

2,1186



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**"MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS PARA  
DETERMINAR LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN  
DE LA HOJALATA"**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
INGENIERO QUÍMICO  
P R E S E N T A :**

**VILLALOBOS OROZCO FRANCISCO JAVIER**



**1988**

**EXÁMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUÍMICA**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

## I N D I C E

I	INTRODUCCION .....	1
II	GENERALIDADES DEL TEMA .....	4
	2.1 TERMODINAMICA DE LAS REACCIONES DE CORROSION ..	4
	2.1.1 EQUILIBRIO TERMODINAMICO PARA UNA REACCION ....	6
	2.1.2 DIAGRAMAS DE POURBAIX .....	7
	2.1.3 TRANSFERENCIA DE CARGA A TRAVES DE LA INTERFASE 11	
	2.1.4 VELOCIDAD DE REACCION EN LA INTERFASE EN AUSEN- CIA DE CAMPO ELECTRICO .....	11
	2.1.5 VELOCIDAD DE REACCION EN LA INTERFASE BAJO UN CAMPO ELECTRICO .....	12
	2.1.6 APROXIMACION DE BAJO CAMPO .....	16
	2.1.7 APROXIMACION DE ALTO CAMPO .....	16
	2.2 POLARIZACION .....	18
	2.2.1 POLARIZACION POR ACTIVACION .....	22
	2.2.2 POLARIZACION POR CONCENTRACION .....	24
	2.2.3 POLARIZACION OHMICA .....	26
	2.2.4 SOBREPOTENCIAL TOTAL .....	26
	2.3 ECUACION DE TAFEL .....	28
	2.4 METODO DE EXTRAPOLACION DE TAFEL .....	29
	2.5 ECUACION DE STERN - GEARY .....	35
	2.6 METODO DE RESISTENCIA DE POLARIZACION .....	39
	2.7 METODO ALTERNATIVO PARA DETERMINAR LA VELOCIDAD DE CORROSION .....	42
	2.8 LISTADO DEL PROGRAMA " VICOR " .....	44

2.9	CALCULO DE LA VELOCIDAD DE CORROSION A PARTIR DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE DE CORROSION.....	47
III	PARTE EXPERIMENTAL .....	49
3.1	INTRODUCCION .....	49
3.2	MATERIAL Y EQUIPO .....	49
3.2.1	EQUIPO UTILIZADO .....	49
3.2.2	CELDA DE TRES ELECTRODOS .....	49
3.3	CONDICIONES DE TRABAJO .....	50
3.3.1	MUESTRAS (ELECTRODOS DE TRABAJO) .....	51
3.3.2	MEDIO DE CORROSION Y SU CONCENTRACION .....	54
3.3.3	TEMPERATURA Y VOLUMEN .....	54
3.3.4	TIEMPO DE MEDICION .....	54
3.3.5	BURBUJEIO DE NITROGENO .....	54
3.4	DESARROLLO DEL TRABAJO EXPERIMENTAL .....	54
3.4.1	EXTRAPOLACION DE TAFEL .....	55
3.4.2	RESISTENCIA DE POLARIZACION .....	56
IV	RESULTADOS Y DISCUSIONES .....	58
	RESULTADOS EXPERIMENTALES .....	59
	DISCUSIONES .....	101
V	CONCLUSIONES .....	105
VI	BIBLIOGRAFIA .....	107

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

## I.- INTRODUCCION.

Uno de los problemas que se presenta en los productos enlatados es el resultado de la acción corrosiva producida por los alimentos sobre la hojalata.

La corrosión que sufre la hojalata por los alimentos es de naturaleza electroquímica, en la que el proceso se lleva a cabo como consecuencia de la misma estructura del material, es decir, que las diferentes capas que constituyen la hojalata no presentan siempre una estructura continua debido a su propia porosidad y a los defectos mecánicos derivados del manejo a que es sometido. La falta de continuidad en estas capas metálicas de la hojalata permite que el producto envasado (alimento) entre en contacto con los diferentes metales que la forman, lo que contribuye a la formación de pilas galvánicas en la que el alimento siempre actúa como electrólito dando lugar al proceso de corrosión.

Así, la corrosión interna de envases de hojalata, el grado y la velocidad de corrosión, se ven afectados por diferentes factores tales como: el espacio libre de la cabeza, calidad del acero base, el peso del recubrimiento de estaño, la temperatura de almacenamiento, la presencia de cualquier barniz aplicado y la aleación soldante en la costura lateral.

Las consecuencias prácticas de los fenómenos de corrosión son múltiples y variados, que afectan tanto al producto envasado como al propio envase, como lo son:

- cambios en los atributos sensoriales:olor, color y sabor.
- desestañado de la hojalata con la pérdida de su aspecto brillante y/o desestañado intenso localizado en los envases barnizados.
- incorporación de iones metálicos al producto envasado, - como: estaño, hierro y plomo; siendo esta la consecuencia mas general del proceso de corrosión.

Tales consecuencias pueden manifestarse en su forma mas avanzada por un abombamiento que es debido a la acumulaci3n de -- gas hidr3geno y/o perforaci3n del envase por ataque a profundidad del acero; evidentemente estas manifestaciones representan el final de la vida 3til de la conserva y ocurre por lo general tras un per3ido de almacenamiento prolongado y muchas veces en condiciones adversas.

Al exponer el papel de la corrosi3n en los alimentos enlatados y dada su naturaleza electroqu3mica, es necesario utilizar ensayos acelerados para determinar la velocidad de corrosi3n de la hojalata, es decir, sin recurrir a los tradicionales m3todos de almacenamiento (gravim3trico y qu3mico) los -- cuales son lentos y costosos para las necesidades industriales.

En este sentido las t3cnicas de polarizaci3n electroqu3mica - (ensayos acelerados) ofrecen mayores perspectivas, especialmente para determinar la velocidad de corrosi3n instant3nea. Estas t3cnicas est3n basadas en las leyes de Faraday y sus -- ventajas se hallan en el tiempo de medida relativamente corto, alta fiabilidad y posibilidad de control de la corrosi3n de -- manera continua.

Los m3todos electroqu3micos empleados en el presente estudio son el de Extrapolaci3n de Tafel y el de Resistencia de Polarizaci3n, ambos m3todos se detallan en el cap3tulo II.

Dado que en nuestro pa3s se expende una gran cantidad de productos enlatados al p3blico, nos obliga a hacer un estudio -- previo de su acci3n corrosiva a todos los productos alimenticios que requieren ser envasados y que por su problema de con -- taminaci3n met3lica (al alimento) conviene dedicarles mayor atenci3n. Adem3s el presente estudio puede darnos un par3me -- tro mas para el control de calidad de la hojalata destinada a envases met3licos para la conserva de alimentos.

En el presente trabajo se determinó la velocidad instantánea de corrosión por el método de extrapolación de Tafel y de -- resistencia de polarización, estudiándose la reproducibilidad experimental en la determinación de la  $i_{corr}$  para cada método en particular.

Asimismo se propone un mecanismo electroquímico para explicar la disolución anódica de la hojalata en base a las pendientes de Tafel obtenidas.

## I I

# G E N E R A L I D A D E S

## 2.1 TERMODINAMICA DE LAS REACCIONES DE CORROSION.

Sabemos que los metales poseen tendencias diferentes a corroerse en algún medio dado, creando sobre su superficie muchas celdas galvánicas localizadas, es decir, que algunos metales tienden a ionizarse mas fácilmente que otros.

La corrosión es el proceso opuesto a la extracción del metal de su estado natural en la que existen como compuestos (estado termodinámico estable), por lo que el metal regresará a ese estado cuanto mas difícil sea su extracción, debida a la corrosión, pero la velocidad con que ocurra dependerá de la naturaleza del metal, del medio, así como de la magnitud del potencial eléctrico.

El estudio de los cambios energéticos asociados con reacciones químicas es función de la termodinámica, y en base a estos cambios nos predice si la reacción va a ocurrir o no.

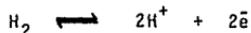
Por lo que, cuando en el mismo electrólito tenemos sumergidos dos metales (uno de alta y otro de baja energía) y los unimos por medio de un conductor metálico, existirá un flujo de electrones del nivel de energía mas alto al mas bajo; este flujo de  $e^-$  constituye una corriente eléctrica, medible si colocamos en serie un amperímetro con la unión eléctrica, -- asimismo podemos medir la diferencia de potencial entre los dos metales.

Al realizar una serie de mediciones de potenciales eléctricos de metales en un medio dado se crea una serie galvánica, en la que los metales mas nobles (potenciales mas positivos) sufren un mínimo de corrosión mientras que los metales mas activos se corroen mas rápidamente. En la práctica la medición de la diferencia de potencial para cada metal se hace en una solución en equilibrio con sus propios iones a condiciones estándar. Estas mediciones de  $\Delta E$  son hechas sin el paso de corriente (a circuito abierto) ver figura 2.1.1'

Estas diferencias de potencial son las que realmente medimos y no sus valores absolutos de potencial., y es debido a que el sistema de medición es de celda o electroquímico.

Sabemos que una reacción electroquímica toma lugar en la interfase metal - solución creando un campo eléctrico medible tomando como referencia a uno de los dos electrodos.

Este electrodo de referencia debe poseer un potencial estable y conocido. Por convención, el potencial de electrodo para la reacción electroquímica (REDOX):



se asume que tiene un valor de  $E = 0.000$  Volts, en la que el gas esta a fugacidad unitaria y el ión a una actividad unitaria, es llamado EEH. Existen otros electrodos de referencia los cuales son reportados con respecto al EEH, los mas comunes son el de Calomel, el de Cobre - Sulfato de Cobre, Plata - Cloruro de Plata (8,9).

Así, a la lista de equilibrios y de sus potenciales estándar de electrodos medidos respecto al EEH se le denomina serie electroquímica o electromotriz (8,9).

### 2.1.1 EQUILIBRIO TERMODINAMICO PARA UNA REACCION.

La función energía libre de Gibbs (G):  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , esta función termodinámica nos dice que una reacción a temperatura y presión constantes es espontánea solo si la energía libre del sistema se abate:  $\Delta G < 0$ , con lo que nos dice si la reacción puede o no llevarse a cabo, así mismo nos predice las condiciones de equilibrio y la dirección de las reacciones químicas. Cuando el  $\Delta G = 0$  está en estado de equilibrio termodinámico.

El equilibrio termodinámico para una reacción electroquímica es una reacción en la que toman parte especies químicas y cargas eléctricas libres en forma de electrones:

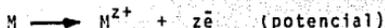
$$\Delta G_q + n\bar{e} = 0, \text{ en términos de energía}$$

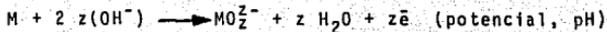
$$\Delta G_q + (-nFE) = 0, \text{ en términos de potencial}$$

$$E = E^{\circ} + \frac{2.303 RT}{nF} \log \frac{[OX]}{[RED]} \quad \text{Ecuación de Nernst}$$

La factibilidad de que la corrosión ocurra nos lo dice la -- termodinámica, pero no nos dice que tan rápido ocurrirá.

La aproximación termodinámica de la serie electromotriz como base única para cualquier teoría de corrosión, tiene grandes limitaciones, ya que solo toma en cuenta equilibrios electroquímicos que involucran a los metales y a sus cationes, es - decir, que es una reacción que depende del potencial (términos en  $\bar{e}$ ). Hay otras reacciones que la serie no toma en cuenta y son reacciones de un metal y un medio acuoso; los cuales contienen términos de " $\bar{e}$ " y de " $H^+$  u  $OH^-$ ", por lo que sus equilibrios dependen del potencial y del pH, y hay otras que también pueden ocurrir y que dependen del pH. Un ejemplo de tales reacciones son:

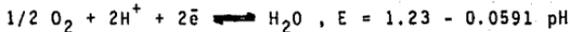




### 2.1.2 DIAGRAMAS DE POURBAIX

Pourbaix desarrolló una forma útil de representar equilibrios que fueran tanto dependientes del potencial como del pH en la forma de diagramas "pH-potencial" o diagramas de Pourbaix, es tos toman en cuenta los equilibrios químicos y electroquímicos de metales en agua.

En términos de corrosión las dos siguientes reacciones catódicas: la evolución de hidrógeno y la reducción del oxígeno, -- son de importancia considerable en cualquier proceso de corro sión, por lo que sus equilibrios están contenidos en el dia -- grama de Pourbaix y son:



Estos equilibrios se hallan en el diagrama de Pourbaix tanto para el Hierro como para el estaño que son las partes que -- constituyen básicamente la hojalata por lo cual analizaremos las condiciones a las que pueden sufrir corrosión (la línea a es es la del hidrógeno y la línea b la del agua)

En los diagramas de Pourbaix (30), los equilibrios existentes entre un metal y agua a 25 °C son representados por líneas - que dependen del potencial, del pH o de ambos, delimitando así zonas termodinámicamente estables en donde el metal exis -- te en cualquiera de sus formas (óxido, hidróxido, metal, etc) un diagrama simplificado para el hierro, nos da la división natural del campo en tres dominios, los que de acuerdo a su conducta de corrosión se se clasifican como: Inmunidad, Co -- rrosión y Pasividad, esto puede verse en la figura 2.1.1

La zona de PASIVIDAD aplicable cuando el metal posee películas oxidadas o de hidróxidos sobre su superficie que inhiben la corrosión, en la zona de CORROSION, el metal se disuelve activamente siendo los productos de corrosión solubles, en la zona de INMUNIDAD el metal se halla como tal bajo ciertas condiciones de pH y potencial.

En ambos casos (diagramas del hierro y estaño) el potencial de equilibrio del electrodo metal/ión metálico cae abajo de la zona de estabilidad del agua, estos metales forman sistemas de potencial mixto con el solvente. Lo anterior se observa en las figuras 2.1.2 y 2.1.3

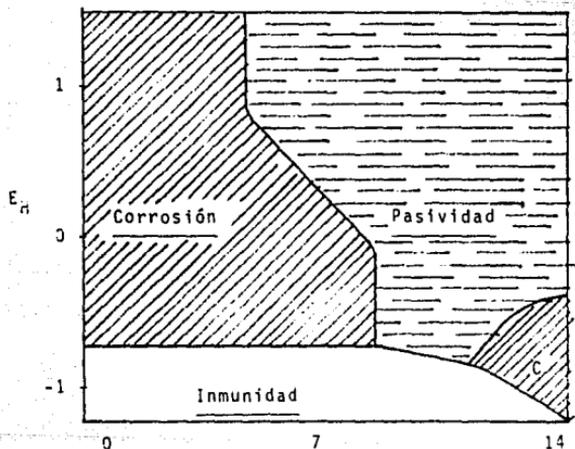


Figura 2.1.1

Diagrama de Pourbaix para el hierro (simplificado) en la que se representan los tres dominios.

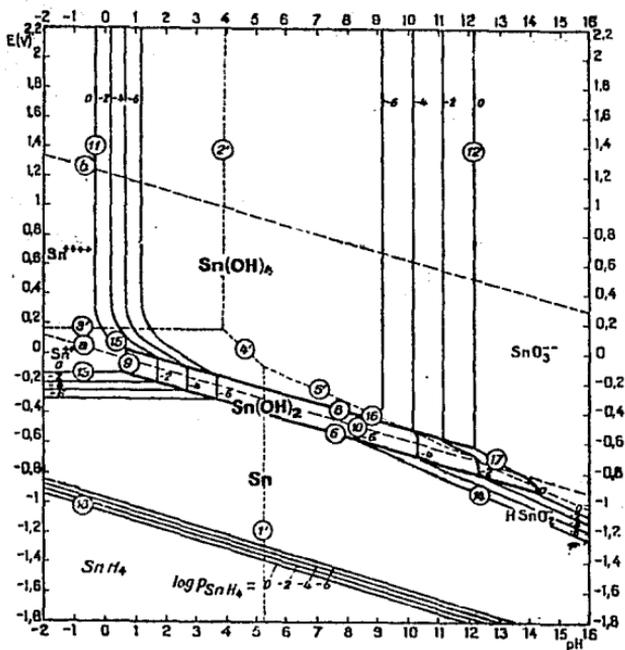


Figura-2.1.2

Diagrama de Pourbaix para el sistema estaño-agua, a 25 °C (considerando como sustancias sólidas a  $Sn$ ,  $Sn(OH)_2$  y  $Sn(OH)_4$  )

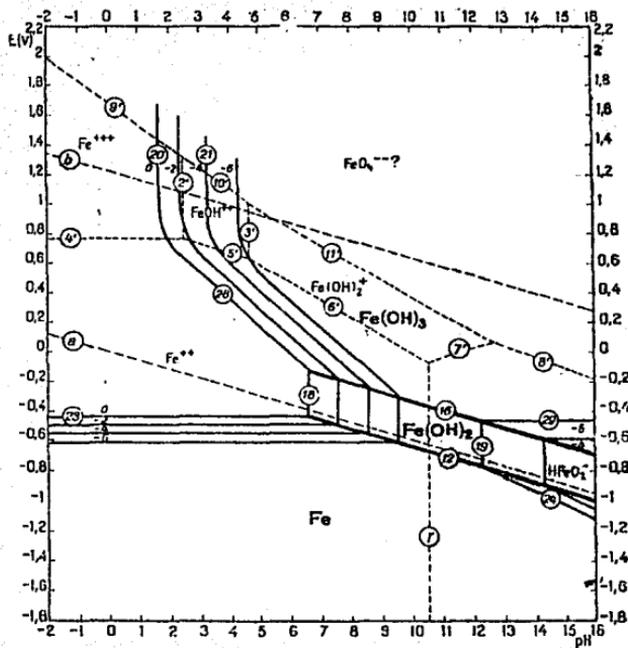


Figura 2.1.3

Diagrama de Pourbaix para el sistema hierro-agua, a 25 °C (considerando como sustancias sólidas a Fe, Fe(OH)<sub>2</sub> y Fe(OH)<sub>3</sub>)

### 2.1.3 TRANSFERENCIA DE CARGA A TRAVES DE LA INTERFASE.

La transferencia de carga en la interfase (polarización por activación) consiste en el intercambio de electrones entre - el metal y las partículas en la solución (medio), pudiendo ser las partículas una molécula neutra, un ión simple o complejo. La reacción reversible de electrodo que ocurre en la interfase es del tipo REDOX (  $RED \rightleftharpoons OX + n\bar{e}$  ).

Esta transferencia de carga del sistema REDOX, implica transformaciones tanto químicas como eléctricas (cuando es dirigida). Por lo que controlando la dirección, el grado y la velocidad de la transferencia electrónica ( $\bar{e}$ ) podremos ejercer un buen control sobre las reacciones químicas.

### 2.1.4 VELOCIDAD DE REACCION EN LA INTERFASE EN AUSENCIA DE CAMPO ELECTRICO.

Cuando un electrodo metálico es sumergido en una solución electrolítica (  $t=0$  ), en la interfase metal - solución se hallan descargados, por lo que:  $|q_M| = |q_S| = 0$

ello implica que no hay un campo eléctrico operando así como no existe una diferencia de potencial.

De tal manera que si la interfase metal/solución no esta en el equilibrio, la Termodinámica es la que nos dice si una -- reacción de transferencia de electrones ocurrirá. En el equilibrio ambos potenciales electroquímicos son iguales, cualquier diferencia en estos potenciales lleva a cabo la reacción de transferencia de carga, donde el  $\Delta E$  actúa como fuerza motriz en un proceso de difusión ( $\bar{e}=0$ ).

El proceso del paso de un ión de la solución hasta el metal (reducción) es similar al de difusión, en ambos casos existe una barrera de potencial, se ilustra en la figura 2.2.5

La frecuencia con la que un ión salta exitosamente la barrera de energía de activación para lograr la reacción de transferencia de carga ( $\bar{e}$ ), es expresada por la ecuación:

$$K_q = KT/h \exp(-\Delta G^\circ/RT) \quad (\text{seg}^{-1})$$

Donde el  $\Delta G^\circ$  es la energía libre estándar de activación cuando el campo eléctrico es cero, K es la constante de Boltzman, h la constante de Planck, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura absoluta. Si a ésta frecuencia de salto la multiplicamos por la concentración del aceptor  $C_{M^+}$  nos da la velocidad de reacción:

$$\bar{v}_q = (C_{M^+}) (KT/h) \exp(-\Delta G^\circ/RT)$$

$$\bar{v}_q = C_{M^+} \bar{k}_q \quad (\text{moles/seg cm}^2)$$

la cual es una reacción de reducción (química).

#### 2.1.5 VELOCIDAD DE REACCION EN LA INTERFASE BAJO UN CAMPO ELECTRICO.

Cuando el intercambio electrónico ocurre, tanto el metal como la solución se cargan, lo que produce una diferencia de potencial y crea un campo eléctrico.

Esta contribución del campo eléctrico a la energía libre de activación en la que el ión va de la solución al metal, será solo parcial ( $\beta$ ) de la diferencia del potencial total ( $\Delta E_T$ ), es decir, lo que el campo contribuya a la reacción de reducción no lo hará para la parte contraria (reacción de oxidación) ver figura 2.1.2 Donde  $\beta$  es un factor de simetría y toma valores entre 0 y 1, para estudios de corrosión se le toma como 0.5 Entonces para una reacción de reducción la energía libre de activación será la suma de ambas energías:

$$\Delta \bar{G}^{\circ} = \Delta \bar{G}_q^{\circ} + \beta F \Delta E$$

donde  $\beta F \Delta E$  es la cantidad por la cual la barrera energética es abatida, su correspondiente velocidad electroquímica es:

$$\bar{V}_e = (C_{M^+}) (KT/h) \exp(-\Delta \bar{G}_q^{\circ}/RT) \exp(-\beta F \Delta E/RT)$$

si la ecuación anterior la multiplicamos por la carga de un mol de iones (Faraday), tendremos la densidad de corriente de reducción en  $A/cm^2$ :

$$\bar{I} = F \bar{V}_e = F \bar{k}_q C_{M^+} \exp(-\beta F \Delta E/RT)$$

esta ecuación nos dice que para cambios pequeños en el campo habrán grandes cambios en la densidad de corriente.

Dado el intercambio electrónico se genera un campo eléctrico dirigido, si este campo se opone a la transferencia de iones en la reacción de reducción el mismo apoyará la transferencia en sentido opuesto (oxidación):  $\{+ F(1-\beta) \Delta E\}$ , por lo que su velocidad de reacción será:

$$\bar{V}_e = \bar{k}_q C_M \exp((1-\beta)F \Delta E/RT)$$

y su densidad de corriente es:

$$\bar{I} = F \bar{k}_q C_M \exp((1-\beta)F \Delta E/RT)$$

De tal manera que hay un equilibrio dinámico de la forma  $M \rightleftharpoons M^+ + e^-$ , en el que la diferencia de potencial en la interfase es el  $\Delta E_{eq}$ , ahí las corrientes de oxidación y reducción son idénticas, es decir:

$$|\bar{I}| = |\bar{I}|$$

así en el  $\Delta E_{eq}$  ambas corrientes se pueden representar por un mismo término al cual se le llama densidad de corriente de intercambio al equilibrio ( $i_0$ ), donde:

$$i_0 = |\bar{I}| = |\bar{I}|$$

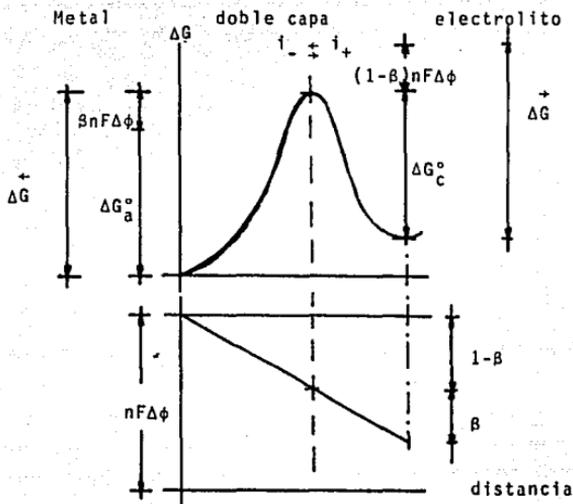


Figura 2.1.2

$$i_0 = F \bar{k}_q C_M^+ \exp(-\beta F \Delta E_{eq} / RT) = F \bar{k}_q C_M^+ \exp((1-\beta) F \Delta E_{eq} / RT)$$

estas densidades reflejan las propiedades cinéticas para cada sistema interfacial, mas no hay modo alguno para cuantificarla  $i_0$  en un instrumento ya que no hay un flujo neto de electrones.

En una celda electrolítica, para cada electrodo se establecen equilibrios dinámicos donde se efectúan reacciones anódicas y catódicas, en el equilibrio:  $|i_+| = |i_-|$

si a la celda le conectamos un generador de voltaje externo, habrá una alteración del equilibrio y circulará una corriente eléctrica neta (en cada interfase), por lo que las densidades parciales de corriente son diferentes y la corriente neta en

cada electrodo es:  $i = |i_+| - |i_-|$  {  $>0$  para el ánodo  
 $<0$  para el cátodo

el desplazamiento del potencial de equilibrio de su valor inicial a otro valor por el flujo de electrones es lo que se denomina POLARIZACION y a la diferencia de potencial establecido se le llama sobrepotencial ( $\eta$ ):

$$\Delta E = \Delta E_{eq} + (\Delta E - \Delta E_{eq}) = \Delta E_{eq} + \eta$$

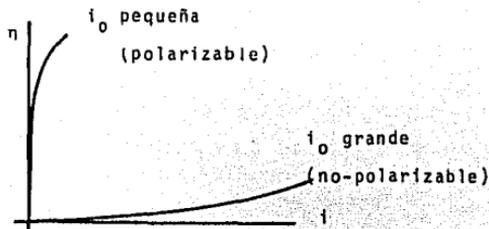
sustituyendo ecuaciones tenemos el flujo de corriente al NO equilibrio y sabiendo que  $i_0 = |i_+| = |i_-|$

$$i = i_0 \{ \exp ((1-\beta)Fn/RT) - \exp (-\beta Fn/RT) \}$$

La ecuación anterior se debe a Butler - Volmer y de ahí que toma su nombre y es muy fundamental en cualquier reacción electroquímica controlada por transferencia de carga.

La ecuación de Butler - Volmer nos da la relación que hay entre la densidad de corriente y la polarización o sobre tensión de transferencia ( $\eta_t$ ). La variación de  $i$  con  $\eta_t$  depende de dos parámetros, del factor de transferencia  $\beta$  y de  $i_0$ .

El parámetro  $i_0$  nos dice que tan polarizable es una reacción de electrodo, es decir, para un valor bajo de  $\eta$  le acompaña una velocidad de reacción alta (muy polarizable) y poco polarizable si a altos  $\eta$  su velocidad de reacción es lenta como se muestra en la siguiente figura.



Vemos que es útil representar la ecuación de Buttler - Volmer en la forma de una gráfica de  $\eta$  vs  $i$ , llamadas curvas de polarización donde se puede observar el efecto de los cambios en los diferentes parámetros de la ecuación.

La curva obtenida al graficar la ecuación de Buttler - Volmer se parece a la gráfica de la función  $\text{Senh}$ , donde a magnitudes iguales de  $\eta$  en ambos lados del cero producen corrientes iguales. Esta función de  $\text{Senh}$  tiene dos casos:

- 1o. Cuando el  $\eta$  es pequeño (aproximación de bajo campo)
- 2o. Cuando el  $\eta$  es grande (aproximación de alto campo)

#### 2.1.6 APROXIMACION DE BAJO CAMPO.

Para pequeñas desviaciones del equilibrio ( $\eta$  pequeños) la ecuación de Buttler - Volmer puede simplificarse si:

$$\eta < RT/BnF$$

en la práctica es válido para  $|\eta| < 0.01$  V, es decir, aplicando un sobrepotencial de  $\pm 10$  mV respecto al  $E_{\text{corr}}$ , por lo que tenemos:

$$i = i_0 (nF/RT)\eta$$

para estos  $\eta$ , la curva  $\eta$ - $i$  puede considerarse lineal y la pendiente en el origen  $(\partial E/\partial i)_{E_{\text{corr}}}$  tiene las dimensiones de una resistencia eléctrica y se le llama resistencia de polarización ( $R_p$ ), donde  $R_p$  es la resistencia a la transferencia de carga. Entonces un valor de  $i_0$  pequeño significa una  $R_p$  grande, análogamente una  $i_0$  grande da un valor pequeño de  $R_p$ .

#### 2.1.7 APROXIMACION DE ALTO CAMPO.

Para valores de sobrepotencial grandes se puede hacer una simplificación a la ecuación de Buttler - Volmer, así para  $\eta_t$  muy positivos  $i_-$  se hace muy pequeña y para  $\eta$  grandes  $i_+$  tiende a cero, es decir:

$$\eta_t > (RT/BnF), \quad \eta > 0.12 \text{ V}$$

en tal caso uno de los sumandos se puede despreciar, dependiendo del signo de la corriente, obteniéndose las siguientes expresiones:

Reacción catódica:  $i = i_0 \exp (n\beta RT\eta_t/RT)$

$$\eta_t = \frac{2.303 RT}{\beta F} \log i_0 - \frac{2.303}{\beta F} \log i_c$$

Reacción anódica:  $i = i_0 \exp (-n(1-\beta)F\eta_t/RT)$

$$\eta_t = \frac{2.303 RT}{(1-\beta)F} \log i_0 + \frac{2.303}{(1-\beta)F} \log i_a$$

la relación logarítmica entre  $i$  y  $\eta_t$  fué hallada empíricamente por Tafel, ambas ecuaciones se pueden poner en la forma general:

$$\eta = a + b \log |i| \quad \text{que es la ecuación de Tafel}$$

Por lo que al graficar  $\eta$  vs  $\log i$  (ver método de extrapolación de Tafel), pueden determinarse los parámetros cinéticos  $i_0$  y  $\beta$  de la reacción de transferencia de carga, lo cual también se puede representar bajo un diagrama de Evans.

## 2.2 POLARIZACION.

Es muy importante entender el significado de la polarización y la definiremos como el cambio en el potencial de un electrodo al circular un flujo de corriente a través de él.

Los diagramas de polarización (diagramas de Evans) del tipo mostrado en la figura 2.2.1 son los usados con mas frecuencia. Para una corriente dada, ese cambio puede ser grande o pequeño como se muestra en la figura 2.2.2 a

Así, conforme aumenta el grado de polarización la velocidad de corrosión decrece, la polarización del ánodo sería menos o mas grande como es vista sobre el cátodo, esto se muestra en la figura 2.2.2 b y c

Antes de describir los diferentes tipos de polarización, consideremos un ejemplo específico:

Quando se corroe el hierro en ácido clorhídrico, los iones de hidrógeno ( $H^+$ ) son reducidos en el cátodo para formar hidrógeno gas ( $H_2$ ), si esta molécula de  $H_2$  permanece en el área catódica previene que otros iones de  $H^+$  lleguen a la superficie del metal y reaccionen; ésta molécula de  $H_2$  puede retardar o polarizar el cátodo como se muestra en la figura 2.2.3. En tal condición la corrosión continuará mas lentamente que si las moléculas de  $H_2$  fueran movidas mas rápidamente. Ahora consideremos lo que sucede si burbujamos aire en el ácido (HCl), el oxígeno se combina con el  $H_2$  en la superficie del metal y es removido de él, por lo que la velocidad de reducción en el cátodo se hace mas rápida.

Consideremos ahora algunas de las razones por la que la polarización ocurre; básicamente son tres:

- Polarización por activación.
- Polarización por concentración.
- Polarización óhmica (por caída de potencial).

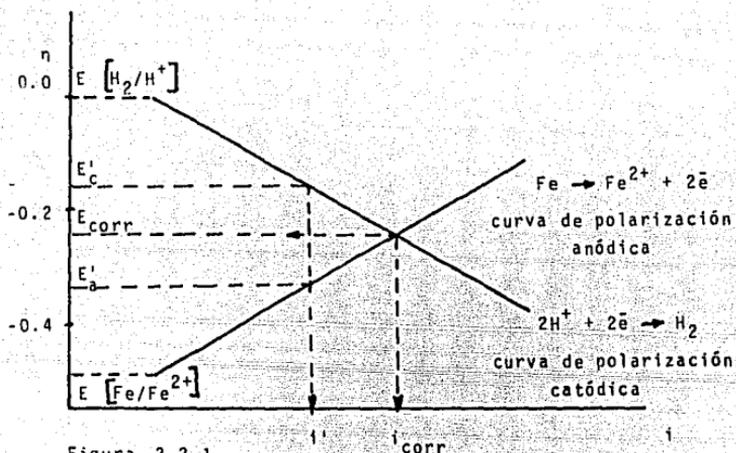


Figura 2.2.1  
Polarización para hierro en solución ácida.

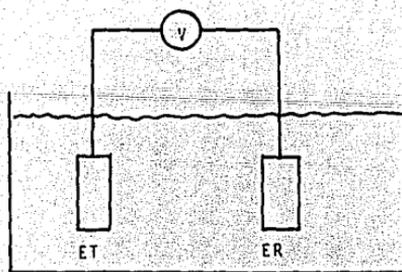


Figura 2.2.1'  
Circuito esquemático para medir el potencial de de un electrodo de trabajo.

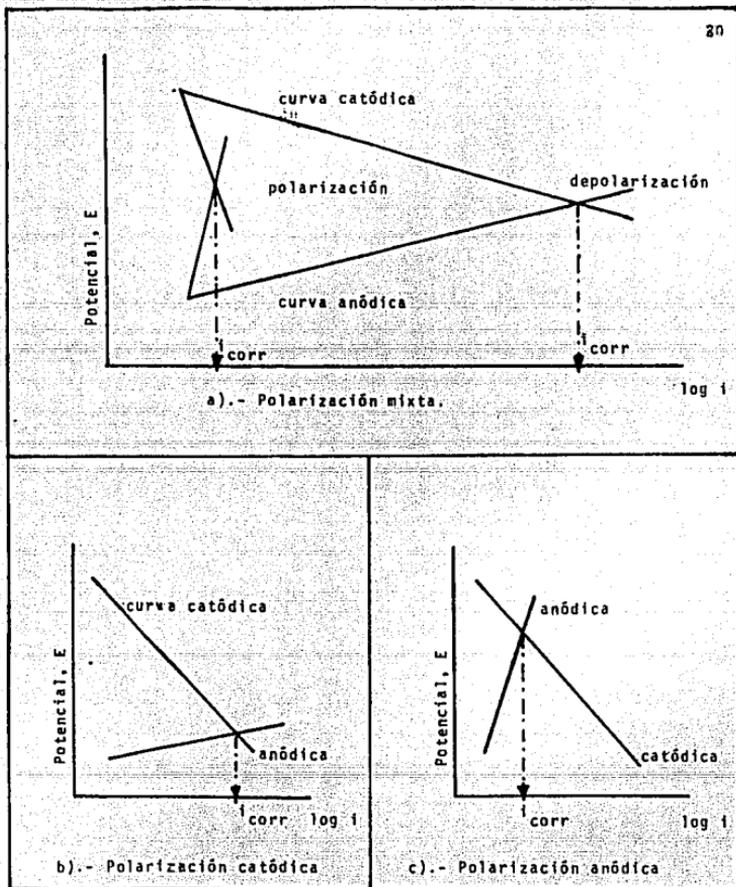


Figura 1.2.2

Efectos de polarización de electrodos.

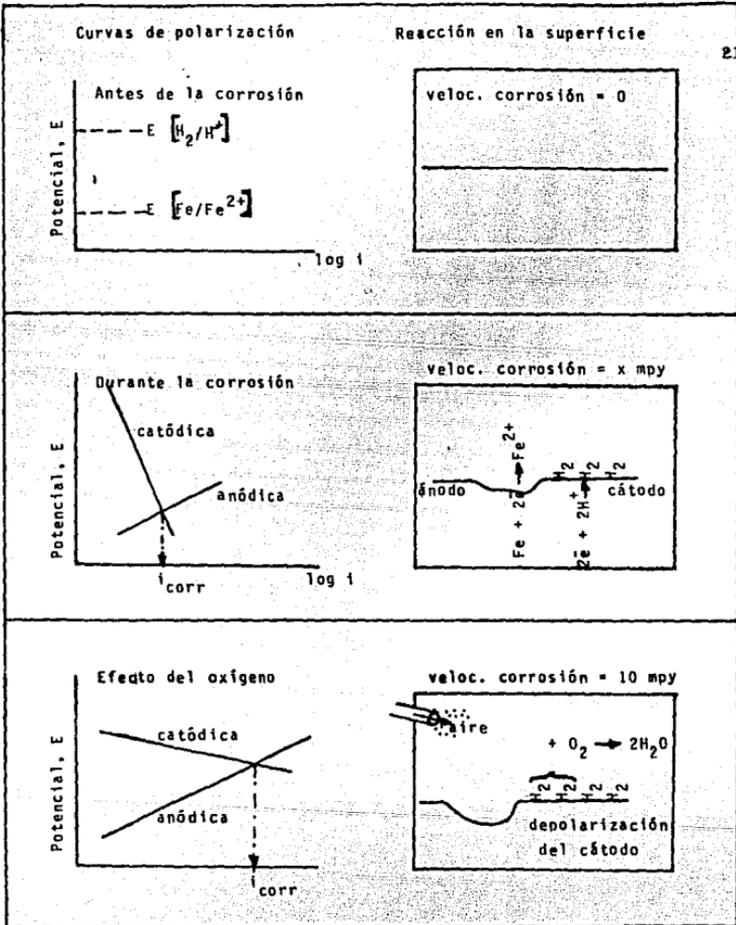


Figura 2.2.3

Aeración: depolarización de hidrógeno en el cátodo.

### 2.2.1 POLARIZACION POR ACTIVACION (TRANSFERENCIA DE CARGA).

De acuerdo a la cinética de las reacciones químicas o electroquímicas, hallamos que las velocidades de reacción están limitadas por una barrera de potencial (energía de activación). Para su mejor entendimiento consideremos una reacción de óxido-reducción:



en el equilibrio ambas reacciones anódica y catódica tienen igual magnitud en transferencia de carga en la interfase metal-electrolito o viceversa, por lo cual no hay un cambio químico neto y se obtiene una corriente neta igual a cero.

En la fig.2.2.4 se ilustra un electrodo en el que tiene lugar una reacción redox, donde la longitud de las flechas es una medida de la carga que cruza la superficie del electrodo por unidad de área y tiempo (medidas de densidades de corriente catódica y anódica;  $i_+$ ,  $i_-$  respectivamente).

El sobrepotencial de transferencia ( $\eta_t$ ) es el incremento en el potencial eléctrico, que favorecerá el paso de cargas en una sola dirección correspondiente a una reacción electrodródica parcial y previene la transferencia de carga en la dirección opuesta. Las barreras de potencial se pueden modificar mediante variaciones del potencial de electrodo.

La polarización por activación proporciona energía en una sola dirección y puede vencer la energía de activación de solamente una de las dos reacciones (figura 2.2.5)

Por ejemplo, cuando el hidrógeno ( $H_2$ ) se desprende del cátodo, la reacción puede ser considerada como:

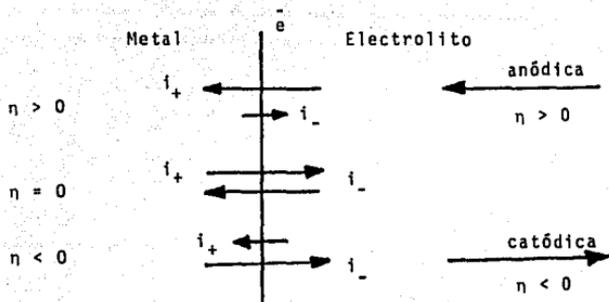


Figura 2.2.4

## Transferencia de carga de un electrodo REDOX

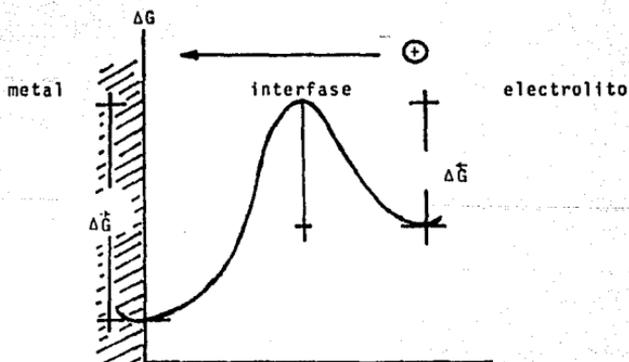
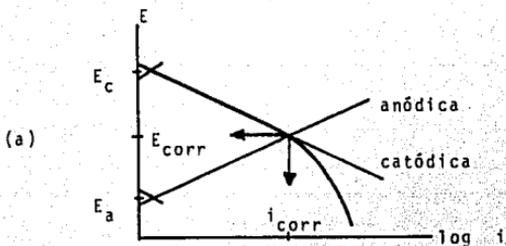


Figura 2.2.5

## Barrera de energía de activación de las reacciones





- a).- Fuerza motriz ( $E_c - E_a$ ) es pequeña ( $i_L$  grande). Control por cinética de Tafel.
- b).- Fuerza motriz grande ( $i_L$  pequeña) Control por difusión.

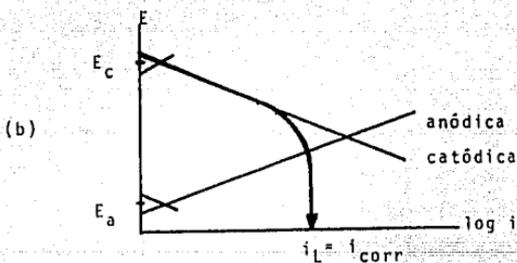


Figura 2.2.6  
Control de la velocidad de corrosión.

El cambio de un control de transferencia de carga a un control por difusión se muestra en la figura 2.2.7

### 2.2.3 POLARIZACION OHMICA.

Este sobrepotencial es necesario para vencer la resistencia óhmica del electrolito y de las otras partes conductoras - de la celda de electrólisis, es decir, que además de efectuar un cambio químico en el electrodo (vence los obstáculos que le acompañan) mueve las cargas eléctricas dentro de las fases conductoras, venciendo así su resistencia eléctrica.

El sobrepotencial óhmico ( $\eta_{\Omega}$ ) es  $IR$ , y esta puede localizarse en películas de óxido que cubren el electrodo ó en el electrolito.

### 2.2.4 SOBREPOTENCIAL TOTAL.

El sobrepotencial total  $\eta_T$ , a través de la capa interfacial, es la suma de las polarizaciones, es decir, la suma de los sobrepotenciales de activación, difusión y óhmico, despreciando los otros tipos de polarización no importantes en una reacción de corrosión, como lo son el sobrepotencial de cristalización y el de reacción. Por lo que el sobrepotencial total será:

$$\eta_T = \eta_a + \eta_d + \eta_{\Omega}$$

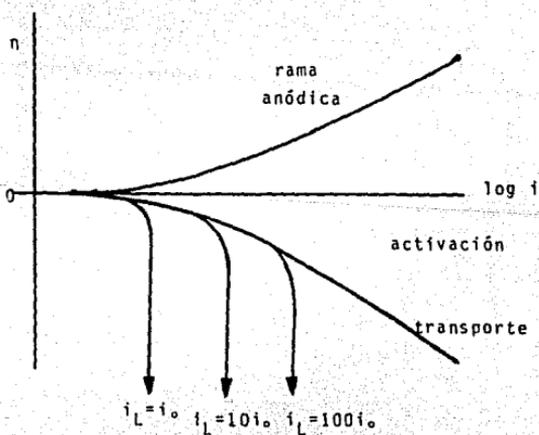
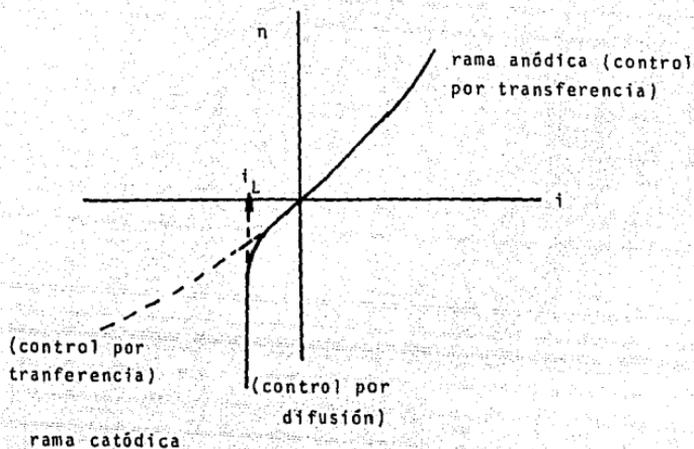


Figura 2.2.7 Control por difusión y transferencia.

### 2.3 ECUACION DE TAFEL.

$$\eta = a + b \log |i|$$

Esta ecuación es un razonamiento empírico, desarrollado a principios de siglo por J. Tafel, con la cual se explica la relación existente entre la variación de potencial y su efecto sobre la intensidad o densidad de corriente.

Con este desarrollo de Tafel, se establece el uso de las leyes electroquímicas aplicadas a la cinética de estas reacciones.

La relación de Tafel nos dice que la diferencia de potencial a través de la interfase en que una reacción electroquímica está ocurriendo, cambia linealmente con respecto al logaritmo de la intensidad o densidad de corriente.

Las rectas de Tafel para las reacciones electroquímicas parciales están descritas por la ecuación de Tafel, por lo que tenemos:

$$\eta = b \log \frac{i}{i_{\text{corr}}} \quad \text{o} \quad \eta = b (\log i - \log i_{\text{corr}})$$

donde:

$\eta$  = sobrepotencial (volts, milivolts)

$b$  = pendiente de Tafel (V/década, mV/década)

$i_{\text{corr}}$  = corriente de corrosión ( $\mu\text{A}$ )

$i$  = corriente de polarización

La ecuación anterior tiene la forma general de una recta, es decir,  $y = bx + a$ . Luego entonces una representación gráfica de sobrepotencial ( $\eta$ ) v.s.  $\log i$  debe ser una línea recta con pendiente  $b$  y ordenada al origen  $a$ .

Las pendientes de Tafel anódica y catódica,  $b_a$  y  $b_c$  respectivamente, se calculan de las ramas anódica y catódica de la  $\eta$

presentación gráfica  $n$  v.s.  $\log i$ , estas pendientes por lo general se expresan en unidades de mV/década o (V/década).

El cálculo de las pendientes de Tafel anódica y/o catódica, - la densidad de corriente de intercambio al equilibrio ( $i_0$ ) y la densidad de corrosión ( $i_{\text{corr}}$ ), se ilustran esquemáticamente en la figura 2.3.1

Estas pendientes,  $b_a$  y  $b_c$ , son usadas para calcular la velocidad de corrosión para datos de polarización lineal (método de resistencia de polarización), a partir de la ecuación de -- Stern-Geary (25).

#### 2.4 METODO DE EXTRAPOLACION DE TAFEL.

De la derivación de la relación de Tafel ( $E - \log i$ ) obtenemos experimentalmente las curvas de polarización anódica y/o catódica, dándonos así la información cinética sobre las conductas de las curvas anódica y/o catódica de un sistema electroquímico (ver figura 2.3.1 y 2.3.2).

Esta técnica utiliza los datos obtenidos de las mediciones de polarización, por acentuamiento del proceso anódico y/o catódico sobre el metal en estudio, con la ayuda de un electrodo auxiliar inerte y un circuito eléctrico externo. Los trazos de las curvas de polarización, representan el comportamiento de las reacciones anódica y catódica totales de un proceso de corrosión electroquímica (ver figura 2.3.2).

Como se observa en la fig 2.3.2, existe una región de linealidad para cada una de las curvas (como mínimo una década), a esa región se le llama región de Tafel y esta regida por la ecuación de Tafel.

El método de extrapolación de Tafel consiste en la polarización de un electrodo del metal en estudio (electrodo de trabajo) cerca de 300 mV anódico (+) y catódico (-) a partir --

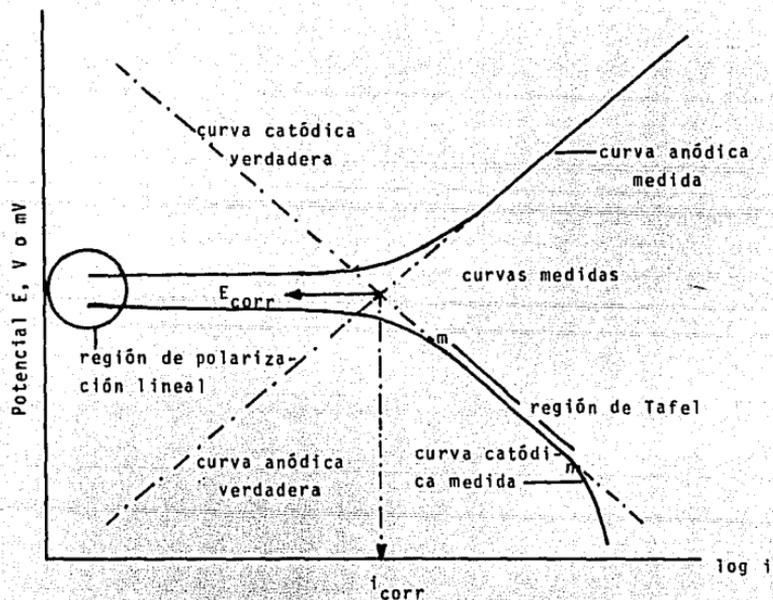


Figura 2.3.1

curvas de polarización: medidas y verdaderas.

$m - n$  es la región de Tafel

del potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ) ver fig. 2.2.1; la corriente resultante es graficada como  $\log i$  ( $E - \log i$ ) como se ilustra en la figura 2.3.1

Obtenemos la densidad de corriente de corrosión ( $i_{\text{corr}}$ ) de la gráfica de Tafel, por extrapolación de las rectas de Tafel -- anódica y/o catódica correspondientes a una reacción de corrosión controlada por transferencia de carga al potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ). A partir de la  $i_{\text{corr}}$  podemos calcular la velocidad de corrosión por medio de la siguiente ecuación:

$$VC = \frac{0.13 i_{\text{corr}} (\text{p.e.})}{6}$$

Se llega a la ecuación anterior mediante la ayuda de las leyes de Faraday; esta ecuación es detallada en la página 47.

Los datos de polarización catódica son usualmente preferidos ya que hay mas facilidad para desarrollar las mediciones, además de no alterar las propiedades físicas del metal. Aunque también pueden hacerse de manera independiente ambas curvas de polarización y extrapolar la parte lineal al potencial de corrosión y obtener así la  $i_{\text{corr}}$ .

El equipo necesario para la realización de las curvas se muestra esquemáticamente en la fig. 2.3.3; este es un potencióstato conectado a una celda de tres electrodos.

La corriente neta del sistema electroquímico es medido por el amperímetro, el potencial del electrodo de trabajo con respecto al electrodo de referencia se registra en el voltímetro y, este potencial será controlado por la fuente (potencióstato).

Al llevar a cabo la polarización catódica sobre un metal M - sumergido en una solución ácida (electrolito) se obtendrá una curva como la mostrada en la figura 2.3.4

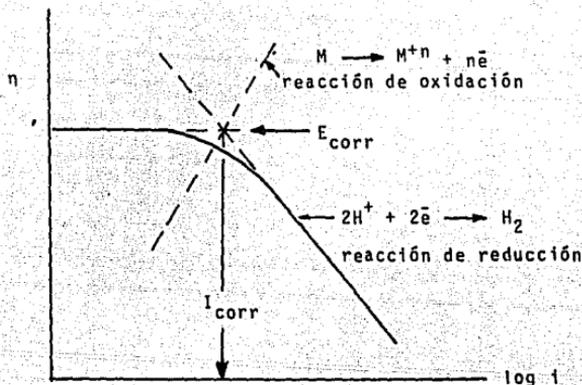


Figura 2.3.4

Polarización catódica de un electrodo.

Como es de observarse el trazo no es lineal a  $\eta$  bajos o cercanos al potencial de corrosión, por lo que fuera de la región del  $E_{\text{corr}}$  se obtienen trazos lineales, ya que en esa región la reacción sigue el comportamiento de Tafel.

La corriente catódica aplicada es igual a la diferencia entre las corrientes de reducción y de oxidación o disolución.

Así, al aumentar la  $i$  aplicada (catódicamente) se observa que la curva de polarización se superpone a la línea que representa la región de Tafel (reducción de hidrógeno). De manera análoga si aumenta la corriente en dirección anódica observaremos que la curva de polarización se sobrepone a la línea que representa la región de Tafel (reacción de oxidación del metal), esto se observa en la figura 2.3.1 y 2.3.2

En la práctica, una curva de polarización, tiene un comportamiento lineal en una gráfica semilogarítmica a valores de sobrepotenciales mayores de  $\pm 120$  mV a partir del potencial de corrosión.

Cabe hacer notar que si existe interferencia en la región catódica se puede utilizar la extrapolación de la reacción anódica en su lugar.

En la mayoría de los casos experimentales para una mayor seguridad y confianza en las mediciones, se obtienen ambas -- curvas anódica y catódica y, con su respectiva extrapola--- ción obtener la densidad de corriente ( $i_{corr}$ ) total y de -- ahí relacionarla con las leyes de Faraday para obtener la velocidad de corrosión.

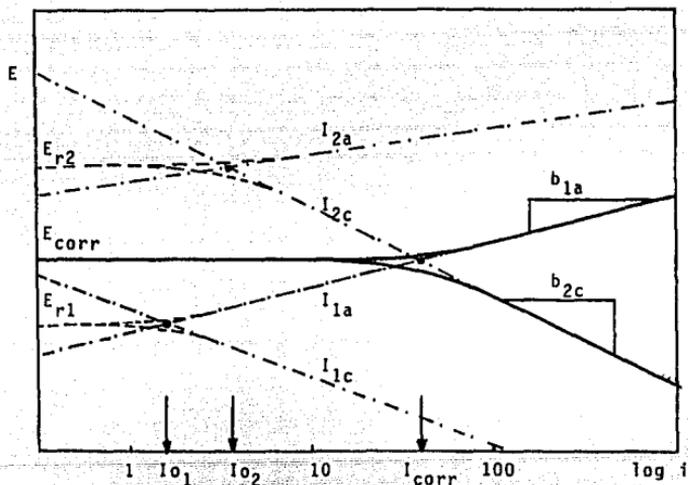


Figura 2.3.2

Curvas de polarización para un metal corroído mostrando la interacción de las reacciones de oxidación y reducción del proceso.

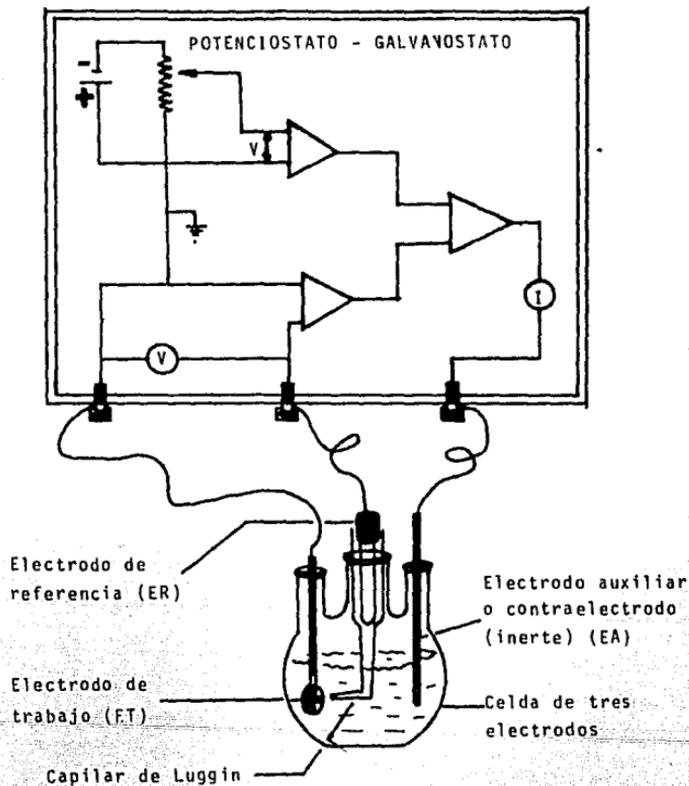


Figura 2.3.3

Circuito esquematizado del potenciostato con las conexiones a una celda de tres electrodos.

## 2.5 ECUACION DE STERN - GEARY (DEDUCCION).

En un sistema que se corroe se están llevando a cabo reacciones anódicas y catódicas, donde la corriente neta medible se representa por:

$$i_t = i_a + i_c$$

Para el par de reacciones electroquímicas que ocurren simultáneamente, tenemos:



De acuerdo a la relación entre corriente  $I$  y potencial  $E$ , podemos escribir la corriente para cada reacción:

$$I_1 = I_{1a} + I_{1c} = I_{o1} \left[ \exp\left(\frac{E - E_{r1}}{b_{1a}'}\right) - \exp\left(\frac{E_{r1} - E}{b_{1c}'}\right) \right] \dots (3)$$

$$I_2 = I_{2a} + I_{2c} = I_{o2} \left[ \exp\left(\frac{E - E_{r2}}{b_{2a}'}\right) - \exp\left(\frac{E_{r2} - E}{b_{2c}'}\right) \right] \dots (4)$$

donde:

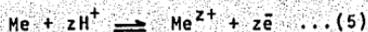
$E_r$ : es el potencial reversible característico para cada una de las reacciones.

$I_o$ : es la corriente de intercambio.

$b'$ : son constantes y dependen del mecanismo de reacción

$I_a$ ,  $I_c$ : son las corrientes parciales de avance y retroceso de cada una de las reacciones.

Para el caso de corrosión de un metal (Me) en medio ácido, la reacción de corrosión neta es el resultado de dos o más reacciones electroquímicas parciales, la cual puede ser escrita como:



la cual es el resultado de una reacción de oxidación (anódica)

ca) del metal y de una reacción de reducción del hidrógeno, aunque puede ser acompañada por reducción de alguna especie tal como agua u oxígeno.

El potencial de corrosión debe estar entre los dos potenciales reversibles, es decir:  $E_{r1} < E_{corr} < E_{r2}$

Para un metal que se corroe en un medio ácido su potencial reversible  $E_{r1}$  deberá ser mas negativo que el  $E_{r2}$  para el electrodo de hidrógeno. De acuerdo a la teoría del potencial mixto la corriente  $I$  a cualquier potencial  $E$  esta dado por la suma de todas las corrientes parciales para las reacciones 1 y 2, por lo que tenemos:

$$I_1 = I_1 + I_2 = I_{1a} + I_{1c} + I_{2a} + I_{2c} \quad \dots(6)$$

$$I = I_{o1} \left[ \exp\left(\frac{E - E_{r1}}{b_{1a}'}\right) - \exp\left(\frac{E_{r1} - E}{b_{1c}'}\right) \right] + I_{o2} \left[ \exp\left(\frac{E - E_{r2}}{b_{2a}'}\right) - \exp\left(\frac{E_{r2} - E}{b_{2c}'}\right) \right] \quad \dots(7)$$

Ya que el potencial de corrosión de un electrodo que se corroe esta entre los potenciales reversibles  $E_{r1}$  y  $E_{r2}$ , podemos despreciar en la mayoría de los casos la reacción de reducción del metal ( $I_{1c}$ ) así como la reacción de oxidación del hidrógeno ( $I_{2c}$ ), por lo que la ecuación (7) se reduce a:

$$I = I_{o1} \exp\left(\frac{E - E_{r1}}{b_{1a}'}\right) - I_{o2} \exp\left(\frac{E_{r2} - E}{b_{2c}'}\right) \quad \dots(8)$$

En el potencial de corrosión, la corriente externa  $I$  es cero y tenemos:

$$I_{1a}(E_{corr}) = I_{2c}(E_{corr}) = I_{corr} \quad \dots(9)$$

donde  $I_{corr}$  es la corriente de corrosión y de acuerdo a las ecuaciones (8) y (9) la podemos expresar como:

$$i_{\text{corr}} = I_{01} \exp\left(\frac{E_{\text{corr}} - E_{r1}}{b'_{1a}}\right) = I_{02} \exp\left(\frac{E_{r2} - E_{\text{corr}}}{b'_{2c}}\right) \dots (10)$$

combinando las ecuaciones (8) y (10) tenemos:

$$I = I_{\text{corr}} \left[ \exp\left(\frac{E - E_{\text{corr}}}{b'_{1a}}\right) - \exp\left(\frac{E_{\text{corr}} - E}{b'_{2c}}\right) \right] \dots (11)$$

De acuerdo a la teoría electroquímica donde sólo hay polarización por transferencia de carga y diferenciando la ecuación (10) con respecto al  $E_{\text{corr}}$  tenemos:

$$\begin{aligned} \left| \frac{\partial I}{\partial E} \right|_{E_c} &= I_{01} \left[ \exp\left(\frac{E_{\text{corr}} - E_{r1}}{b'_{1a}}\right) \cdot \frac{b'_{1a} (1-0) - (E_{\text{corr}} - E_{r1}) (0)}{(b'_{1a})^2} \right. \\ &+ \exp\left(\frac{E_{\text{corr}} - E_{r1}}{b'_{1a}}\right) (0) \left. \right] - I_{02} \left[ \exp\left(\frac{E_{r2} - E_{\text{corr}}}{b'_{2c}}\right) \right. \\ &\cdot \frac{b'_{2c} (0-1) - (E_{r2} - E_{\text{corr}}) (0)}{(b'_{2c})^2} + \exp\left(\frac{E_{r2} - E_{\text{corr}}}{b'_{2c}}\right) (0) \left. \right] \dots (12) \end{aligned}$$

reduciendo términos de la ecuación (12) tenemos:

$$\begin{aligned} \left| \frac{\partial I}{\partial E} \right|_{E_{\text{corr}}} &= \frac{I_{01}}{b'_{1a}} \exp\left(\frac{E_{\text{corr}} - E_{r1}}{b'_{1a}}\right) \\ &+ \frac{I_{02}}{b'_{2c}} \exp\left(\frac{E_{r2} - E_{\text{corr}}}{b'_{2c}}\right) \dots (13) \end{aligned}$$

Identificando los términos de la ecuación (10) y sustituyéndola en la (13) obtenemos:

$$\left. \frac{\partial I}{\partial E} \right|_{E_{\text{corr}}} = I_{\text{corr}} \left[ \frac{1}{b'_{1a}} + \frac{1}{b'_{2c}} \right] \quad \dots(14)$$

La ecuación (14) muestra que la  $I_{\text{corr}}$  puede calcularse por medio de la pendiente de una gráfica de corriente-potencial al potencial de corrosión, con el conocimiento previo de las pendientes de Tafel anódica y catódica, tales pendientes son:

$$b_a = 2.303 b'_{1a} = \frac{\partial E}{\partial \log I_{1a}} \quad \dots(15)$$

$$b_c = 2.303 b'_{2c} = \frac{\partial E}{\partial \log I_{2c}} \quad \dots(16)$$

De tal modo que la ecuación (14) la podemos escribir como:

$$\left. \frac{\partial I}{\partial E} \right|_{E_c} = I_{\text{corr}} \left( \frac{2.303 (b_a + b_c)}{b_a \cdot b_c} \right) \quad \dots(17)$$

Definiendo resistencia de polarización como  $R_p = \left. \frac{\partial E}{\partial I} \right|_{E_c}$

y llamando a la combinación de las constantes B

$$B = \frac{b_a \cdot b_c}{2.303(b_a + b_c)} \quad \dots(18)$$

Por lo tanto podemos calcular la  $I_{\text{corr}}$  como:

$$I_{\text{corr}} = \frac{b_a \cdot b_c}{2.303 (b_a + b_c)} \cdot \left. \frac{\partial I}{\partial E} \right|_{E_c} = \frac{B}{R_p} \quad \dots(19)$$

Encontrando así la ecuación de Stern - Geary.

## 2.6 METODO DE RESISTENCIA DE POLARIZACION.

La resistencia de polarización se define como la tangente a la curva de polarización en el potencial de corrosión, es decir:

$$\left. \frac{\partial E}{\partial I} \right|_{E_{\text{corr}}} = R_p$$

tal como se muestra en la figura 2.5.1

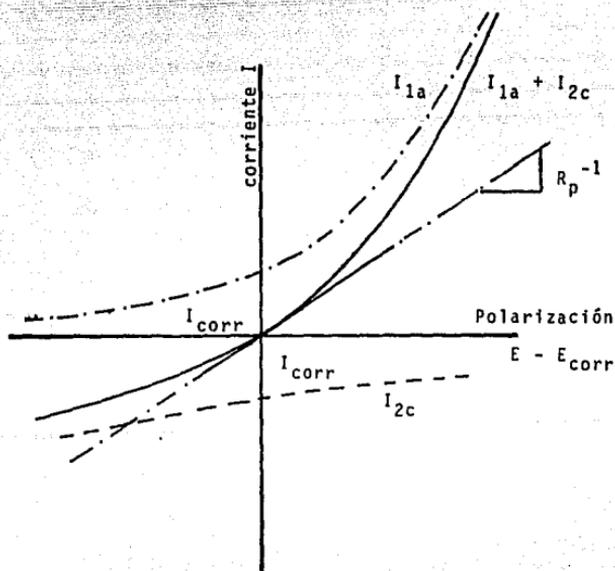


Figura 2.5.1

Gráfica (E-i) nos muestra la superposición de las corrientes parciales  $I_{1a}$  e  $I_{2c}$  a la curva de polarización medida así como la determinación de la tangente a la curva ( $R_p$ ).

Las unidades de Rp son reportadas como Ohm/cm<sup>2</sup> (mV/mA/cm<sup>2</sup>).

Para el caso de una reacción sencilla controlada por transferencia de carga, la corriente de corrosión ( $I_{corr}$ ) está relacionada con Rp por la ecuación de Stern - Geary (26)

$$I_{corr} = \frac{b_a b_c}{2.303 (b_a + b_c)} \cdot \frac{\Delta I}{\Delta E} = \frac{B}{R_p}$$

siendo  $b_a$  y  $b_c$  las pendientes de Tafel para las reacciones -- anódica y catódica respectivamente, si el proceso se halla -- controlado por difusión (es decir,  $b_c = \infty$ ) tendremos que:

$$I_{corr} = \frac{b_a}{2,303 R_p}$$

Para la medición de la Rp es necesario en principio medir la curva de polarización en la proximidad del potencial de corrosión tanto catódica como anódicamente, acordandonos que este método nació de la aproximación de bajo campo para la ecuación de Buttler - Volmer.

Por lo que el potencial aplicado no deberá de exceder de los +/- 10 mV, es decir:

$$|n| = |E - E_{corr}| < \frac{RT}{nF}$$

Para una determinación cuantitativa de la  $I_{corr}$  y de acuerdo a las ecuaciones anteriores, tanto Rp como B deben de ser determinadas simultáneamente de la misma medición en la vecindad del potencial de corrosión tal como ha sido discutido por Mansfield (26)

La desventaja del método es que las pendientes de Tafel  $b_a$  y  $b_c$ , no se conocen normalmente con exactitud, lo cual nos lleva a buscarlas en la literatura, estimarla o medirla experimentalmente por el método de extrapolación de Tafel (altas

polarizaciones). En el caso las pendientes  $b_a$  y  $b_c$  encontradas por el método de extrapolación de Tafel nos serán útiles para el método de resistencia de polarización.

El principio práctico es muy sencillo; aplicamos un sobrepotencial pequeño ( $E = \pm 10$  mV, respecto al potencial de corrosión) a un metal que se corroe, este sobrepotencial produce un desequilibrio eléctrico lo que nos origina una corriente neta medible, a partir de esta intensidad de corrosión  $I_{corr}$  calculamos la velocidad de corrosión con la ayuda de las leyes de Faraday.

De manera análoga al método de extrapolación de Tafel, se pueden obtener curvas de polarización catódicas y anódicas por separado, por lo que nos resultan  $R_p$  tanto anódica como catódica, ambas al potencial de corrosión. Esto se muestra en la siguiente figura

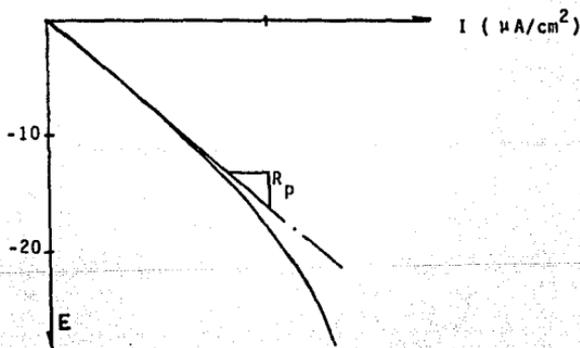


Figura 2.5.2

Curva de polarización catódica (E-i) y cálculo de la  $R_p$  al potencial de corrosión.

## 2.7 METODO ALTERNATIVO PARA DETERMINAR LA VELOCIDAD DE CORROSION (PARAMETROS DE CORROSION).

Un método alternativo para determinar los parámetros de corrosión a partir de datos de polarización en la vecindad del potencial de corrosión, que puede ser aplicado en cualquier laboratorio con la ayuda de una microcomputadora es el desarrollado por V. Feliu y S. Feliu (13).

El programa está basado en la ecuación de Wagner y Traud y calcula a partir de una serie de datos de polarización los siguientes parámetros de corrosión:  $I_{corr}$ , pendiente anódica ( $b_a$ ) y pendiente catódica ( $b_c$ ), de cualquier región sea anódica, catódica o combinada.

Para un buen funcionamiento del programa, este requiere que los datos empleados de polarización deben corresponder a -- una secuencia de puntos igualmente espaciados, por lo que -- debe de ingresarse el intervalo de sobrepotencial entre -- ellos.

La ventaja de éste método es que acepta, aunque no los requiere, de datos de polarización altos (correspondientes a la zona de Tafel), ya que trabaja con los datos de polarización cercanos al potencial de corrosión, es decir, funciona con datos de la zona pre-Tafeliana.

Asimismo la secuencia de puntos debe estar formada de al menos de 4 datos de polarización, a no ser que el primer o cuarto punto corresponda al punto de  $n=0$  (requiriéndose así de solo 3 puntos). Por lo que si el cero forma parte de la secuencia de datos, éste debe ser incluido.

El programa también requiere del valor de polarización catódica máxima, y si la secuencia de datos consiste de solamente datos anódicos, el cero es tomado como tal. Cuando se ingresen los datos de corriente, el signo asignado debe ser -

positivo para los anódicos y negativos para los catódicos.

El programa también calcula un error a partir de una función 'w' que es elegida en función de la fuente de este, es decir:

'w<sub>1</sub>' = constante , cuando los errores son independientes de la intensidad de corrosión medida, y

'w<sub>2</sub>' = inversamente proporcional a la intensidad de corrosión (cuando los errores se relacionen con ella).

Cabe explicar que los errores estimados no son comparables entre sí, o sea 'w<sub>1</sub>' y 'w<sub>2</sub>' no se comparan.

Además hay una comparación de los datos teóricos calculados por el programa con los datos experimentales, y esto es función de la 'w' elegida.

A continuación se da el listado del programa desarrollado por V. Feliu y S. Feliu, llamado Método "VICOR".

## 2.8 LISTADO DEL PROGRAMA "VICOR "

```

10 REM **** PROGRAMA VICOR ****
40 HOME : VTAB 0: INPUT "NUMERO DE PUNTOS... ";N: PRINT
50 DIM Y(N,2),P(N,2),A(2,2),K(2),ER(2),U(N),C(N)
40 REM **** INTRODUCCION DE DATOS ****
70 PRINT "POLARIZACION DEL PRIMER PUNTO (E1) = "
80 PRINT "EL POTENCIAL MAS DATEBICO": PRINT
90 INPUT "E1=";E1: PRINT
100 L1 = E1
110 FOR J = 1 TO N
120 PRINT "PUNTO ";J;" (CORRIENTE) = ";
130 INPUT Y(J,1)
140 NEXT J: PRINT
150 INPUT "INCREMENTO = ";E2: PRINT
170 REM **** CALCULO DE LA FUNCION W ****
170 HOME : VTAB 0: PRINT "QUE FUNCION W "; PRINT
180 PRINT : PRINT "1 = CONSTANTE": PRINT : PRINT "2 = INVERSA
NTE PROPORCIONAL A LA CORRIENTE "
190 PRINT : INPUT "OPCION...";W: PRINT
200 HOME : VTAB 0: PRINT "NUMERO DE PUNTOS = ";N: PRINT : PRINT
"POLARIZACION DE E1 = ";E1: PRINT : PRINT "INCREMENTO
= ";E2: PRINT : PRINT "FUNCION W = ";W: VTAB 2
0: INPUT "ES CORRECTA ESTA INFORMACION? (S/N)";C
210 IF C = "S" THEN 200
220 HOME : VTAB 0: INPUT "NUMERO DE PUNTOS = ";N: PRINT : INPUT
"POLARIZACION DE E1 = ";E1: PRINT : INPUT "INCREMENTO =
";E2: PRINT : INPUT "FUNCION W = ";W: VTAB 20: GOTO
200
230 HOME : FOR J = 1 TO N: PRINT "(";J;") = ";Y(J,1):XX = XX + 1
: IF XX = 20 THEN GOSUB 1010
240 NEXT J
250 HOME : VTAB 12: PRINT TAB(12): INVERSE : FLASH : PRINT "
AGUARDE UN MOMENTO " : NORMAL
260 FOR J = 1 TO N
280 IF Y(J,1) < > 0 THEN P(J,1) = 1 / Y(J,1)
290 IF W = 1-OR-Y(J,1) = 0 THEN P(J,1) = 1
300 P(J,2) = P(J,1) * E1
310 NEXT J
320 REM **** SECUENCIA DE INVERSION DE DATOS ****
330 FOR J = 1 TO N
340 Y(J,2) = - Y(N + 1 - J,1)

```

```

350 P(J,2) = P(N + 1 - J,1)
360 NEXT J
370 REM *** CALCULO DE LA ECUACION DE RECURRENCIA ***
380 FOR L = 1 TO 2
390 M1 = 0
400 M2 = 0
410 M3 = 0
420 V1 = 0
430 V2 = 0
440 FOR J = 3 TO N
450 M1 = M1 + Y(J - 1,L) * Y(J - 1,L) + P(J,L)
460 M2 = M2 + Y(J - 2,L) * Y(J - 2,L) + P(J,L)
470 M3 = M3 + Y(J - 1,L) * Y(J - 2,L) + P(J,L)
480 V1 = V1 - Y(J,L) * Y(J - 1,L) + F(J,L)
490 V2 = V2 - Y(J,L) * Y(J - 2,L) + F(J,L)
500 NEXT J
510 H1 = (M1 + V1 - M3 + V2) / (M1 + M2 - M3 + M3)
520 H2 = (M1 + V2 - M3 + V1) / (M1 + M2 - M3 + M3)
530 REM *** CALCULO DE EIGEN-VALORES ***
540 F = H1 * H1 - 4 * H2
550 IF F > 0 GOTO 560
560 F = - F
570 B = SQR (F)
580 E = B / 4
590 A1 = - H1 / 2 + B
600 A2 = - H1 / 2 - B
610 GOTO 660
620 D = SQR (F)
630 A1 = (- H1 + B) / 2
640 A2 = (- H1 - B) / 2
650 REM *** CALCULO DE CORROSION ***
660 P1 = 0
670 P2 = 0
680 P3 = 0
690 IF L = 2 THEN E1 = - E1 - (N - 1) * EE
700 R = E1 / EE
710 FOR J = 0 TO N - 1
720 X = A1 ^ (R + J) - A2 ^ (R + J)
730 P1 = P1 + Y(J + 1,L) * X + P(J + 1,L)
740 P2 = P2 + X * X + P(J + 1,L)
750 P3 = P3 + Y(J + 1,L) * Y(J + 1,L) + F(J + 1,L)
760 NEXT J
770 K(L) = P1 / P2
780 EL = LOG (A1) / EE
790 EN = LOG (A2) / EE

```

```

800 BL = 2.200 / BL
810 BM = 2.200 / BM
820 A(1,1) = BL
830 A(2,1) = - BM
840 REM *** CALCULO DEL ERROR ***
850 ER(L) = PC - N(L) * PI
860 ER(L) = ABS (ER(L))
870 NEXT L
880 REM *** IMPRESION DE RESULTADOS ***
890 IF ER(2) > ER(1) THEN 940
900 A(1,1) = A(2,2)
910 A(2,1) = A(1,2)
920 K(1) = K(2)
930 ER(1) = ER(2)
940 PRINT "VEAR 6: PRINT "EA= ";A(1,1); PRINT
950 PRINT "EB= ";A(2,1); PRINT
960 PRINT "ICORR= ";K(1); PRINT
970 PRINT "ERROR= "; SQRT (ER(1) / N)
980 END

```

## 2.9 CALCULO DE LA VELOCIDAD DE CORROSION A PARTIR DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE DE CORROSION.

De acuerdo a la ley de Faraday, tenemos:

$$Q = \frac{n F w}{M} \quad (1)$$

donde:

- Q = cantidad de corriente de corrosión (coulombs)
- n = número de electrones intercambiados en la reacción electroquímica.
- F = constante de Faraday (96487 coulombs)
- w = masa de la especie química (gramos)
- M = peso molecular de la especie química (gr/gr mol)

despejando w de la ecuación (1):

$$w = \frac{Q M}{n F} \quad (2)$$

sabemos que el peso equivalente (p.e.) es:

$$\text{p.e.} = M / n \quad (3)$$

sustituyendo la ecuación (3) en la (2) tenemos:

$$w = \frac{(\text{p.e.}) Q}{F} \quad (4)$$

como  $Q = i t$  (5), tenemos:

$$w = \frac{i t (\text{p.e.})}{F} \quad (6)$$

rearrreglando la ecuación anterior:

$$\frac{w}{t} = \frac{i (\text{p.e.})}{F} \quad (7)$$

donde (w/t) es la cantidad del material perdido o ganado - por unidad de tiempo, por lo que asumimos que:

( w/t ) = VC = velocidad de corrosión

por lo tanto :

$$VC = \frac{i \text{ (p.e.)}}{F} \quad (8)$$

es conveniente expresar la VC en milésimas de pulgadas por año (mpy), lo que indica penetración en el material. Si la ecuación (8) la dividimos entre el área del electrodo (A) y la densidad del material ( $\delta$ ) tenemos:

$$VC \text{ (cm/seg)} = \frac{\text{(p.e.) } i}{\delta F A} \quad (9)$$

Al convertir cm a milésimas de pulgadas, segundos a años y amperes a microamperes, tenemos:

$$VC \text{ (mpy)} = \frac{i \text{ (p.e.) } 31.6 * 10^9}{\delta F A 2.5 * 10^6} = \frac{0.13 + i \text{ (p.e.)}}{\delta A} \quad (10)$$

Utilizando la densidad de corriente tenemos que:

$$i_{\text{corr}} = i / A \quad (11)$$

por lo tanto:

$$VC \text{ (mpy)} = \frac{0.13 i_{\text{corr}} \text{ (p.e.)}}{\delta} \quad (12)$$

La ecuación (12) es usada para el cálculo de la VC directamente de la densidad de corriente de corrosión, donde:

$i_{\text{corr}}$  = densidad de corriente de corrosión ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )

(p.e.) = peso equivalente (gr)

$\delta$  = densidad de la especie química ( $\text{gr}/\text{cm}^3$ )

VC = velocidad de corrosión en milipulgadas por año (mpy)

I I I

P A R T E

E X P E R I M E N T A L

### III.- PARTE EXPERIMENTAL.

#### 3.1 INTRODUCCION.

La parte experimental del presente estudio consistió en obtener las curvas de polarización anódica y/o catódica, con el propósito de evaluar la velocidad de corrosión por medio de las mismas.

Los métodos electroquímicos empleados para ello fueron: el de extrapolación de Tafel y el de resistencia de polarización, ambas técnicas tienen como objetivo determinar la velocidad de corrosión instantánea de la hojalata en estudio.

#### 3.2 MATERIAL Y EQUIPO.

En lo referente a material y equipo utilizados en el trabajo son descritos e ilustrados a continuación:

3.2.1 Potenciostato - Galvanostato VIMAR Modelo PG-2EV el cual se ilustra en la figura 2.3.3 conectado a la celda de tres electrodos.

##### 3.2.2 Celda de tres electrodos:

Esta celda consta de un matraz de 1 litro de capacidad con cinco bocas las cuales se emplean del modo siguiente: una para el electrodo de trabajo (ET) que es la hojalata en estudio, una para el electrodo auxiliar inerte o contraelectrodo (EA) en el caso fue de grafito el cual se ocupa de cerrar el circuito electroquímico, una para el electrodo de referencia (ER) en el caso es un electrodo de calomel saturado al cual se le adapta un capilar de Luggin, otra para burbujear nitrógeno a la solución y la restante para desplazar el oxígeno existente en ella. Lo anterior expuesto se muestra esquemáticamente en la figura 2.2.1 y conectada al potenciostato en la figura 2.3.3

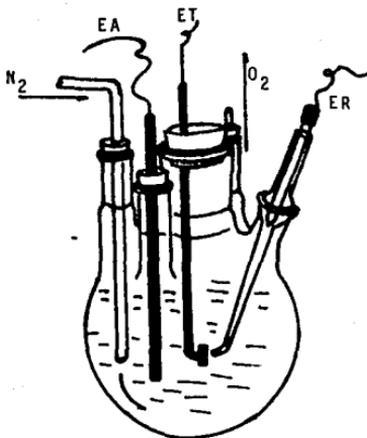


Figura 2.2.1

Celda de tres electrodos (matraz cinco bocas).

### 3.3 CONDICIONES DE TRABAJO.

- 1).- Muestras (electrodos de trabajo).
- 2).- Medio de corrosión y su concentración.
- 3).- Temperatura del sistema y volúmen.
- 4).- Tiempo de medición.
- 5).- Burbujeo de nitrógeno.

Para evitar variaciones en los resultados y poder hacer una buena evaluación de los métodos en estudio, las condiciones citadas se mantuvieron constantes en los experimentos.

### 3.3.1 MUESTRAS (ELECTRODOS DE TRABAJO).

El material de trabajo fué hojalata electrofítica de 107 lb.

En la figura 3.3.1 se presenta un esquema de las diversas ca pas que constituyen la hojalata en espesores aproximados.

Datos de la hojalata de 107 lb

Peso equivalente:  $0.4893 \text{ lb/ft}^2$  ,  $2.3890 \text{ kg/m}^2$

Espesor:  $0.0117 \text{ in}$  ,  $0.2972 \text{ mm}$

Densidad:  $8.08057 \text{ gr/cm}^3$  ,  $501.846 \text{ lb/ft}^3$

La preparación de los electrodos de trabajo se realizó de la siguiente manera:

- a).- Se cortaron las muestras de la hojalata de 107 lb y se le midieron las áreas.
- b).- Al pedazo de hojalata se le soldó un alambre de cobre (con soldadura de estaño puro) por uno de los lados y se le adicionó un tubo de vidrio a lo largo del conductor (Cu) con el fin de evitar pares galvánicos al contacto con el electro lito.
- c).- Antes de colar y hacer la probeta, la cara que se va a estudiar se le recubre con una cinta adhesiva de polietileno impermeable, entonces se procedió a montar y colar la probeta con una resina epóxica.
- d).- Una vez sólida la resina, se procedió a desmontarla y se le quitó la cinta adhesiva que la recubría y se le lijó suavemente con lija de agua del número 600.
- e).- Se volvieron a medir las dimensiones de la muestra.
- f).- Se desengrasaron con acetona y se secaron con algodón.

Una secuencia esquemática de la elaboración de las probetas se muestra en la figura 3.3.2

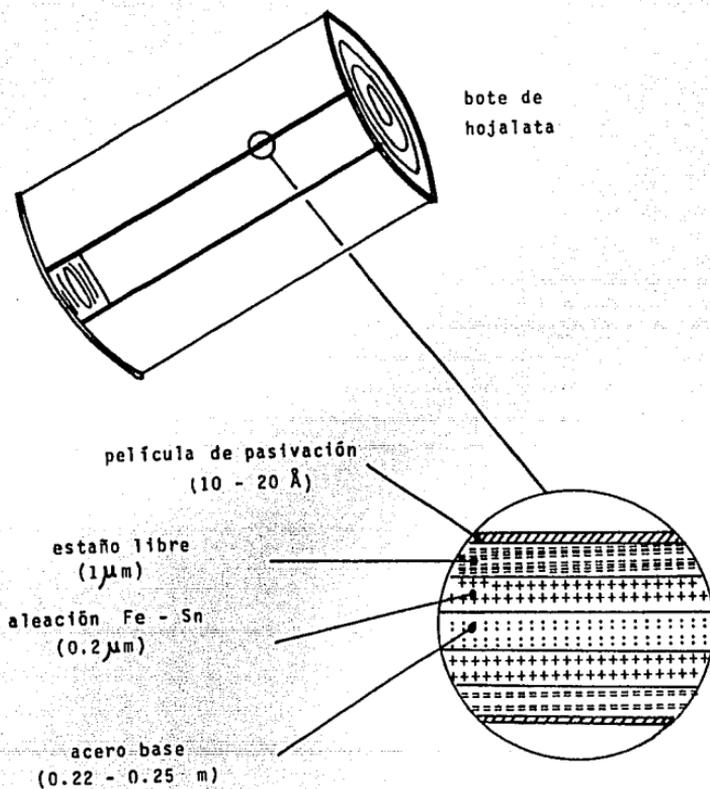


Figura 3.3.1

Esquema de las diversas capas constituyentes de la hojalata (espesores aproximados).

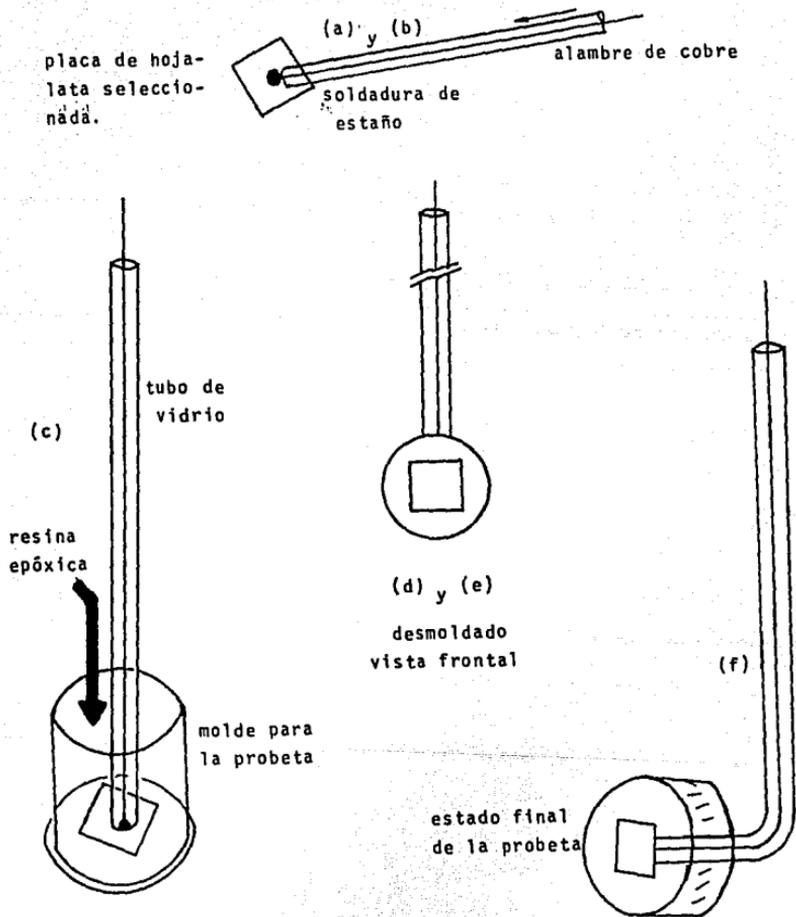


Figura 3.3.2  
Secuencia esquemática de la elaboración de las muestras (probetas).

### 3.3.2 MEDIO DE CORROSION Y SU CONCENTRACION.

Se seleccionó para el medio corrosivo (electrolito) al jugo de naranja comercial (envasado) de  $\text{pH}=3.3$ . El cual tenía una concentración de cloruros de 930 ppm de acuerdo al análisis volumétrico hecho por el método de Mohr.

### 3.3.3 TEMPERATURA Y VOLUMEN.

Se mantuvieron constantes para evitar variaciones en las mediciones, es decir la temperatura entre  $18-22\text{ }^{\circ}\text{C}$  y un volumen aproximado de 400 mililitros.

### 3.3.4 TIEMPO DE MEDICION.

El tiempo de medición se fijó en 1 minuto, con el fin de leer la intensidad de corriente una vez alcanzadas las condiciones de estado estacionario (se fija un sobrepotencial y al minuto se lee la corriente y así sucesivamente) ya que los métodos utilizados se usaron de manera potencioestática.

### 3.3.5 BURBUJEO DE NITROGENO.

Se burbujeo nitrógeno al electrolito por espacio de 50 a 60 minutos antes de hacer las pruebas, garantizándose así una atmósfera libre de oxígeno en la solución utilizada como electrolito.

## 3.4 DESARROLLO DEL TRABAJO EXPERIMENTAL.

En la parte experimental para la obtención de las curvas de polarización anódicas y/o catódicas se hizo lo siguiente:

a).- Se midió el potencial de corrosión o potencial a circuito abierto ( $E_{\text{Corr}}$ ) del electrodo de trabajo (ET) con respec-

to al electrodo de referencia de calomel saturado (ESC), como se muestra en la figura 2.2.1'

b).- Una vez medido el  $E_{corr}$  y dependiendo el método a elegir ya sea extrapolación de Tafel o resistencia de polarización, se fija el intervalo de sobrepotencial anódico y/o catódico (+/-), por lo que tenemos:

#### 3.4.1 METODO DE EXTRAPOLACION DE TAFEL.

Consiste en la extrapolación de las rectas de Tafel anódica y/o catódica correspondientes a una reacción de corrosión controlada por transferencia de carga, permitiendo determinar la densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ) al potencial de corrosión y de ahí la velocidad de corrosión.

Para este método se da un intervalo de sobrepotencial tanto anódico como catódico de 300 milivolts, comenzando desde los -300 mV (catódico) con pequeños incrementos equiespaciados de sobrepotencial, pasando por el potencial de corrosión hasta el potencial más anódico (300 mV).

Como el método es potencioestático se fija el sobrepotencial leyéndose la corriente en condiciones pseudo-estacionarias al cabo de 1 minuto, se da un incremento de sobrepotencial y al minuto se vuelve a leer la corriente y así sucesivamente hasta el sobrepotencial deseado.

Las curvas de polarización también pueden obtenerse de manera separada para cada una de las ramas, es decir para la curva anódica o catódica empezando a partir del potencial de corrosión y dando el intervalo de sobrepotencial deseado, el procedimiento es el mismo.

Los datos obtenidos se tabulan y se grafican en un papel semi logarítmico como se muestra en la figura 3.3.3a. Una vez trazada la gráfica se procede a extrapolar la parte lineal de -

curvas anódica y/o catódica a  $E_{corr}$ , tal como se muestra - en la figura 3:3.3a obteniéndose así la  $i_{corr}$  que mediante las leyes de Faraday transformamos a velocidad de corrosión.

### 3.4.2 METODO DE RESISTENCIA DE POLARIZACION. ( $R_p$ )

El método consiste en dar un impulso de potencial anódico - y/o catódico de 10 mV. En la prueba se hizo empezando por el sobrepotencial de -10 mV hasta el sobrepotencial más anódico (+10 mV). El método a seguir también es potencioestático, es decir, fijamos el sobrepotencial y al minuto se lee la corriente en condiciones pseudo-estacionarias.

Podemos hacer las curvas por separado, es decir, anódica o catódica y medir la resistencia de polarización.

La medición de la resistencia de polarización se hace trazando la tangente a la curva en el potencial de corrosión. La  $i_{corr}$  está relacionada con  $R_p$  por la ecuación de Stern-Geary: (figura 3.3.3b)

$$R_p = \frac{\Delta E}{2.3 (b_a + b_c) i_{corr}}$$

donde:

$b_a$  es la pendiente de la curva anódica y  $b_c$  es la pendiente de la curva catódica.

De manera análoga la  $i_{corr}$  obtenida la transformamos a velocidad de corrosión con la ayuda de las leyes de Faraday

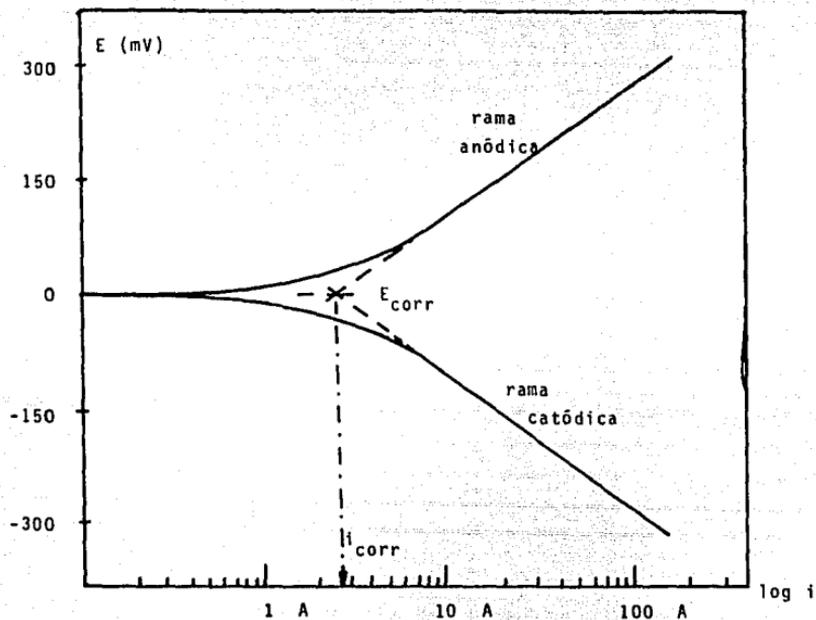


Figura 3.3.3a Método de extrapolación de Tafel

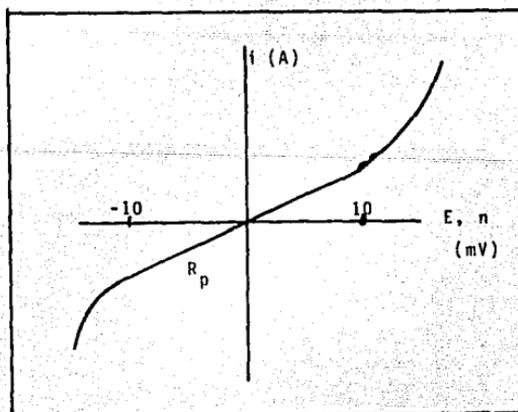


Figura 3.3.3b Método de resistencia de polarización.

I V

R E S U L T A D O S

Y

D I S C U S I O N

## PLAN DE TRABAJO.

A continuación se presentan los resultados experimentales obtenidos para el sistema hojalata - jugo de naranja a  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Para la determinación de la velocidad de corrosión por el método de extrapolación de Tafel, se determinaron las características de polarización (potencial v.s. logaritmo de la densidad de corriente) en condiciones potencioestáticas estacionarias. Los datos de polarización se presentan en las tablas -- 4.1.1 a la 4.1.11 correspondiéndoles a cada una su respectiva gráfica (curva de polarización).

Se aplicaron incrementos de potencial de 10 mV leyéndose la corriente correspondiente en condiciones estacionarias (al cabo de 2 minutos).

La velocidad de corrosión instantánea se determinó asimismo por el método de polarización lineal o de resistencia de polarización en condiciones potencioestáticas estacionarias, para lo cual se aplicaron incrementos de potencial de 2 mV en dirección catódica, leyéndose la corriente al cabo de 2 minutos aproximadamente, que corresponde al valor estacionario de la misma. Los datos de polarización se presentan en las tablas 4.2.1 a la 4.2.8 correspondiéndole a cada una su respectiva gráfica.

Hay que señalar que como el principal objetivo del trabajo radica en la determinación de la velocidad instantánea de corrosión por métodos de corriente continua, es importante no solo comparar los valores obtenidos por los diferentes métodos, -- sino además demostrar la reproducibilidad de la velocidad de corrosión para cada método en particular. Por lo anterior, se presentan los datos de polarización de todas las experiencias realizadas con el fin de avalar esta reproducibilidad.

TABLA 4.1.1

Datos de polarización

Medio: jugo de naranja (pH=3.4) ,  $E_{corr} = -550$  mV

Electrodo de trabajo: hojalata , área del ET=1.1 cm<sup>2</sup>

Temperatura: 18 - 22 °C

Burbujeo de nitrógeno: 50 min.

$\eta$ ( mV )	$i$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$\eta$ ( mV )	$i$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
-500	-1785	20	20
-480	-1450	40	51
-460	-1245	60	265
-440	-1061	80	541
-420	- 891	100	826
-400	- 775	120	1102
-380	- 663	140	1367
-360	- 551	160	1632
-340	- 460	180	1910
-320	- 377	200	2173
-300	- 306	220	2450
-280	- 245	240	2775
-260	- 194	260	3061
-240	- 173	280	3336
-220	- 143	300	3612
-200	- 102	320	3877
-180	- 92	340	4150
-160	- 71	360	4410
-140	- 41	380	4673
-120	- 32	400	4950
-100	- 28	420	5200
- 80	- 23	440	5460
- 60	- 17	460	5724
- 40	- 10	480	5980
- 20	- 8	500	6235
0	0		

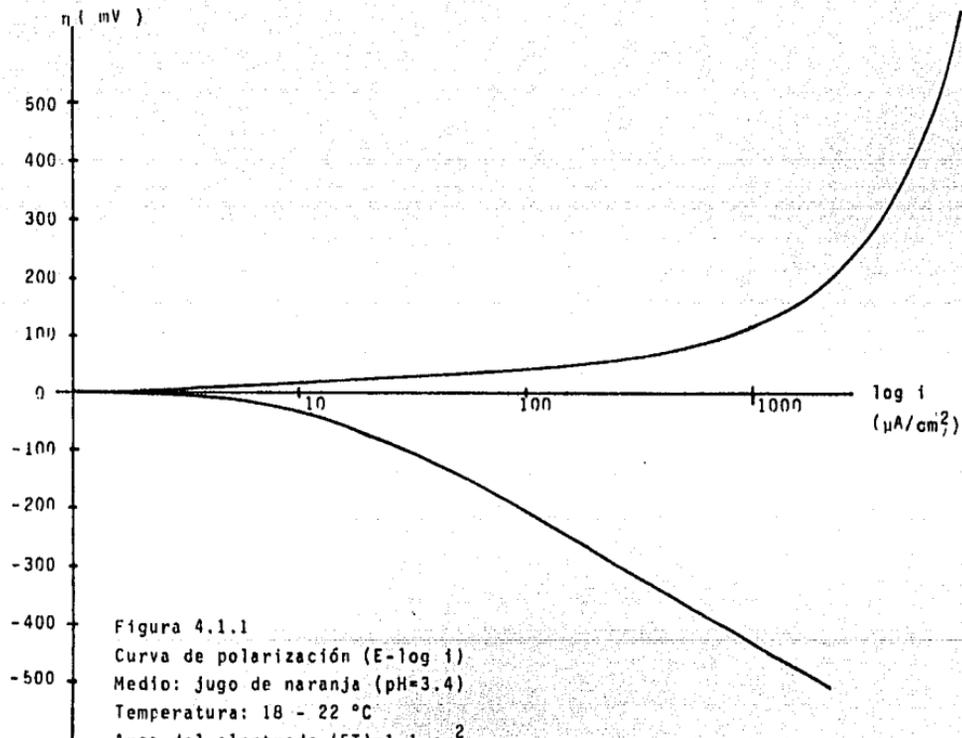


Figura 4.1.1

Curva de polarización ( $E$ - $\log i$ )

Medio: jugo de naranja ( $\text{pH}=3.4$ )

Temperatura: 18 - 22 °C

Area del electrodo ( $E_T$ )=1.1  $\text{cm}^2$

Burbujeo de nitrógeno: 50 min.

$E_T$ : hojalata ,  $E_{\text{corr}} = -550$  mV

TABLA 4.1.2

Datos de polarización

Medio: jugo de naranja (pH=3.4),  $E_{corr} = -562$  mVElectrodo de trabajo: hojalata, área del ET=2.1 cm<sup>2</sup>

Temperatura: 18 - 22 °C

Burbujeo de nitrógeno: 55 min.

$\eta$ ( mV )	$i$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$\eta$ ( mV )	$i$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
-420	-553	20	15
-400	-452	40	44
-380	-377	60	96
-360	-313	80	171
-340	-263	100	262
-320	-220	120	351
-300	-181	140	440
-280	-150	160	530
-260	-121	180	616
-240	- 98	200	703
-220	- 80	220	800
-200	- 64	240	873
-180	- 51	260	960
-160	- 40	280	1043
-140	- 32	300	1130
-120	- 24	320	1214
-100	- 20	340	1300
- 80	- 14	360	1400
- 60	- 10	380	1466
- 40	- 7	400	1550
- 20	- 4	420	1630
0	0		

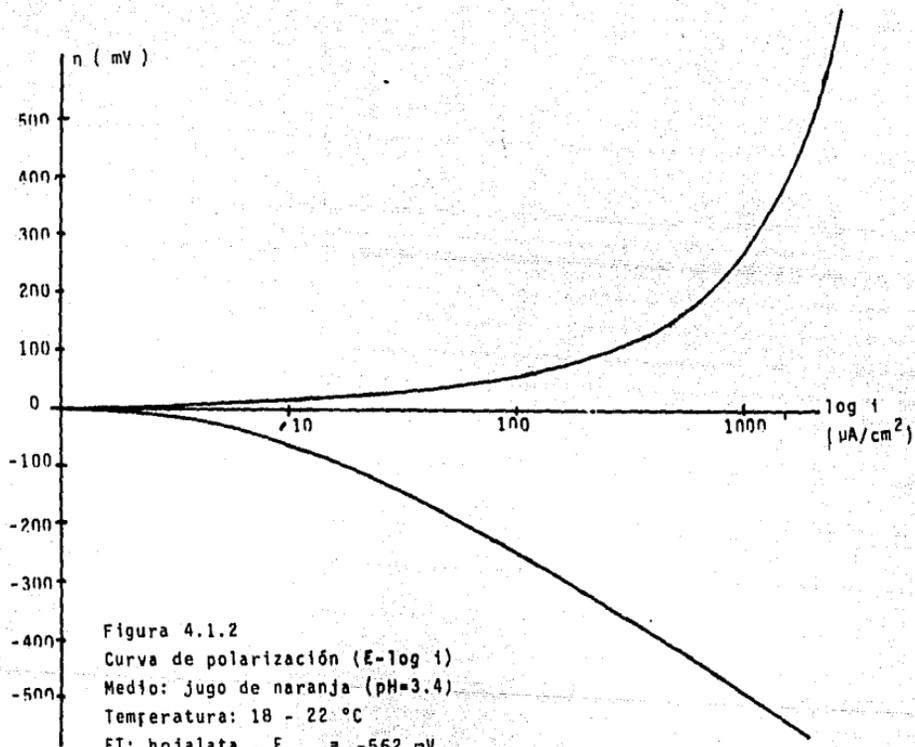


Figura 4.1.2  
 Curva de polarización ( $E$ - $\log i$ )  
 Medio: jugo de naranja ( $\text{pH}=3.4$ )  
 Temperatura: 18 - 22 °C  
 EI: hojalata,  $E_{\text{corr}} = -562$  mV  
 Burbujeo de nitrógeno: 50 min.  
 Area del EI: 2.1 cm<sup>2</sup>

TABLA 4.1.3

Datos de polarización

Medio: jugo de naranja (pH=3.3) ,  $E_{corr} = -563$  mV

Electrodo de trabajo: hojalata , área del ET:  $2.47 \text{ cm}^2$

Temperatura: 18 - 22 °C

Burbujeo de nitrógeno: 50 min.

$\eta$ ( mV )	$i$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$\eta$ ( mV )	$i$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
-300	-900	25	9
-275	-680	50	18
-250	-490	75	30
-225	-360	100	40
-200	-270	125	49
-175	-118	150	60
-150	-104	175	70
-125	- 71	200	80
-100	- 48	225	90
- 75	- 31	250	100
- 50	- 21	275	110
- 25	- 11	300	126
0	0	350	140

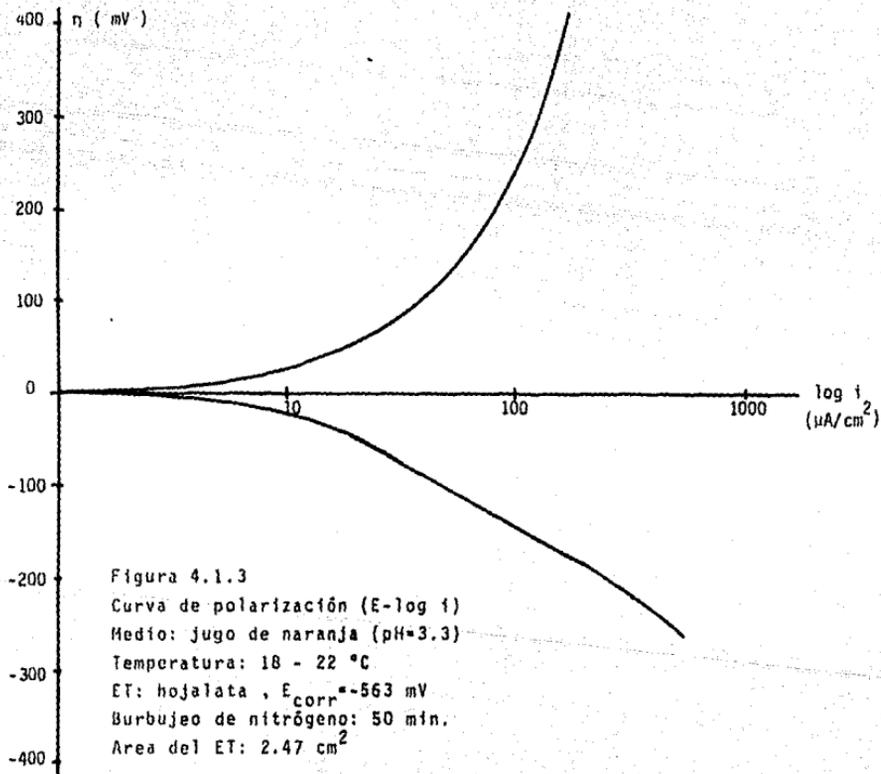


TABLA 4.1.4

Datos de polarización

Medio: jugo de naranja (pH=3.3) ,  $E_{corr} = -565$  mV

Electrodo de trabajo: hojalata , área del ET:  $2,59$  cm<sup>2</sup>

Temperatura: 18 - 22 °C

Burbujeo de nitrógeno: 50 min.

$\eta$ ( mV )	$i$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$\eta$ ( mV )	$i$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
-200	-112	25	12
-175	-102	50	22
-150	- 80	75	31
-125	- 56	100	40
-100	- 36	125	51
- 75	- 27	150	61
- 50	- 17	175	69
- 25	- 7	200	79
0	0	225	89
		250	99
		275	108
		300	118

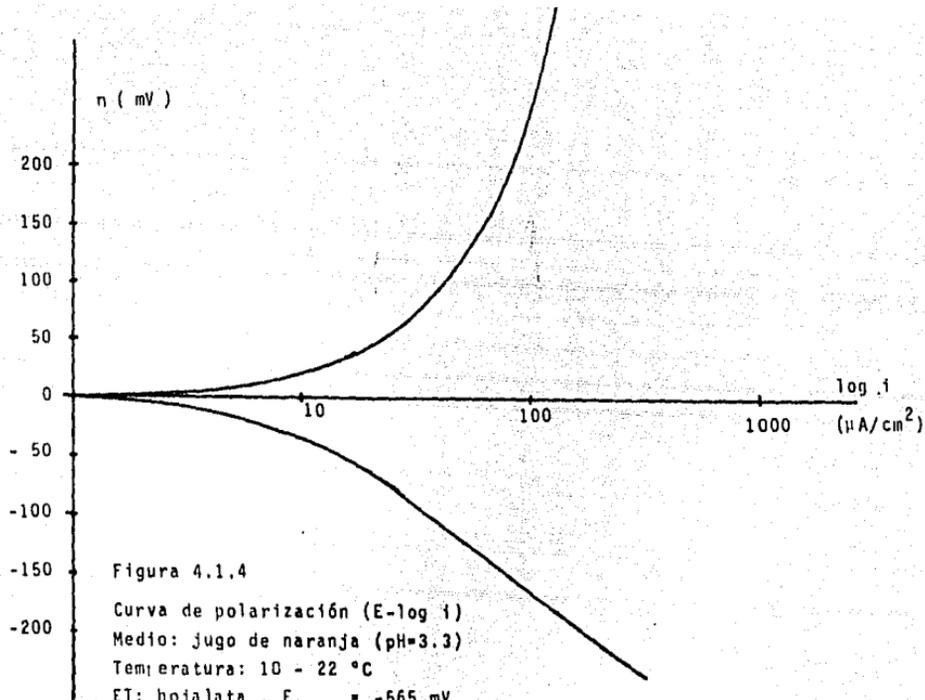


Figura 4.1.4

Curva de polarización (E-log i)

Medio: jugo de naranja (pH=3.3)

Temperatura: 10 - 22 °C

ET: hojalata .  $E_{corr} = -565$  mV

Burbujeo de nitrógeno: 50 min

Area del ET: 2.59 cm<sup>2</sup>

TABLA 4.1.5

Datos de polarización

Medio: jugo de naranja (pH=3.4) ,  $E_{\text{corr}} = -560 \text{ mV}$ Electrodo de trabajo: hojalata , área del ET:  $1.70 \text{ cm}^2$ 

Temperatura: 18 - 22 °C , burbujeo de nitrógeno: 50 min.

$\eta$ ( mV )	$i$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$\eta$ ( mV )	$i$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
-300	-142	10	6
-290	-129	20	29
-280	-118	30	123
-270	-108	40	257
-260	- 93	50	395
-250	- 89	60	495
-240	- 79	70	626
-230	- 70	80	785
-220	- 62	90	941
-210	- 55	100	1115
-200	- 49	110	1306
-190	- 43	120	1476
-180	- 38	130	1635
-170	- 34	140	1806
-160	- 30	150	1965
-150	- 27	160	2129
-140	- 24	170	2282
-130	- 21	180	2441
-120	- 19	190	2594
-110	- 17	200	2758
-100	- 16	210	2923
- 90	- 14	220	3076
- 80	- 13	230	3241
- 70	- 12	240	3394
- 60	- 11	250	3560
- 50	- 10	260	3718
- 40	- 9	360	5306
- 30	- 7		
- 20	- 6		
- 10	- 4		
0	0		

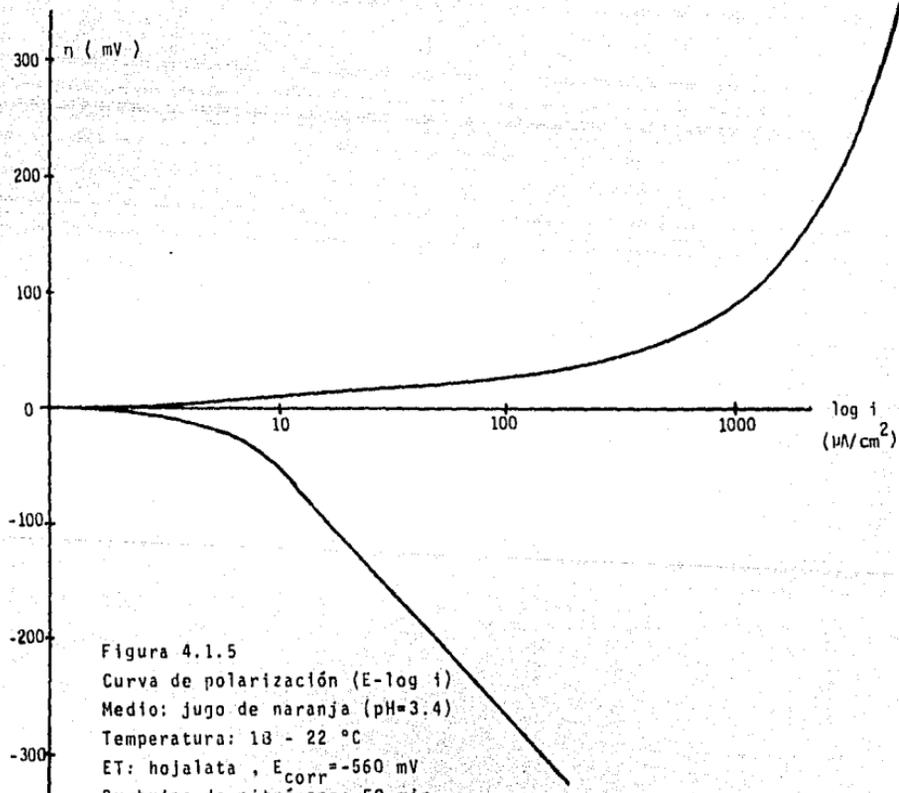


Figura 4.1.5  
 Curva de polarización (E-log i)  
 Medio: jugo de naranja (pH=3.4)  
 Temperatura: 18 - 22 °C  
 ET: hojalata ,  $E_{\text{corr}} = -560$  mV  
 Burbujeo de nitrógeno: 50 min  
 Area del ET: 1.70 cm<sup>2</sup>

TABLA 4.1.6

Datos de polarización

Medio: jugo de naranja (pH=3.4),  $E_{corr} = -560$  mVElectrodo de trabajo: hojalata, área del ET:  $2.47 \text{ cm}^2$ 

Temperatura: 18 - 22 °C

Burbujeo de nitrógeno: 55 min.

$\eta$ ( mV )	$i$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$\eta$ ( mV )	$i$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
-500	-610	20	9
-480	-550	40	30
-460	-500	60	120
-440	-420	80	200
-420	-350	100	300
-400	-300	120	350
-380	-255	140	450
-360	-220	160	585
-340	-180	180	650
-320	-150	200	755
-300	-130	220	840
-280	-110	240	950
-260	- 90	260	1000
-240	- 78	280	1100
-220	- 60	300	1190
-200	- 52	320	1300
-180	- 42	340	1400
-160	- 35	360	1500
-140	- 29	380	1650
-120	- 22	400	1650
-100	- 18	420	1700
- 80	- 15	440	1800
- 60	- 10	460	1900
- 40	- 7	480	2000
- 20	- 4	500	2100
0	0		

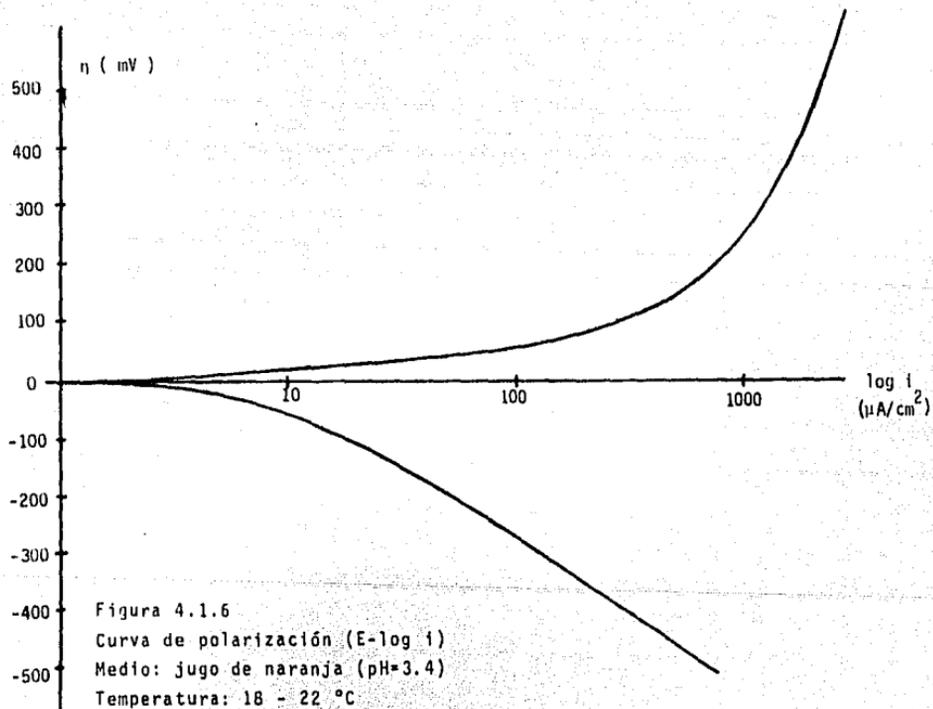


Figura 4.1.6

Curva de polarización (E-log i)

Medio: jugo de naranja (pH=3.4)

Temperatura: 18 - 22 °C

ET: hojalata,  $E_{\text{corr}} = -560$  mV

Burbujeo de nitrógeno: 55 min.

Area del ET: 2.47  $\text{cm}^2$

TABLA 4.1.7

Datos de polarización

Medio: jugo de naranja (pH=3.4) ,  $E_{corr} = -555$  mVElectrodo de trabajo: hojalata , área del ET: 2.47 cm<sup>2</sup>

Temperatura: 18 - 22 °C

Burbujeo de nitrógeno: 50 min.

$\eta$ ( mV )	$i$ ( $\mu A/cm^2$ )	$\eta$ ( mV )	$i$ ( $\mu A/cm^2$ )
-500	-355	20	15
-480	-305	40	50
-460	-270	60	130
-440	-230	80	200
-420	-200	100	300
-400	-170	120	400
-380	-142	140	500
-360	-122	160	620
-340	-110	180	740
-320	- 91	200	840
-300	- 75	220	930
-280	- 63	240	1100
-260	- 54	260	1180
-240	- 48	280	1210
-220	- 40	300	1300
-200	- 34	320	1400
-180	- 28	340	1500
-160	- 24	360	1600
-140	- 20	380	1700
-120	- 17	400	1800
-100	- 14	420	1900
- 80	- 10	440	2000
- 60	- 8	460	2100
- 40	- 6	480	2200
- 20	- 3	500	2300
0	0		

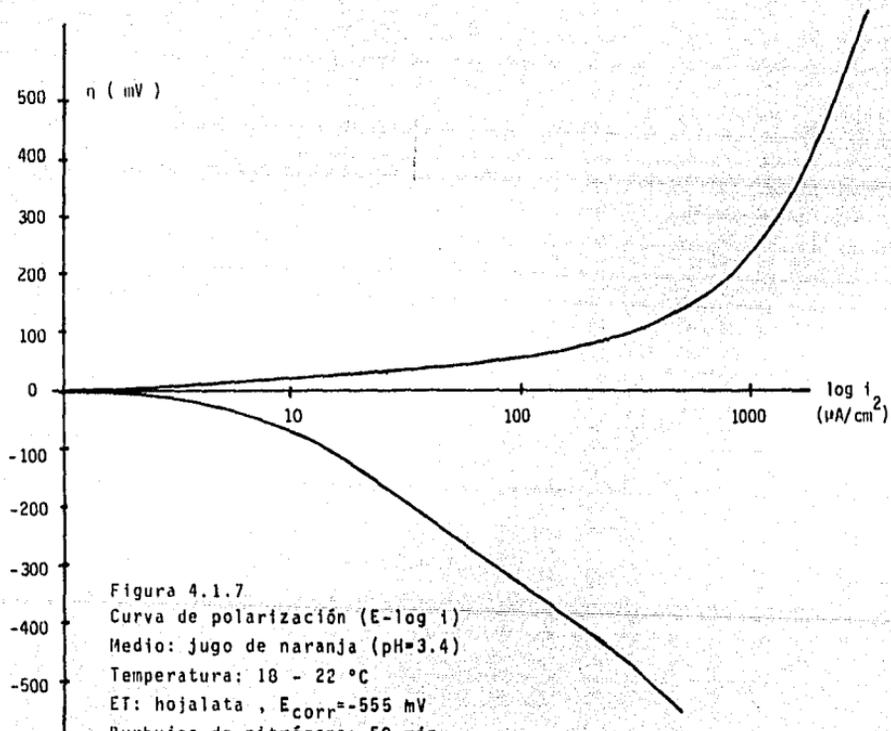


Figura 4.1.7

Curva de polarización (E-log i)

Medio: jugo de naranja (pH=3.4)

Temperatura: 18 - 22 °C

ET: hojalata,  $E_{\text{corr}} = -555$  mV

Burbujeo de nitrógeno: 50 min.

Area del ET:  $2.47 \text{ cm}^2$

TABLA 4.1.8

Datos de polarización

Medio: jugo de naranja (pH=3.4) ,  $E_{corr} = -560$  mV

Electrodo de trabajo: hojalata , área del ET:  $2.45 \text{ cm}^2$

Temperatura: 18 - 22 °C

Burbujeo de nitrógeno: 55 min.

$\eta$ ( mV )	$i$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$\eta$ ( mV )	$i$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
-200	- 61	20	14
-180	- 43	40	31
-160	- 32	60	62
-140	- 24	80	105
-120	- 19	100	153
-100	- 13	120	198
- 80	- 10	140	246
- 60	- 7	160	300
- 40	- 5	180	368
- 20	- 2	200	451
0	0		

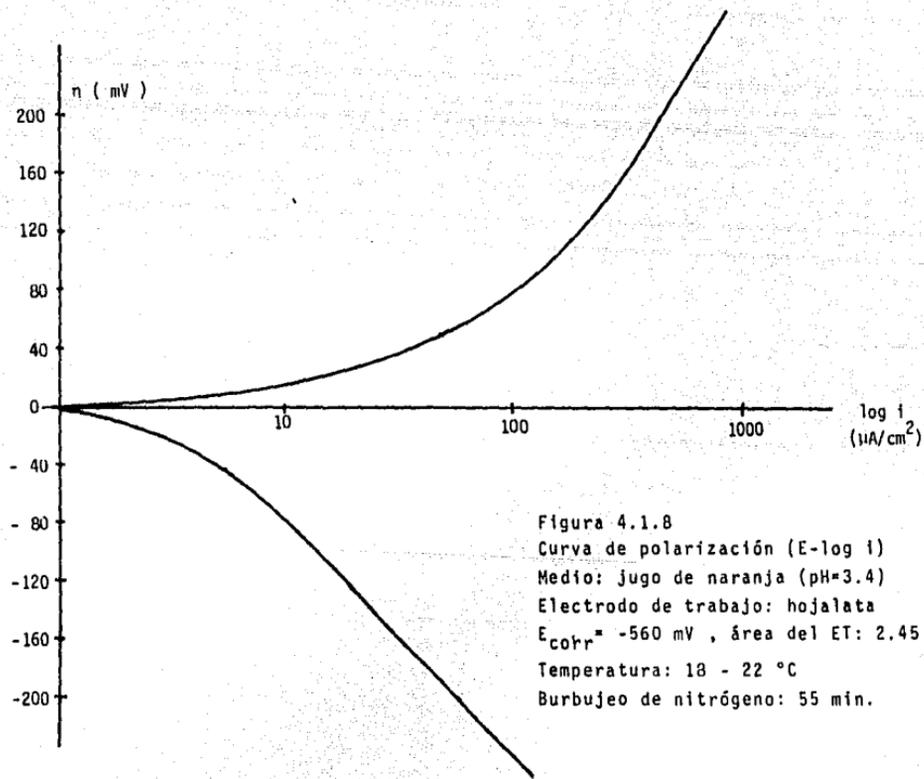


Figura 4.1.8  
 Curva de polarización (E-log i)  
 Medio: Jugo de naranja (pH=3.4)  
 Electrodo de trabajo: hojalata  
 $E_{\text{cotr}} = -560 \text{ mV}$  , área del ET:  $2.45 \text{ cm}^2$   
 Temperatura: 18 - 22 °C  
 Burbujeo de nitrógeno: 55 min.

TABLA 4.1.9

Datos de polarización

Medio: jugo de naranja (pH=3.4) ,  $E_{corr} = -558$  mV

Electrodo de trabajo: hojalata , área del ET:  $1 \text{ cm}^2$

Temperatura: 18 - 22 °C

Burbujeo de nitrógeno: 55 min.

$\eta$ ( mV )	$i$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$\eta$ ( mV )	$i$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
-500	-205	20	5
-480	-195	40	15
-460	-185	60	25
-440	-175	80	38
-420	-165	100	54
-400	-155	120	66
-380	-145	140	80
-360	-135	160	95
-340	-125	180	112
-320	-115	200	129
-300	-105	220	145
-280	-96	240	160
-260	-88	260	175
-240	-80	300	195
-220	-72	320	213
-200	-64	340	230
-180	-58	360	248
-160	-50	380	265
-140	-44	400	283
-120	-38	420	305

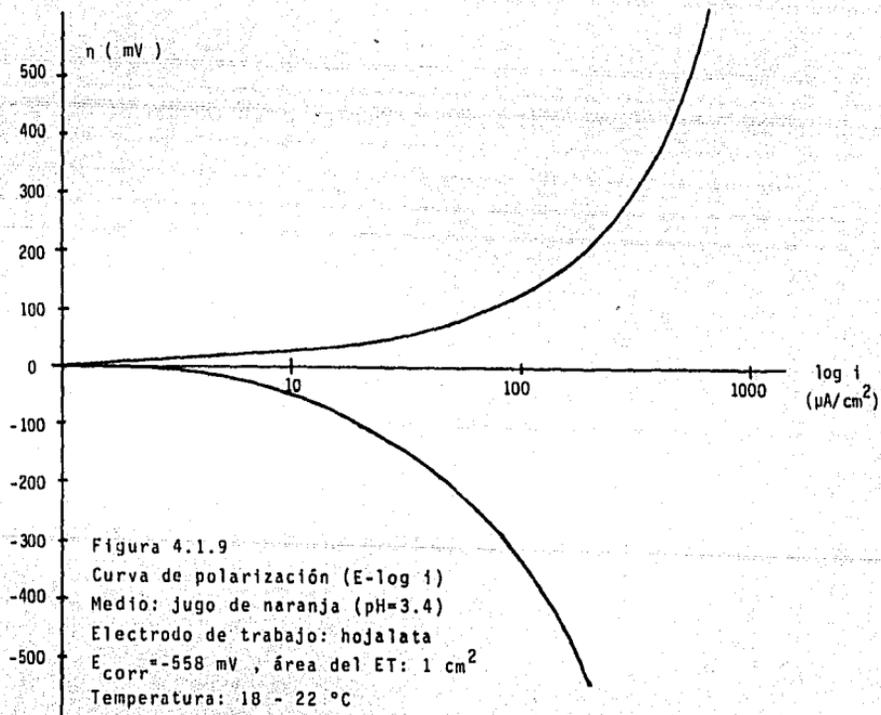


TABLA 4.1.10

Datos de polarización

Medio: jugo de naranja (pH=3.4),  $E_{corr} = -561$  mV

Electrodo de trabajo: hojalata, área del ET:  $1.2 \text{ cm}^2$

Temperatura: 18 - 22 °C

Burbujeo de nitrógeno: 50 min.

$\eta$ ( mV )	$i$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$\eta$ ( mV )	$i$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
-500	-178	20	5
-480	-170	40	18
-460	-160	60	35
-440	-150	80	50
-420	-140	100	70
-400	-133	120	90
-380	-122	140	115
-360	-113	160	137
-340	-105	180	160
-320	-95	200	184
-300	-84	220	207
-280	-80	240	230
-260	-72	260	255
-240	-63	280	275
-220	-55	300	300
-200	-48	320	322
-180	-41	340	345
-160	-35	360	370
-140	-30	380	395
-120	-25	400	417
-100	-20	420	440
-80	-15	440	465
-60	-12	460	487
-40	-9	480	510
-20	-5	500	535
0	0		

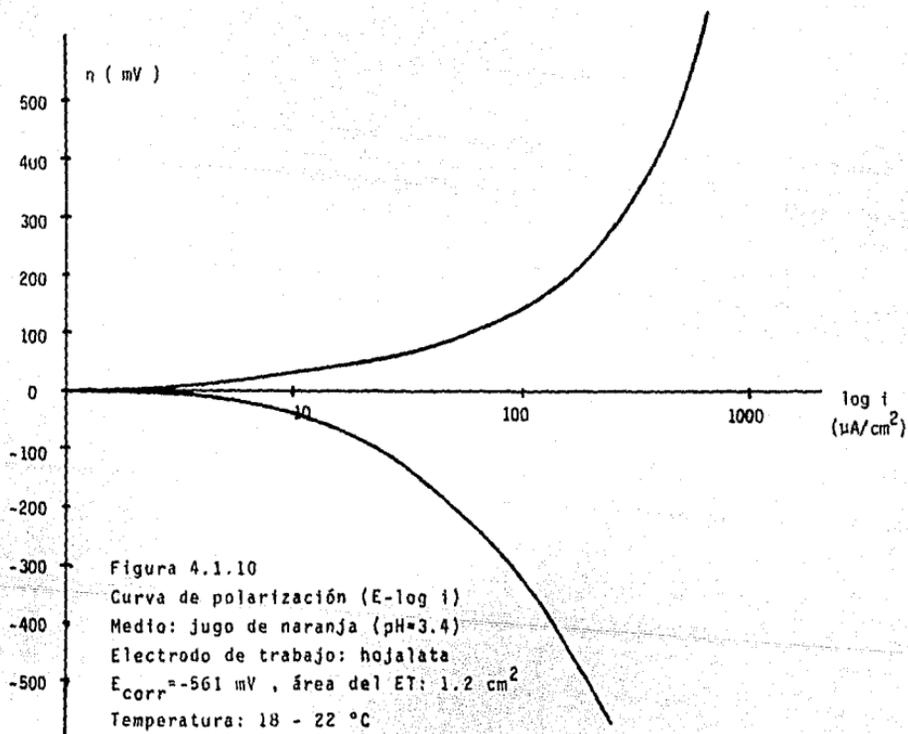


Figura 4.1.10  
 Curva de polarización (E-log i)  
 Medio: jugo de naranja (pH=3.4)  
 Electrodo de trabajo: hojalata  
 $E_{\text{corr}} = -561$  mV , área del ET:  $1.2 \text{ cm}^2$   
 Temperatura: 18 - 22 °C  
 Burbujeo de nitrógeno: 50 min.

TABLA 4.1.11

Datos de polarización.

Medio: jugo de naranja (pH=3.4) ,  $E_{corr} = -560$  mV

Electrodo de trabajo: hojalata , área del ET:  $1.2 \text{ cm}^2$

Temperatura: 18 - 22 °C

Burbujeo de nitrógeno: 50 min.

$\eta$ ( mV )	$i$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$\eta$ ( mV )	$i$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
-500	-195	20	5
-430	-185	40	15
-460	-173	60	25
-440	-162	80	40
-420	-150	100	58
-400	-139	120	75
-380	-129	140	95
-360	-118	160	114
-340	-108	180	135
-320	-98	200	155
-300	-84	220	175
-280	-80	240	195
-260	-72	260	217
-240	-65	280	238
-220	-58	300	260
-200	-50	320	282
-180	-45	340	305
-160	-39	360	327
-140	-33	380	350
-120	-28	400	370
-100	-24	420	394
-80	-20	440	415
-60	-17	460	433
-40	-12	480	460
-20	-6	500	480
0	0		

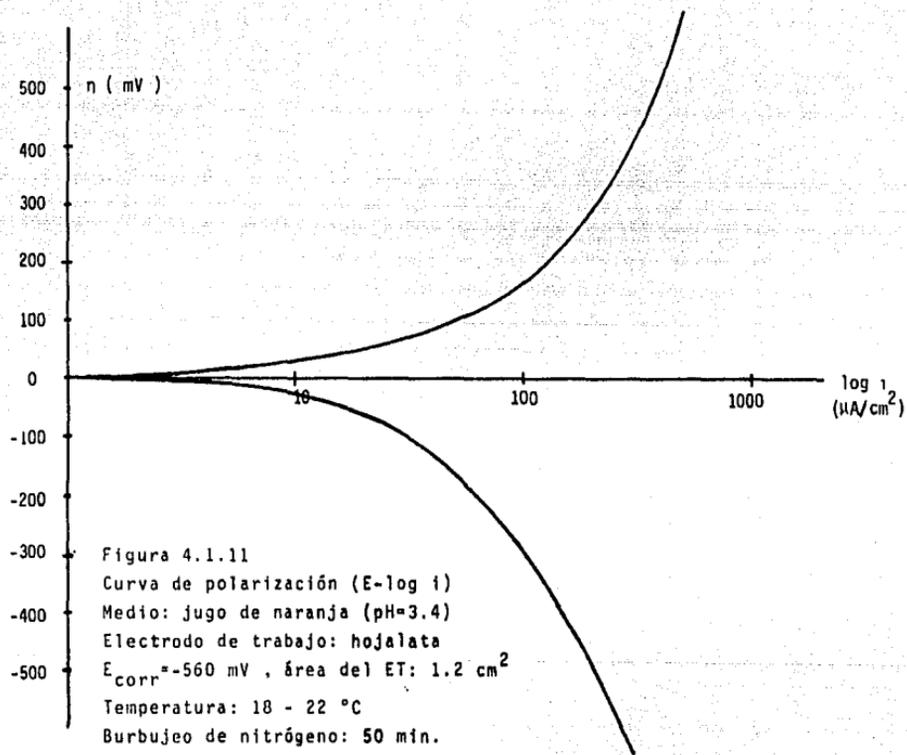


TABLA 4.2.1

Datos de polarización

Medio: jugo de naranja (pH=3.4) ,  $E_{corr} = -560$  mVET: hojalata , área del ET:  $2.47 \text{ cm}^2$ 

Temperatura: 18 - 22 °C

Burbujeo de nitrógeno: 50 min.

$\eta$ ( mV )	$i$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
-10	-5.71
- 8	-4.53
- 6	-3.33
- 4	-2.38
- 2	-0.81
0	0.00
2	1.78
4	3.36
6	5.14
8	6.84
10	8.90

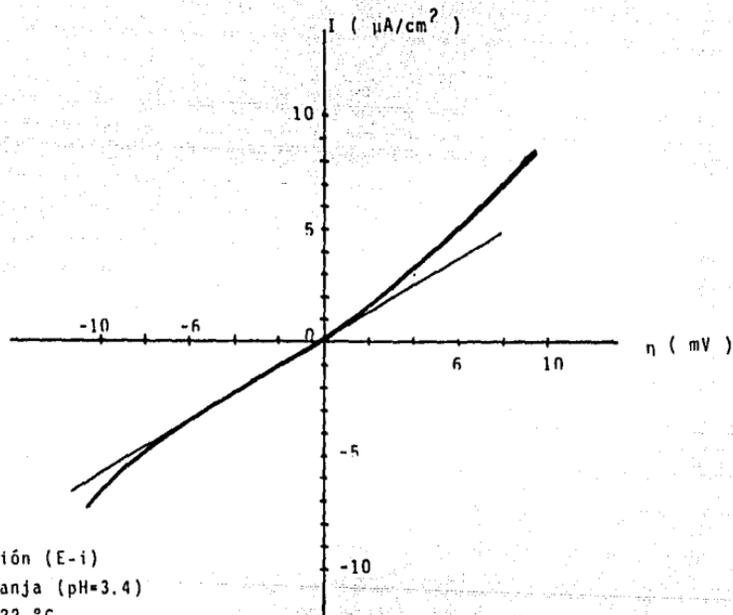


Figura 4.2.1

Curva de polarización (E-i)

Medio: jugo de naranja (pH=3.4)

Temperatura: 18 - 22 °C

ET: hojalata ,  $E_{\text{corr}} = -560 \text{ mV}$  , área del ET:  $2.47 \text{ cm}^2$

Burbejeo de nitrógeno: 50 min.

TABLA 4.2.2

Datos de polarización

Medio: jugo de naranja (pH=3.4) ,  $E_{corr} = -565$  mVET: hojalata , área del ET:  $2.45$  cm<sup>2</sup>

Temperatura: 18 - 22 °C

Burbujeo de nitrógeno: 50 min.

$\eta$ ( mV )	$i$ ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )
-10	-5.51
- 8	-4.33
- 6	-3.33
- 4	-2.20
- 2	-0.62
0	0.00
2	1.60
4	3.18
6	4.96
8	6.64
10	8.72

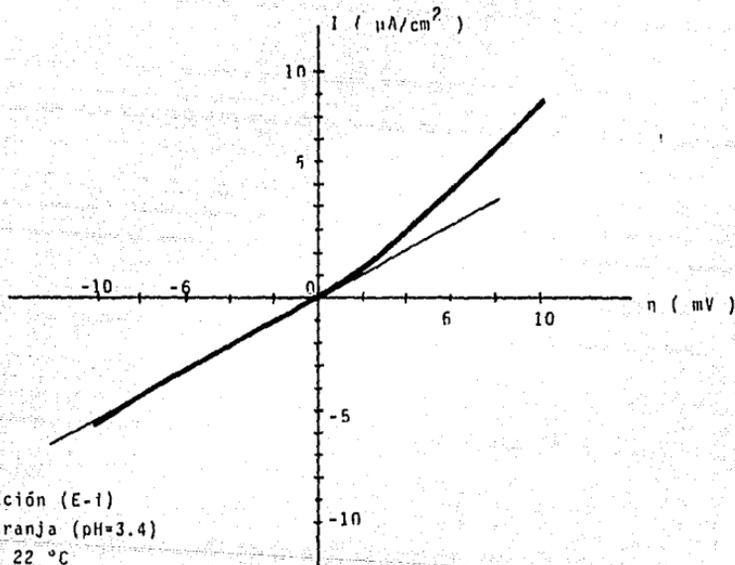


Figura 4.2.2

Curva de polarización (E-I)

Medio: Jugo de naranja (pH=3.4)

Temperatura: 18 - 22 °C

ET: hojalata,  $E_{\text{corr}} = -565$  mV

Area del ET: 2.45 cm<sup>2</sup>

Burbujeo de nitrógeno: 50 min.

TABLA 4.2.3

Datos de polarización

Medio: jugo de naranja (pH=3.4) ,  $E_{\text{corr}} = -560 \text{ mV}$ ET: hojalata , área del ET:  $1.70 \text{ cm}^2$ 

Temperatura: 18 - 22 °C

Burbujeo de nitrógeno: 50 min.

$\eta$ ( mV )	$i$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
-10	-5.23
- 8	-4.26
- 6	-3.70
- 4	-2.65
- 2	-1.26
0	0.00
2	1.53
4	3.53
6	6.00
8	9.06
10	12.47

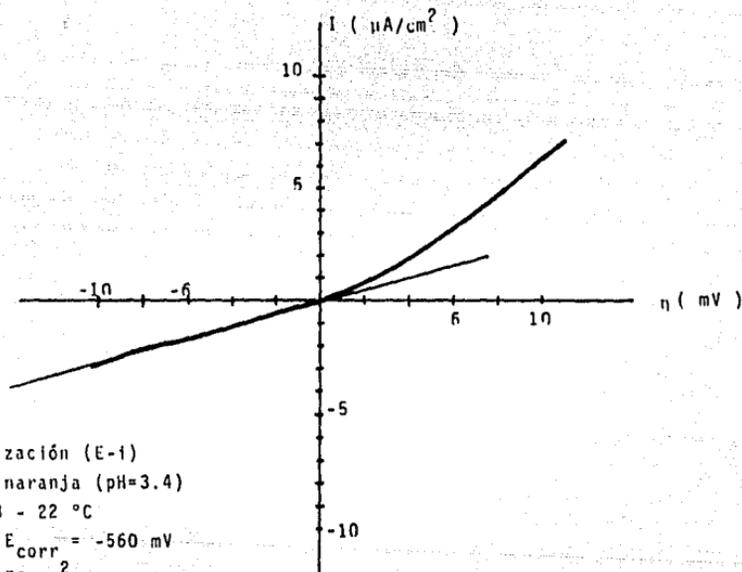


Figura 4.2.3

Curva de polarización (E-i)

Medio: jugo de naranja (pH=3.4)

Temperatura: 18 - 22 °C

ET: hojalata,  $E_{\text{corr}} = -560 \text{ mV}$

Area del ET:  $1.70 \text{ cm}^2$

Burbujeo de nitrógeno: 50 min.

TABLA 4.2.4

Datos de polarización

Medio: jugo de naranja (pH=3.4) ,  $E_{corr} = -558$  mVET: hojalata , área del ET:  $1.70 \text{ cm}^2$ 

Temperatura: 18 - 22 °C

Burbujeo de nitrógeno: 55 min.

$\eta$ ( mV )	$i$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
-10	-5.70
- 8	-4.53
- 6	-3.31
- 4	-2.40
- 2	-1.00
0	0.00
2	1.81
4	3.40
6	5.16
8	6.85
10	9.00

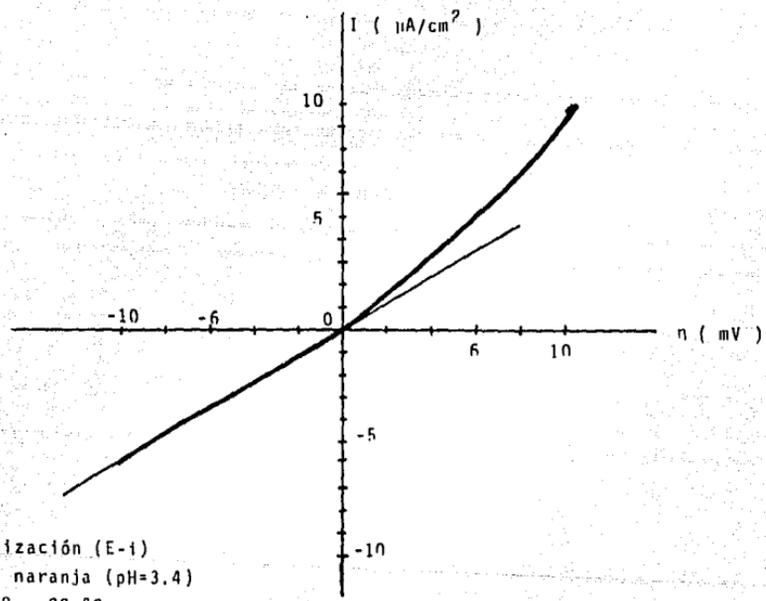


Figura 4.2.4  
 Curva de polarización (E-i)  
 Medio: jugo de naranja (pH=3.4)  
 Temperatura: 18 - 22 °C  
 ET: hojalata ,  $E_{corr} = -558$  mV  
 Area del ET:  $1.70$  cm<sup>2</sup>  
 Burbujeo de nitrógeno: 55 min.

TABLA 4.2.5

Datos de polarización

Medio: jugo de naranja (pH=3.4) ,  $E_{\text{corr}} = -562 \text{ mV}$ ET: hojalata , área del ET:  $1.7 \text{ cm}^2$ 

Temperatura: 18 - 22 °C

Burbujeo de nitrógeno: 50 min.

$\eta$ ( mV )	$i$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
-10	-5.80
- 8	-4.62
- 6	-3.41
- 4	-2.47
- 2	-1.09
0	0.00
2	1.84
4	3.46
6	5.21
8	6.93
10	8.80

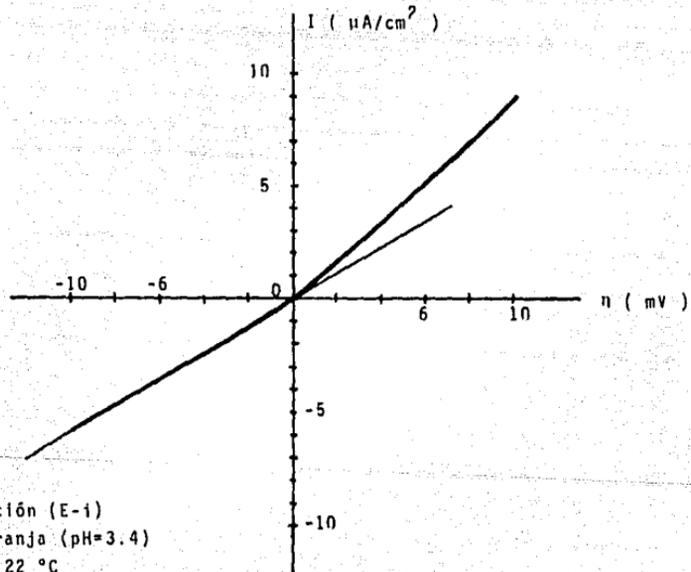


Figura 4.2.5

Curva de polarización (E-i)

Medio: jugo de naranja (pH=3.4)

Temperatura; 18 - 22 °C

ET: hojalata ,  $E_{corr} = -562$  mV

Area del ET:  $1.70$  cm<sup>2</sup>

Burbujeo de nitrógeno: 50 min.

TABLA 4.2.6

Datos de polarización

Medio: jugo de naranja (pH=3.4) ,  $E_{corr} = -557$  mVET: hojalata , área del ET:  $2.45 \text{ cm}^2$ 

Temperatura: 18 - 22 °C

Burbujeo de nitrógeno: 50 min.

$\eta$ ( mV )	$i$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
-10	-5.29
- 8	-4.32
- 6	-3.76
- 4	-2.21
- 2	-1.32
0	0.00
2	1.60
4	3.59
6	6.10
8	9.13
10	12.54

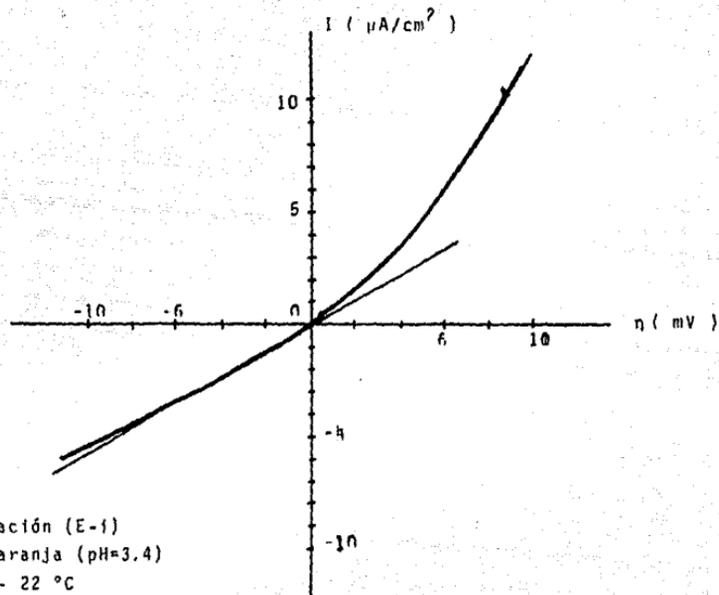


Figura 4.2.6

Curva de polarización (E-i)

Medio: jugo de naranja (pH=3.4)

Temperatura: 18 - 22 °C

ET: hojalata,  $E_{\text{corr}} = -557$  mV

Area del ET: 2.45  $\text{cm}^2$

Burbujeo de nitrógeno: 50 min.

TABLA 4.2.7

Datos de polarización

Medio: jugo de naranja (pH=3.4) ,  $E_{\text{corr}} = -558 \text{ mV}$ ET: hojalata , área del ET:  $1.85 \text{ cm}^2$ 

Temperatura: 18 - 22 °C

Burbujeo de nitrógeno: 55 min.

$\eta$ ( mV )	$i$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
-10	-5.78
- 8	-4.61
- 6	-3.40
- 4	-2.45
- 2	-1.00
0	0.00
2	1.83
4	3.46
6	5.20
8	6.92
10	8.98

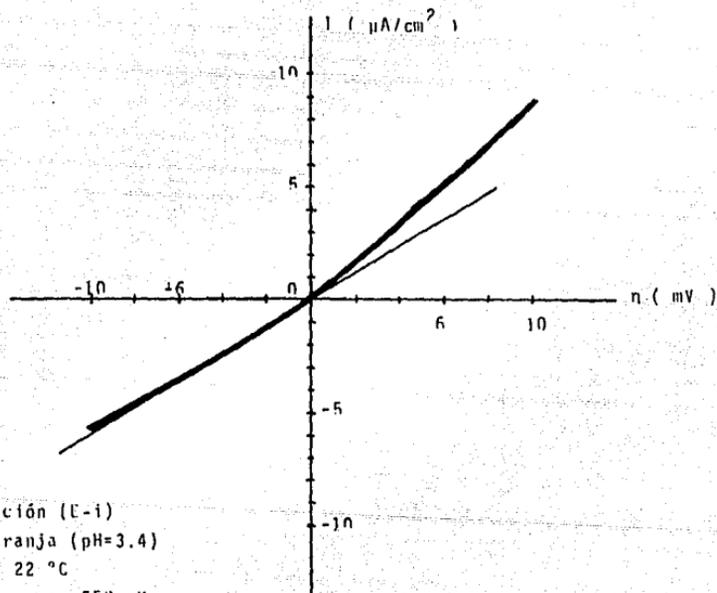


Figura 4.2.7

Curva de polarización (E-i)

Medio: jugo de naranja (pH=3.4)

Temperatura: 18 - 22 °C

ET: hojalata,  $E_{\text{corr}} = -550$  mV

Area del ET:  $1.85$   $\text{cm}^2$

Burbujeo de nitrógeno: 55 min.

TABLA 4.2.8

Datos de polarización

Medio: jugo de naranja (pH=3.4) ,  $E_{\text{corr}} = -561 \text{ mV}$ ET: hojalata , área del ET:  $2.34 \text{ cm}^2$ 

Temperatura: 18 - 22 °C

Burbujeo de nitrógeno: 50 min.

$\eta$ ( mV )	$i$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
-10	-5.38
- 8	-4.41
- 6	-3.86
- 4	-2.75
- 2	-1.39
0	0.00
2	1.67
4	3.68
6	6.16
8	9.20
10	12.62

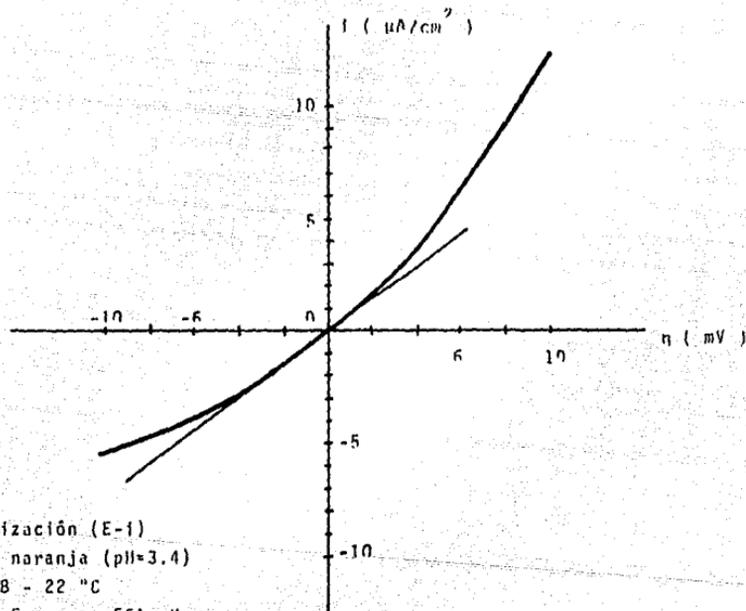


Figura 4.2.8

Curva de polarización (E-i)

Medio: jugo de naranja (pH=3.4)

Temperatura: 18 - 22 °C

ET: hojalata,  $E_{\text{corr}} = -561$  mV

Area del ET:  $2.34 \text{ cm}^2$

Burbujeo de nitrógeno: 50 min.

TABLA 4.3.1

Parámetros cinéticos de la hojalata en jugo de naranja (pH=3.3) , 20 °C.  
obtenidos por el método de extrapolación de Tafel.

Tabla	$b_a$ (mV/Década)	$b_c$ (mV/Década)	$E_{corr}$ (mV)	$i_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )	VC (mpy)
4.1.1	38	193	-550	5.2	4.964
4.1.2	33	251	-562	10.26	9.795
4.1.3	25	220	-563	9.1	8.687
4.1.4	29	195	-565	12.0	11.456
4.1.5	22	220	-560	5.6	5.346
4.1.6	32	187	-560	5.16	4.926
4.1.7	36	186	-555	13.8	13.175
4.1.8	33	187	-560	9.42	8.993
4.1.9	26	198	-558	12.0	11.456
4.1.10	28	206	-561	8.11	7.742
4.1.11	27	235	-560	11.0	10.502
$\bar{X}$	30	207.1	-559.45	9.241	8.822
LC	$30 \pm 3.30$	$207.1 \pm 14.59$	$-559.45 \pm 2.73$	$9.241 \pm 1.988$	$8.822 \pm 1.899$

TABLA 4.3.2

Parámetros cinéticos de la hojalata en jugo de naranja (pH=3.3) , 20 °C , obtenidos por la aplicación del método VICOR a los datos de polarización que han permitido calcular la Rp

Tabla	$b_a$ (mV/Década)	$b_c$ (mV/Década)	$i_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$E_{corr}$ (mV)	VC (mpy)
4.2.1	35.7	190	10.12	-560	9.66
4.2.2	29	192	7.05	-565	6.73
4.2.3	19.2	189	6.06	-560	5.78
4.2.4	28	202	6.36	-558	6.07
4.2.5	28	223	5.74	-562	5.48
4.2.6	29	198	8.53	-557	8.14
4.2.7	38	214	9.99	-558	9.53
4.2.8	25	232	7.82	-561	7.46
$\bar{X}$	28.98	205	7.42	-560.125	7.36
LC	28.98±4.895	205±13.56	7.42±1.433	-560.125±2.16	7.36±1.36

TABLA 4.3.3

Densidad de corriente y velocidad de corrosión de la hojalata en jugo de naranja (pH=3.3) , 20 °C , obtenidos por el método de Resistencia de Polarización (aplicando ecuación de Stern-Geary).

Tabla	$m = 1/R_p$	$i_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$E_{corr}$ (mV)	VC (mpy)
4.2.1	0.7180	8.168	-560	7.80
4.2.2	0.7053	8.024	-565	7.66
4.2.3	0.8456	9.62	-560	9.18
4.2.4	0.7211	8.024	-558	7.66
4.2.5	0.7304	8.31	-562	7.93
4.2.6	0.8547	9.724	-557	9.30
4.2.7	0.7300	8.305	-558	7.93
4.2.8	0.8655	9.845	-561	5.36
$\bar{X}$	0.7713	8.7525	-512.125	7.8525
LC	$0.7711 \pm 0.06$	$8.7525 \pm 0.68$	$-512.125 \pm 2.164$	$7.8525 \pm 1.01$

TABLA 4.3.4

Comparación de los parámetros cinéticos de la hojalata en jugo de naranja (pH=3.3) , 20 °C , obtenidos por ambos métodos.

Tabla	$b_a$ (mV/Década)	$b_c$ (mV/Década)	$E_{corr}$ (mV)	$i_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )	VC (mpy)
4.3.1					
$\bar{X}$	30	207.1	-559.45	9.241	8.822
LC	$30 \pm 3.30$	$207.1 \pm 14.59$	$-559.45 \pm 2.73$	$9.241 \pm 1.988$	$8.822 \pm 1.899$
4.3.2					
$\bar{X}$	28.98	205	-560.125	7.72	7.36
LC	$28.98 \pm 4.895$	$205 \pm 13.56$	$-560.125 \pm 2.16$	$7.72 \pm 1.433$	$7.36 \pm 1.36$
4.3.3					
$\bar{X}$	----	----	-560.125	8.7525	7.8525
LC	----	----	$-560.125 \pm 2.164$	$8.7525 \pm 0.68$	$7.8525 \pm 1.01$

## D I S C U S I O N

### 4.4 DETERMINACION DE LA VELOCIDAD DE CORROSION POR EL METODO DE EXTRAPOLACION DE TAFEL.

En la tabla 4.3.1 se presentan los resultados experimentales de  $E_{corr}$ ,  $i_{corr}$ , pendiente anódica y catódica de Tafel y velocidad de corrosión (VC) para un electrodo de hojalata en jugo de naranja a 20 °C.

Como se puede comprobar, se ha obtenido una muy buena reproductibilidad a lo largo de los 11 datos experimentales realizados, especialmente en lo concerniente a la determinación de la velocidad de corrosión instantánea. El valor obtenido de  $9.241 \pm 1.988 \mu A/cm^2$  que corresponde a  $8.822 \pm 1.89$  mpy con una confianza del 95%, lo que avala el método ensayado para determinar la velocidad de corrosión por métodos electroquímicos, en sustitución de los tradicionales gravimétricos. Aunado a su mayor rapidez, lo hacen un método -- confiable y fácilmente se podrá implementar en la industria conservera, como control de calidad.

### 4.5 DETERMINACION DE LA VELOCIDAD DE CORROSION POR EL METODO DE RESISTENCIA DE POLARIZACION (Rp).

En la tabla 4.3.2 se presentan los resultados experimentales de los parámetros cinéticos obtenidos por aplicación del método VICOR para datos de polarización pre-Tafelianos.

Como se puede comprobar en la tabla 3.4.4 la comparación con los resultados obtenidos con los del método de extrapolación de Tafel es muy buena, lo cual confirma la bondad -- de ambos métodos para este sistema en particular.

En la tabla 4.3.3 se resúmen los resultados de la velocidad de corrosión obtenida por el método de medida de la resistencia de polarización en condiciones potencioestáticas. La comparación de los resultados obtenidos por los otros métodos es asimismo, muy buena y nos confirma que para éste sistema, la determinación de la velocidad de corrosión se puede lograr indistintamente.

Si bien por razones de rapidez, y ante la precisión lograda por los tres medios ensayados es semejante, serfa recomendable proponer el método de la resistencia de polarización, - hay que tener en cuenta que este método, a través de la ecuación de Stern - Geary (25) necesita de los parámetros de las pendientes de Tafel, que se pueden obtener por los otros dos métodos propuestos.

Si se trata de seguir la evolución de la corrosión de la hojalata a efectos de control y por tanto, sin necesidad de determinar la velocidad de corrosión en valor absoluto, el método de la resistencia de polarización ( $R_p$ ) parece el recomendable.

Además dada la excelente reproducibilidad encontrada en la determinación de las pendientes de Tafel, se puede proponer en principio la utilización de éste método para determinar los valores de la velocidad de corrosión, sabiendo que:

$$i_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p}$$

$$\text{donde: } B = \frac{b_a b_c}{2.303 (b_a + b_c)} = \frac{(207) (30)}{2.303 (207+30)}$$

$$B = 11.37$$

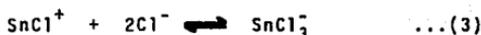
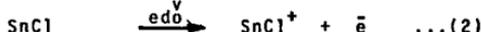
por lo tanto tenemos:

$$i_{\text{corr}} = \frac{11.37}{R_p}$$

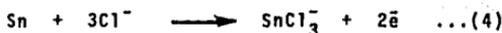
Con esta ecuación se dispone de un método rápido, seguro y - confiable, para determinar la velocidad de corrosión en este sistema, incluso en aquellos casos en que se disponga de un equipo que permita únicamente determinar la resistencia de - polarización ( $R_p$ ) ya que se conocen los valores de las pen- dientes de Tafel y por ende el valor de B.

#### 4.6 MECANISMO Y CINETICA DE CORROSION.

En base al análisis efectuado en el jugo de naranja utiliza- do como electrolito, que presenta una concentración de iones cloruros de 930 ppm, se propone el siguiente mecanismo:



y como reacción global:



En base al mecanismo propuesto, tomando como etapa determi- nante de la velocidad de corrosión la segunda, bajo condicio- nes de adsorción de Temkin ( $0.1 < \theta < 0.9$ ) para la especie in- termedia adsorbida,  $\text{SnCl}$  ( $\theta_{\text{SnCl}}$ ) se tiene:

$$i_2 = F k_2 \theta \exp(\beta g \theta) \exp(\beta F E / RT)$$

Suponiendo que la primera etapa esta en condiciones de cuasi- equilibrio, o sea que  $v_1 = v_{-1}$

$$k_1 [\text{Cl}^-] (1-\theta) \exp(-\beta g \theta) \exp(\beta F E / RT)$$

$$= k_{-1} \theta \exp(+ (1-\beta) g \theta) \exp(- (1-\beta) F E / RT)$$

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp(-g\theta) = \frac{k_1}{k_{-1}} \left| \text{Cl}^- \right| \exp(FE/RT)$$

El término lineal es despreciable frente al exponencial para recubrimientos intermedios, luego:

$$\exp(g\theta) = k_1/k_{-1} \left| \text{Cl}^- \right| \exp(FE/RT)$$

y sustituyendo tenemos:

$$i_2 = F k_2 \left| \frac{k_1}{k_{-1}} \right|^\beta \left| \text{Cl}^- \right|^\beta \exp(2\beta FE/RT)$$

de donde la pendiente de Tafel teórica:

$$b = \frac{E}{\log i} = \frac{2.303-RT}{2\beta} = 30 \text{ mV}$$

el cual coincide con el valor de la pendiente anódica de -- Tafel experimental y por lo tanto, confirma el mecanismo -- propuesto.

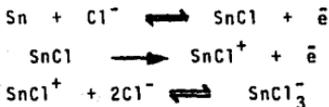
V

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

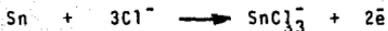
## V.- CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados experimentales obtenidos se puede concluir lo siguiente:

- 1.- Los métodos electroquímicos de medida de la velocidad de corrosión: Extrapolación de Tafel y Resistencia de Polarización, presentan una buena concordancia y reproducibilidad en el sistema hojalata - jugo de naranja.
- 2.- En cuanto al método alternativo para medir la velocidad de corrosión, basado en el programa VICOR, que tiene en cuenta los datos de polarización pre-Tafelianos, sus resultados coinciden con los obtenidos por los otros métodos.
- 3.- Se ha determinado el mecanismo de disolución de la hojalata en jugo de naranja, en base a los parámetros cinéticos obtenidos:



y como reacción global:



en el cual, se toma en cuenta como producto final la formación de la especie  $\text{SnCl}_3^-$ , en base a la alta concentración de cloruros encontrados en el análisis del jugo.

- 4.- Al poder determinar confiablemente la velocidad de corrosión instantánea por técnicas electroquímicas, se

dispone de un método que permite hacer predicciones sobre la durabilidad de los envases de hojalata..

- 5.- Dada la reproducibilidad de los métodos electroquímicos para determinar la velocidad de corrosión instantánea, se pueden utilizar a efecto de selección de diferentes calidades de hojalata.
- 6.- Por la excelente reproducibilidad encontrada en la - determinación de las pendientes de Tafel, se propone la utilización del método de Resistencia de Polarización para determinar los valores de la velocidad de corrosión mediante:

$$i_{\text{corr}} = \frac{11.37}{R_p}$$

éste método puede implementarse industrialmente, ya sea para la selección de la hojalata en función del producto a envasar (jugo de naranja) o bien para el control de calidad del envase.

**V I**

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

## VI.- B I B L I O G R A F I A.

- 1.- ASTM G1-81 Preparing, Cleaning and Evaluation Corrosion Test Specimens.
- 2.- ASTM G3-74 Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing.
- 3.- ASTM G5-78 Standard Reference Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements.
- 4.- Application Note. Tafel Plots, Parc A.N., 148 (1977).
- 5.- Barnartt, Sidney. Linear Corrosion Kinetics. Corrosion Science, Vol. 9, 145 (1969).
- 6.- Barnartt, Sidney. Two-Point and Three-Point Methods for The Investigation of Electrode Reaction Mechanisms. Electrochemical Acta, Vol. 15, 1313 (1970).
- 7.- Barnartt, S. and Donaldson, M. Three Point Method for Evaluation Corrosion Current and Tafel Slopes from a Single Polarization Curve. Corrosion - NACE, Vol. 39, No. 1, 1983.
- 8.- Bockris, J. and Reddy, A. Modern Electrochemistry. Plenum Press, New York, 1970.
- 9.- Costa, J.M. Fundamentos de Electrónica. Alhambra S.A., España (1981).
- 10.- Danielson, Mike. An Evaluation of The Three-Point Method to Measure Corrosion Rates. Corrosion - NACE, Vol. 38, No. 11, 579 (1982).
- 11.- Encyclopedia of Chemical Technology. Interscience Publisher. USA.
- 12.- Evans, U.R. An Introduction to Metallic Corrosion. Arnold, London (1981).

- 13.- Feliu, V. and Feliu, S. A Noniterative Method for Determining Corrosion Parameters from a Sequence of Polarization Data. Corrosion - NACE, Vol. 42, No. 3, 151 (1986).
- 14.- Fontana, G. Corrosion Engineering. Mc Graw Hill, New York (1967).
- 15.- Fontana, G. and Staehle, R.W. Advances in Corrosion Science and Technology. Vol. 6, Plenum Press, New York (1970).
- 16.- Galvele, J.R. Procesos de Corrosión. Programa Multinacional de Metalurgia, OEA, Argentina (1976).
- 17.- Genescá, J. y Avila, J. Métodos Electroquímicos para la Medición de la Velocidad de Corrosión. Curso Internacional de Corrosión. IMP, 1983.
- 18.- Hoare, W.E. The Technology of Tinplate. Arnold, London (1965).
- 19.- Hoare, W.E. Tinplate Handbook. International Tin Research Institute, London, 181 (1963).
- 20.- Le Roy, R.L. Evaluation of Corrosion Rates from Polarization Measurements. Corrosion - NACE, Vol. 31, No. 5, 173 (1975).
- 21.- Le Roy, R.L. Evaluation of Corrosion Rates from Non Linear Polarization Data. Journal of Electrochemical Society, Vol. 124, No. 7, 1977.
- 22.- Le Roy, R.L. The Range of Validity of The Linear Polarization Method for Measurement of Corrosion Rates. Corrosion - NACE, Vol. 29, No.7, 1973.
- 23.- Lewis, G. Thermodynamics. 2a. Edición, Mc Graw Hill, New York (1961).

- 24.- Mansfeld, F. Tafel Slopes and Corrosion Rates from Polarization Resistance Measurements. Corrosion - NACE, Vol. 29, No. 10, 397 (1973).
- 25.- Mansfeld, F. and Keith B. Oldham. A Modification of The Stern-Geary Linear Polarization Equation. Corrosion Science, Vol. 11, 787 (1971).
- 26.- Mansfeld, F. and Keith B. Oldham. On The So-Called Linear Polarization Method for Measurement of Corrosion Rates. Corrosion - NACE, Vol. 27, No. 10, 434 (1971).
- 27.- Mansfeld, F. and Keith B. Oldham. Corrosion Rates from Polarization Curves: A New Method. Corrosion Science, Vol. 13, 813 (1973).
- 28.- Mansfeld, F. and Kending, M. Concerning The Choise of Scan Rate in Polarization Measurements. Corrosion - NACE Vol. 37, No. 9, 1981.
- 29.- Mantell, C.L. Ingenieria Electroquímica. Reverté. España, 1980.
- 30.- Pourbaix, M. Atlas of Electrochemical Equilibrio. Pergamon, Oxford, 1966.
- 31.- Radhakrishnamurty, P. Linear Polarization Equations for Corrosion Systems. Electrochemical Acta, Vol. 23, 1978.
- 32.- Roy, K. and Sircar, S. Determination of Tafel Slopes and Corrosion Rates from Cathodic Polarization Curves. A Graphical Method. Journal of Electrochemistry Society, Vol. 125, No. 6, 1976.
- 33.- Scully, J.C. The Fundamentals of Corrosion. Pergamon Press, 1966.
- 34.- Shreir, L.L. Corrosion. Metal/Environment Reactions. Newnes-Butterworths, Boston, 1979.

- 35.- Shreir, L.L. Corrosion Control. Newnes-Butterworths, Boston, 1979.
- 36.- Stern, L. and Geary, A.L. Electrochemical Polarization. Journal of Electrochemical Society, Vol. 104, No.1, 56 (1967).
- 37.- Stern, M. A Method for Determining Corrosion Rates from Linear Polarization Data. Corrosion National Association of Corrosion Engineers, Vol. 14, 61 (1958).
- 38.- Uhlig, H.H. Corrosion and Corrosion Control. 2a. Ed., Wiley, New York, 1971.
- 39.- Villareal, D.E. Elementos de Electroquímica Formativa. 1a. Ed. México, 1970.
- 40.- West, J. Basic Corrosion and Oxidation. Wiley, New York, 1980.