial -0.4 a 0.9 V velocidad de barrido 0.1 V/s, 30 ciclos, electrodo sin pulir.....	49
Figura 32. Microscopía óptica a 1000x del a) sustrato de acero inoxidable pulido, b) acero inoxidable con depósito de PPy a 0.1 V/s, c) acero inoxidable con depósito de PPy a 0.02 V/s y d) acero inoxidable con depósito de PPy a 0.05 V/s.....	50
Figura 33. Microscopía óptica a 1000x del sustrato: a) Al limpio, b) Al/PPy 0.1 V/s, c) Al/PPy 0.02 V/s y d) Al/PPy 0.05 V/s (después de aplicar 30 ciclos de polimerización).....	51
Figura 34 a 0.02 V/s, c) Espectro FTIR para depósito realizado a 0.1 V/s.....	52
Figura 35. a) Espectro FTIR para depósito realizado a 0.05 V/s, b) Espectro FTIR para depósito realizado a 0.02 V/s, c) Espectro FTIR para depósito realizado a 0.1 V/s.....	53
Figura 36. Curva de calibración.....	54
Figura 37. Curva de calibración solución de K ₂ Cr ₂ O ₇ medio ácido.....	55
Figura 38. Curva de calibración Cr ⁶⁺ , en la longitud de onda de 800 a 200 nm.....	56
Figura 39. Placa en contacto con solución de Cr ⁶⁺	57
Figura 40. Gráfico del porcentaje de reducción película obtenida a 0.1 V/s sobre acero inoxidable.....	58

Figura 41. Gráfico del porcentaje de reducción película obtenida a 0.02 V/s sobre acero inoxidable.....	59
Figura 42. Gráfico del porcentaje de reducción película obtenida a 0.05 V/s sobre acero inoxidable.....	60
Figura 43. Datos obtenidos experimento con PPy a 0.1 V/s Rep.1 y Rep.2, a) Concentración vs Tiempo b) %Reducción vs Tiempo.....	61
Figura 44. Datos obtenidos experimento con PPy a 0.02 V/s Rep.1 y Rep.2, a) Concentración vs Tiempo b) %Reducción vs Tiempo.....	62
Figura 45. Datos obtenidos experimento con PPy a 0.05 V/s Rep.1 y Rep.2, a) Concentración vs Tiempo b) %Reducción vs Tiempo.....	63
Figura 46. a) Al de lata antes de contacto, b) Al de lata después de contacto.....	64
Figura 47. a) Al 1100-H14 antes de contacto, b) Al 1100-H14 después de contacto.....	64
Figura 48. Placas de acero inoxidable después de contacto a) 0.1 V/s, b) 0.02 V/s, c) 0.05 V/s.....	65
Figura 49. Placas de Al después de contacto a) 0.1 V/s, b) 0.02 V/s, c) 0.05 V/s.....	65
Figura 50. A) Espectro FTIR para depósito realizado sobre Al 1100-H14 a 0.05 V/s, b) Espectro FTIR para depósito realizado a 0.02 V/s, c) Espectro FTIR para depósito realizado a 0.1 V/s, después de primer contacto.....	66
Figura 51. A) Espectro FTIR para depósito realizado sobre Al 1100-H14 a 0.05 V/s, b) Espectro FTIR para depósito realizado a 0.02 V/s, c) Espectro FTIR para depósito realizado a 0.1 V/s, después de segundo contacto.....	67

Nomenclatura

Cr	Cromo
Al	Aluminio
PPy	Polipirrol
ANi	Anilina
PANi	Polianilina
Ag	Plata
AgCl	Cloruro de plata
SEM	Microscopía electrónica de barrido
OM	Microscopía óptica
AFM	Microscopía de fuerza atómica
EQ	Técnicas electroquímicas
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
OCP	Potencial de circuito abierto
UV-Vis	Espectroscopia ultravioleta visible
FTIR	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

1 Introducción

En la actualidad aún con los esfuerzos que se han ido realizando a lo largo de los años se tiene un grave problema de contaminación. Esto en gran medida debido a que la industria sigue desarrollándose al igual que la población, lo que nos lleva a la necesidad de encontrar soluciones más eficientes para esta problemática. Uno de los elementos contaminantes que durante mucho tiempo ha causado problemas debido a su elevada toxicidad es el cromo hexavalente (Cr^{6+}) que se encuentra en gran medida en los desechos que la industria deposita a los vasos lacustres, causando graves problemas.

Aunque existen diversas formas de tratamiento por medios químicos, estos procesos pueden producir reacciones secundarias indeseables o lodos aún más difíciles de eliminar. Una alternativa que ha resultado ser competente para el tratamiento es el uso de membranas reductoras a base de polímeros conductores, en especial el polipirrol (PPy). Y por otra parte una opción que ha demostrado ser eficiente en el tratamiento de dicho elemento es el uso de Al. Analizando por separado las dos técnicas que han resultado tener un efecto positivo en la reducción de Cr^{6+} resulta de interés hacer el estudio de la sinergia entre ambas y su aplicación en dicho tratamiento. Para lograr la sinergia entre ambos materiales es necesario hacer uso de la electroquímica ya que se hará un electrodeposición de PPy sobre un electrodo de Al para su posterior aplicación en la reducción del cromo. El mayor reto a resolver está relacionado con la capa de óxido que se le forma en la superficie al Al, la cual puede afectar el proceso de electrodeposición del PPy y a su vez podría afectar la eficiencia durante la aplicación a la reducción de Cr^{6+} .

Debido a esto es importante optimizar las condiciones y emplear los métodos adecuados para el correcto tratamiento del Al y casi en simultáneo, realizar un electrodeposición de PPy.

1.1 Planteamiento del problema

La industria a nivel mundial sigue en desarrollo al igual que la población, lo que conlleva al crecimiento de la producción de desechos que debido a la mala disposición de los mismos siguen acarreando problemas de contaminación, por lo que se sigue en búsqueda de técnicas eficientes para combatir esto. Los seres vivos al tener contacto constante con ambientes contaminados (agua, aire o suelo) pueden provocar problemas en su salud, por lo que es importante mitigar dicho impacto ambiental. La industrialización del país es de gran importancia para el desarrollo económico, pero esto trae como consecuencia un aumento en la producción de desechos que al no ser tratados adecuadamente y ser arrojados en efluentes, y/o almacenados de manera insegura trae como consecuencia que muchos de estos efluentes contengan diversas especies contaminantes, entre las cuales se encuentran compuestos orgánicos e inorgánicos, donde en estos últimos los metales pesados pueden causar un serio daño al medioambiente y a la salud.

La contaminación del agua es un problema por el cual se siguen buscando técnicas eficientes que sean capaces de reducir o revertirla por completo debido a que la demanda del vital líquido va en aumento, esto atribuido al crecimiento de la población y la constante búsqueda de satisfacer sus necesidades. La disponibilidad del agua no solo depende de la cantidad, sino también de la calidad. Por lo que si el agua está contaminada se limita su uso [1].

El Cr^{6+} se encuentra entre las especies que más serios problemas causan, el cual es producido por muchas fuentes, como son: la industria del cromado, en minería, en tenerías, entre otras. Debido a que el cromo en su forma trivalente (Cr^{3+}) es en menos tóxico y más fácil de eliminar que es su forma hexavalente, se sigue en búsqueda de alternativas más efectivas que permitan hacer esta reducción. Aunque existen diversas formas de tratamiento por medios químicos, estos procesos pueden producir reacciones secundarias indeseables o lodos aún más difíciles de eliminar. Una alternativa que ha resultado ser competente para el tratamiento es el uso de membranas reductoras a base de polímeros conductores, en especial el PPy.

1.2 Objetivos

Realizar un electrodeposición de PPy sobre sustratos de Al optimizando su capacidad para reducir Cr^{6+} a Cr^{3+} en medio acuoso.

1.2.1 Objetivos específicos

- Caracterizar fisicoquímicamente el sustrato de Al utilizando técnicas morfológicas (microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía óptica (OM) y microscopía de fuerza atómica (AFM)), y químicas (técnicas electroquímicas (EQ), efecto de temperatura y pH).
- Electrodepositar una película de PPy en sustratos de Al para estandarizar las condiciones de electrosíntesis (electrodeposición pulsada, voltamperometría cíclica). Se hará el estudio mediante las dos técnicas para escoger la de mejor resultado.
- Caracterizar los materiales formados mediante OM e IR.
- Estudiar el efecto de la temperatura y el pH en la cinética de reducción de Cr^{6+} utilizando sustratos de Al y PPy.
- Determinar la cinética de reducción de Cr^{6+} a Cr^{3+} utilizando el sustrato de Al.
- Determinar la cinética de reducción de Cr^{6+} a Cr^{3+} utilizando PPy.
- Determinar la cinética de reducción de Cr^{6+} a Cr^{3+} utilizando el sustrato de Al modificado con PPy.
- Evaluar el efecto de la presencia de la capa de óxido de Al.

1.3 Justificación del estudio

Es importante encontrar las condiciones adecuadas para lograr un electrodeposición eficiente de PPy sobre Al para que estos puedan trabajar en conjunto para la aplicación deseada y que al mismo tiempo la capa depositada sea lo suficientemente resistente para llevar a cabo el proceso con afecciones mínimas al sustrato. Es importante estudiar el efecto que tiene la condición inicial del sustrato al realizar el electrodeposición, ya que se considera que esto afecta de manera directa la formación de la capa de PPy.

Lo anterior se aplica en encontrar formas más eficientes para la reducción y/o remoción de Cr^{6+} para aminorar los daños que causa al medio ambiente y a la salud al momento de la exposición, ya que los efectos dañinos del cromo en la salud y en el medio ambiente dependen principalmente de su estado de oxidación al momento de la exposición, siendo en su estado hexavalente donde se presenta su mayor toxicidad.

2 Antecedentes/Marco Teórico

2.1 Antecedentes

En este apartado se resumen diferentes técnicas de electrodeposición de PPy sobre Al donde se describen las condiciones y metodologías llevadas a cabo. Para lograr el correcto depósito de PPy es necesario tener en cuenta la aplicación a realizar, para así decidir cuál es el estado adecuado que debe tener el sustrato al realizar nuestro electrodeposición. También se describen las diferentes técnicas que se han utilizado en la reducción de Cr^{6+} a Cr^{3+} utilizando Al y PPy individualmente, así como otras técnicas electroquímicas.

2.1.1 Electrodeposición de PPy sobre Al

- a. Electrodeposición de películas de PPy en superficies de Al de un medio de ácido *p*-toluensulfónico

En el artículo: electrodeposición de películas de PPy en superficies de Al de un medio ácido *p*-toluensulfónico, se lleva a cabo la electrodeposición de películas de PPy sobre Al a partir de soluciones acuosas que contienen ácido *p*-toluensulfónico y pirrol donde el electrodeposición se realizó mediante voltamperometría cíclica y técnicas galvanostáticas. Las películas resultantes se muestran con una estructura similar a la coliflor, que consiste en granos microesféricos. Esta estructura está relacionada con el dopado y la intercalación en la cadena polimérica. Las películas depositadas a mayor densidad de corriente fueron más susceptibles a la formación de poros y defectos a lo largo de la cadena polimérica que las películas depositadas a menor densidad de corriente.

Estos poros permiten la penetración de especies agresivas, favoreciendo así el proceso de corrosión.

La electrodeposición de PPy se realizó mediante voltamperometría cíclica escaneando el potencial entre -1.0 y 2.0 V vs. Ag / AgCl a una velocidad de barrido de 5.0 mV / s. El crecimiento de la película PPy también se realizó utilizando la técnica galvanostática, aplicando densidades de corriente que varían entre 1.0 y 10.0 mAcm⁻² al electrodo de trabajo. La solución electrolítica se preparó disolviendo 0.2 mol L⁻¹ ácido *p*-toluensulfónico 0.5 mol L⁻¹ pirrol en agua destilada [2].

b. Electrodeposición de películas de PPy en Al a partir de solución acuosa de tartrato de sodio

Se sintetizaron electroquímicamente películas de PPy sobre superficies de Al, en un medio acuoso con ácido tartárico y pirrol [3]. Se realizó el electrodeposito mediante la técnica galvanostática y la voltamperometría cíclica. Se ha propuesto un mecanismo que considera el crecimiento de una capa porosa de óxido de Al en paralelo con la electrodeposición de la película de PPy. Se observó que cuanto más homogénea es la distribución de poros en la capa de óxido, menor es la resistencia ofrecida para el crecimiento de películas de PPy. También se observó que las películas de PPy depositadas por voltamperometría cíclica son menos uniformes que las formadas galvanostáticamente; las películas electrodepositadas a densidades de corriente más altas son más propensas al proceso de sobreoxidación. Además, las películas de PPy depositadas a 2.5 mA cm⁻² tienen un mejor rendimiento en la protección de superficies de Al contra la corrosión, ya que el potencial de corrosión de las superficies recubiertas con películas de PPy cambió a valores menos negativos y las densidades de corriente anódica de estas superficies fueron más pequeñas que las presentadas solo para superficies de aluminio pulido. El proceso de anodización de las superficies de Al fue investigado mediante voltamperometría cíclica [3].

c. Deposición electroquímica de recubrimientos compuestos de polianilina-PPy sobre Al

En otro trabajo se llevó a cabo la electrodeposición de compuestos de polianilina-polipirrol (PANi-PPy) sobre Al mediante voltamperometría cíclica donde se usó ácido oxálico como electrolito [4].

El procedimiento se llevó a cabo utilizando un potenciostato /galvanostato en una celda electroquímica de un compartimiento usando láminas de acero inoxidable como contraelectrodos (cátodos) y se hizo uso de una aleación de Al desnudo T24 2024 como electrodo de trabajo (ánodo). Se utilizó un electrodo de referencia de calomel saturado. Se muestra el espectro de absorción por reflexión infrarroja (RAIR) de los recubrimientos de PANi formados en el Al [4].

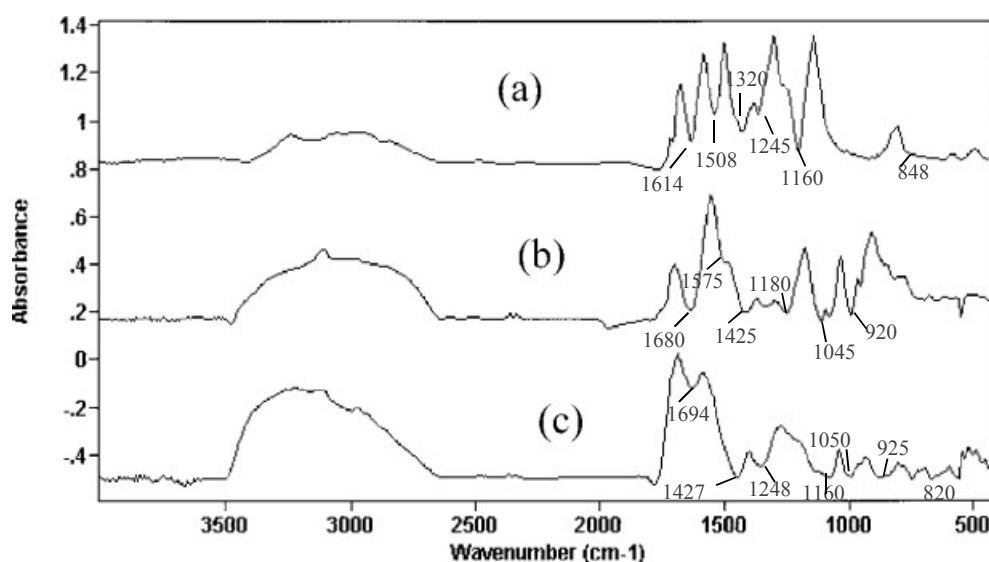


Figura 1. Comparación de espectros infrarrojos a) PANi, b) PPy y c) PANi-PPy [4].

El análisis infrarrojo muestra que los recubrimientos del compuesto de (PANi-PPy) se pueden formar sobre Al mediante el uso de voltamperometría cíclica, utilizando ácido oxálico como electrolito. La estructura y composición de superficie se determinaron mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), que mostró cambios distintos en la morfología de los recubrimientos homopoliméricos. A continuación, se muestran una serie de imágenes que representan la comparación de micrografías SEM en los recubrimientos formados [4].

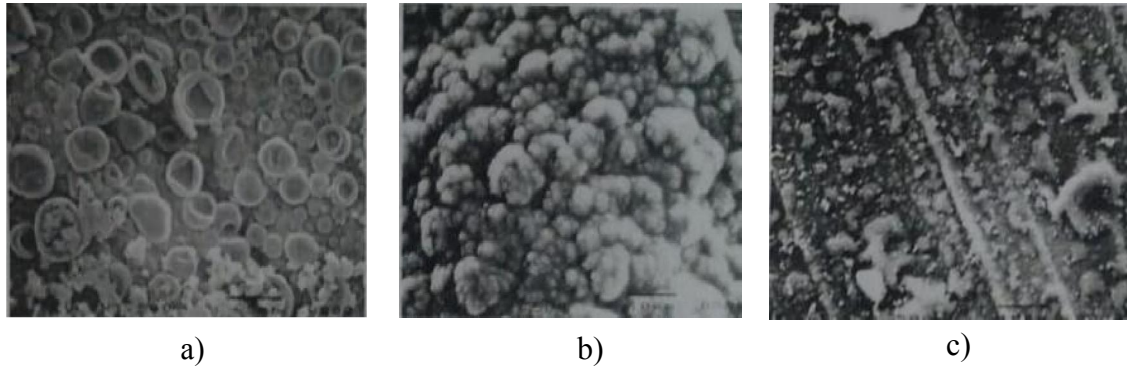


Figura 2. Comparación de micrografías SEM de distintos recubrimientos: donde a) PANi, b) PPy, y c) PANi-PPy [4].

d. Síntesis y caracterización de recubrimientos de PPy sobre Al

La síntesis y caracterización del electrodeposito de PPy sobre Al fue realizada con éxito utilizando ácido oxálico como electrolito mediante la técnica de voltamperometría cíclica [5]. Usando una velocidad de barrido de 750 mV/s se observó un pico anódico debido a la adsorción y oxidación del hidrógeno en los voltamperogramas cíclicos alrededor de 0 V para ciclos cortos. En la siguiente figura se pueden observar microimágenes de las superficies de las placas de Al a) inicial y b) modificado con óxido, respectivamente [5].

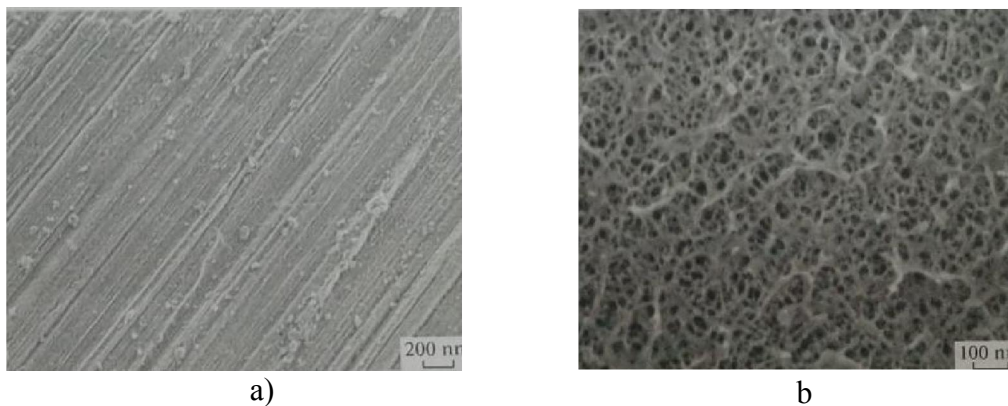


Figura 3. Superficies de placas de Al donde a) es sin óxido y b) con capa de óxido [5].

Con un aumento de ciclos, el cruce de trazas aparece en los voltamperogramas cíclicos a 50 mV/s; el periodo de tiempo en el que tiene lugar el depósito de PPy sobre el Al es mucho mayor, por lo que la cantidad de polímero depositado en un ciclo es correspondientemente mayor. Los espectros infrarrojos sugieren que el PPy se encuentra en forma dopada (con sus propiedades eléctricas, ópticas y estructurales modificadas).

Las MEB revelan una estructura microesferoidal de PPy. Se muestra que en los casos estudiados hay un aumento considerable en la formación de PPy en el sustrato a medida que aumenta el número de ciclos. En la siguiente figura se puede observar en a) la superficie de PPy inicial de Al y b) en la superficie de Al con la capa de óxido [5].

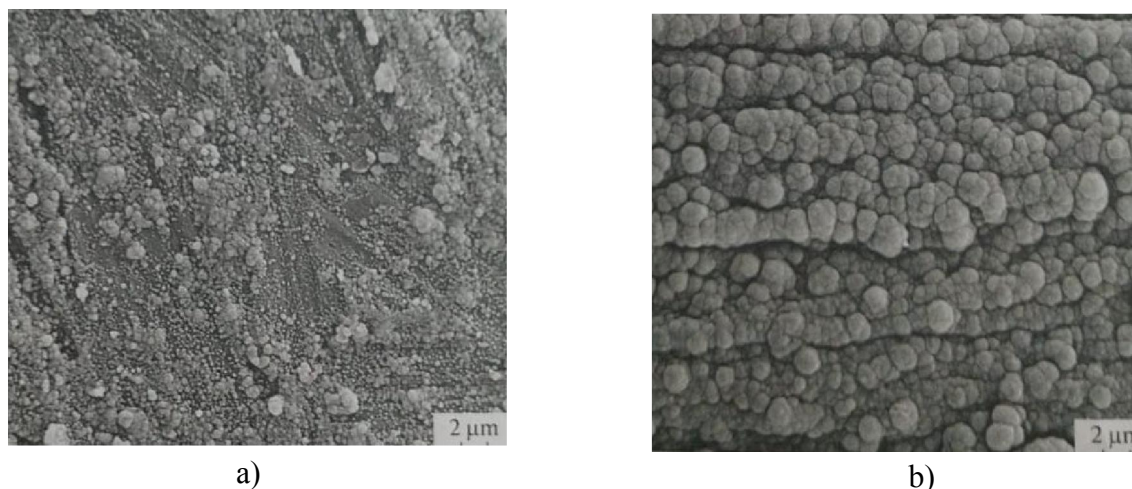


Figura 4. PPy depositado sobre Al dónde: a) no tiene óxido y b) tiene una capa de óxido [8].

e. Síntesis y estudio de una película de nanocompuesto de óxido de Al y PPy sobre una superficie de Al

Se realizó un estudio de la capa de óxido que se forma sobre el Al y su efecto en el depósito de PPy [6]. Utilizando el método de anodización electroquímica, se obtienen películas porosas de óxidos de Al en una solución de ácido sulfúrico. La morfología de la superficie del óxido del Al es estudiada mediante el método de microscopía electrónica de barrido. El análisis elemental de alta calidad de las películas de Al inicial y oxidado se realiza utilizando el método de análisis de microsonda electrónica. Una película protectora compuesta de óxido de PPy-óxido de Al se produce en la superficie de Al en la parte superior de una película de Al porosa en el modo de oxidación galvanostática por el método de síntesis electroquímica. Las mediciones potenciodinámicas mostraron que, junto con un óxido, el PPy aumenta significativamente el potencial electroquímico de la superficie haciéndola más noble, lo que mejora notablemente su resistencia a la corrosión [6].

2.1.2 Reducción de Cr^{6+} a Cr^{3+} mediante Al

- a. Eliminación de cromo hexavalente de las aguas residuales por Al de valencia cero lavado con ácido

Se realizó el tratamiento de Cr^{6+} y su proceso de eliminación utilizando Al de valencia cero (ZVA1) tratado con ácido. La eliminación de Cr^{6+} se aceleró al aumentar las cargas de ZVA1 lavadas con ácido y disminuir el pH inicial. La adición de ácido húmico inhibió la eliminación de Cr^{6+} , mientras que la adición de Fe^{2+} aceleró significativamente la eliminación de Cr^{6+} . Se eliminó más del 98% de Cr^{6+} del agua residual sintética que contenía 20.0 mg/L de Cr^{6+} en 180 min con 0.4 g/L de ZVA1 lavado con ácido a un pH inicial de 2.0 [7].

- b. Eliminación electroquímica de Cr^{6+} en medio acuoso utilizando Fe y Al como electrodos.

En dicho artículo [8] se investiga el proceso de electrocoagulación con electrodos de Fe y Al para profundizar en la comprensión del mecanismo de eliminación de Cr^{6+} . Se estudió la eficacia del tratamiento de electrocoagulación con respecto a la reducción química de Cr^{6+} y las especies resultantes, a saber, Cr^{3+} , Fe^{2+} y / o Fe^{3+} . A diferencia del hierro, se descubrió que los electrodos de Al no eran satisfactorios para la eliminación de Cr^{6+} . Para dilucidar el mecanismo de eliminación del cromo hexavalente, se consideraron diferentes materiales y configuraciones de ánodo / cátodo (Fe / Fe, Pt Ti (titanio platinizado) / Fe, Al / Al y Pt Ti / Al). A un pH casi neutro y considerando electrodos de Al, tanto la reducción electroquímica (Cr^{6+} a Cr^{3+}) en la superficie del cátodo como la adsorción en los mecanismos de floculación de $\text{Al}(\text{OH})_3$ fueron responsables del agotamiento del Cr^{6+} . Sin embargo, la contribución de los dos mecanismos a la eliminación de Cr^{6+} no fue discriminada. Por otro lado, en el caso de los electrodos de hierro, a pesar de que la reducción electroquímica puede contribuir a la eliminación del cromo, su influencia parece ser menor ya que el efecto se limita a menos del 5% de la eficiencia de eliminación. Por lo tanto, se entiende que hay una predisposición para la disminución de $[\text{Cr}^{6+}]$ por electrocoagulación con electrodos de hierro, y se demostró que era la reducción química por el Fe^{2+} generado anódicamente. Además, el Cr^{3+} resultante se eliminó de la solución mediante precipitación eficiente como hidróxidos de cromo, $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Además, el hierro electrodisuelto se mantuvo en niveles bajos debido a la

precipitación de hidróxido de hierro $\text{Fe}(\text{OH})_2$ y/o oxihidróxido de hierro $\text{FeO}(\text{OH})$.

Aunque la reducción química por Fe^{2+} rige predominantemente la eliminación de Cr^{6+} , se encontró que los medios ácidos de pH promueven la reducción electroquímica del cromo hexavalente en el cátodo y, en consecuencia, mejoran la eficiencia de eliminación de Cr^{6+} . En contraste, se observó un retraso de la precipitación de Cr^{3+} y una contaminación del electrolito por hierro electrodisuelto en condiciones ácidas. También se estudió el efecto del electrolito soporte (Na_2SO_4 y NaCl) sobre la eliminación de cromo. No se observó una disparidad notable en la eficacia del tratamiento en las condiciones de electrocoagulación utilizadas con el electrolito de soporte [8].

- c. Evaluación de un proceso de electrocoagulación en un reactor tipo batch para la remoción de cromo hexavalente (Cr^{6+}) con electrodos de Al y de Fe

Se analizaron sistemas de electrocoagulación como alternativas para la remoción de agentes contaminantes [9]. Se utilizó un reactor discontinuo con electrodos de Al a diferentes distancias entre (de 5 a 15 mm) y valores de pH inicial (4-8), con un tiempo de operación de 30 min, una agitación de 390 rpm para evitar la polarización de los electrodos y con un tiempo de sedimentación de 60 min. Las mejores condiciones fueron con electrodos de Al, a una distancia entre electrodos de 5 mm y un pH inicial de 8. Posteriormente se evaluó el tiempo de residencia en el electrocoagulador, con el fin de determinar el comportamiento de remoción bajo las condiciones establecidas, obteniendo una eficiencia de remoción del 99% al cabo de 40 min [9].

2.1.3 Reducción de Cr^{6+} a Cr^{3+} mediante polímeros conductores (PPy)

- a. Eliminación de cromo hexavalente en una solución acuosa usando nanofibras de PPy-PANi

Se exploró el potencial de los polímeros conductores en la eliminación de cromo hexavalente [10]. Las nanofibras de PPy-PANi como adsorbentes de Cr^{6+} se prepararon mediante el acoplamiento de los radicales libres de propagación PPy y PANi con la polimerización simultánea de monómeros de Py y ANi en presencia de cloruro de hierro como oxidante (FeCl_3). La inclusión de ambos restos poliméricos PPy y PANi en las fibras fue confirmada por la espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier de reflectancia total atenuada

(ATR-FTIR). El enredo y la nanoestructura de las fibras PPy-PANi se confirmaron mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) respectivamente. Los experimentos de adsorción se llevaron a cabo en modo de sorción por lotes para investigar el efecto del pH, la dosis de adsorbente, el tiempo de contacto, la concentración de Cr^{6+} y la temperatura. La adsorción de Cr^{6+} en la superficie de las nanofibras dependía mucho del pH y la cinética de la adsorción siguió el modelo de pseudo-segundo orden. Los datos de la isoterma de adsorción se ajustaron bien al modelo isotérmico de Langmuir. Los parámetros termodinámicos para el sistema de adsorción se calcularon y sugirieron que el proceso de adsorción es espontáneo, endotérmico y marcado con un aumento en la aleatoriedad en la interfaz sólido-líquido. La capacidad máxima de adsorción de las nanofibras PPy-PANi para Cr^{6+} fue de 227 mg/g. La adsorción selectiva de Cr^{6+} de la solución acuosa se logró en presencia de otros iones coexistentes. Las nanofibras retuvieron la capacidad de sorción original en los primeros dos ciclos de operación de adsorción-desorción. La adsorción de Cr^{6+} se rigió principalmente por un proceso fisicoquímico, que incluyó el intercambio iónico seguido de la reducción de Cr^{6+} por nanofibras de polímeros ricos en electrones para formar Cr^{3+} [10].

b. Esfera de nanofibras carcasa de poliacrilonitrilo/núcleo de PPy para la eliminación del cromo hexavalente en solución acuosa

Se estudió el efecto de una esfera de nanofibras de poliacrilonitrilo con núcleo de PPy en la eliminación/reducción de cromo hexavalente [11]. Se prepararon nanofibras de estructura núcleo-cubierta de poliacrilonitrilo/polipirrol (PAN/PPy) mediante electrohilado seguido de polimerización *in situ* de monómero de pirrol para la eliminación del Cr^{6+} de la solución acuosa. Los resultados de la espectroscopia (ATR-FTIR) y la espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) confirmaron la presencia de la capa de PPy en la superficie de las nanofibras de PAN. La morfología y la estructura de las nanofibras PAN/PPy núcleo-cubierta fueron estudiadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM), y la estructura núcleo-cubierta se puede demostrar claramente a partir de las imágenes SEM y TEM. Los resultados de adsorción indicaron que la capacidad de adsorción aumentó con el pH de la solución inicial disminuido.

El equilibrio de adsorción se alcanzó en 30 y 90 min cuando la concentración de la solución inicial aumentó de 100 a 200 mg/L, y el proceso puede describirse utilizando el modelo de pseudo-segundo orden. Los datos de isoterma se ajustan bien al modelo de isoterma de Langmuir. El estudio termodinámico reveló que el proceso de adsorción es endotérmico y espontáneo. Los resultados de la desorción mostraron que la capacidad de adsorción puede permanecer hasta el 80% después de 5 veces de uso. El mecanismo de adsorción también fue estudiado por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) [11].

c. Mecanismo de eliminación de cromo hexavalente utilizando polímeros conductores. Se estudió la reducción de Cr^{6+} a Cr^{3+} mediante películas delgadas de distintos polímeros conductores como son: PANi sintetizada electroquímicamente, PPy, nanocables de PANi (PANi-NW) y PANi decorada con paladio (PANi-Pd) [12]. Se encontró que la reducción porcentual de Cr^{6+} disminuía con un aumento del pH de 1.8 a 6.8 y con una concentración inicial de Cr^{6+} que variaba de 2.5 a 10 mg/L. La eficacia de PANi aumentó a 37 °C en comparación con 30 °C. PANi-Pd es más efectivo para las tres concentraciones iniciales de Cr^{6+} a pH 1.8. Sin embargo, la eficacia de PANi-Pd se redujo significativamente a pH más altos de 5 y 6.8. La eficacia de PANi y PANi-NW fue casi igual. Sin embargo, hubo una reducción significativa en la efectividad de PANi-NW a 10 mg/L de Cr^{6+} en los tres pH estudiados, lo que podría atribuirse a la degradación de PANi-NW por una mayor concentración inicial de Cr^{6+} . PPy y PANi-NW son altamente sensibles con respecto al pH y la concentración inicial de Cr^{6+} . La especiación de cromo en la película PANi se realizó mediante análisis de cromo total y XPS, que reveló la formación de Cr^{3+} y su posterior adsorción en el polímero. PANi-Pd y PANi se recomiendan para futuras aplicaciones de sensores para la detección de cromo a pH bajo [12].

2.2 Marco Teórico

2.2.1 Contaminación ambiental

La contaminación ambiental afecta directa e indirectamente la salud de las poblaciones, no sólo de seres humanos, sino también altera el equilibrio de ecosistemas. Comúnmente, las personas y los animales que viven en constante contacto con la naturaleza están expuestos a mezclas de sustancias tóxicas.

Este contacto con contaminantes puede darse durante la realización de productos principalmente en la industria, repartición o uso de productos como medicinas, alimentos, productos para limpieza, insecticidas, pesticidas, productos químicos industriales y artículos para el hogar, o bien cuando se desechan al ambiente [13].

Uno de los problemas más graves en cuanto a contaminación ambiental se refiere es la contaminación del agua. El agua es el elemento natural que se encuentra en mayor cantidad en el planeta. También es en parte gran responsable de la posibilidad de que se puedan desarrollar de las distintas formas de vida como son: flora, fauna y el ser humano. Uno de los mayores problemas a nivel mundial es actualmente la falta de acceso al agua dulce y potable por falta de purificación. La contaminación usualmente es producida por los residuos vertidos de fertilizantes, pesticidas o sustancias químicas que se vierten en las aguas dulces y que también acaban por contaminar el agua salada.

2.2.2 Contaminación del agua

La contaminación de agua se origina por diferentes tipos de desagües: agua de distintos procesos, aguas fecales y aguas blancas. El primero es un desecho del proceso productivo, por lo que su carga contaminante dependerá de la actividad industrial de la que provenga. El segundo es generado en los sanitarios y provenientes de aguas residuales domésticas. Al último, se les suele llamar también “aguas crudas” por su condición previa a la potabilización. Su importancia está porque son la base de la producción de agua para el consumo humano [14].

Usualmente los efluentes contienen metales pesados que provienen de la mala disposición de la industria, y estos presentan mezclas complejas de sustancias tóxicas. Dentro de los metales que son utilizados en mayor cantidad por el hombre y que se encuentra en los desechos de la industria está el cromo.

2.2.3 Cromo

El cromo es un metal bastante duro, frágil y de estructura cristalina, es muy resistente a la oxidación, la corrosión y soporta bien las altas temperaturas. Aparece como terrones, gránulos, polvo o cristales, es soluble en ácido sulfúrico, su símbolo químico es Cr, número atómico 24, pertenece al grupo VI B de la tabla periódica, situado entre los grupos IIA y IIIA dentro de los llamados metales de transición. Sus principales propiedades físicas son:

peso atómico: 52 g/mol; densidad: 7.19 g/cm³; punto de fusión: 1,857 °C; punto de ebullición: 2,672 °C [15]. Existe en estados de oxidación 2+, 3+, 4+, 6+ pero sólo los compuestos trivalentes, hexavalentes y el cromo metálico son de importancia [14].

El Cr⁶⁺ comúnmente está presente en solución formando los oxianiones hidrocromato (HCrO₄⁻), cromato (CrO₄²⁻) o dicromato (Cr₂O₇²⁻), dependiendo del pH. El Cr⁶⁺ existe en forma de anión soluble en agua, el cual puede persistir en este ambiente por largos periodos y es considerado como un contaminante importante por el Departamento de Energía en sitios de desecho de EUA [16]. Por otra parte, los derivados del Cr³⁺ son menos móviles y principalmente existen en el ambiente formando complejos estables con ligantes orgánicos o inorgánicos. [17] El Cr⁶⁺ y el cromo (Cr) son formas producidas normalmente por procesos industriales, mientras que las formas trivalentes predominan en organismos vivos. El Cr³⁺ 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 [18]. El Cr⁶⁺ tiene un potencial estándar muy grande y se reduce fácilmente a Cr³⁺ en cuanto entra en solución con materia orgánica. Éste es menos soluble en agua que el Cr⁶⁺, aunque también puede enlazarse con moléculas orgánicas lipofílicas, lo que lo vuelve biodisponible. El Cr³⁺ se encuentra en las sales de cromo; desde el punto de vista ecológico, el Cr³⁺ es un poco más fácil de degradar [18].

a. Normatividad respecto al cromo

La normatividad en aguas de desecho cambia de país en país. Por ejemplo, en EUA los límites permitidos en aguas de desecho son: 170 mg/L de Cr³⁺ y 0.05 mg/L de Cr⁶⁺. En México la norma establece un límite de 0.1 mg/L para Cr⁶⁺; el Cr³⁺ no es considerado residuo peligroso (lo cual es contrario con las normas internacionales). Aunque de acuerdo con la PROFEPA (Procuraduría Federal de Protección al Ambiente), próximamente será sometido a consideración.

Para las aguas residuales, la NOM-001-ECOL-1996 en México impone como límites entre 0.5 y 1.5 mg/L de cromo total. Para la NOM-052-ECOL-1993, el límite máximo en el lixiviado de residuos tóxicos es 5.0 mg/L de cromo hexavalente. En la tabla 1, se muestra información sobre las concentraciones máximas permitidas de algunos elementos, dentro de la NOM-052 [19].

Tabla 1. Concentraciones máximas permitidas para algunos elementos en los lixiviados.

No. de INE	Constituyentes inorgánicos	Concentración máxima permitida (mg/L)
C.1.01	Arsénico	5.0
C.1.02	Bario	100.0
C.1.03	Cadmio	1.0
C.1.04	Cromo Hexavalente	5.0
C.1.05	Níquel	5.0
C.1.06	Mercurio	0.2
C.1.07	Plata	5.0
C.1.08	Plomo	5.0
C.1.09	Selenio	1.0

Por otra parte, la Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-2005, establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos e impone como límite máximo permisible para el cromo 5.0 mg/L [19,20]. En la tabla 2 se muestra información proveniente de dicha norma, donde CAS se refiere al número del Chemical Abstracts Service (Servicio de Resúmenes Químicos) y LMP es el Límite Máximo Permisible [21].

Tabla 2. Límites máximos permisibles para los contribuyentes tóxicos en el extractoPECT

No. CAS	Contaminante	LMP (mg/L)
CONSTITUYENTES INORGÁNICOS (METALES)		
7440-38-2	Arsénico	5.0
7440-39-3	Bario	100.0
7440-43-9	Cadmio	1.0
7440-47-3	Cromo	5.0
7439-97-6	Mercurio	0.2
7440-22-4	Plata	5.0
7439-92-1	Plomo	5.0
7782-49-2	Selenio	1.0

b. Diagrama de Pourbaix para el cromo

Los diagramas de Pourbaix (también llamados diagramas de potencial-pH) se utilizan para ayudar en la predicción de los estados más estables de un metal, sus productos de corrosión, y sus iones asociados en una solución acuosa. Estos se presentan como un gráfico de potencial de equilibrio frente a la actividad de iones hidrógeno. Aun cuando la adición de otros iones al sistema de equilibrio puede modificar el diagrama, el mismo nos sirve de referencia para determinar cómo actúan ciertos compuestos en los problemas asociados a la corrosión [21].

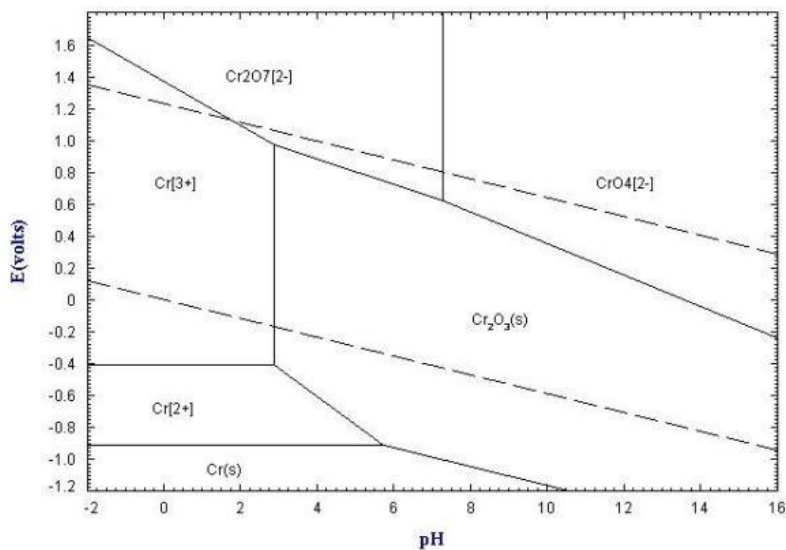


Figura 5. Diagrama de Pourbaix Cr-H₂O a 25 °C [22].

2.2.4 Aluminio

Para remediar los problemas ambientales que causa el Cr^{6+} se ha incursionado en la investigación de distintos materiales y sus propiedades para la reducción y remoción de éste. Un ejemplo de esto es el Al metálico. Elemento químico, de símbolo Al, número atómico 13, peso atómico 26.9815 g/mol, que pertenece al grupo IIIA del sistema periódico. El Al puro es blando y tiene poca resistencia mecánica, pero puede formar aleaciones con otros elementos para aumentar su resistencia y adquirir varias propiedades útiles. Las aleaciones de Al son ligeras, fuertes, y de fácil formación para muchos procesos de metalistería; son fáciles de ensamblar, fundir o maquinar y aceptan gran variedad de acabados. Por sus propiedades físicas, químicas y metalúrgicas, el Al se ha convertido en el metal no ferroso de mayor uso. El Al es un metal plateado con una densidad de 2.70 g/cm³ a 20 °C. El que existe en la naturaleza consta de un solo isótopo, ²⁷₁₃Al. Se cristaliza en una estructura cúbica centrada en las caras, con lados de longitud de 4.0495 angstroms (0.40495 nanómetros). El Al se conoce por su alta conductividad eléctrica y térmica, lo mismo que por su gran reflectividad. La configuración electrónica del elemento es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ [23].

a. Corrosión en las aleaciones de Al

Cuando la superficie del Al puro se expone a un medio acuoso alcalino se lleva a cabo un proceso de oxidación mediante reacciones electroquímicas que ocurren rápidamente sobre la interfaz Al-electrolito. El óxido protector del Al (Al_2O_3) cristaliza en un sistema romboédrico y presenta estados de oxidación dependiendo de las condiciones del medio corrosivo; [24] por ejemplo, en un ambiente húmedo un proceso de hidratación se lleva a cabo espontáneamente resultando un compuesto conocido como bohemita (AlOOH) sobre la superficie del óxido, pero a tiempos largos de exposición la bohemita cambia debido a la presencia de humedad y se transforma en bayerita ($\text{Al}(\text{OH})_3$). La película de óxido no es estequiométrica, pero es una mezcla ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}(\text{OH})_3$) inmune a transformaciones en soluciones aireadas en el rango de pH entre 4 y 9, mientras que fuera de estas condiciones el óxido es soluble y se presenta la corrosión uniforme. Aunque la corrosión generalizada del Al y sus aleaciones en atmósferas naturales sea insignificante, ese metal está sujeto a otros tipos de corrosión, tales como: picaduras, galvánica, intragranular e intergranular, bajo tensión, en grietas y en el cordón de soldadura [24].

b. Diagrama de Pourbaix para el Al

El diagrama tiene en cuenta los equilibrios químicos y electroquímicos y define el dominio de estabilidad para el electrolito (normalmente agua), el metal y los compuestos relacionados, por ejemplo: óxidos, hidróxidos e hidruros [25]. Se puede construir a partir de cálculos basados en la ecuación de Nernst y en las condiciones de equilibrio de distintos compuestos metálicos. En la siguiente figura se observan las condiciones de equilibrio de todas las reacciones químicas y las propiedades electroquímicas del Al en solución acuosa se representan en un diagrama de Pourbaix para el Al [25].

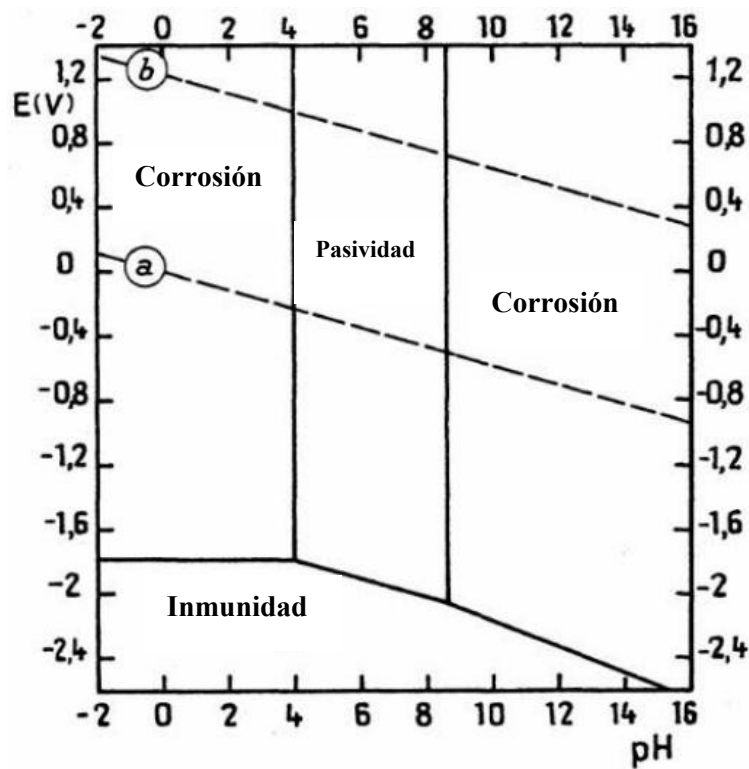


Figura 6. Diagrama de Pourbaix para el Al con una capa de higrargilita $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a 25 °C. Valores de potencial frente al electrodo normal de hidrógeno (ENH). [26]

El Al y sus aleaciones poseen distintas propiedades que los hacen aptos para distintos tipos de aplicaciones. El metal está disponible en una gran cantidad de variedades. El Al es un ejemplo de interés especial, es un metal muy útil dentro del contexto histórico de los materiales capaces de llenar las necesidades de la humanidad. En virtud de su baja densidad relativa y amplio intervalo de propiedades metálicas de las aleaciones de Al, su aplicación es amplia en la aviación, donde representan hasta el 75% del peso total. En cuanto a la aplicación del Al en la reducción de cromo se ha utilizado en solitario y con su estructura modificada en diferentes métodos. Es importante ampliar esta perspectiva buscando la adición de otros materiales que en solitario también son eficientes para el proceso de reducción; en este caso en el material en que se piensa para estudiar una posible una sinergia entre ambos es el PPy que se trata de un polímero conductor.

2.2.5 Corrosión

La corrosión es el término que suele aplicarse al deterioro de los metales por un proceso electroquímico [27].

Las reacciones de corrosión son reacciones redox espontáneas en las que un metal es atacado por alguna sustancia del ambiente y convertido en un compuesto no deseado. Con respecto a casi todos los metales, la oxidación es un proceso termodinámicamente favorable en el aire a temperatura ambiente. Si no se inhibe de alguna forma, el proceso de oxidación puede ser muy destructivo [28].

Existen inhibidores de la corrosión, estos son sustancias químicas que, añadidas en concentraciones pequeñas en el medio corrosivo, actúan en la interfaz metal-solución, disminuyendo la rapidez de corrosión del material [29].

El parámetro fundamental que caracteriza a los inhibidores de corrosión es su efectividad, en la que incide la estructura química de la molécula. En ácido clorhídrico son efectivos los compuestos orgánicos que posean grupos funcionales con al menos un heteroátomo de nitrógeno, azufre, oxígeno, fósforo y/o enlaces múltiples, preferible triples; además si son suficientemente solubles en el medio pueden ser altamente efectivos a muy bajas concentraciones, mínima saturación de la superficie metálica, pues se adsorben sobre los centros activos del metal y retardan el paso controlador de la rapidez de corrosión, que es la transferencia electrónica, comportándose usualmente como inhibidores mixtos, que pueden tener cierta tendencia catódica o anódica [29].

Los inhibidores se pueden aplicar como una solución o como un recubrimiento protector usando técnicas de dispersión. Funcionan al aplicarse a la superficie de un metal donde forman una película protectora. Los inhibidores de corrosión se aplican comúnmente a través de un proceso conocido como pasivación.

2.2.6 Polímeros conductores

Desde hace varios años, los polímeros conductores (denominados algunas veces metales orgánicos) han encontrado gran aplicación en muchas áreas, siendo uno de los puntos de mayor interés en la investigación de vanguardia. Estos polímeros se crean a partir de monómeros adecuados, y se pueden obtener por síntesis química o métodos electroquímicos. Los métodos electroquímicos presentan la ventaja de obtener un producto más puro y además se pueden controlar mejor las variables que afectan el crecimiento. Las características que presentan estos polímeros conductores se deben principalmente a su estructura molecular, ya que poseen una conjugación de dobles ligaduras en la estructura del monómero, es decir, interactúan a través del sistema pi (estructura electrónica deslocalizada), lo que les confiere altos valores de conductividad [30,31]. La figura 7 muestra la estructura de algunos polímeros conductores.

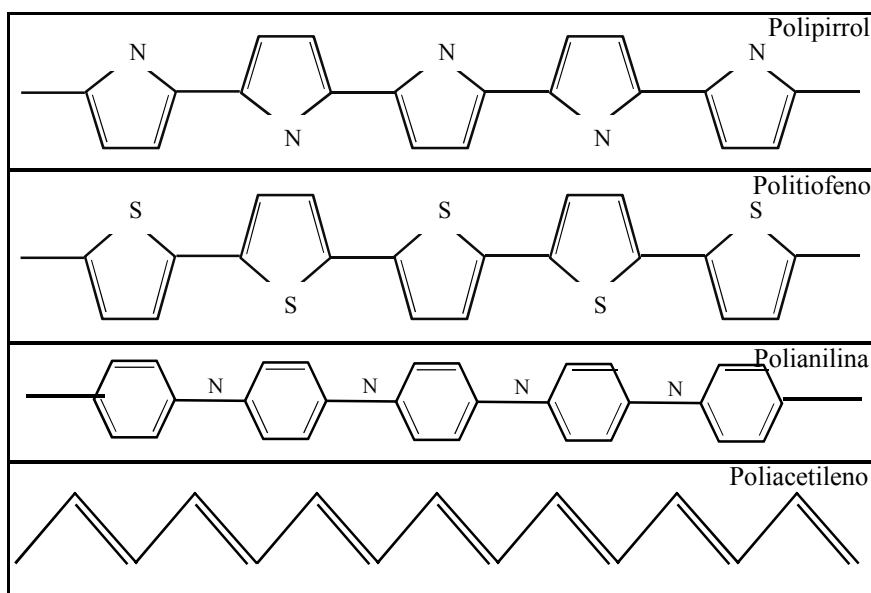
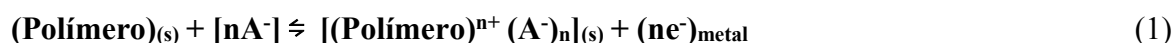


Figura 7.- Estructura de polímeros conductores [32].

Las polimerizaciones se pueden llevar a cabo sobre sustratos porosos de gran superficie con el fin de obtener un sistema de reacción a nivel piloto o semi-piloto. Sin embargo, hay que optimizar algunas etapas del proceso experimental como son el potencial y tiempo de reducción de las películas, la influencia de la agitación, así como el pH de la solución de contacto. Al encontrarse las condiciones óptimas para cada uno de estos parámetros es posible llevar a cabo la polimerización de manera adecuada. Una de las propiedades importantes que presentan los polímeros conductores es su carácter reductor, debido a su propiedad clave de sufrir cambios reversibles entre un estado no conductor (polímero reducido) y un estado metálico (polímero oxidado), con la consecuente introducción de un contraión del medio para compensar la carga. Esta propiedad es utilizada en varias aplicaciones en remediación ambiental, entre las que se tiene: la remoción de iones metálicos, la deshalogenación de orgánicos, la reducción de cromatos, entre otras. Dentro de éstos el PPy ocupa un lugar importante, atribuido a las características tanto físicas como químicas que presenta [32].

Lo anterior ha hecho que se genere un gran interés en el PPy, interés que se evidencia en el gran número de trabajos publicados sobre el particular desde hace dos décadas. La conductividad eléctrica del PPy se modifica en varios órdenes de magnitud al cambiar su estado de oxidación donde la composición cambia progresivamente (el estado de oxidación cambia: 1, 2, 3,...) a lo largo de la reacción, lo que implica, el intercambio de iones a través de la interfaz película-solución, cambios de configuración en las cadenas poliméricas y diversas alteraciones en las propiedades físicas.

Las propiedades presentadas por este tipo de polímeros conductores están centradas en su capacidad redox, con cambios reversibles entre un estado no conductor (polímero neutro, PPy⁰) y un estado metálico (polímero oxidado, PPy⁺).



La literatura indica que las interacciones que existen entre el ion-solvente y entre el polímero-solvente, afectan la habilidad de almacenamiento de carga del polímero [31].

a. Mecanismo de polimerización del pirrol

El mecanismo de electropolimerización generalmente más aceptado es el propuesto por A. F. Díaz [33]. El análisis del mecanismo es importante, ya que nos permite comprender los

diversos parámetros que en ella intervienen: solvente, electrolito soporte, límites de potencial aplicado, velocidad de barrido, material del electrodo [33]. Estos parámetros son de mucha importancia ya que al variarlos dan como resultado una película diferente, esto es con diferente conductividad y grado de entrecruzamiento, con lo cual su aplicabilidad puede ser diferente. La reacción de polimerización del pirrol es complicada y es una secuencia de reacciones de oxidación, acoplamiento y desprotonación. El mecanismo ECE (electroquímico, químico, electroquímico) propuesto está esquematizado en la figura 8 [32].

Las etapas que siguen el mecanismo son:

1. Oxidación del monómero,
2. Dos rutas posibles: a) copulación entre dos cationes, b) reacción entre un catión y una molécula neutra, con la posterior sobreoxidación de la molécula para obtener la molécula dicatiónica,
3. Desprotonación de la molécula para obtener el dímero,
4. Oxidación sucesiva del dímero bajo las mismas etapas, para la obtención del trímero, y así sucesivamente hasta la formación del polímero.

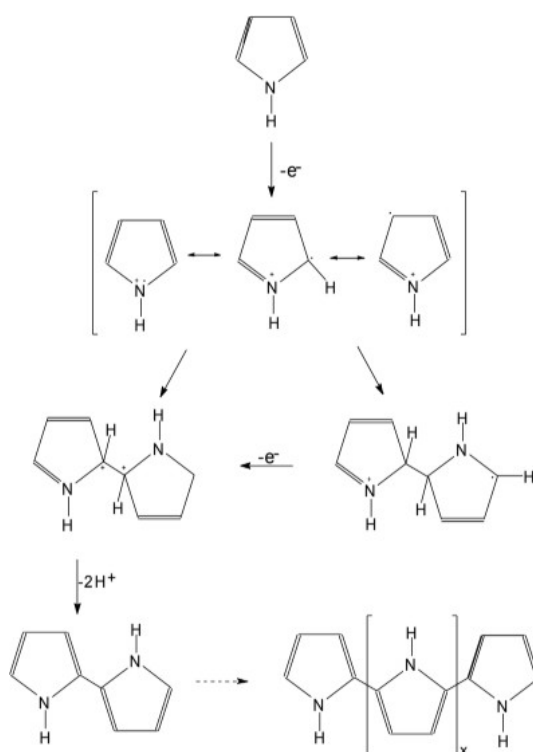


Figura 8.- Mecanismo de polimerización [32].

Finalmente, la metodología de electrodeposición será evaluada mediante distintas técnicas, para conocer las características de las películas depositadas y ver en qué manera influye cada variante en la electrodeposición del polímero, las técnicas a utilizar serán por ejemplo: microscopía electrónica de barrido, microscopía óptica, espectroscopia infrarroja, donde se tomarán en cuenta los distintos factores al realizar el electrodeposición, en el resultado de las películas. Lo anterior será aplicado en la reducción de Cr^{6+} en muestras sintéticas y se efectuará una simulación o modelamiento del proceso cinético para observar el proceso de reducción de cromatos.

3 Metodología

3.1 Materiales y reactivos

Para la síntesis del material: Polipirrol (PPy), se utilizaron reactivos de grado analítico. Como monómero se utilizó pirrol (Aldrich, pureza 98%). Como electrolito soporte se utilizaron por separado los siguientes ácidos: H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , también por medio de una sal en este caso: Na_2SO_4 y agua desionizada.

La síntesis se llevó a cabo en un sistema electroquímico sencillo, una celda electroquímica de tres electrodos conectada a un potenciostato/galvanostato marca Autolab modelo 302N. Como electrodo de trabajo se utilizaron distintos tipos de aluminio entre ellos: Al proveniente de latas recicladas de “Fuze te” proveniente de grupo Cocal Cola (aluminio de lata, barras de Al (aleación 6061 de ½ pulgada) y láminas de Al (aleación 1100-H14, 2 mm espesor); como electrodo de referencia Ag/AgCl de marca desconocida y como contra electrodo acero inoxidable perforado cortado en forma envolvente con 3 cm de diámetro y 7 cm de alto [34].

Para preparar los electrodos de trabajo, en primer lugar el aluminio proveniente de latas se cortó en láminas de 0.5 cm de ancho por 7 cm de largo, para limpiar la pintura y el polímero en estas, se sumergieron en H_2SO_4 concentrado por 3 min y posteriormente selavó el residuo y se enjuagó con agua desionizada [35]. El aluminio de las barras fue cortado con largo de 10 cm, limitando el área de contacto con cinta teflón, dejando un área de trabajo de 1.27 cm^2 que fue preparada haciendo pulido manual con lija fina de 1500 y posteriormente con pulidor de diamante de $1 \mu\text{M}$, $3 \mu\text{M}$ y $15 \mu\text{M}$. Mientras que las placas de aluminio fueron cortadas de 0.5 cm de ancho por 6 cm de largo, limpiando estas sumergiendo en H_2SO_4 concentrado por 5 min y puliendo de manera manual con lijas finas de diferentes

números (200, 600, 1200, 1500), hasta alcanzar un acabado liso y homogéneo. Para la preparación del monómero (pirrol) se tomaron 3.5 mL para obtener una solución con concentración 0.1 M en agua desionizada.

3.2 Diseño de celda

La celda electroquímica es una celda sencilla que consta de tres electrodos sumergidos en un mismo electrolito como se observa en la Figura 9. Dichos electrodos son: electrodo de trabajo (Al), electrodo de referencia (Ag/AgCl) y contra electrodo (acero inoxidable perforado). Uno de los retos más grandes al tener una celda de este tipo es evitar el contacto de los electrodos dentro del sistema [36].

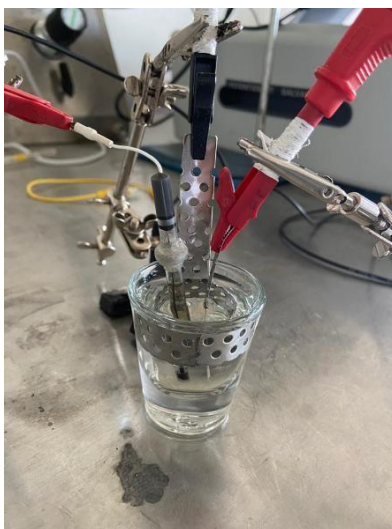


Figura 9. Construcción de celda.

3.3 Síntesis de materiales

La síntesis del pirrol se llevó a cabo mediante voltamperometría cíclica, a velocidad de barrido 0.05 y 0.02 V/s respectivamente durante 1, 4, 8, 10 y 30 ciclos variando la ventana de potencial como se muestra en el diseño de experimentos (Sección 3.3). En una celda se agregaron 20 mL de H_2SO_4 0.1 M y 5 mL de pirrol 0.1 M, procediendo a la conexión de electrodos al potenciostato para llevar a cabo el electrodeposición. Una vez terminado el proceso de electrodeposición se dispuso del residuo en la garrafa destinada y etiquetada para ello, mientras que las soluciones restantes se reservaron para su uso en experimentación

próxima.

3.4 Diseño de experimento

Para determinar las condiciones óptimas en las cuales se lleve a cabo el electrodepósito sin que el sustrato sufra daños significativos ocasionados por corrosión, se hicieron pruebas preliminares de impedancia, polarización lineal y voltamperometría cíclica al sustrato en distintos electrolitos soporte, en ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido clorhídrico (HCl), ácido nítrico (HNO_3) y en medio neutro, sulfato de sodio (Na_2SO_4), en ambos casos la concentración es 0.1 M, sin y con monómero agregado, variando las condiciones de operación (pH, potencial, velocidad de barrido, potencial de circuito abierto (OCP)) entre cada experimento. Previo a cada serie de experimentos se realiza pulido manual utilizando lijas finas de diferente número (200, 600, 1200, 1500). En la tabla 3, se muestran las condiciones de experimentación.

En el caso de la polimerización y con las pruebas realizadas previamente al sustrato se busca determinar los parámetros a utilizar en la síntesis de PPy, comparando los electrolitos soporte mencionados en el párrafo anterior, con concentración 0.1 M de dichos electrolitos al igual que el monómero. En cada solución se buscan las condiciones adecuadas para la formación y síntesis del electrodepósito de PPy. El electrodepósito se realiza utilizando un Potenciostato/Galvanostato marca Autolab modelo 302N que se observa en la figura 10.

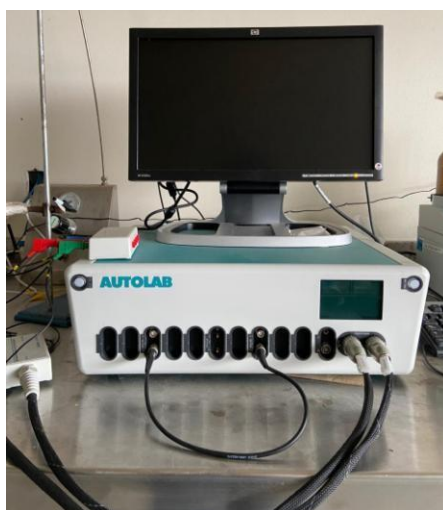


Figura 10. Potenciostato/Galvanostato Autolab

Para llevar a cabo el proceso de polimerización por medio de voltamperometría cíclica se aplicaron 1, 4, 8, 10 y 30 ciclos, en una ventana de potencial que se muestra en la tabla 4 esto vs el electrodo de Ag/AgCl y variando la velocidad de barrido de potencial (mV/s), usando 25 mL de cada electrolito para hacer el electrodeposición.

Tabla 3. Condiciones de experimentación sobre el sustrato.

Solución	Molaridad (M)	Potencial (V vs. Ag/AgCl)	Velocidad de Barrido (V/s)	Ciclos
H ₂ SO ₄	0.1	-0.7 a 1.8	0.02	1
		-0.5 a 0.9		
		-0.4 a 0.8		
		-0.5 a 1		
	0.2	-0.7 a 1.8	0.05	
			0.1	
HCl	0.1	-1 a 1.8	0.02	
		-0.5 a 1		
Na ₂ SO ₄	0.2	-0.7 a 1.8	0.05	
		-0.5 a 1.5		
		-0.5 a 1.4		
		-0.5 a 1.2		
		-0.5 a 1		
HNO ₃	0.1	-0.7 a 1.8		
		-0.7 a 1.2		

Tabla 4. Ventana de potencial empleada para la síntesis de PPy.

Material	Potencial de reducción (V vs Ag/AgCl)	Potencial de oxidación (V vs Ag/AgCl)
PPy	-0.7	0.9
	-0.5	0.9
	-0.4	0.9
	-0.4	0.8
	-0.4	1.2
	-0.4	1

4 Análisis y Resultados

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos durante la experimentación del proyecto, partiendo desde la caracterización de los distintos sustratos investigados hasta la síntesis de PPy partiendo del uso de pirrol. Por lo anterior se realizó una primera etapa de caracterización y estudios de corrosión en el sustrato para saber en qué condiciones el aluminio puede soportar un correcto electrodeposición sin terminar completamente corroído [37]. Una vez teniendo en cuenta dichas condiciones se llevaron a cabo pruebas para identificar las mejores condiciones en las cuales se presente un correcto electrodeposición.

La selección del intervalo de potencial es definida para evitar tanto la corrosión del sustrato como la sobreoxidación del material polimérico. Es importante tener en cuenta que evitar la sobreoxidación del polímero y que este no vea afectadas sus propiedades como capacidad de carga, conductividad, adherencia, entre otras, las cuales son de interés para la aplicación de nuestro estudio [38, 39].

4.1 Análisis de corrosión para el sustrato

4.1.1 Aluminio reciclado de latas

Las pruebas de corrosión realizadas al sustrato fueron realizadas mediante polarización lineal e impedancia electroquímica. El uso de técnicas de polarización es para evaluar la rapidez de corrosión y fenómenos involucrados en la superficie del metal [40, 41]. Dichas pruebas fueron realizadas en el potenciostato/galvanostato Autolab, exportando los datos en una hoja de cálculo de Excel. Las gráficas obtenidas no muestran la rama de barrido catódico debido a que al extraer la información y vaciarla en el programa utilizado para graficar, en este caso OriginPro 8.5, no se ve reflejada esa parte, no obstante al realizar las pruebas de

polarización lineal en el equipo Autolab se obtiene el barrido completo. En la figura 11, se muestra el gráfico del estudio de polarización lineal sumergido en Na_2SO_4 solución 0.1 M, con un OCP de -0.392 V, donde la rapidez de corrosión se determina por medio de extrapolación de Tafel hacia el potencial de corrosión libre [40].

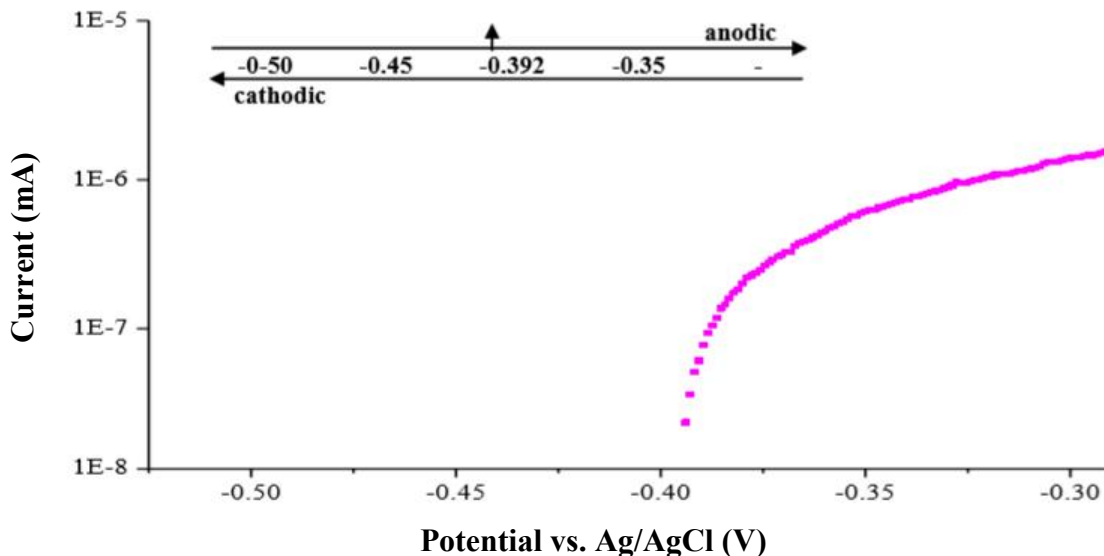


Figura 11. Polarización lineal de Al (proveniente de latas) en solución 0.1 M de Na_2SO_4 , OCP -0.392 V.

El material estudiado muestra diferentes curvas siendo sumergidos en distintos medios (H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , Na_2SO_4). Se observa que comparando los distintos medios en los cuales se sumerge el sustrato, se presentan un aumento en valores de densidad y rapidez de corrosión en aquellos sumergidos en soluciones más ácidas, mientras que se presenta un valor ligeramente menor en los medios un poco más básicos, aunque se presentan valores muy similares en ambos casos [42].

En la figura 12, se observa el resultado del estudio de polarización del Al que proviene de latas sumergido en un electrolito de H_2SO_4 con un OCP -0.520 V.

Dados los resultados de los gráficos anteriores se observa como al sumergir el sustrato en un pH menos ácido da un ligero aumento en potencial de corrosión hacia valores más positivos, a diferencia del medio más agresivo. Se observa un comportamiento anódico-

catódico similar al comparar los gráficos anteriores [43].

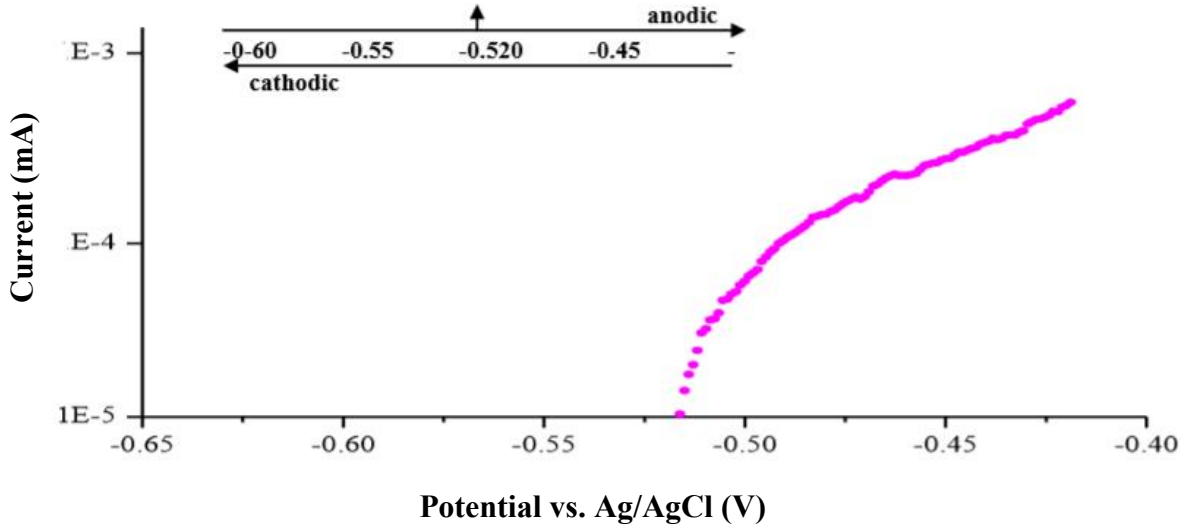


Figura 12. Polarización lineal de Al (proveniente de latas) en solución 0.1 M de H₂SO₄
OCP -0.520 V.

En la figura 13, se muestra el gráfico resultado del estudio de polarización del Al proveniente de latas sumergido en HNO₃ con un OCP -0.412 V. Este estudio se realizó para buscar el electrolito soporte que cause menos daño de corrosión al sustrato, ya que en los estudios anteriores no se presentan resultados favorables.

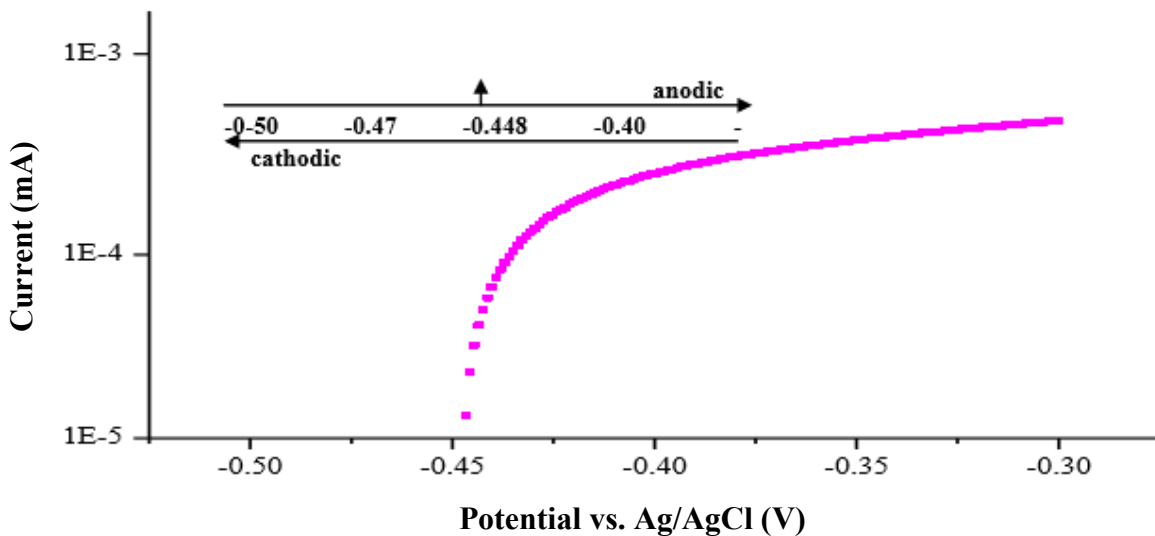


Figura 13. Polarización lineal de Al (proveniente de latas) en solución 0.1 M de HNO₃
CP -0.448 V.

Se observa un aumento en el potencial de corrosión hacia valores más positivos, similar al gráfico presentado en el electrolito Na_2SO_4 , con diferencia de mayor desplazamiento de la rama anódica mostrando un mayor potencial de oxidación.

4.1.2 Barra de Aluminio 6061

Al igual que con el sustrato anterior se realizaron pruebas de polarización lineal e impedancia para evaluar la rapidez de corrosión. En este caso el electrodo de trabajo se trata de una barra de aluminio cortado a un largo de 10 cm, limitando el área de contacto con cinta teflón, dejando un área de trabajo de 1.27 cm^2 . En la figura 14 se observa el gráfico resultado del estudio de polarización del sustrato sumergido en una solución 0.1 M de H_2SO_4 con un OCP -0.462 V . Al cambiar el sustrato se busca que este tenga mayor resistencia a la corrosión aun usando los mismos electrolitos, para poder seleccionar cual se usará más adelante para lograr un electrodeposito sin que este se vea afectado por la competencia contra la corrosión.

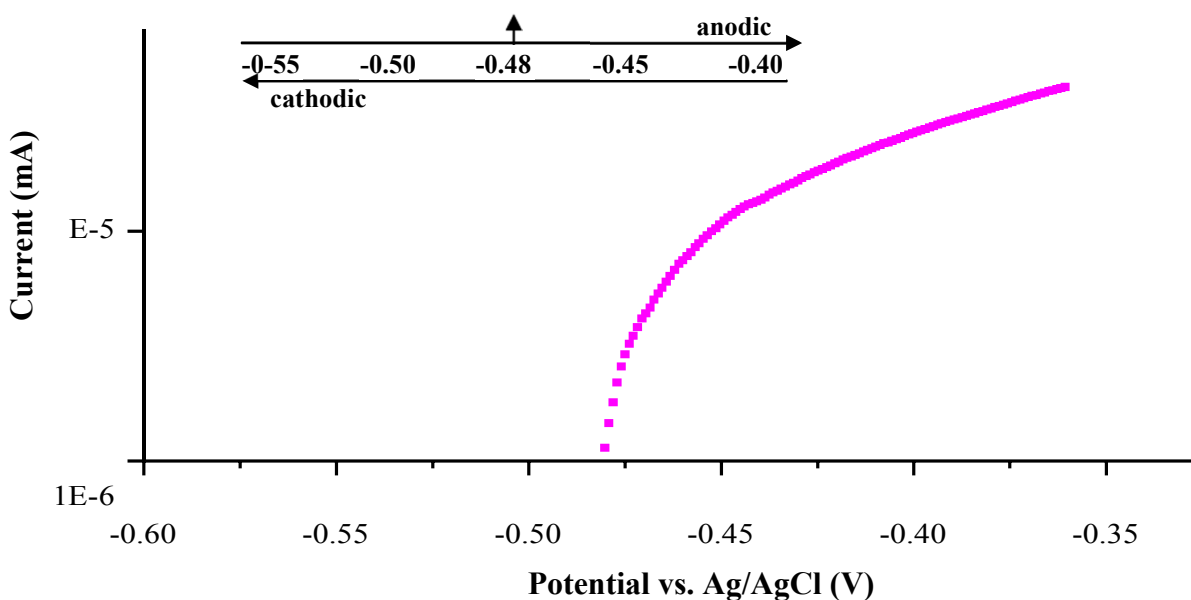


Figura 14. Polarización lineal de Al 6061 en solución 0.1 M H_2SO_4 OCP -0.462 V .

Se realizó un segundo estudio de polarización al Al 6061 esta vez utilizando una solución de Na_2SO_4 descartando los demás electrolitos (HNO_3 , HCl), esto debido a que se inclina por usar H_2SO_4 en el proceso de electrodeposito ya que de acuerdo a la bibliografía es el medio mayormente usado para la síntesis de PPy, aunque por otro lado también se reporta

el uso de sulfato de sodio (Na_2SO_4) para estudiar los efectos y averiguar si es posible la realización de un electrodeposición con este medio [44].

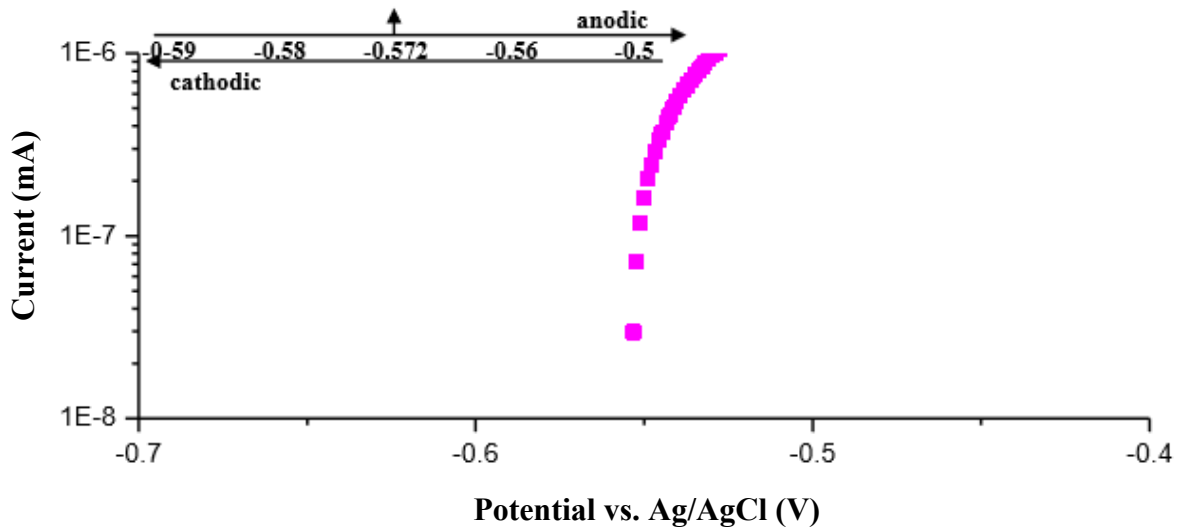


Figura 15. Polarización lineal de Al 6061 en solución Na_2SO_4 OCP -0.572 V.

Los resultados observados en el gráfico anterior indican una disminución del potencial de corrosión, desplazándose a un lado más negativo al contrario de resultados obtenidos en medios ácidos. A diferencia del Al proveniente de latas que muestra resultados ligeramente diferentes ya que este se desplaza un poco más hacia el lado contrario.

4.1.3 Láminas de Al aleación 1100-H14

Debido a que con el sustrato anterior no se obtienen los resultados deseados, se hace cambio de sustrato llegando a utilizar Al 1100-H14 de 2 mm de espesor, al cual se le realizaron pruebas como a los candidatos anteriores. Posterior a los resultados reportados con los sustratos anteriores, con cada uno se realizaron pruebas de voltamperometría cíclica para descartar por completo si es posible o no, llevar a cabo un electrodeposición en dichos sustratos aun teniendo competencia con el proceso de corrosión. En la figura 16 se presenta el resultado del estudio de polarización lineal en solución H_2SO_4 0.1 M, OCP = -0.169 V.

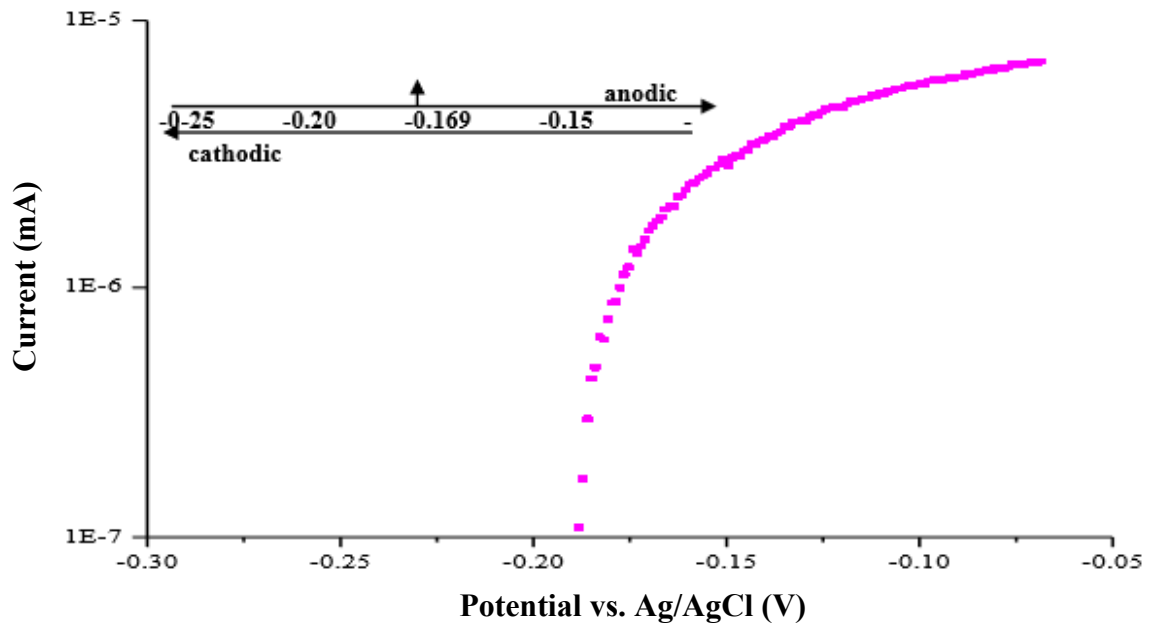


Figura 16. Polarización lineal de Al 1100-H14 en solución H₂SO₄ 0.1 M OCP -0.169 V.

Se puede observar que hay un mayor aumento del potencial de corrosión hacia potenciales más positivos a comparación de los sustratos anteriores. Se realizó prueba de impedancia electroquímica de la cual se obtuvieron los resultados que se presentan en las figuras 17 y 18.

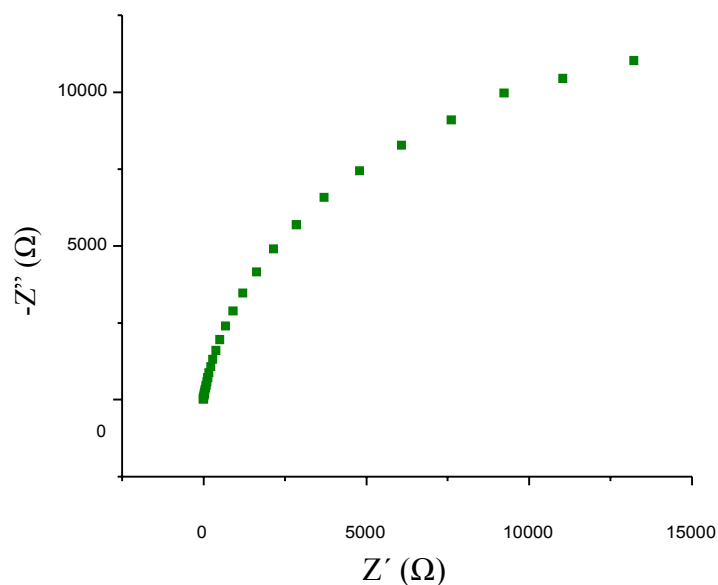


Figura 17. Resultado de impedancia aplicado a Al 1100-H14 en solución H₂SO₄ 0.1 M.

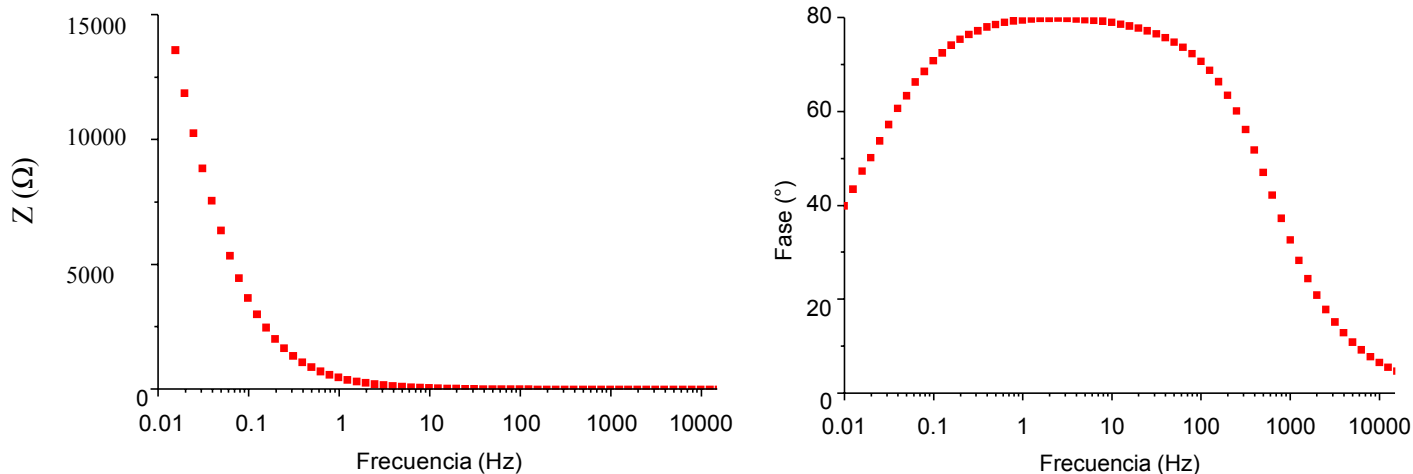


Figura 18. Diagrama de Bode para Al 1100-H14 en solución H_2SO_4 0.1 M.

4.2 Síntesis electroquímica de polipirrol (PPy)

4.2.1 En Al proveniente de latas

Los materiales de PPy que fueron electrodepositados en el sustrato por medio de voltamperometría cíclica presentan características distintas al variar la ventana de potencial y velocidad de barrido empleadas para la síntesis. Los voltamperogramas fueron exportados del software de Nova en un archivo Excel y posteriormente graficados en OriginPro 8.5.

La cantidad de ciclos en el estudio de voltamperometría cíclica se alternó teniendo como máximo 30 ciclos. La selección de los ciclos a utilizar y la velocidad de barrido van de la mano con el uso posterior del electrodeposición. Se busca encontrar las mejores condiciones para que tanto el polímero como el sustrato trabajen en conjunto en la reducción de Cr^{6+} o por otra parte el polímero trabaje por sí solo. Para seleccionar el número límite de ciclos se debe tener en cuenta el área bajo la curva, ya que el incremento de esta en un voltamperograma está relacionado con el electrodeposición en el electrodo de trabajo. Así pues, el área bajo la curva se relaciona con la cantidad de material que es depositado sobre el sustrato, de acuerdo con la ley de Faraday [45].

Con el sustrato de Al proveniente de latas se intentó realizar electrodeposición en distintas ventanas de potencial que se presentan en la tabla 5 esto contra Ag/AgCl. En la figura 19 se

muestra el resultado de voltamperometría cíclica de Al sumergido en H_2SO_4 más pirrol, con una ventana de potencial de -0.7 a 1.8 V con una velocidad de barrido de 0.02 V/s, fueron programados 20 ciclos, pero solo se llevaron a cabo 8, ya que el electrodo de trabajo se consumió debido a la corrosión y se observaba abundante presencia de burbujas. Dicho proceso de oxidación de la lata, inhibe el crecimiento de una película de polímero.

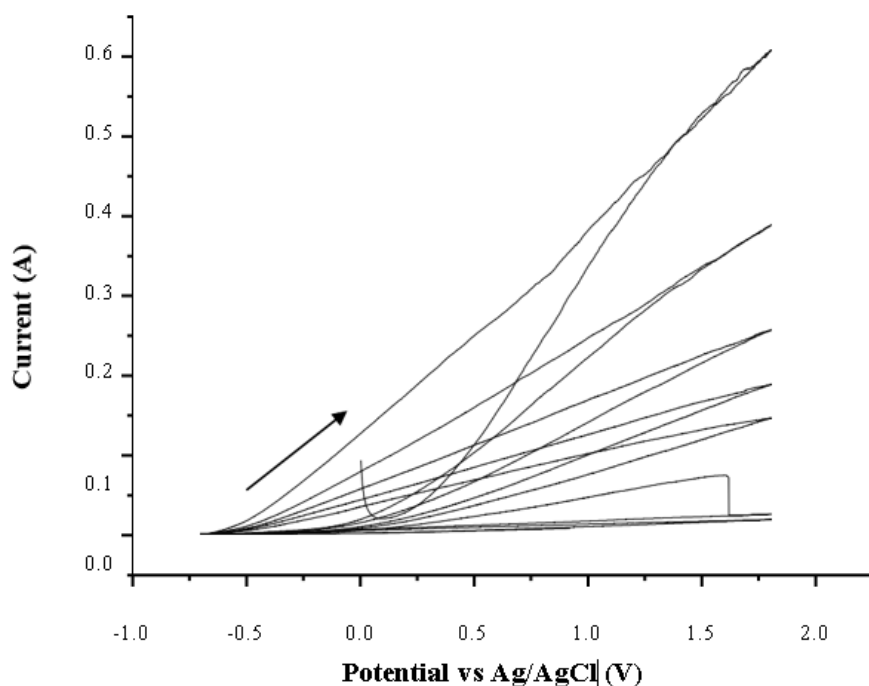


Figura 19. Voltamperograma ventana de potencial de -0.7 a 1.8 V en H_2SO_4 más pirrol

En la tabla 5, se muestran los potenciales aplicados para hacer los voltamperogramas cíclicos, en todos los casos se programaron 10 ciclos debido a que básicamente el sustrato sucumbe a la corrosión y esto no permite se lleve a cabo un depósito, en el caso de Na_2SO_4 se lograron correr más ciclos, pero el resultado fue el mismo. La velocidad de barrido en todos los casos se alternó entre 0.02 y 0.05 V/s dando como resultado un duplicado de experimentos utilizando los mismos potenciales para estudiar el efecto de la velocidad de barrido en el sistema, dando como resultado que conforme esta aumenta la corriente de picos más elevada. A mayor velocidad de barrido la reducción de especies reaccionantes se da en regiones cada vez más próximas al electrodo [46]. De acuerdo a lo anterior se obtienen picos cada vez más elevados ya que el valor de la derivada que tiene en cuenta la variación en la concentración a lo largo de la distancia, es cada vez mayor.

Tabla 5. Ventanas de potencial utilizados el CV con Al de latas.

Sustrato	Electrolito + Monómero	Potencial de reducción (V contra Ag/AgCl)	Potencial de oxidación (V contra Ag/AgCl)
Al galvanizado (latas)	Pirrol (Aldrich 98%) 0.1 M en H ₂ SO ₄	-0.7	1.8
		-0.5	1
		-0.4	0.9
	Pirrol 0.1 M en HCl	-0.5	1
	Pirrol 0.1 M en Na ₂ SO ₄	-0.7	1.8
		-0.5	1
		-0.5	1.2
	Pirrol 0.1 M en HNO ₃	-0.7	1.8
		-0.7	1.4
		-0.7	1.2
		-0.5	1.5

En la figura 20 se muestra el gráfico a un ciclo de HCl con pirrol con una ventana de potencial -0.5 a 1 V con velocidad de barrido de 0.05 V/s. En este experimento se hizo otra prueba con 10 ciclos donde se observó el mismo comportamiento en la respuesta para cada sistema estudiado bajo las mismas condiciones, lo que permite concluir con que el proceso de corrosión impide el paso a la polimerización. Siendo este proceso una etapa determinante.

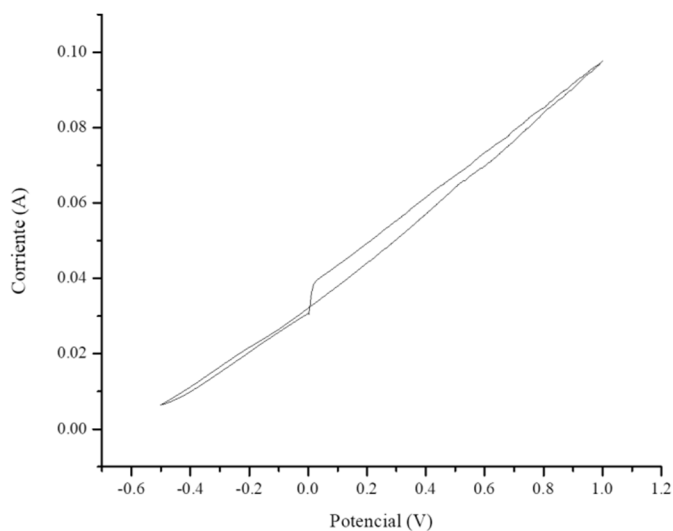


Figura 20. Voltamperograma ventana de potencial -0.5 a 1 V en HCl con pirrol 0.1 M.

En la figura 20 se observa básicamente, una línea recta, lo que se traduce en un proceso donde no se logra la polimerización sobre el sustrato, debido a la modificación del mismo de forma constante por el proceso de corrosión que ocurre. Así mismo, se observa una señal capacitiva, en donde el sobrepotencial sigue favoreciendo la reacción de corrosión frente a la de oxidación del monómero de pirrol, proceso necesario para iniciar la polimerización [46]. De la misma forma, conforme se incrementa el número de ciclo, se observa una disminución en la corriente máxima anódica, lo que puede estar atribuido a un proceso de pasivación del electrodo de trabajo, en conjunto con el proceso de oxidación del mismo.

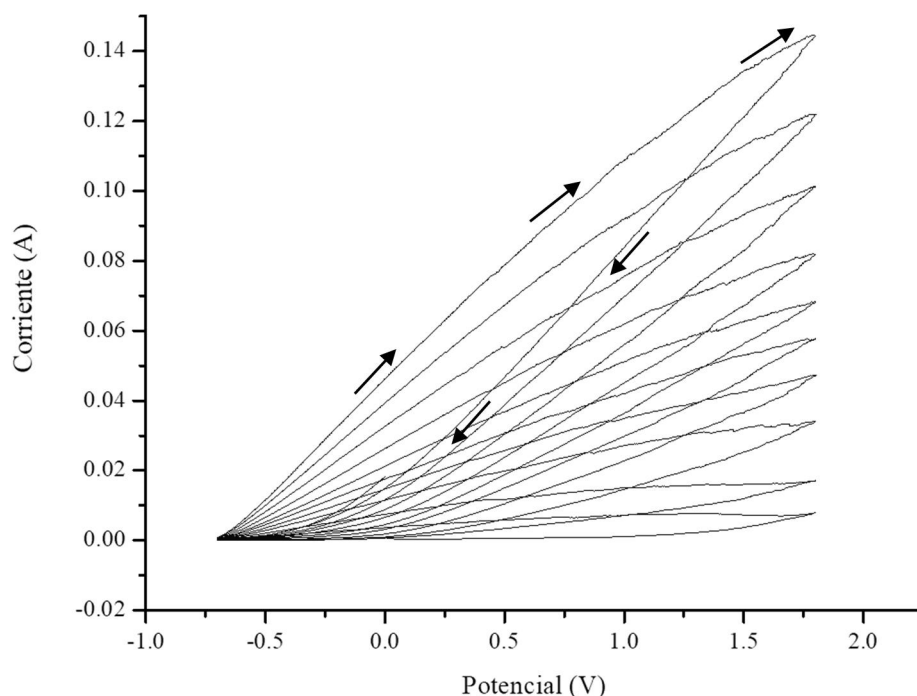


Figura 21. Voltamperograma ventana de potencial -0.7 a 1.8 V vs. Ag/AgCl en solución de Na_2SO_4 0.1M y pirrol 0.2 M.

4.2.2 Aluminio 6061 (Varilla)

Al cambiar de sustrato se buscaba reproducir la mayor cantidad posible de experimentos que fueron realizados con el primer sustrato, debido a que se concluyó que lo que impedía la polimerización era el sustrato utilizado. Posiblemente atribuido a la aleación o cantidad de impurezas presentes en el material proveniente de la lata, o bien atribuido al bajo espesor, que se traducían en una rápida degradación del material por efecto del sobrepotencial

aplicado. Se realizaron pruebas de corrosión y de caracterización mediante voltamperometría para tratar de encontrar las condiciones adecuadas para lograr el electrodeposito de interés. En la tabla 6, se observan los parámetros utilizados en la experimentación para la síntesis del polipirrol, en ningún caso se logró llevar a cabo el electrodeposito.

Tabla 6. Potenciales utilizados el CV con Al 6061.

Sustrato	Electrolito + Monómero	Potencial de reducción (V contra Ag/AgCl)	Potencial de oxidación (V contra Ag/AgCl)
Al 6061	Pirrol (Aldrich 98%) 0.1 M en H ₂ SO ₄	-0.7	1.8
		-0.3	0.9
		-1	2
	Pirrol 0.1 M en Na ₂ SO ₄	-0.7	0.9

En la figura 22 se observa el voltamperograma obtenido, en donde se observa ruido y rápidamente se llega a un valor de corriente límite anódico (sobreoxidación), lo cual puede atribuirse a la capa pasiva que presenta el material de aluminio o bien a una rápida corrosión de la superficie. Lo cual se puede traducir en la generación de una alta resistencia y como consecuencia el depósito de la película de PPy no se produce. Durante los ciclos constantes se observan comportamientos difusos y visualmente se observa un cambio de coloración en la solución, pasando a un color ámbar con evolución de burbujas, que indican la descomposición del medio.

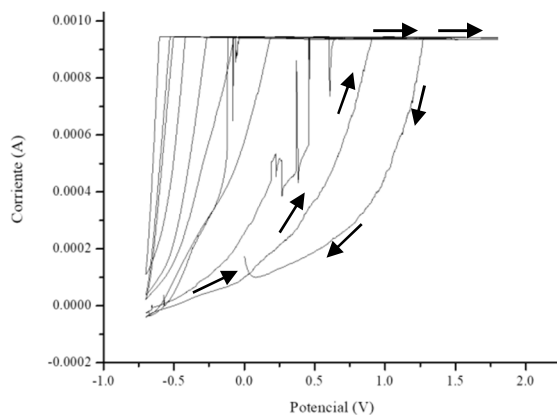


Figura 22. Voltamperograma ventana de potencial -0.7 a 1.8 V en H₂SO₄ con pirrol 0.1 M.

4.2.3. Al 1100-H14

El Al 1100-H14 fue tratado en H₂SO₄ concentrado y pulido manualmente antes de realizar los estudios electroquímicos, los electrodos de trabajo fueron cortados con un ancho de 0.5 y largo de 6 cm, el área sumergida fue de 2 cm². Para esta serie de experimento se realizaron depósitos con el aluminio pulido y sin pulir para analizar las características de depósito en cada caso. En caso de ser lograda dicha electropolimerización. Se reprodujeron las mismas condiciones que con los sustratos anteriores, pero esta vez se obtuvo el electrodeposición en cada caso, lo que indicó que las características del material utilizado como sustrato o electrodo de trabajo, juegan un papel muy importante. Por lo que es necesario conocer o caracterizar el electrodo de trabajo. En la tabla 7, se muestran las condiciones utilizadas en la experimentación y posteriormente se muestran los voltamperogramas obtenidos durante el desarrollo experimental.

Tabla 7. Potenciales utilizados el CV con Al 1100-H14

Sustrato	Electrolito + Monómero	Potencial de reducción (V contra Ag/AgCl)	Potencial de oxidación (V contra Ag/AgCl)
Al 1100-H14 (Pulido)	Pirrol (Aldrich 98%) 0.1 M en H ₂ SO ₄	-0.5	0.9
		-0.4	0.9
		-0.4	0.8
		-0.4	1
	Pirrol 0.1 M en HCl	-0.4	0.9
		-0.4	1.2
Al 1100-H14 (Sin pulir)	Pirrol 0.1 M en H ₂ SO ₄	-0.4	0.9

En la Tabla 7, se muestran los valores de la ventana de potencial aplicada para la síntesis del polímero en el sustrato. Se corrieron dichos experimentos, aplicando velocidades de barrido de potencial de 0.02 y 0.05 V/s. De igual manera se hizo con el electrodo de trabajo sin pulir (con evidencia de corrosión visible). Una vez hechos los depósitos se hizo la caracterización de cada uno de ellos. En la figura 23, se presenta el voltamperograma

cíclico inicial de la placa en H_2SO_4 sin agregar aún el monómero, para tomar como referencia comparativa (blanco) una vez que se logre realizar el electrodeposito. Aunado a esto se hicieron pruebas de polarización lineal antes y después de tener el material (caracterización del sustrato de trabajo) como se puede observar en la Figura 24 tenemos la polarización lineal del sustrato sin recubrir.

Al comparar los resultados obtenidos en esta sección, con los resultados obtenidos con los sustratos previos, con la aleación Al 1100-H14 se logró realizar el proceso de electropolimerización. Lo anterior estudiando la ventana de potencial adecuada, donde el proceso de polimerización antecede al inicio del proceso de corrosión.

En el siguiente voltamperograma se aprecia un entrecruzamiento de las ramas de barrido anódico y catódico, lo anterior debido a la variación que sufre el electrodo por efecto de la nucleación y comienzo de una nueva fase sobre la superficie del electrodo.

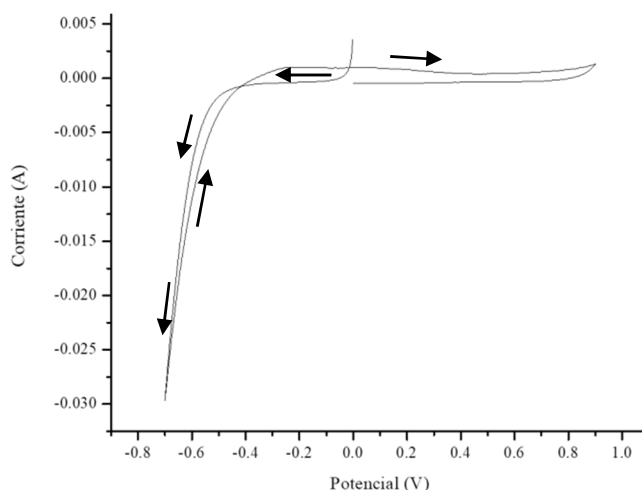


Figura 23. Voltamperograma Al 1100-H14 en H_2SO_4 potencial -0.7 a 0.9 V velocidad de barrido 0.05 V/s.

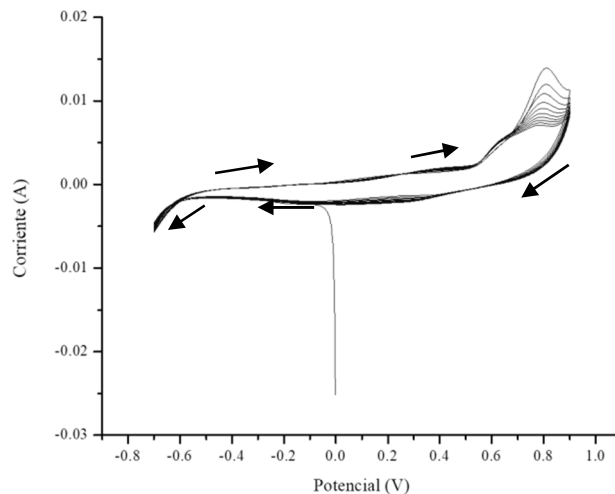


Figura 24. Voltamperograma electrodepósito de PPy en H_2SO_4 potencial -0.7 a 0.9 V velocidad de barrido 0.02 V/s.

El electrodepósito que se realizó en una ventana de potencial de -0.7 a 0.9 V contra Ag/AgCl presenta una ligera sobreoxidación en la región anódica, esto puede ser observado en la figura 24. Se observan las señales características asociadas a la polimerización electroquímica del PPy, se observa una señal de oxidación irreversible a potenciales superiores a 0.6 V vs. Ag/AgCl, atribuido a la oxidación del monómero de Py. Presentando un máximo de pico anódico a 0.82 V. Conforme se incrementan el número de ciclos el área bajo la curva, se va incrementando, lo cual puede ser asociado al crecimiento del polímero. Recordando que el área bajo la curva está asociada a la cantidad de material electrodepositado (Q, Coulombs). Se observa una señal entre -0.1 y 0.5 V, atribuido a la carga/descarga del polímero, en donde el anión dopante juega un papel importante y entra a compensar la carga del polímero cuando este cambia entre un estado oxidado y un estado reducido ($\text{PPy}^+/\text{PPy}^0$). Es importante evitar la sobreoxidación del polímero ya que esto ocasiona un cambio importante en las propiedades de dicho polímero lo cual resultaría perjudicial en la aplicación de interés. Ya que la sobreoxidación del polímero puede provocar una degradación, o un desprendimiento (perdida) de la matriz polimérica. Se observa una diferencia notable entre ambos voltamperogramas (figura 23 y 24), donde en el segundo voltamperograma hay presencia de polímero, mientras que el primero muestra la caracterización electroquímica del sustrato limpio y en ausencia de monómero de Py.

En la figura 25 se muestra el voltamperograma cíclico correspondiente al electrodeposición dentro del intervalo de potencial de -0.5 a 0.9 V vs Ag/AgCl, aplicando una velocidad de barrido de potencial de 0.05 V/s y 10 ciclos de polimerización, de igual manera en una solución de 20 mL H₂SO₄ 0.1 M con 5 mL de pirrol 0.1 M. En la figura 26, se muestra el voltamperograma aplicando las mismas condiciones, pero a una velocidad de barrido 0.02 V/s y una ventana de potencial entre -0.4 a 0.9 V vs. Ag/AgCl. En ambos resultados se muestran las señales características del proceso de electropolimerización, en donde se observa la señal de oxidación irreversible del Py, así como la región de carga/descarga del polímero. Y en los primeros ciclos, se observa un entrecruzamiento a valores cercanos a 0.83 V, lo cual está asociado al depósito de las primeras mono capas de polímero sobre el sustrato de trabajo (proceso de nucleación). Los ciclos siguientes muestran un comportamiento diferente y no se observa dicho entrecruzamiento, ya que el depósito se realiza sobre las capas de polímero que se van generando. Se observa también la relevancia de la velocidad de barrido de potencial. Al disminuir la velocidad de barrido de 0.05 a 0.02 V/s, se cuenta con mayor tiempo para que la película se organice y el crecimiento se presente con diferente rapidez, observándose una corriente mayor para el sistema en donde se aplicó una menor velocidad de barrido. Esto a su vez se traduce en diferentes propiedades químicas y físicas del material formado. Lo que seguramente impactará en la aplicación de interés.

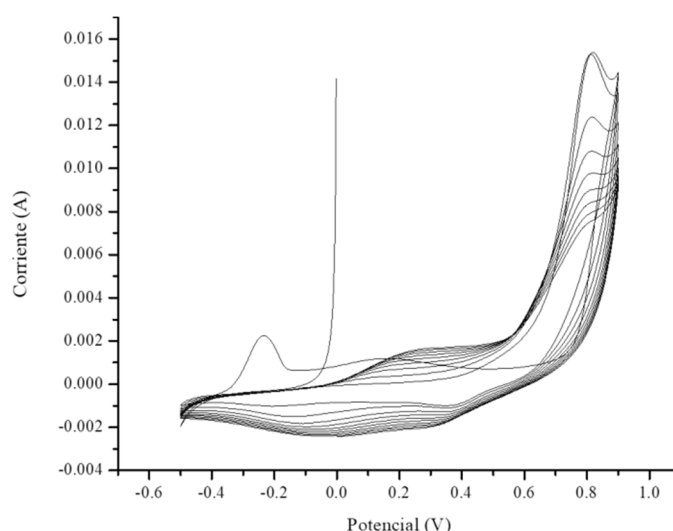


Figura 25. Voltamperograma electrodeposición de PPy en H₂SO₄ potencial -0.5 a 0.9 V velocidad de barrido 0.05V/s, 10 ciclos.

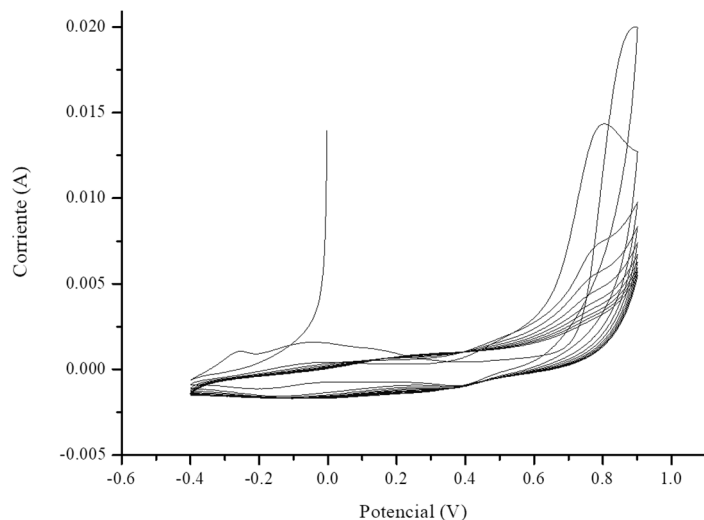


Figura 26. Voltamperograma cíclico del electrodeposición de PPy en H_2SO_4 , potencial -0.4 a 0.9 V velocidad de barrido 0.02V/s, 10 ciclos.

Comparando los voltamperogramas (figura 25 y 26) se puede definir que en la primera existe una mayor sobreoxidación, en ambos sistemas se observa una disminución del área bajo la curva conforme se incrementa el número de ciclos (en los primeros ciclos), posiblemente atribuido a la competencia con la oxidación del sustrato (proceso de corrosión), tal como se mostró en el diagrama de zonas de predominio. Hay que considerar también que el aluminio tiene a formar una capa de óxido, que podría funcionar como capa pasiva, lo que podría limitar el electrodeposición del PPy. Al disminuir la ventana de potencial y disminuir la velocidad de barrido parece que se disminuye dicho efecto, esto se observa con una mayor área bajo la curva, lo que está relacionado con la cantidad de polímero depositado.

Se puede observar que el voltamperograma mostrado en la figura 27, es parecido al presentado en la figura 26, en donde la diferencia entre ambos estudios consiste en el número de ciclos de polimerización aplicados. En este caso fueron 20 ciclos (figura 27). La capa de polímero se deposita de manera homogénea y el electrolito empieza a cambiar de coloración ligeramente a partir del ciclo 12. Dicho cambio en la coloración puede estar atribuido al nivel de oxidación del material, recordando que este tipo de materiales presentan características cromóforas, las cuales se evidencian al pasar el polímero entre un estado dopado a uno no dopado ($\text{PPy}^+/\text{PPy}^0$).

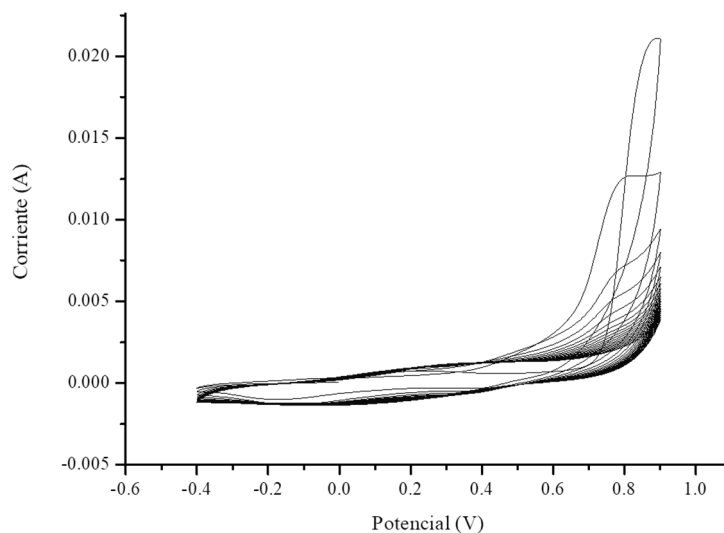


Figura 27. Voltamperograma cíclico del electrodepósito de PPy en H_2SO_4 potencial -0.4 a 0.9 V velocidad de barrido 0.02V/s, 20 ciclos.

En la figura 28, se observa un comportamiento electroquímico más definido que en estudio presentado en la figura 27, esto tiene que ver con la velocidad de barrido aplicado, en donde para este sistema se presenta un depósito más uniforme de PPy. La cantidad de polímero depositado es menor de acuerdo al área bajo la curva que se obtiene, comparando los máximos de corriente en ambos sistemas, se presenta una diferencia de un orden de magnitud. Esta mejor organización del polímero, se podría atribuir a la velocidad aplicada, ya que al existir una competencia con la formación del óxido de aluminio, el incrementar la velocidad de barrido parece favorecer el crecimiento de una película más delgada, pero más estable. Por lo que, se concluye que los parámetros utilizados durante el proceso de electropolimerización de PPy en un sustrato de Al, juega un papel importante al igual que las características del aluminio utilizado. Se observa un voltamperograma cíclico característico de crecimiento de películas de PPy. En el primero ciclo se observa el cruce característico en 0.78 V, en un segundo ciclo aparece el cruce a 0.73 V vs. Ag/AgCl aproximadamente y un crecimiento del área bajo la curva. Se aprecia la señal irreversible de la oxidación del monómero y las zonas características de carga/descarga del polímero. Bajo estas condiciones, parece ocurrir un crecimiento controlado. Y en donde el proceso de sobreoxidación no es tan evidente. En sistemas anteriores el primer ciclo era el que presentaba un máximo de corriente y los ciclos posteriores un área bajo la curva más

pequeña. Con este estudio, se evidencia la relevancia del potencial de inversión/oxidación.

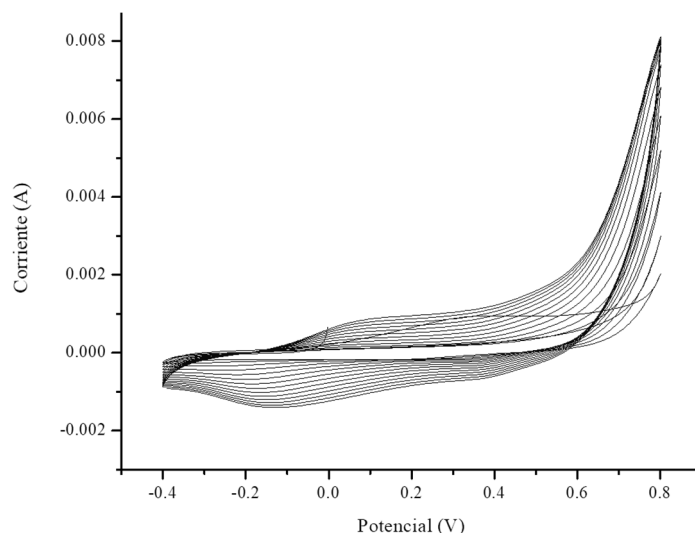


Figura 28. Voltamperograma electrodeposición de PPy en H_2SO_4 potencial -0.4 a 0.8 V velocidad de barrido 0.05V/s, 20 ciclos.

En el voltamperograma mostrado en la figura 29, se muestra el proceso de polimerización utilizando un electrolito soporte diferente (HCl 0.1 M) con monómero agregado (pirrol 0.1 M) dentro de una ventana de potencial de -0.4 a 0.9 V con una velocidad de barrido de 0.05V/s durante 30 ciclos. Se observó de forma visual un cambio en la coloración de la solución. Así mismo, los voltamperogramas obtenidos muestra un comportamiento diferente, para este sistema la diferencia consistió en un anión dopante diferente (Cl^-). No se observan las señales características de un proceso de polimerización controlado. Se observa una señal de oxidación irreversible, con tendencias no uniformes. Lo cual se podría atribuir a la descomposición del medio o modificación del sustrato, lo que se tradujo en un cambio en la coloración del medio.

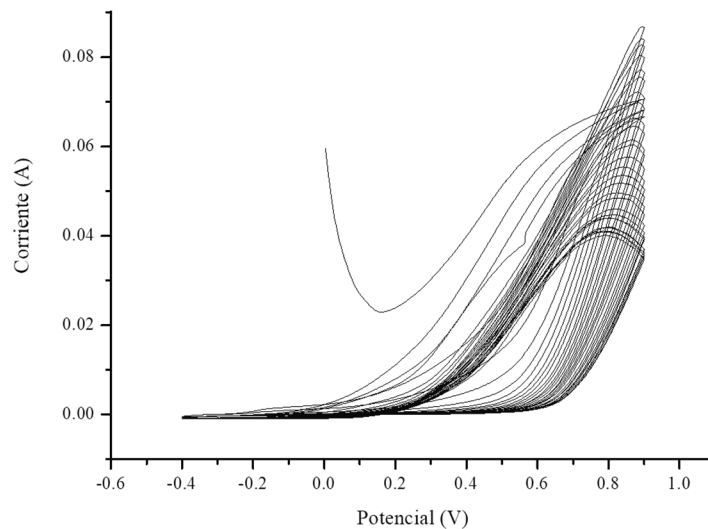


Figura 29. Voltamperograma cíclico del electrodeposito de PPy en HCl potencial -0.4 a 0.9 V velocidad de barrido 0.05V/s, 30 ciclos.

A diferencia de los voltamperogramas anteriores se observa que la corriente generada durante el proceso aumentó y a su vez aumentó ligeramente el área bajo la curva. Se observa como la corriente de carga de los picos disminuye con el avance de los ciclos, lo cual indica que los productos de la sobreoxidación disminuyen sobre el polímero. Por lo que se concluye que este electrolito no es el idóneo para realizar un electrodeposito sobre un sustrato de aluminio.

En la figura 30, se observa un electrodeposito desde el segundo ciclo de manera uniforme y evidente, sin presencia de burbujas (atribuidas a la descomposición del medio). Se muestra el resultado con la finalidad de comparar con el sistema previo en solución de HCl (figura 29). Además para este estudio el electrodo de trabajo fue sometido a un tratamiento, el cual en este caso se sumergió en H_2SO_4 concentrado por un tiempo definido, para provocar una corrosión y tratar de generar una superficie con irregularidades (tratando de generar una capa mordiente) para lograr una mayor adherencia y estabilidad de la película de PPy. Al realizar este proceso se generó una corrosión por picadura. El resultado obtenido es parecido al mostrado en la figura 27. Aunque con algunas diferencia atribuidas a la velocidad de barrido de potencial utilizada y al número de ciclos aplicados. Se observa como para el primer ciclo se presenta un máximo con el cruce atribuido al depósito de la primera monocapa de PPy sobre el sustrato y el crecimiento del material sobre dicho polímero previamente depositado, así como, las señales del proceso de carga descarga. Para esta película, se presenta cierto

nivel de sobreoxidación, y una mayor área bajo la curva.

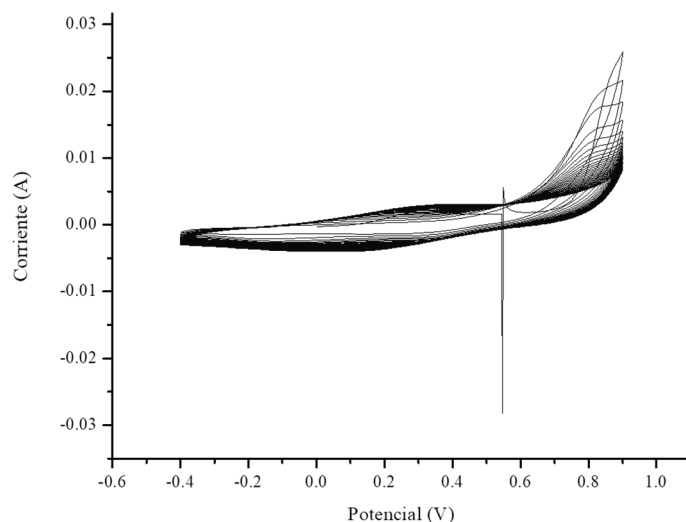


Figura 30. Voltamperograma cíclico del electrodeposición de PPy en H_2SO_4 potencial -0.4 a 0.9 V velocidad de barrido 0.1 V/s, 30 ciclos.

En la figura 31 se observan las señales características del proceso de polimerización, en donde se observa una corriente ligeramente más pequeña que en sistema presentado en la figura 30. El electrodeposición en este caso se llevó a cabo de manera no uniforme, atribuido a que se utilizó un electrodo sin pulir, ni modificar. Por lo que, el depósito se realizó en zonas dispersas, de acuerdo a lo observado físicamente en las películas depositadas. Sin embargo, el área bajo la curva identifica una cantidad relevante de polímero depositado. Pero con una mala organización y sin recubrir de forma homogénea el sustrato de trabajo.

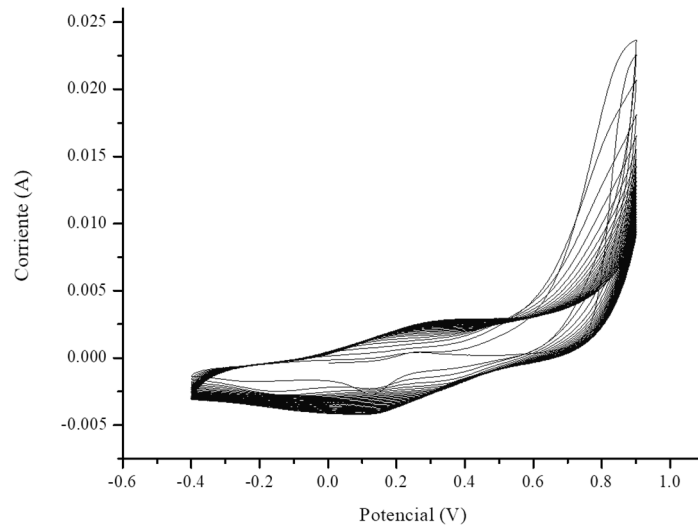


Figura 31. Voltamperograma cíclico del electrodeposición de PPy en H_2SO_4 potencial -0.4 a 0.9 V velocidad de barrido 0.1 V/s, 30 ciclos, electrodo sin pulir.

4.3 Microscopia óptica

Como se puede observar es posible lograr películas de PPy con propiedades controlables mediante la modulación de parámetros diversos aplicados durante la electrosíntesis, tal como lo indica la literatura [47]. Los resultados de la caracterización por microscopía óptica se muestran a continuación, incluyendo las ventanas de potencial a los cuales se obtuvieron los depósitos. Las micrografías fueron tomadas utilizando un microscopio digital USB 1000x.

4.4 Caracterización de PPy

En la figura 32a, se muestra el sustrato de acero inoxidable sin recubrimiento, se puede observar el color que tiene y las marcas a causa del pulido mecánico. Mientras que en las figuras 32b, c y d; se muestran las películas de PPy depositadas sobre acero inoxidable. En la figura 32b se observa una formación de película uniforme de PPy, la cual se realizó a una velocidad de barrido de 0.1 V/s con una ventana de potencial de -0.4 a 0.9 V, se distinguen algunas marcas de pulido mecánico y marcas previamente existentes en el sustrato; así como, también una ligera luz reflejada en la superficie. En la figura 32c se observa una formación de película uniforme de PPy, la cual se realizó a una velocidad de barrido de 0.02 V/s con una ventana de potencial de -0.4 a 0.9 V, al igual que en la figura anterior se observan marcas de pulido mecánico, pero en menor proporción. La película depositada muestra un color más

claro que en la anterior. En la figura 32d se observa el depósito de PPy realizado a una velocidad de barrido de 0.05 V/s con una ventana de potencial de -0.4 a 0.9 V, se observan las marcas de pulido mecánico, así como un color claro con destellos cafés.

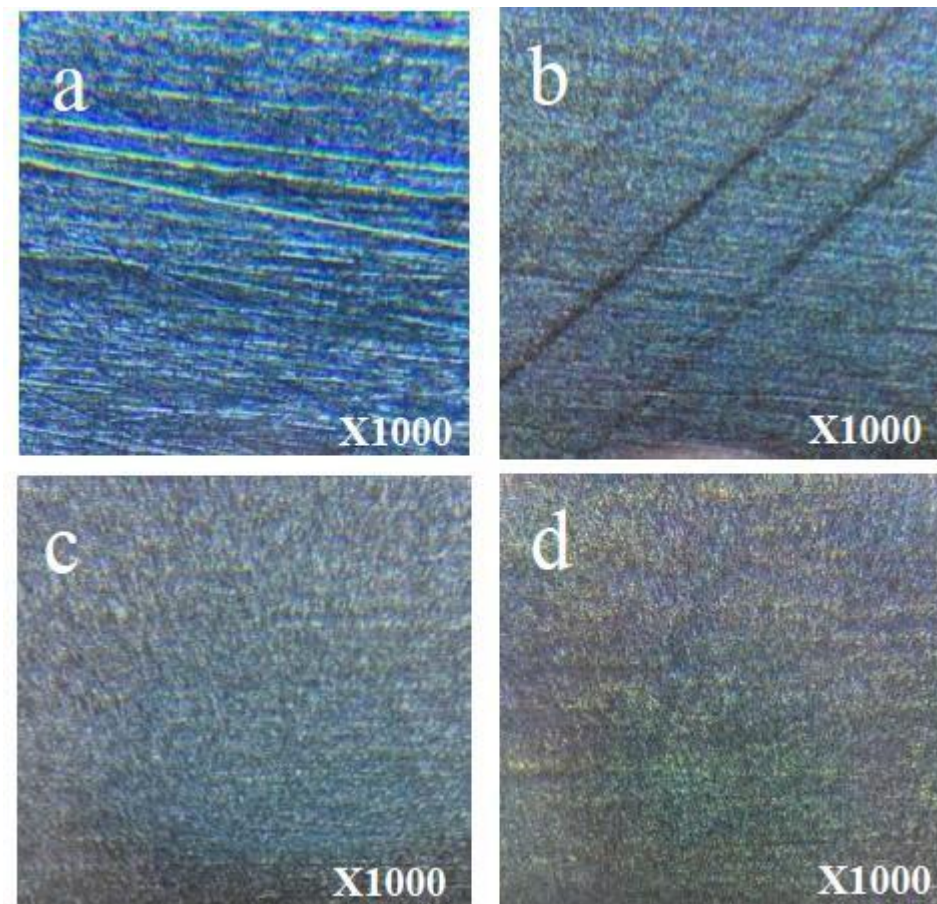


Figura 32. Microscopía óptica a 1000x del a) sustrato de acero inoxidable pulido, b) acero inoxidable con depósito de PPy a 0.1 V/s, c) acero inoxidable con depósito de PPy a 0.02 V/s y d) acero inoxidable con depósito de PPy a 0.05 V/s.

En la figura 33 se muestra el sustrato de aluminio sin recubrimiento, donde se observan marcas del pulido mecánico y el color que tiene el sustrato. Mientras que en las figuras 33 b, c y d, se observan las películas de PPy depositadas sobre el Al 1100 H-14. En la figura 33b se observa la película de PPy depositada a una velocidad de barrido de 0.1 V/s con una ventana de potencial de -0.4 a 0.9 V/s, se distingue una capa de color grisácea donde aún se observan las marcas de pulido mecánico. En la figura 33c se observa la película depositada a una velocidad de 0.02 V/s con una ventana de potencial de -0.4 a 0.9 V/s, aquí podemos

observar la película de recubrimiento con presencia de pequeños depósitos globulares a comparación de los recubrimientos (figuras b y d). Al tener o no presencia de dichos depósitos que forman aglomeraciones indica que la obtención de las películas puede ser homogéneas o porosas, esto también dependiendo de las condiciones de síntesis y pueden ser utilizadas para desarrollar sensores o atrapar partículas en sus poros [48], [49].

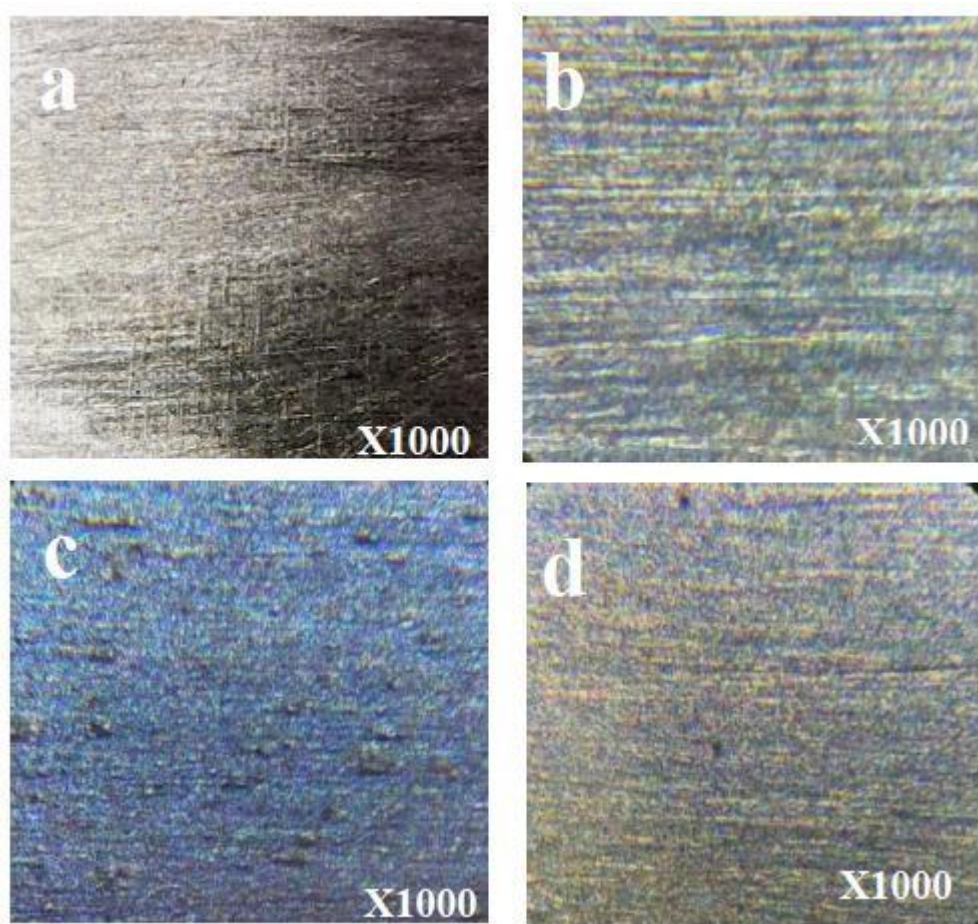


Figura 33. Microscopía óptica a 1000x del sustrato: a) Al limpio, b) Al/PPy 0.1 V/s, c) Al/PPy 0.02 V/s y d) Al/PPy 0.05 V/s (después de aplicar 30 ciclos de polimerización).

4.5 Caracterización FTIR

En las figuras 34 a, b y c y 35 a, b y c, se muestra los espectros FTIR en la región espectral (4000-400 cm^{-1}) del PPy depositado sobre acero inoxidable y sobre el Al 1100-H14, a las velocidades de 0.05, 0.02 y 0.1 V/s.

En la figura 34a zona de altas frecuencias de las tres muestras analizadas, presentan diferentes bandas de absorción; en los valores cercanos a 3000 cm^{-1} existe una banda ancha asignada a la vibración de tensión de los grupos N-H, $\nu(\text{N-H})$ y/o a las vibraciones de tensión OH, $\nu(\text{OH})$ [67]. Esta banda, junto con la correspondiente a la vibración de tensión C=O 1700 y 1681 puede provocar la ruptura del anillo de pirrol [63]. En la región espectral 2000 a 450 cm^{-1} se observan las vibraciones de esqueleto de los polímeros. Las bandas adscritas a las vibraciones de tensión del PPy C=C y C-C en la longitud de onda 1681 cm^{-1} , y C-N entre 1427 y 1403 cm^{-1} y a las deformación en el plano, $\delta(\text{C-H}) + \delta(\text{N-H})$, entre 1040 y 1187 cm^{-1} se desplazan hacia menores valores de longitudes de onda con el aumento del potencial de depósito. Este desplazamiento de longitudes de onda refleja un aumento de las interacciones en el PPy con el potencial de síntesis [63].

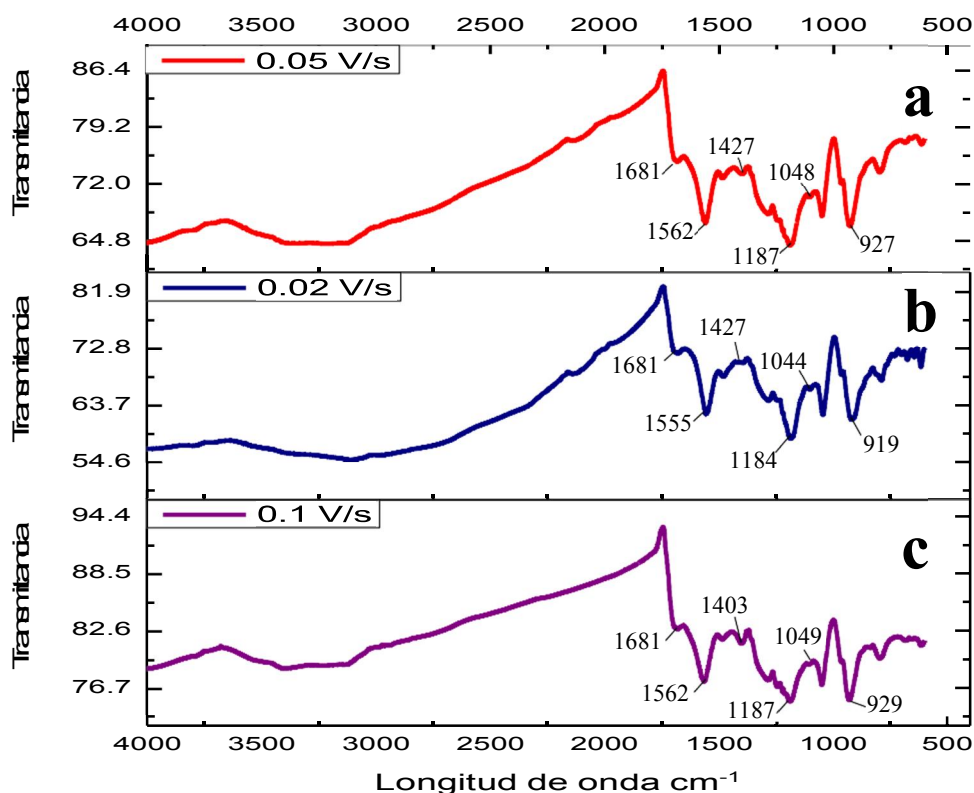


Figura 34. a) Espectro FTIR para depósito realizado a 0.05 V/s, b) Espectro FTIR para depósito realizado a 0.02 V/s, c) Espectro FTIR para depósito realizado a 0.1 V/s.

En las figuras 35 a, b y c, se muestran los espectros obtenidos por FTIR de PPy/Al; se observa una similitud entre los espectros para cada una de las velocidades de barrido, donde aparecen las bandas características del PPy entre los 1560 y 1590 cm^{-1} del estiramiento C=C asociado a la estructura aromática, confirmado por la banda entre 1100 y 1200 cm^{-1} perteneciente al enlace C=N característico del PPy. A su vez, las vibraciones asociadas al enlace N-H se observan entre 1000 y 1100 cm^{-1} y se confirman entre los 900 y 950 cm^{-1} , en valores cercanos a 3000 cm^{-1} se observan los estiramientos asociados al enlace N-H. Con esto, se comprueba que el depósito formado sobre la placa es PPy y este presenta un determinado grado de oxidación de los grupos funcionales asociados [50], [51-52].

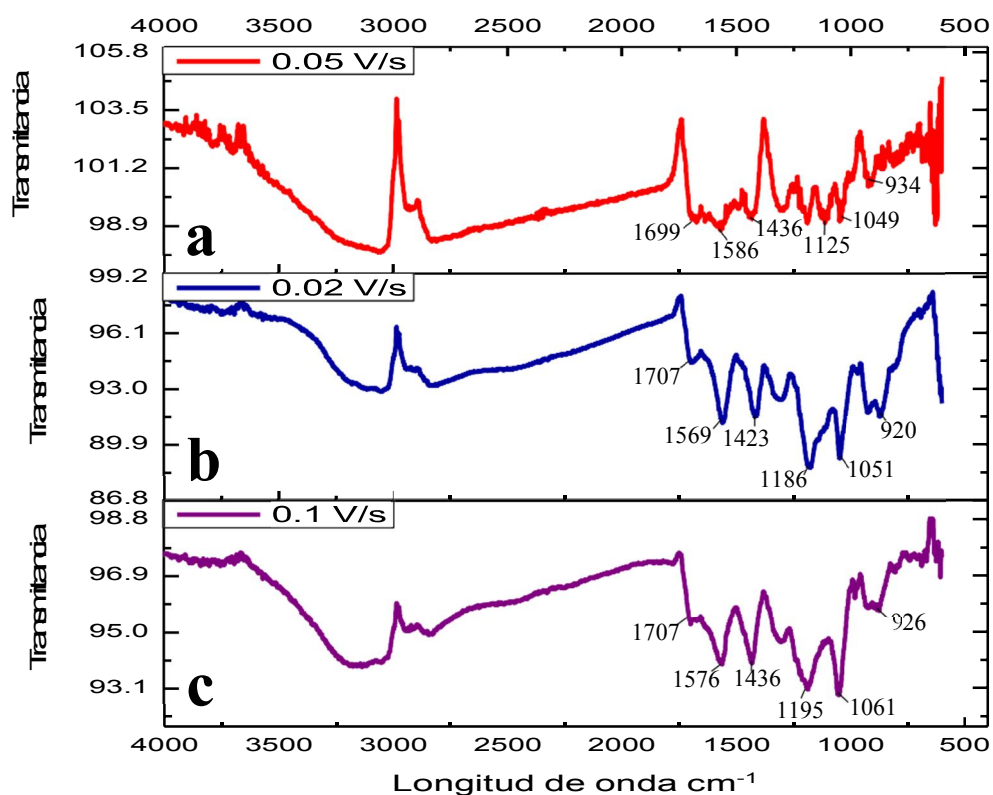


Figura 35. a) Espectro FTIR para depósito realizado a 0.05 V/s, b) Espectro FTIR para depósito realizado a 0.02 V/s, c) Espectro FTIR para depósito realizado a 0.1 V/s.

Una vez realizada la caracterización de las películas de PPy depositadas sobre el sustrato, se procede a utilizar dichas películas en la aplicación de interés, que en este estudio corresponde en la reducción de Cr^{6+} a Cr^{3+} .

4.6 Curva de Calibración para $K_2Cr_2O_7$

Los pasos a seguir para la obtención de los datos experimentales son los siguientes:

1. Preparación de la muestra sintética ($K_2Cr_2O_7$), con la concentración que se estableció.
2. Toma de un volumen de muestra.
3. Inmersión de la placa correspondiente en el volumen determinado de muestra.
4. Monitoreo de la reducción de cromo de acuerdo con la técnica de la 1,5 difenilcarbazida (NMX-044) in situ y caracterizando la concentración de cromo a partir de la lectura obtenida mediante ultravioleta visible [53] [54].
5. Monitoreo de la reducción de cromo sin utilizar 1,5 difenilcarbazida.

La técnica presentada en la NMX-044 de la 1,5 difenilcarbazida indica el uso de una curva de calibración, la figura 36 muestra la curva obtenida de Absorbancia vs. Concentración que se ha usado en una parte de la investigación. Por otro lado, también se realizan estudios excluyendo la 1,5 difenilcarbazida también se llevó a cabo la curva de calibración y el monitoreo de la concentración de cromo. Se realizó el estudio para encontrar la mejor curva de calibración por triplicado (reproducibilidad).

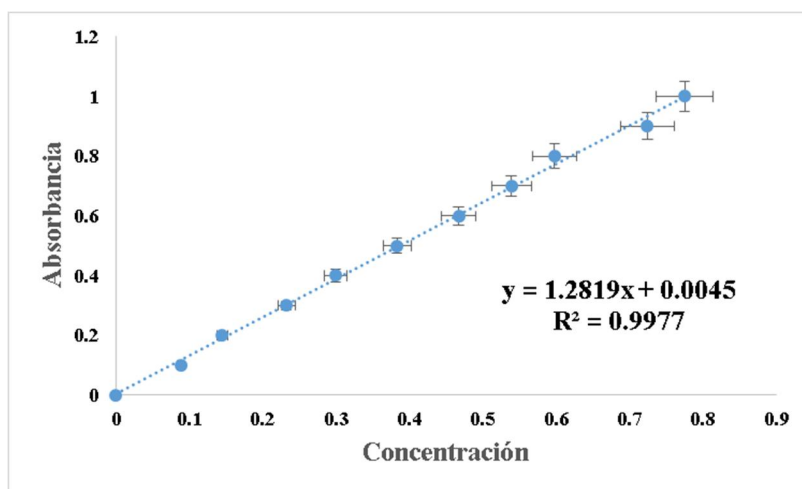


Figura 36. Curva de calibración.

En este caso la curva de calibración sacada por el método presentado en la NMX-044 de la 1,5 difenilcarbazida, no fue utilizada para la realización de las cinéticas. Lo anterior debido a que al utilizar la solución agregando el compuesto no se obtuvieron resultados notables, por lo cual se optó por realizar una curva de calibración nueva con solamente la solución de

$K_2Cr_2O_7$ en medio ácido, la cual se muestra a continuación en la figura 37.

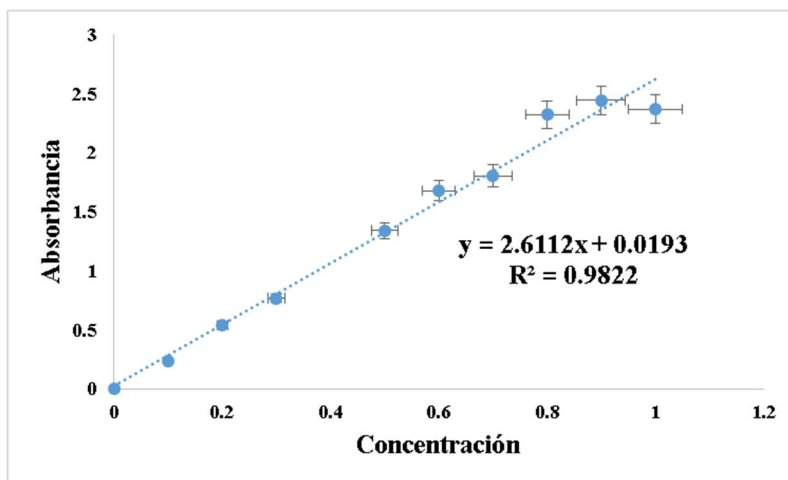


Figura 37. Curva de calibración solución de $K_2Cr_2O_7$ medio ácido.

La ecuación obtenida al realizar la curva de calibración permite llevar a cabo el seguimiento de la concentración en el proceso de reducción del cromo.

En la figura 38 podemos observar el gráfico obtenido para cada concentración de Cr^{6+} , las cuales se obtuvieron por espectrofotometría en el UV-Vis, se puede observar la presencia de ruido en la señal obtenida en los picos más altos de concentración, que disminuye conforme la concentración de Cr^{6+} baja.

El ion dicromato tiene dos picos distintivos que exhibe a 256 y 350 nm. Estos picos disminuyen en absorbancia y cambian en longitud de onda después de estar en contacto con las películas de PPy, esta es una indicación de la disminución en la concentración y probablemente un cambio en las especies de Cr^{6+} (ion dicromato a ion cromato), el cambio de concentración es confirmado en los resultados obtenidos en la espectrofotometría [55].

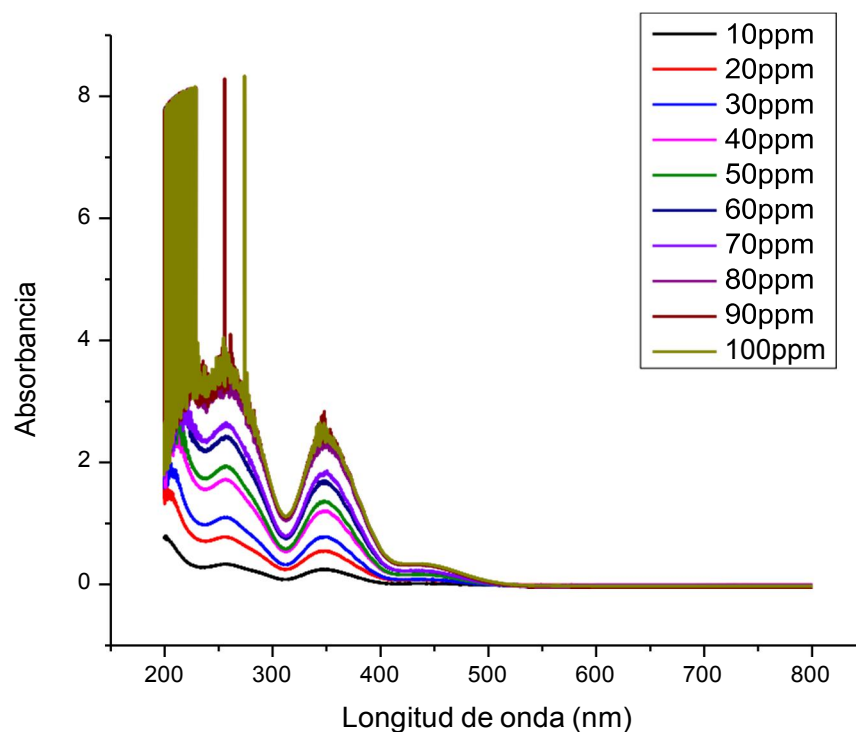


Figura 38. Curva de calibración Cr^{6+} , en una longitud de onda de 800 a 200 nm.

Los parámetros seleccionados para realizar los experimentos en las placas con depósitos de PPy a 0.1, 0.02 y 0.05 V/s son; la solución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ con concentración de 10 ppm, realizando cada prueba in situ con un volumen de 2 mL, pH 1, con la aplicación de potencial de catódico de -0.4 V para reducir y compactar la red polimérica para prepararlo para el contacto con la solución, sin la aplicación de potencial durante la reducción, tomando medición cada 15 min durante 2 horas. Siguiendo los siguientes pasos generales, los experimentos para las placas con depósito de PPy a 0.1, 0.02 y 0.05 V/s se basan en lo siguiente:

1. La concentración inicial de la cinética es de 10 ppm.
2. El volumen utilizado son 2 mL.
3. Se utiliza un potencial de activación de película de -0.4 V.
4. Los experimentos se llevan a cabo in situ
5. La placa se sumerge a temperatura ambiente sin agitación.
6. Se realiza medición cada 15 min durante 2 horas.

Teniendo en cuenta las condiciones previas del diseño de experimentos para las distintas películas a 10 ppm se muestran en las tablas 8, 9 y 10. En cuanto al área del polímero

depositado es de 1 cm^2 con una variación de ± 0.3 , lo anterior debido a que al hacer el electrodepósito de PPy la película varía un poco por la colocación del electrodo dentro de la celda.

Tabla 8. Diseño de experimentos para Al 1100-H14 con recubrimiento de PPy a 0.1 V/s.

Exp	Cr ⁶⁺ (ppm)	pH	T(°C)	t (h)	A (cm ²)
C1	10	1	25	2	1
C2	10	1	25	2	1

Tabla 9. Diseño de experimentos para Al 1100-H14 con recubrimiento de PPy a 0.02 V/s.

Exp	Cr ⁶⁺ (ppm)	pH	T(°C)	t (h)	A (cm ²)
C1	10	1	25	2	1
C2	10	1	25	2	1

Tabla 10. Diseño de experimentos para Al 1100-H14 con recubrimiento de PPy a 0.05 V/s.

Exp	Cr ⁶⁺ (ppm)	pH	T(°C)	t (h)	A (cm ²)
C1	10	1	25	2	1
C2	10	1	25	2	1

En la figura 39 podemos observar como una de placa de trabajo sumergida dentro de la solución a reducir, en la celda que pertenece al equipo de UV-Vis. Los experimentos en este caso se realizan in situ dentro del aparato UV-Vis, corriendo mediciones cada 15 min durante 2 horas, en cada caso.



Figura 39. Placa en contacto con solución de Cr⁶⁺.

Cada experimento se repite por duplicado y de acuerdo con los datos de absorbancia obtenidos de las lecturas de UV visible en este caso en la longitud de onda 350 nm, se obtiene la concentración de Cr^{6+} al paso del tiempo de contacto [55].

En el caso particular de las películas depositadas sobre acero inoxidable, se realizó un solo experimento de remoción para comparar el comportamiento de las películas de PPy sobre este sustrato y el sustrato de Al. En la tabla 11, 12 y 13, se observan los datos obtenidos en los experimentos con las películas realizadas a las diferentes velocidades de barrido 0.1, 0.02 y 0.05 V/s respectivamente. En las figuras 40, 41 y 42, se muestran los gráficos donde se observa el porcentaje de reducción con respecto al tiempo.

Tabla 11. Datos obtenidos con la película obtenida a 0.1 V/s sobre acero inoxidable.

Experimento 0.1 V/s		
1		
Tiempo (min)	Conc. (ppm)	%Red
0	11.034	0.000
15	10.549	0.485
30	9.149	1.885
45	8.704	2.330
60	8.013	3.021
75	7.540	3.494
90	7.173	3.861
105	6.714	4.320
120	6.471	4.563

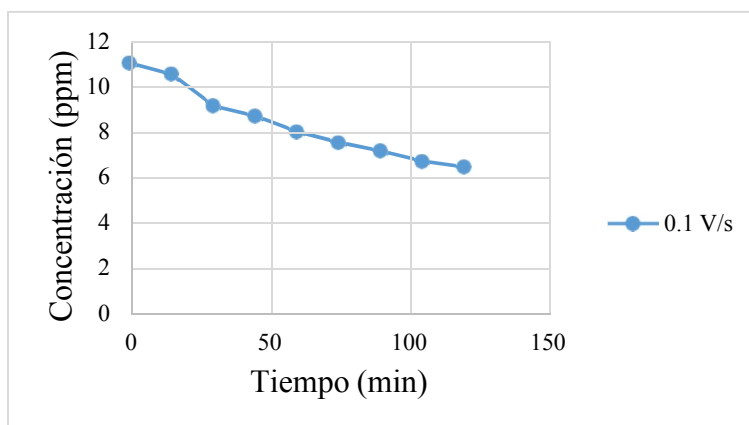


Figura 40. Gráfico del porcentaje de reducción película obtenida a 0.1 V/s sobre acero inoxidable.

Tabla 12. Datos obtenidos con la película obtenida a 0.02 V/s sobre acero inoxidable

Experimento 0.02 V/s		
1		
Tiempo (min)	Conc. (ppm)	%Red
0	11.059	0
15	9.437	1.622
30	7.897	3.162
45	6.921	4.138
60	6.586	4.473
75	5.821	5.238
90	5.375	5.684
105	5.034	6.025
120	4.748	6.311

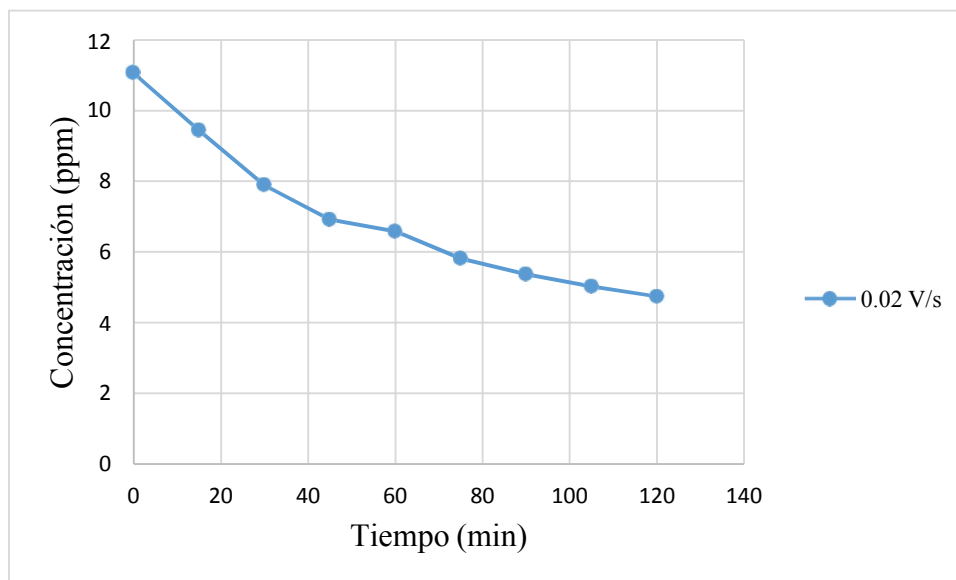


Figura 41. Gráfico del porcentaje de reducción película obtenida a 0.02 V/s sobre acero inoxidable.

Tabla 13. Datos obtenidos con la película obtenida a 0.05 V/s sobre acero inoxidable

Experimento 0.05 V/s		
1		
Tiempo (min)	Conc. (ppm)	%Red
0	11.137	0
15	9.97	1.167
30	9.265	1.872
45	8.651	2.486
60	7.633	3.504
75	7.382	3.755
90	7.179	3.958
105	6.777	4.36
120	6.781	4.356

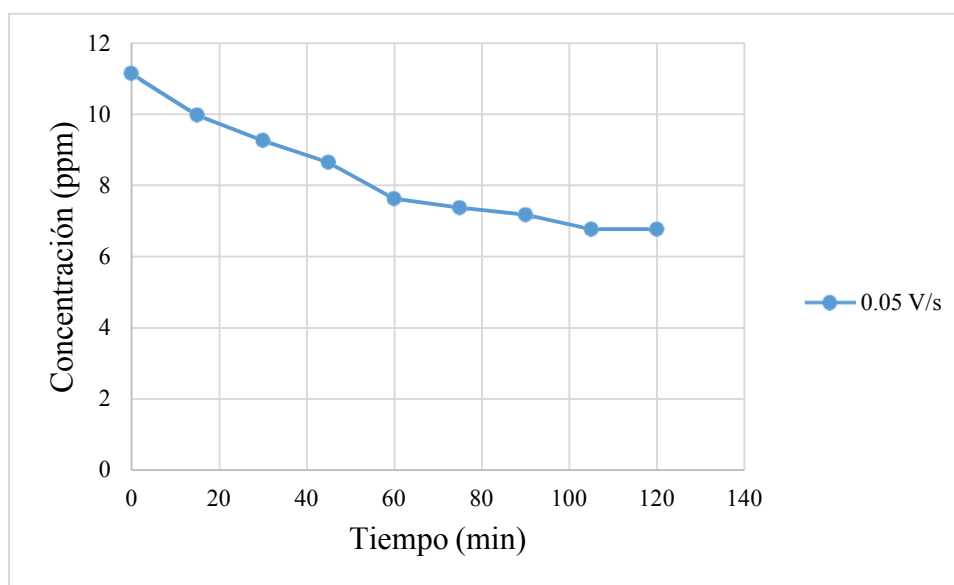


Figura 42. Gráfico del porcentaje de reducción película obtenida a 0.05 V/s sobre acero inoxidable.

La concentración inicial de Cr^{6+} puede variar entre 10 y 11 ppm, debido a pequeñas variaciones en la preparación de la solución. Pese a lo anterior en todos los casos podemos observar reducción, la cual se determina espectrofotométricamente [56].

Como se mencionó antes, los experimentos de reducción se realizaron 2 veces y de acuerdo a los datos de absorbancia obtenidos se obtienen las concentraciones a lo largo del tiempo.

El resultado de concentración y % de reducción se muestran en las tablas 14, 15 y 16; y en las figuras 43 a, b, 44 a, b y 45 a, b respectivamente. Entre repeticiones de reducción, se realizó caracterización y potencial de activación a las películas de PPy [57].

Tabla 14. Datos obtenidos con la película obtenida a 0.1 V/s sobre Al.

Experimentos 0.1 Vs					
1			2		
Tiempo (min)	Conc. (ppm)	%Red	Tiempo (min)	Conc. (ppm)	%Red
0	10.994	0	0	10.950	0
15	9.399	1.595	15	10.248	0.702
30	8.976	2.018	30	9.754	1.196
45	8.558	2.436	45	9.343	1.607
60	8.279	2.715	60	8.987	1.963
75	8.184	2.810	75	8.756	2.194
90	7.958	3.036	90	8.389	2.561
105	7.845	3.149	105	8.125	2.825
120	7.650	3.344	120	7.989	2.961

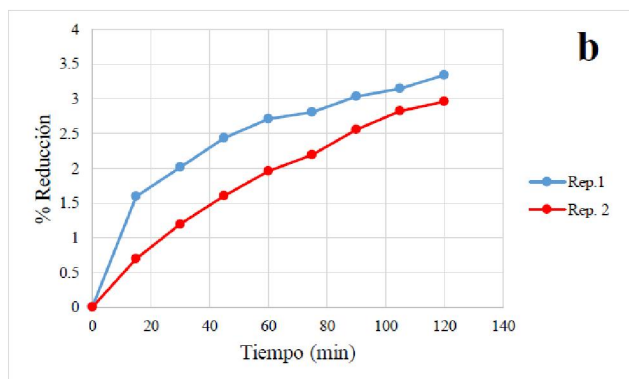
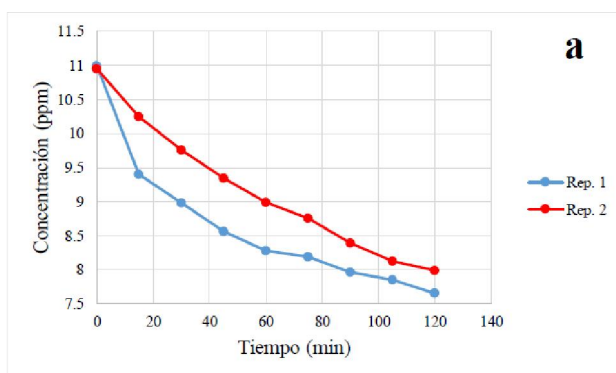


Figura 43. Datos obtenidos experimento con PPy a 0.1 V/s Rep.1 y Rep.2, a) Concentración vs Tiempo b) %Reducción vs Tiempo.

Tabla 15. Datos obtenidos con la película obtenida a 0.02 V/s sobre Al

Experimentos 0.02 Vs					
1			2		
Tiempo (min)	Conc. (ppm)	%Red	Tiempo (min)	Conc. (ppm)	%Red
0	11.024	0	0	11.002	0
15	10.658	0.366	15	10.787	0.215
30	10.140	0.884	30	10.405	0.597
45	10.127	0.897	45	10.256	0.746
60	9.935	1.089	60	10.009	0.993
75	9.868	1.156	75	10.034	0.968
105	9.741	1.283	105	9.848	1.154
120	9.526	1.498	120	9.774	1.228

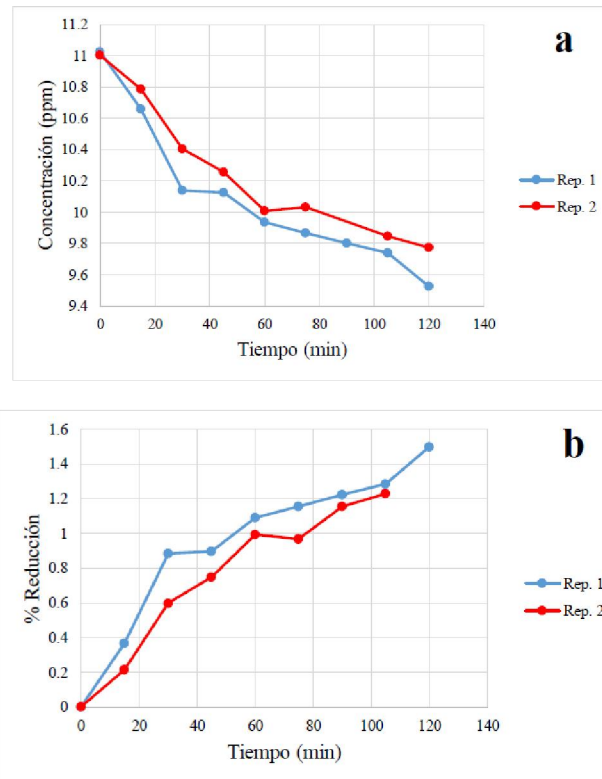


Figura 44. Datos obtenidos experimento con PPy a 0.02 V/s Rep.1 y Rep.2, a) Concentración vs Tiempo b) %Reducción vs Tiempo.

Tabla 16. Datos obtenidos con la película obtenida a 0.05 V/s sobre Al

Experimentos 0.05 Vs					
1			2		
Tiempo (min)	Conc. (ppm)	%Red	Tiempo (min)	Conc. (ppm)	%Red
0	11.106	0	0	11.011	0
15	13.184	-2.078	15	10.248	0.763
30	10.641	0.465	30	9.882	1.129
45	10.606	0.500	45	9.822	1.189
60	10.508	0.598	60	9.802	1.209
75	10.572	0.534	75	9.606	1.405
90	10.692	0.414	90	9.686	1.325
105	10.519	0.587	105	9.381	1.630
120	10.562	0.544	120	9.415	1.596

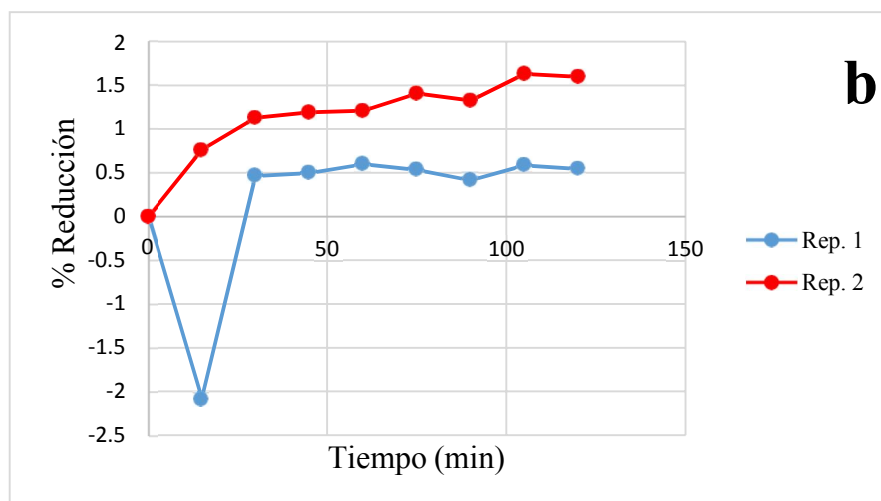
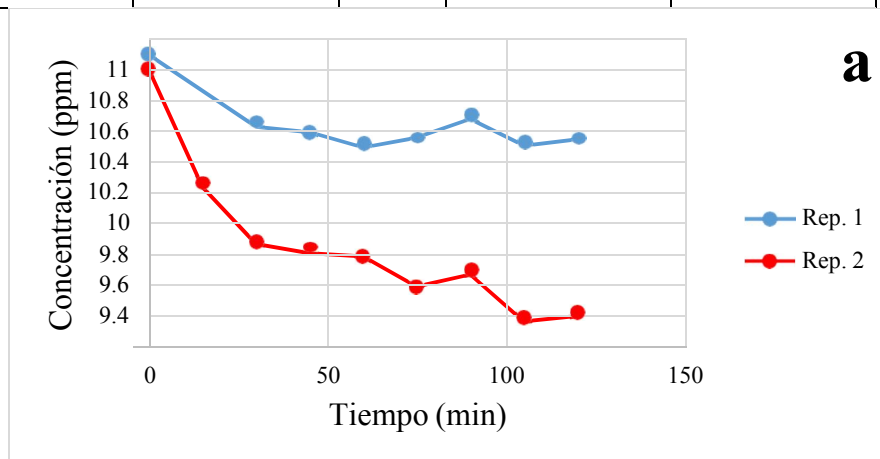


Figura 45. Datos obtenidos experimento con PPy a 0.05 V/s Rep.1 y Rep.2, a) Concentración vs Tiempo b) %Reducción vs Tiempo.

4.6.1 Caracterización después de contacto con Cr^{6+} .

En este apartado se incluye la caracterización de los sustratos de Al de lata y Al 1100-H14 antes de después de contacto con la solución de Cr^{6+} durante 120 min. En la figura 44a, se puede observar el Al proveniente de lata en el cual se observa una ligera capa de óxido, el cual se forma de manera natural al estar el Al en contacto con el ambiente [58]. Mientras que en la figura 44b, se observa la superficie del Al más desgastada sin la capa de óxido que se distinguía en un principio. Esto debido a que el primer paso a la reducción es la eliminación de óxido [59].

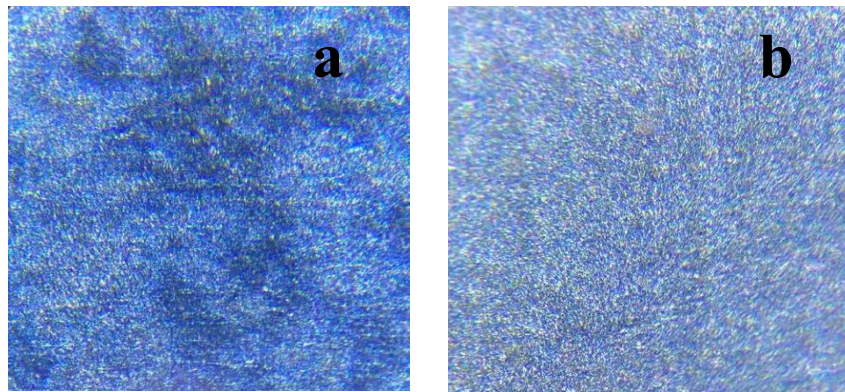


Figura 46. a) Al de lata antes de contacto, b) Al de lata después de contacto.

En la figura 45 a y b, contrario que con el aluminio de las latas el aluminio Al 1100-H14 presenta menos afectaciones visibles a simple vista, solo una ligera disminución en la capa de óxido.

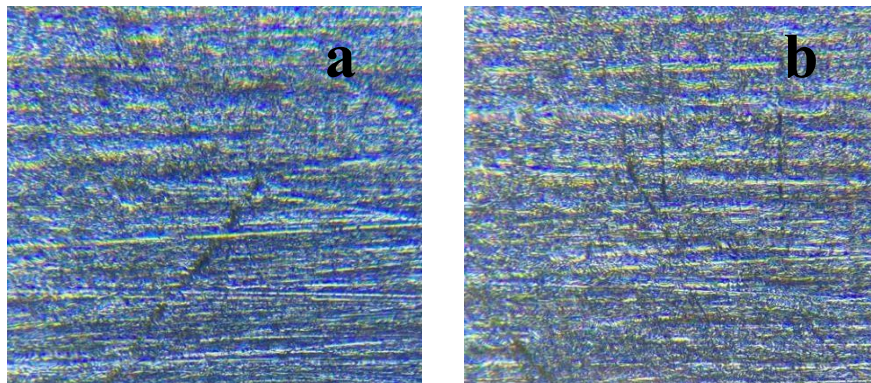


Figura 47. a) Al 1100-H14 antes de contacto, b) Al 1100-H14 después de contacto.

Una vez realizados los experimentos en las placas con depósitos de PPy a 0.1, 0.02 y 0.05 V/s, se realiza una caracterización por microscopía óptica para determinar si existen cambios visibles en las películas de PPy. Las figuras 46 a, b y c muestran a las placas de acero inoxidable con recubrimiento a 0.1, 0.02 y 0.05 V/s respectivamente, después del primer contacto con la solución de Cr^{6+} . Se puede observar que la constitución de la película no ha tenido cambios muy notables, a excepción de un pequeño cambio en la coloración a comparación de la coloración inicial. El cambio en la estructura de la moléculadebido al dopado (PPy^+) y desdopado (PPy^0) determinan la longitud de onda de absorción óptica del polímero [59] y por lo tanto su color.

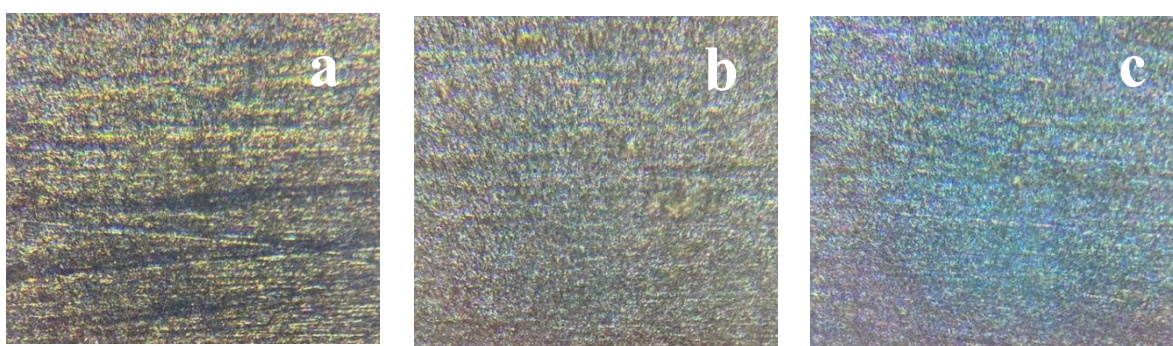


Figura 48. Placas de acero inoxidable después de contacto a) 0.1, b) 0.02 y c) 0.05 V/s.

En las figuras 47 a, b y c, se muestran a las placas de Al con recubrimiento a 0.1, 0.02 y 0.05 V/s respectivamente, después del primer contacto con la solución de Cr^{6+} . Se puede observar en la figura 47a, pequeñas marcas que al parecer corresponden a corrosión del sustrato que corresponden a una reacción normal por la interacción del aluminio en medio ácido [60]. Mientras que en la figura 47b se observa que el tamaño de aglomerados disminuye, a comparación de como se muestra la película antes de contacto [34], [62].

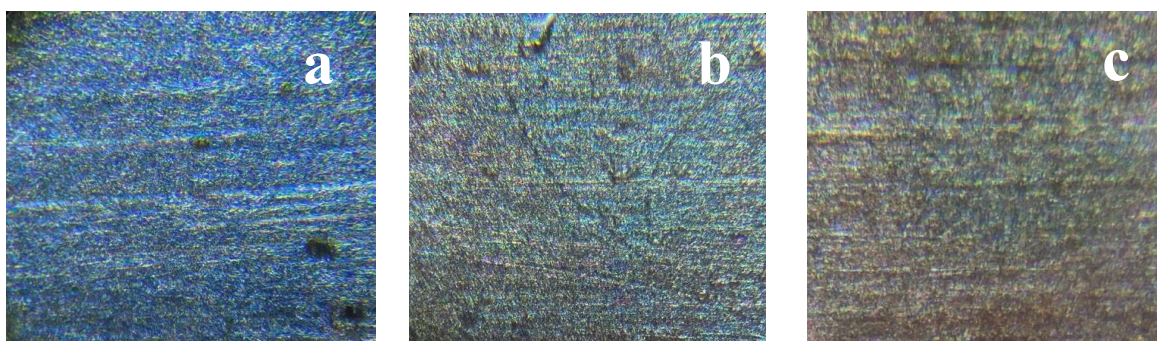


Figura 49. Placas de Al después de contacto a) 0.1, b) 0.02 y c) 0.05 V/s.

Se realizó una posterior caracterización FTIR para las películas de PPy sobre aluminio, después de su primer y segundo contacto. Al verificar el estado de las películas depositadas después de interactuar con la solución de Cr^{6+} , se obtuvieron los resultados que se muestran en la figura 48 y 49, del primer y segundo contacto respectivamente [64].

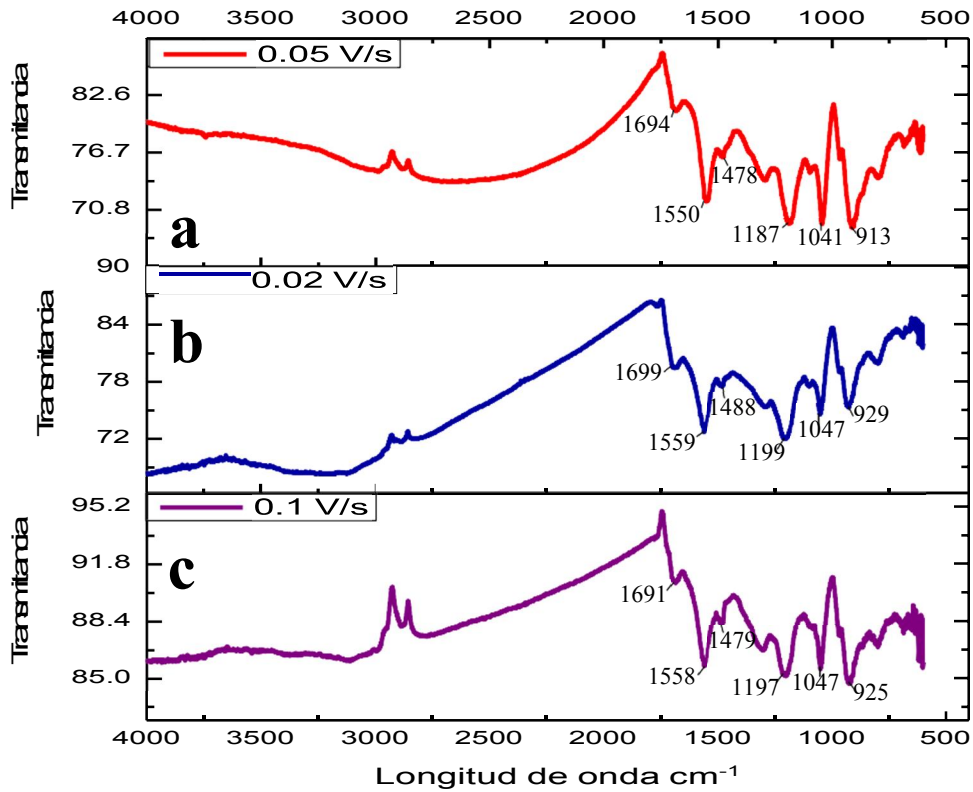


Figura 50. a) Espectro FTIR para depósito realizado sobre Al 1100-H14 a 0.05 V/s, b) Espectro FTIR para depósito realizado a 0.02 V/s, c) Espectro FTIR para depósito realizado a 0.1 V/s, después de primer contacto.

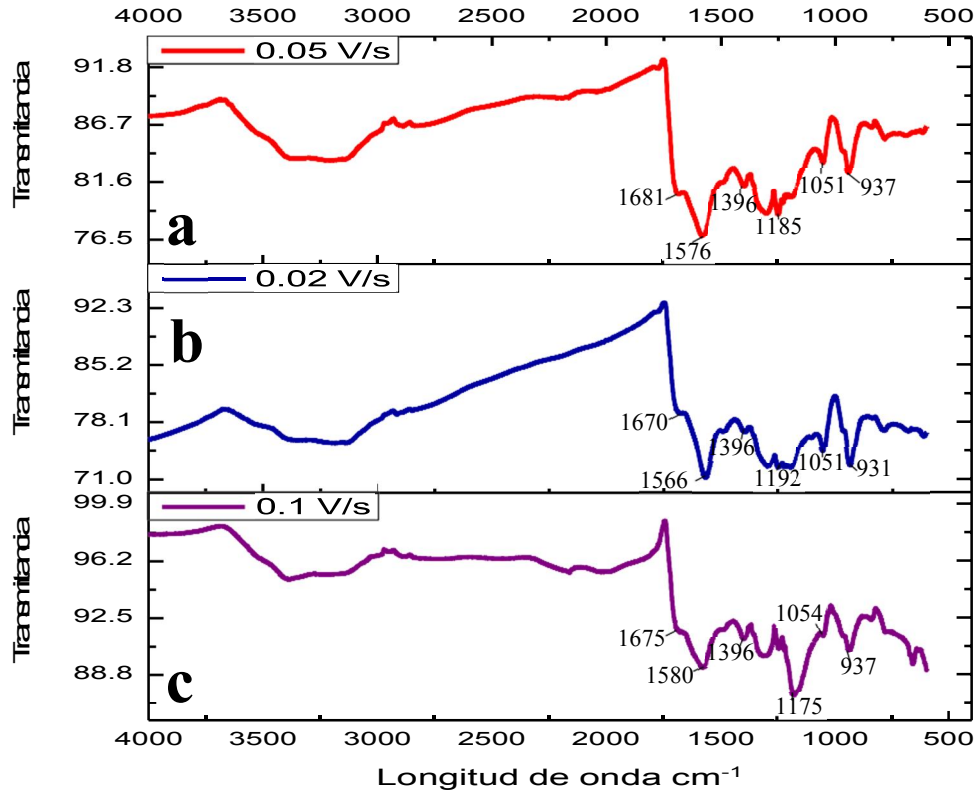


Figura 51. a) Espectro FTIR para depósito realizado sobre Al 1100-H14 a 0.05 V/s, b) Espectro FTIR para depósito realizado a 0.02 V/s, c) Espectro FTIR para depósito realizado a 0.1 V/s, después de segundo contacto.

5 Conclusiones y Recomendaciones

De acuerdo con las pruebas realizadas con las diferentes variaciones de aluminio (Al lata, Al 6061 y Al 1100-H14), para la realización del electrodeposito de PPy probando con distintas variables, el sustrato en el que se logró llevar a cabo dicho electrodeposito es con la aleación Al 1100-H14. Lo anterior debido a que los demás sustratos no resistieron ante la corrosión, esto probablemente a que las aleaciones elegidas no cuentan con las características necesarias para resistir ante medios ácidos. Se escogió fijar la cantidad de 30 ciclos para las diferentes polimerizaciones ya que en la bibliografía se destaca que aparentemente no se presentan cambios de manera notable después de dicha cantidad de ciclos, donde se observa un cambio significativo en el área bajo la curva es entre los ciclos 10 y 20. Elegir la vía electroquímica para la síntesis de polímeros, tiene como ventaja la obtención de depósitos más homogéneos a diferencia del método de oxidación química. El estudio de los depósitos a las diferentes velocidades de barrido manifiesta que la morfología del material depende del tiempo de síntesis, se encontró que a mayor tiempo de síntesis hay un mayor depósito de material. Cuando el tiempo de polimerización es prolongado, la porosidad del depósito disminuye ya que se llenan de polímero los espacios interseccionales dando pie a la formación de depósitos globulares, lo que se confirma en las microscopías realizadas a los distintos materiales formados. Los espectros FTIR permiten identificar que los depósitos realizados tanto en las placas de aluminio como acero inoxidable son PPy.

La información obtenida en el estudio espectrofotométrico indica que, entre los sustratos, el Al proveniente de latas tiene una mayor eficiencia en la reducción de Cr^{6+} , su porcentaje de reducción al término de 120 min fue de 10.267% dejando una concentración de 1.079 ppm, cuando la concentración inicial era de 11.346 ppm. Mientras que el Al 1100-H14 presenta

un porcentaje muy pequeño de reducción, casi nulo a comparación del Al de latas, al término de 120 min la concentración de la solución era de 10.115 ppm, donde la concentración inicial era de 11.362 ppm, lo que equivale a un 1.247% de reducción. Lo ideal sería poder realizar un electrodepósito sobre el sustrato de Al lata para aprovechar el potencial que este tiene en la reducción de Cr^{6+} , dentro de la elaboración de este proyecto no fue posible encontrar las condiciones adecuadas en las que se preservara la integridad del sustrato y se pudiera realizar la síntesis de polímero.

En cuanto al estudio de reducción con las películas a diferentes velocidades de barrido se obtuvo mejor desempeño en las películas depositadas sobre acero inoxidable, a comparación de las que se depositaron sobre el sustrato de aluminio. Teniendo para la película sintetizada a 0.1 V/s 4.563% de reducción, para 0.02 V/s 6.311% de reducción y para 0.05 V/s 4.356% de reducción. Con lo anterior se concluye que el sustrato con la película que se depositó a un tiempo más prolongado tiene mayor eficiencia en la reducción de Cr^{6+} . Por otra parte, en las películas depositadas sobre el Al 1100-H14, se presenta una menor eficiencia de reducción. Con la película sintetizada a 0.1 V/s se obtuvo 3.344% de reducción, para 0.02 V/s 1.498% de reducción, para 0.05 V/s 0.544% de reducción. Al contrario de la reducción con las películas depositadas sobre acero inoxidable, se registra una baja considerable en el porcentaje de reducción. Posiblemente porque el polímero no solo funge como agente reductor, sino también como protector para el sustrato ante la corrosión. En este caso la reducción mayor se observa con el polímero sintetizado a 0.1 V/s, esto debido a que a mayor velocidad de barrido se deposita un material con estructura más porosa, por lo que se concluye que el sustrato también realiza la tarea de reducción, aunque en menor medida que la película de PPy, conclusión tomada de acuerdo a los estudios realizados en cada uno de los materiales.

Debido a que se presentaron dificultades y no se logró realizar depósito en el Al de latas, que resulta mejor en la reducción de Cr^{6+} , se recomienda seguir con la investigación hasta encontrar las condiciones adecuadas para llevar a cabo el depósito. También se sugiere realizar más estudios para ver la forma en que el PPy protege al Al 1100-H14 ante la corrosión y su relación con la disminución en la eficiencia de reducción de Cr^{6+} .

Bibliografía

- [1]. B. E. Jiménez, La Contaminación en México: causas efectos y tecnología apropiada, vol.1, 1a.ed. Ilustrada-reimpresión, México: Limusa, c ap. 2, secc. 1, pp. 33-35, 2001. Disponible en https://books.google.com.mx/books?id=8MVxlyJGokIC&printsec=frontcover&hl=es&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false.
- [2]. A. Liu, M. Bezerra, L. Cho, "Electrodeposition of polypyrrole films on aluminum surfaces from a p-toluene sulfonic acid medium", *Journal of Materials Research*, vol. 12, no. 4, pp. 503-507, 2009.
- [3]. A. Liu, M. Oliveira, "Electrodeposition of polypyrrole films on aluminum from tartrate aqueous solution", *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol.18, no. 1, pp. 143-152, 2007.
- [4]. G. S. Akundy, R. Rajagopalan, J. O. Iroh, "Electrochemical deposition of polyaniline-polypyrrole composite coatings on aluminum", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 83, no. 9, pp. 1970-1977, 2001.
- [5]. G. S. Akundy, J. O. Iroh, "Polypyrrole coatings on aluminum - synthesis and characterization", *Journal of Applied Polymer Science.*, vol.42, no. 24, pp. 9665-9669, 2001.
- [6]. V. V. Tomaev, K. L. Levin, T. V. Stoyanova, A. G. Syrkov, "Synthesis and study of a polypyrrole-aluminum oxide nanocomposite film on an aluminum surface", *Glass Physics and Chemistry*, vol. 45, no. 206, pp. 291-297, 2019.
- [7]. F. Fu, W. Han, Z. Cheng, B. Tang, "Removal of hexavalent chromium from wastewater by acid-washed zero-valent aluminum", *Journal Desalination and Water Treatment*, vol. 57, no. 12, pp. 5592-5600, 2015.
- [8]. G. Mouedhen, M. Feki, M. De Petris-Wery, H. F. Ayedi, "Electrochemical removal of Cr (VI) from aqueous media using iron and aluminum as electrode materials: Towards a better understanding of the involved phenomena", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 168, no. 2-3, pp. 983-991, 2009.
- [9]. J. M. Arboleda, P. J. Herrera, C. A. Peña, "Evaluación de un proceso de electrocoagulación en un reactor tipo Batch para la remoción de cromo hexavalente (Cr^{6+}) con electrodos de Al-Al y de hierro-Al en condiciones de laboratorio", M.S. Thesis, Facultad de Ingeniería Ambiental, Universidad Santo Tomás, Bogotá, Colombia, 2015. Disponible en <http://repository.usta.edu.co/handle/11634/613>.
- [10]. M. Bhaumik, A. Maity, V.V. Srinivasu, M. S. Onyango, "Removal of hexavalent chromium from aqueous solution using polypyrrole-polyaniline nanofibers", *Chemical Engineering Journal*, vol. 181-182, no. 1, pp. 323-333, 2012.
- [11]. J. Wang, K. Pan, Q. He, B. Cao, "Polyacrylonitrile/polypyrrole core/shell nanofiber mat for the removal of hexavalent chromium from aqueous solution", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 244-245, no. 11, pp. 121-129, 2013.
- [12]. K. K. Krishnani, S. Srinives, B. C. Mohapatra, V. M. Boddu, J. Hao, X. Meng, A. Mulchandani, "Hexavalent chromium removal mechanism using conducting polymers", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 252-253, no. 5, pp. 99-106, 2013.

- [13]. L. M. Calder, Chromium in the natural and human environments, vol. 20, 1a. ed., New York: Jerome O. Nriagu, 1988. Cap. 8, secc.1, pp.215-230. Disponible en https://books.google.com.mx/books?hl=es&lr=&id=49oGjgz8riQC&oi=fnd&pg=PA1&dq=L.M.+Calder%3B+%E2%80%9CChromium+in+the+Natural+and+Human+Environments%E2%80%9D&ots=WvEzIPdDZM&sig=qG4GffdUHve075Et3cz_t-9mea4#v=onepage&q=L.M.%20Calder%3B%20%E2%80%9CChromium%20in%20the%20Natural%20and%20Human%20Environments%E2%80%9D&f=false. Consulta en línea 10 de Diciembre de 2019.
- [14]. U. S. EPA; “Environmental pollution control alternatives”, *Economics of Waste Water Treatment Alternatives for the Electroplating Industry*, 1979. Disponible en <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyNET.exe/20008S8S.TXT?ZyActionD=ZyDocument&Client=EPA&Index=1976+Thru+1980&Docs=&Query=&Time=&EndTime=&SearchMethod=1&TocRestrict=n&Toc=&TocEntry=&QField=&QFieldYear=&QFieldMonth=&QFieldDay=&IntQFieldOp=0&ExtQFieldOp=0&XmlQuery=&File=D%3A%5Czyfiles%5CIndex%20Data%5C76thru80%5CTxt%5C00000001%5C20008S8S.txt&User=ANONYMOUS&Password=anonymous&SortMethod=h%7C-&MaximumDocuments=1&FuzzyDegree=0&ImageQuality=r75g8/r75g8/x150y150g16/i425&Display=hpfr&DefSeekPage=x&SearchBack=ZyActionL&Back=ZyActionS&BackDesc=Results%20page&MaximumPages=1&ZyEntry=1&SeekPage=x&ZyPURL>. Consulta en línea 10 de Diciembre de 2019.
- [15]. R. Repetto, G. Repetto., “Metales”, en: Manual de Toxicología Básica, vol. 25, Ed. E. Mencías R., L.M.Mayero F., Editorial Díaz de Santos, Madrid, España, 2000, pp. 619-646.
- [16]. R. G. Riley, J. M. Zachara, F. J. Wobber, “Chemical contaminants on DOE lands and selection of contaminant mixtures for subsurface science research”. Report DOE/ ER-0547T. US Department of Energy, Washington, DC, 1992.
- [17]. A. Zayed, N. Terry, “Chromium in the environment: factors affecting biological remediation”, *Journal of Plant and Soil*, vol. 249, no. 1, pp. 139-156, 2003.
- [18]. Agency for toxic substances and disease registry, Chromium toxicity, 1a ed. U.S. Department of Health and Human Services, 2000. Disponible en <https://www.atsdr.cdc.gov/hec/csem/chromium/docs/chromium.pdf>. Consulta en línea 05 de Enero de 2020.
- [19]. MX_NOM-052-ECOL-1993., 1993. Disponible en http://www.vertic.org/media/National%20Legislation/Mexico/MX_NOM-052-ECOL-1993.pdf. Consulta en línea 05 de Junio de 2022.
- [20]. M. A. Alatorre, S. Gutiérrez, U. Páramo, “Reduction of hexavalent chromium by polypyrrole deposits on different carbon substrates”, *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 28, no. 5, pp. 551-557, 1997.
- [21]. NORMA Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-2005, 2005. Disponible en <https://www.dof.gob.mx/normasOficiales/1055/SEMARNA/SEMARNA.htm>. Consulta en línea 05 de Junio de 2022.

- [22]. B. R. Saunders, R. J. Fleming, K. S. Murray, "Recent advances in the physical and spectroscopic properties of polypyrrole films, particularly those containing transition-metal complexes as counteranions", *Chemistry of Materials*, vol. 7, no. 6, pp. 1082-1094, 1995.
- [23]. J. Hernández, "Diagrama de Pourbaix", *Revista Digital de Investigación y Posgrado*, vol. 2, no.4, pp. 297-306, 2012.
- [24]. U. R. Evans, *Corrosiones Metálicas*, vol. 1, 1a. ed., Libro electrónico: Agapea, 2014, cap. 3. secc. 1, pp. 80. Disponible en <https://www.agapea.com/libros/Corrosiones-metalicas-Ebook--EB9788429191509-i.htm>. Consulta en línea 10 de Marzo 2020.
- [25]. Lenntech Aluminio (1rst. ed.). Disponible en <https://www.lenntech.es/periodica/elementos/al.htm> Consulta en línea 18 de octubre de 2019.
- [26]. H. Kaesche, "Passivity of Metals", *Journal of Environmental Protection*, vol. 3, no. 3, pp. 82, 1978.
- [27]. H. Yznaga, "Diagrama de Pourbaix para el Al", *Ingeniería y tecnología la labor investigadora e innovadora en México*, vol. 1, no. 1, pp. 52-79, 2015.
- [28]. M. B. Puig., Estudio del comportamiento frente a la corrosión. Disponible en <https://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/6045/25Mtpb25de29.pdf?sequ>. Consulta en línea 15 de abril de 2020.
- [29]. R. Chang y W. College, Química, ed. Séptima edición, México. McGraw-Hill/Interamericana Editores. Traducción de la séptima edición en inglés "Chemistry", cap. 19, secc. 19.7, pp. 789, 2002. Disponible en PDF.
- [30]. Brown Theodore L., y cols. Química La ciencia central, ed. Novena, México, Pearson Educación, Cap. 20, secc. 20.8, pp. 809, 2004. Disponible en PDF.
- [31]. B.S. Vega, J.U. Chavarín, O.C. Secada, O.C. Sanchez, "Estudio de un inhibidor de corrosión en medio ácido", *Scielo*, vol. 32, no.2, pp. 126-136, 2012.
- [32]. B. I. Silveira, A. E. M. Dantas, J. E. M. Blasques, R. K. P. Santos, "Effectiveness of cement-based systems for stabilization and solidification of spent pot liner inorganic fraction", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 98, no. 1-3, pp. 183-190, 2003.
- [33]. A. A. Valdelamar, "Síntesis y caracterización de recubrimientos poliméricos reforzados con partículas metálicas", M.S. Thesis, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Instituto Politécnico Nacional, Altamira, Tamaulipas, pp. 8-12, 20-36, 2012.
- [34]. G. Inzelt, *Conducting Polymers A New Era in Electrochemistry*, vol. 1, 1a. ed., Budapest: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008. Disponible en C:\Users\Jennifer\Desktop\Tesis maestria\Bibliografía\Polimeros conductores. Consulta en línea 29 de mayo de 2020.
- [35]. F. R. Díaz, C. O. Sánchez, M. A. Valle, "Synthesis, characterization and electrical properties of dihalogenated polyanilines", *Journal of Synthetic Metals*, vol. 92, n. 2, pp. 99-106, 1998.
- [36]. G. S. Akundy, R. Rajagopalan, O. Jude, "Electrochemical deposition of polyaniline-polypyrrole composite coatings on aluminum", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 83, no. 9, pp. 1970-1977, 2002.

- [37]. Coca-colamexico.com.mx. 2021. Industria Mexicana De Coca-Cola: Refrescamos Al Mundo. La Diferencia La Hacemos Juntos. Disponible en <https://www.coca-colamexico.com.mx/> , Consulta en línea 12 Enero 2021.
- [38]. J. Marulanda, “Construcción de una celda electroquímica para la evaluación de la corrosión por sales fundidas”, *Scientia et Technica*, 2nd ed. Colombia: Ciencias básicas, vol. 2, no. 31, pp.227-232, 2006.
- [39]. J. Machado Duque, “Evaluación de la corrosión de aluminio comercial, mediante resistencia a la polarización lineal y curvas tafel, en contacto con una mezcla etanol-gasolina al 20%”, Thesis Licenciatura. Universidad Tecnológica de Pereira Facultad de Ingeniería Mecánica, Pereira, 2017.
- [40]. B. Krische, M. Zagorska, “Overoxidation in conducting polymers”, *Synthetic Metals*, vol. 28, no. 1-2, pp.257- 262, 1989.
- [41]. A. Sayah, F. Habelhames, A. Bahloul, B. Nessark, Y. Bonnassieux, D. Tendelier, M. El Jouad, “Electrochemical synthesis of polyaniline-exfoliated graphene composite films and their capacitance properties”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 818, no. 1, pp. 26-34, 2018.
- [42].A. Ugaz, I. Días, “Principios de las técnicas electroquímicas en estudios de procesos de corrosión”, *Revista de Química*, vol.2, no.1, pp. 23-31, 1988.
- [43]. M. Stern, L. Geary, “Electrochemical Polarization”, *Journal of the Electrochemical Society*, pp.104, no. 559, 1957.
- [44]. W. Aperador Chaparro, G. Zamora, F. Franco, “Comportamiento de la corrosión de aleaciones de magnesio AZ31-B en ambiente marino, modificadas por el proceso de fricción-agitación”, *Ingeniare Revista Chilena de Ingeniería*, vol. 20, no. 1, pp. 119-125, 2012.
- [45]. J. Barreras Carballo, “Resistencia a la corrosión de la aleación de aluminio a361 recubierta por sol-gel”, Thesis Licenciatura. Universidad Rey Juan Carlos, Móstoles España, pp. 88, 2003.
- [46]. A. A. Valdelamar, “Síntesis y caracterización de recubrimientos poliméricos reforzados con partículas metálicas”, M.S. Thesis, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Instituto Politécnico Nacional, Altamira, Tamaulipas, pp. 8-12, 20-36, 2012.
- [47]. P. T. Kissinger, W. R. Heineman, “Cyclic voltammetry”, *Journal of Chemical Education*, vol. 60, no. 9, pp. 702, 1983.
- [48]. R. G. Compton, M. E. Laing, A. Ledwith, I. I. Abu-Abdoun, “Polymer-coated electrodes: cyclic voltammetry and chronoamperometry of non-ideal systems-the anodic oxidation of poly (4-vinyl-triphenylamine) films”, *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 18, no. 3, pp. 431-440, 1988.
- [49]. U. Páramo-García, J. G. Ibanez, N. Batina, “Electrochemical Modulation of the Thickness of Polypyrrole Films by Using Different Anionic Dopants”, *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 6, no.1, pp. 5172 -5188, 2011.
- [50]. M. A. Chougule, S. G. Pawar, P. R. Godse, R. N. Mulik, S. Sen, and V. B. Patil, “Synthesis and Characterization of Polypyrrole (PPy) Thin Films”, *Soft Nanoscience Letters*, vol. 01, no. 01, pp. 6-10, 2011.
- [51]. T. Patois, B. Lakard, S. Monney, X. Roizard, and P. Fievet, “Characterization of the surface properties of polypyrrole films: Influence of electrodeposition parameters”, *Synthetic Metals*, vol. 161, no. 21-22,

pp. 2498-2505, 2011.

- [52]. U. Samukaite-Bubniene, A. Valiūnienė, V. Bucinskas, P. Genys, V. Ratautaite, A. Ramanaviciene, A. Ramanavicius. "Towards supercapacitors: Cyclic voltammetry and fast Fourier transform electrochemical impedance spectroscopy based evaluation of polypyrrole electrochemically deposited on the pencil graphite electrode", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 107, no. 1, pp. 610, 2021.
- [53]. A. A. Arrieta Almario, R. L. Tarazona Caceres. "Study of kinetic formation and the electrochemical behavior of polypyrrole films", *Journal of the Chilean Chemical Society*, vol. 54, no. 1, pp. 14-19, 2009.
- [54]. S. Pruneanu, E. Veress, I. Marian, L. Oniciu, "Characterization of polyaniline by cyclic voltammetry and UV-Vis absorption spectroscopy", *Journal of Materials Science*, vol. 34, no. 11, pp. 2733-2739, 1999.
- [55]. M.A.García Hernández, "Remoción de Cr(VI) de soluciones acuosas por biomasa de Spirulina Maxima en un proceso en lote", M.S. Thesis, Universidad Autónoma de Nuevo León México, Nuevo León, pp. 1-15, 2014.
- [56]. M. González Rodolfo, "Determinación de Cromo (III) y Cromo (VI) mediante técnicas electroquímicas de análisis", Thesis Licenciatura, Universidad de la República, Ciudad de México, pp. 20-45, 2013.
- [57]. F. Glorias, J. Arriaga, G. Roa, V. Varela, C. Barrera, B. Bilyeu, "Fast reduction of Cr (VI) from aqueous solutions using alumina", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 20, no. 4, pp. 2477-2483, 2014.
- [58]. K.K. Krishnani, S. Srinives, B.C. Mohapatraa, V.M. Boddue, J. Haof, X. Mengf, A. Mulchandani, "Hexavalent chromium removal mechanism using conducting polymers", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 252-253, no. 1, pp. 99-106, 2013.
- [59]. M.A. Díaz, "Evaluación de polipirrol dopado con compuestos tipo porfirina para la aplicación en supercapacitores", M.S. Thesis, Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia, pp. 1-66, 2020.
- [60]. Graedel, T. E. "Corrosion mechanisms for aluminum exposed to the atmosphere", *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 136, no. 4, pp.204, 1989.
- [61]. P. Treviño, J. Ibañez, R. Vasquez, "Chromium (VI) Reduction Kinetics by Zero-valent Aluminum", *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 9, no. 5, pp. 2556-2564, 2014.
- [62]. G. Hiromasa, H. Yoneyama, F. Ohta, A. Tsujimoto, E. Kita, K. Ohshima, "Preparation of conducting polymers by electrochemical methods and demonstration of a polymer battery", *Journal of Chemical Education*, vol. 85, no. 8, pp. 1067-1070, 2008.
- [63]. L. Geraldo, A. Carlos, A. Marques, "Corrosión en medio ácido cítrico de una aleación metálica de cobre aplicada en la odontología", *Scielo*, vol. 45, no. 3, pp. 359-362, 2007.
- [64]. S. Sujata, S. Gund, S. Kumbhar, H. Patil, Chandrakant, D. Lokhande, "Novel chemical synthesis of polypyrrole thin film electrodes for supercapacitor application", *European Polymer Journal*, vol. 49, no. 11, pp. 3734-3739, 2013.
- [65]. I. Carrillo, M.A. Raso, E. Mora, E. Navarro, T.J. Leo, "Polipirrol, un buen soporte para electrodos de pilas de combustible de metanol directo (DMFC)", e n *Congreso Iberoamericano de Hidrógeno y*

Pilas de Combustible, Madrid España, 2014.

- [66]. T. Marín, P. Montoya, F. Jaramillo, J. Calderón, “Evaluación de la incorporación de partículas de magnetita y platino en la estabilidad de películas de polipirrol”, *Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, vol. 1, no. 3, pp. 1163-1168, 2009.
- [67]. A. Arrieta, M. Palencia, “Estudio electroquímico de un biopolímero compuesto PPy/Almidón de cassava”, *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, vol. 36, no. 1, pp. 26-35, 2016.