

1  
2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

EXAMEN DE PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

"PASIVACION DEL ZINC EN MEDIO  
BORATO DE SODIO 0.1 MOLAR "

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERO QUIMICO METALURGICO

P R E S E N T A :  
JOSE LUIS ALARCON FLORES



MEXICO, D. F.

1996

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

**Jurado Asignado:**

**Presidente Prof. GENESCA LLONGUERAS JUAN**

**Vocal: Prof. RODRIGUEZ GOMEZ FRANCISCO JAVIER**

**Secretario: Prof. ARGANIS JUAREZ CARLOS ROSENDO**

**1er. Suplente: Prof. RODRIGUEZ RIVERA CARLOS**

**2do. Suplente: Prof. GONZALEZ SANCHEZ JORGE ANTONIO**

**Sitio donde se desarrolló el tema: Laboratorio de Corrosión, Edificio "D"  
Facultad de Química.**

**Asesor del Tema: Doctor Joan Genescá Llongueras**



Asesor

**Sustentante: Alarcón Flores José Luis.**



Sustentante

#### AGRADECIMIENTOS:

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química, por haberme otorgado el privilegio de una buena Educación Profesional.

Al CCH Axcaputzalco, por todos los buenos momentos que ahí pase.

A todo el grupo del Laboratorio de Corrosión del Edificio "D", de la Facultad de Química, por ser un excelente ambiente de trabajo. En especial a su encargado, al I.Q.M. Carlos Rodríguez Rivera, por todo su apoyo.

Al Doctor Francisco Javier Rodríguez Gómez y al Maestro Carlos Rosendo Arganis Juárez, por sus valiosas sugerencias en el mejoramiento de este trabajo.

Y muy especialmente al Doctor Joan Genescá Llongueras por su apoyo incondicional durante toda la realización de esta Tesis.

### **DEDICATORIAS:**

Esta tesis esta dedicada:

A la persona que me lo ha dado todo y sin la cual yo no sería nada, mi madre:  
**GUADALUPE FLORES DOMINGUEZ.**

A mi hermano Claudio Armando, su esposa Antonia Garduño y sus hijos:  
Claudia Gabriela y Luis Armando.

A mi hermana María Guadalupe, ya que sin su apoyo seguramente no me encontraría aquí.

A mi hermana María Elena, su esposo Alfredo Figueroa y sus hijos:  
Alfredo, Edgar Daniel, Joel Alejandro y Montserrat Anahí.

A mi hermano Tomás Javier, su esposa Lidia Carbajal y sus hijos:  
Jonhatan Javier, Brayant Omar y Yair Uriel.

Y a todos mis demás familiares.

A todos mis compañeros y amigos, con quienes compartí momentos duros, pero muchos más momentos agradables.

A la memoria de:  
Mi tío Federico Flores Domínguez.

Y muy especialmente a la persona que con su espíritu me impulso a terminar esta carrera, mi padre:

**CLAUDIO ALARCON MOLINA,**  
( 1911 - 1991 )

## RESUMEN

El presente trabajo muestra los resultados obtenidos para el Circuito Eléctrico Equivalente del Sistema Zinc-Borato de Sodio 0.1 Molar. Pero solamente para el barrido de frecuencias de 1KHz a 500MHz, pues el paquete de computación desarrollado por Boukamp, EQUIVORT (Equivalent Circuit), no lo pudo simular hasta los 100MHz originales. Se tuvo que recurrir a este paquete debido a que los medios círculos, en la representación de Nyquist para la Impedancia Electroquímica, jamás mostraron una tendencia a cerrarse.

Por ello mismo, no se pudo saber si el proceso de difusión tiene una aportación significativa en este sistema.

A grandes rasgos, lo realizado en esta tesis fué:

- 1.- Hacer un seguimiento del Potencial de Corrosión con respecto al tiempo. Hasta que este potencial fuera estable, esto es, que el material (zinc) se encontrara pasivado.
- 2.- Hacer ahora el seguimiento, durante el mismo período de tiempo, pero con la Técnica de Impedancia Electroquímica. Obteniendo sus representaciones más comunes, los diagramas de Nyquist y de Bode.
- 3.- Obtener el Circuito Eléctrico Equivalente, por medio de la extrapolación de los datos, con la ayuda del paquete de computación desarrollado por Boukamp, EQUIVORT.
- 4.- Y por último, analizar los resultados obtenidos.

## INDICE

	Páginas:
Prólogo.....	1
Objetivos.....	2
Capítulo 1: Introducción.....	3 - 7
Capítulo 2: Fundamentos Teóricos.....	8 - 19
Capítulo 3: Técnica Experimental.....	20 - 28
1ra. Parte: Antecedentes.....	20 - 24
2da. Parte: Técnica Experimental.....	25 - 28
Capítulo 4: Resultados Experimentales, Análisis de Resultados y Conclusiones.....	29 - 57
Bibliografía.....	58
Sugerencias a Trabajos Posteriores.....	59
Glosario.....	60 - 62

**PROLOGO:**

El presente trabajo no tiene antecedentes similares en cuanto a su tratamiento, puesto que los estudios hechos con anterioridad con zinc, no presentan el estudio de su comportamiento a la pasivación usando como electrolito al Borato de Sodio. Lo que se busca con este trabajo es determinar si la técnica de Impedancia Electroquímica es una herramienta útil en el seguimiento del proceso de pasivación de un metal (en este caso el zinc) y puede ser utilizada para este fin.

Este trabajo surgió como una inquietud del Laboratorio de Corrosión y espero que sirva como apoyo a trabajos posteriores que se hagan a este respecto, y que cuando menos los resultados encontrados aquí tengan alguna utilidad, para estudios futuros.

OBJETIVOS:

- 1.- Demostrar que se puede seguir el proceso de pasivación del Zinc mediante la técnica de Impedancia Electroquímica.
- 2.- Postular un mecanismo que permita comprender la pasivación del Zinc.
- 3.- Proponer el(los) circuito(s) eléctricos(s) equivalente(s) para el proceso de pasivación del Zinc en medio Borato de Sodio 0.1 Molar.

## CAPITULO I: INTRODUCCION

El zinc es uno de los dos metales que son usados más extensamente en recubrimientos protectores en acero y algunas veces en aluminio. Sus excelentes propiedades protectoras, junto con su relativamente alta resistencia a la corrosión en un ambiente natural, garantizan que el zinc tenga grandes aplicaciones industriales.

Cuando se usa como un recubrimiento (el cual es del tipo anódico), éste no solamente protege mecánicamente por medio del blindaje, sino también electroquímicamente. El zinc y sus aleaciones son usadas como ánodos galvánicos. Grandes cantidades de zinc son usadas para producir aleaciones cobre-zinc (latón), sin embargo, las aleaciones base-zinc encuentran pocas aplicaciones. La susceptibilidad del zinc a la pasivación es insignificante, aunque éste puede ser fácilmente pasivado en soluciones de cromato.

**Corrosión Atmosférica:**

La resistencia del zinc a la corrosión en todo tipo de atmósferas es su propiedad más explotada. En productos de zinc sujetos a trabajo, esta atribución es aprovechada durante toda su vida de servicio. En acero galvanizado, la resistencia a la corrosión inicial del zinc continúa aprovechándose dentro de la vida de servicio de la pieza, cuando el acero base es finalmente expuesto, la capacidad del zinc para proteger continúa sacrificándose.

Varios factores contribuyen a la velocidad a la cual el zinc se corroe en su exposición al aire libre, como son la frecuencia y duración del contacto con la humedad y la velocidad de secado en la atmósfera. Cerca de lugares industriales las condiciones son agravadas por los contaminantes, usualmente ácidos. De este modo, la velocidad de ataque depende en gran medida del grado de acidez en la atmósfera. Las condiciones atmosféricas más dañinas son aquellas en las cuales el metal permanece mojado frecuentemente, resultantes del rocío, lluvia y niebla, especialmente si la humedad tiene un alto contenido de acidez.

**Corrosión Acuosa:**

La temperatura, gases en el agua y la dureza del agua, solas o combinadas, influyen en la velocidad de corrosión (o resistencia a la corrosión) del zinc. La velocidad de corrosión del zinc se incrementa rápidamente cuando la temperatura de los alrededores alcanza aproximadamente 60°C ( 140°F ). En este punto, hay un cambio, y la velocidad decrece marcadamente a 100°C ( 212°F ). Bajo circunstancias comparables, la velocidad de corrosión del zinc en agua es menor que la del hierro. Es por ello, que los recubrimientos de zinc son muy usados en medios acuosos. Con otros metales, la velocidad de ataque cambia considerablemente con variaciones en las condiciones de exposición. En todos los metales ( y por supuesto también en el zinc), la velocidad de corrosión depende de la temperatura, pH y concentración de oxígeno, y se incrementa cuando el contenido de bióxido de carbono y oxígeno aumenta.

Bajo condiciones en las cuales el contenido de oxígeno no puede ser suministrado tan rápido como es consumido por el proceso de corrosión, tal como en agua estancada, el zinc es atacado rápidamente en áreas localizadas, con lo cual hay creación de picaduras. Cuando hay más oxígeno disponible, la corrosión se lleva a cabo más uniformemente. Con nuevos incrementos en el contenido de oxígeno en el agua, la velocidad de corrosión del zinc se incrementa. Por ejemplo, cuando películas delgadas de humedad condensada se forman sobre una superficie de zinc, el suministro rápido de oxígeno concurrente en la superficie tiene un efecto definitivo de aceleración sobre la velocidad de corrosión.

Esto y los diferentes ataques en agua estancada pueden ser minimizados por el uso de películas de cromatos. La experimentación ha mostrado que, con piezas de prueba inmersas completamente en agua en las cuales se introduce oxígeno, la corrosión ocurre en alrededor de 8 veces más que en especímenes en agua que ha sido calentada para remover gases y enfriado sin contacto al aire.

#### Aguas Dulces Naturales:

La velocidad de corrosión del zinc en aguas dulces naturales depende de la composición del agua, la cual puede variar sobre un amplio intervalo. La dureza del agua es una consideración importante; de este modo, la corrosión es menor que en aguas suaves. Por ejemplo, ha sido observado con zinc de alta pureza que la velocidad de corrosión puede oscilar desde  $3\text{mg}/\text{dm}^2\text{-día}$  en agua dura a  $27\text{mg}/\text{dm}^2\text{-día}$  en agua destilada.[3]

#### Sales Disueltas, Ácidos y Bases:

El zinc no puede ser considerado para su uso en ácidos y álcalis fuertes. También los ácidos diluidos aceleran la velocidad de corrosión de zinc más allá de los límites de utilidad. Soluciones alcalinas de moderada fuerza son menos corrosivos que la correspondiente concentración de ácidos, pero son todavía suficientemente corrosivos como para eliminar al zinc como un material candidato.

La adición de hierro, níquel, cobre y metales nobles en estos medios, a causa de su bajo sobrevoltaje de hidrógeno, incrementan considerablemente la corrosión del zinc en medios ácidos.

En soluciones neutras, el zinc se corroe básicamente por la presencia de oxígeno y las impurezas en el zinc no producen cambios en su comportamiento a la corrosión. El zinc no es resistente a álcalis, porque el óxido de zinc es anfótero y forma zincatos en solución, tales como  $\text{Na}_2\text{ZnO}_2$ .

#### Líquidos No-acuosos y Gases:

Muchos líquidos orgánicos que son casi neutros en pH y substancialmente libres de agua no atacan al zinc. A causa de esto, los productos de zinc y de sus recubrimientos son comúnmente usados en gasolina, glicerina y tricloro-etileno inhibido. La presencia de agua puede causar corrosión localizada, en estos medios, a causa de la carencia de oxígeno. Con agua presente, el zinc puede funcionar como un catalizador en la descomposición de compuestos semejantes al tricloro-etileno, con lo cual resulta un ataque ácido. Algunos compuestos orgánicos, tales como glicerina de baja calidad, atacan al zinc ( en este caso, son las impurezas las que lo atacan).

El zinc puede entrar en contacto con muchos gases comunes a temperaturas normales, proporcionando el agua no presente, el contenido de humedad estimula el ataque hacia él. El cloro seco no afecta al zinc, y el sulfuro de hidrógeno (ácido sulfhídrico) también es inofensivo, porque el sulfuro de zinc que se forma es insoluble. Por otro lado, el dióxido de azufre y los cloruros tienen un efecto corrosivo porque se forman sales higroscópicas.

#### Aplicaciones en el Procesamiento de Comida (Alimentos):

El zinc y sus recubrimientos son regularmente evitados por las industrias procesadoras de alimentos, simplemente porque el zinc no es suficientemente estable en esos ambientes. Además, las sales de zinc son tóxicas.[3]

#### Inhibidores de la Corrosión:

Cuando el zinc está en contacto con agua en un sistema cerrado, los inhibidores son comúnmente usados para minimizar la corrosión. Los inhibidores incluyen dicromato de sodio, silicato de sodio y bórax. Para muchos propósitos, el ajuste del pH a la mitad del intervalo alcalino y también la adición de dicromato de sodio al sistema es la técnica preferida para el control de la corrosión. Una cantidad insuficiente de inhibidor puede provocar corrosión por picaduras.

NOTA: El borato de sodio no se utiliza específicamente como inhibidor, sino como una solución reguladora de pH (buffer), que permite una mejor inhibición de la corrosión en el zinc.

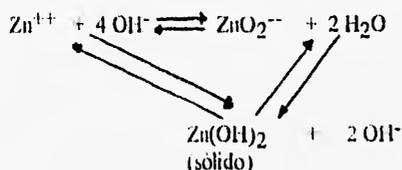
#### Borato de Sodio:

Borato de Sodio ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ): También conocido como tetraborato de sodio y piroborato de sodio, es un polvo cristalino blanco que funde a  $120^\circ\text{C}$  ( $248^\circ\text{F}$ ). El Borato de Sodio en su forma natural impura es también conocido como Bórax.

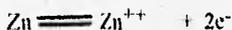
Bórax: Borato de Sodio Hidratado ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ): Es un sólido cristalino que se encuentra en California, Tibet, la India y América del Sur; sirve como fundente para soldadura y entra en la composición de esmaltes, vidrio resistente al calor, vidrioado para loza, detergentes, limpiadores y desengrasadores. Se utiliza también en la preparación de ácido bórico. Al fundirse con óxidos metálicos toma el color distintivo del metal, lo que constituye la prueba llamada "perla de bórax".

## Propiedades del Zinc en Solución:

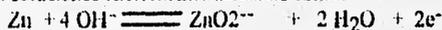
El zinc existe en soluciones ácidas como  $Zn^{++}$  y en soluciones fuertemente alcalinas como  $ZnO_2^{--}$ , el anión del zincato de sodio,  $Na_2ZnO_2$ . Probablemente en el intervalo de pH intermedio, cationes simples y aniones complejos coexisten, pero solamente en pequeñas concentraciones, por causa de la limitada solubilidad del hidróxido de zinc. Omitiendo complicaciones debidas a la existencia del  $HZnO_2^-$ , se puede escribir el triple equilibrio:



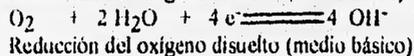
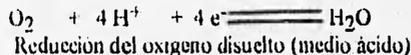
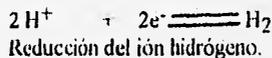
La dilución llevará el equilibrio de derecha a izquierda, y la adición extra de álcalis la llevará de izquierda a derecha. La reacción anódica durante la corrosión del zinc puede ser escrita en soluciones ácidas y cercanas a la neutralidad como:



pero en soluciones fuertemente alcalinas como:



En líquidos ácidos y alcalinos la correspondiente reacción catódica es la liberación de hidrógeno, pero en soluciones cercanas a la neutralidad es la reducción del oxígeno.



En aire seco, por la influencia de oxígeno atmosférico, una película de óxido de zinc es formada inicialmente, pero ésta se puede convertir en hidróxido de zinc, carbonato de zinc u otras sales básicas de zinc por la acción del agua, dióxido de carbono e impurezas químicas presentes en la atmósfera.

#### Capacitancia de la Doble Capa del Zinc:

Valores reportados de la capacitancia de la doble capa significativamente más grandes que  $20\mu\text{f}/\text{cm}^2$ , generalmente incluyen pseudocapacitancias asociadas con los procesos faradaicos y de adsorción. Análisis cuidadosos de los datos frecuentemente permiten la asignación de casi  $20\mu\text{f}/\text{cm}^2$  para la capacitancia de la doble capa, incluso en presencia de procesos faradaicos o de adsorción.

Doble capa : La intercara entre un electrodo (en este caso el zinc) y un electrolito (en este caso el borato de sodio) creada por la interacción carga-carga conduciendo a un alineamiento de iones de cargas opuestas en la superficie del electrodo (el zinc, en este caso). El modelo simple es representado por un condensador de placas paralelas.

En aire seco, por la influencia de oxígeno atmosférico, una película de óxido de zinc es formada inicialmente, pero ésta se puede convertir en hidróxido de zinc, carbonato de zinc u otras sales básicas de zinc por la acción del agua, dióxido de carbono e impurezas químicas presentes en la atmósfera.

#### Capacitancia de la Doble Capa del Zinc:

Valores reportados de la capacitancia de la doble capa significativamente más grandes que  $20\mu\text{F}/\text{cm}^2$ , generalmente incluyen pseudocapacitancias asociadas con los procesos faradaicos y de adsorción. Análisis cuidadosos de los datos frecuentemente permiten la asignación de casi  $20\mu\text{F}/\text{cm}^2$  para la capacitancia de la doble capa, incluso en presencia de procesos faradaicos o de adsorción.

**Doble capa:** La intercara entre un electrodo (en este caso el zinc) y un electrolito (en este caso el borato de sodio) creada por la interacción carga-carga conduciendo a un alineamiento de iones de cargas opuestas en la superficie del electrodo (el zinc, en este caso). El modelo simple es representado por un condensador de placas paralelas.

## CAPITULO 2: FUNDAMENTOS TEORICOS

El diagrama de equilibrio y su interpretación:

Establecimiento del diagrama:

En la figura 1 se presentan las condiciones del equilibrio termodinámico del sistema zinc-agua a 25 °C. De todos los óxidos e hidróxidos de zinc existentes en solución acuosa, solamente la forma más estable,  $\epsilon$ -Zn(OH)<sub>2</sub> ha sido considerada.

Esta figura es válida solamente en ausencia de sustancias con las cuales el zinc puede formar complejos solubles o compuestos insolubles. De acuerdo a Charlot y Gmelin[1], el zinc forma los siguientes complejos: amina, cianida, tiocianida, complejos oxálico e hidrocórico y complejos con etilendiamina, piridina, amilina e hidracina. Hay un gran número de compuestos de zinc escasamente solubles, incluyendo los siguientes: el sulfuro blanco ZnS, cobaltocianida de Zinc, fósforo amoniacal-cálcico, el iodato Zn(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y el carbonato de zinc.

La figura 2a deducida de la fig. 1 sobre la base de ciertas suposiciones, representa las condiciones teóricas de la corrosión, inmunidad y pasivación del zinc, para el caso en el cual el metal es pasivado por una película de  $\epsilon$ -hidróxido de zinc. La figura 2b representa esas condiciones para zinc en la presencia de soluciones conteniendo bicarbonato.

La figura 4, establecida de las ecuaciones 6,7 y 8, representa la influencia del pH sobre la solubilidad de los óxidos e hidróxidos de zinc. Las dos curvas (a) y (g) se refieren respectivamente al  $\epsilon$ -Zn(OH)<sub>2</sub> y al Zn(OH)<sub>2</sub> amorfo.

## Estabilidad, corrosión y pasivación del Zinc:

El zinc es termodinámicamente inestable en presencia de agua y soluciones acuosas y tiende a disolverse con evolución de hidrógeno en soluciones ácidas, neutras o muy alcalinas. Esta reacción frecuentemente tiene lugar muy despacio cuando el zinc es muy puro, en presencia de ácido sulfúrico, por ejemplo; esto es debido al gran sobrepotencial de desprendimiento de hidrógeno sobre el zinc. El ataque es muy rápido si el zinc es puesto en contacto con un metal de bajo sobrepotencial de hidrógeno, tal como el platino; una evolución abundante de hidrógeno ocurre entonces sobre el platino, simultáneamente con la corrosión del zinc.



## Una Substancia Sólida y Una Substancia Disuelta:

Solubilidad de las substancias sólidas:

valencia: 2+

- 6.-  $Zn^{++} + H_2O = ZnO + 2 H^+$  a.  $\log(Zn^{++}) = 10.96 - 2pH$   
g.  $\log(Zn^{++}) = 12.26 - 2pH$
- 7.-  $ZnO + H_2O = HZnO_2^- + H^+$  a.  $\log(HZnO_2^-) = -16.68 + pH$   
g.  $\log(HZnO_2^-) = -15.37 + pH$
- 8.-  $ZnO + H_2O = ZnO_2^{--} + 2 H^+$  a.  $\log(ZnO_2^{--}) = -29.78 + 2pH$   
g.  $\log(ZnO_2^{--}) = -28.48 + 2pH$
- 9.-  $Zn$  valencia: 0 a 2+  
 $= Zn^{++} + 2e^-$   $E_o = -0.763$   
 $+ 0.0295 \log(Zn^{++})$
- 10.-  $Zn + 2 H_2O = HZnO_2^- + 3 H^+ + 2e^-$   $E_o = 0.054 - 0.0886pH$   
 $+ 0.0295 \log(HZnO_2^-)$
- 11.-  $Zn + 2 H_2O = ZnO_2^{--} + 4 H^+ + 2e^-$   $E_o = 0.441 - 0.1182pH$   
 $+ 0.0295 \log(ZnO_2^{--})$

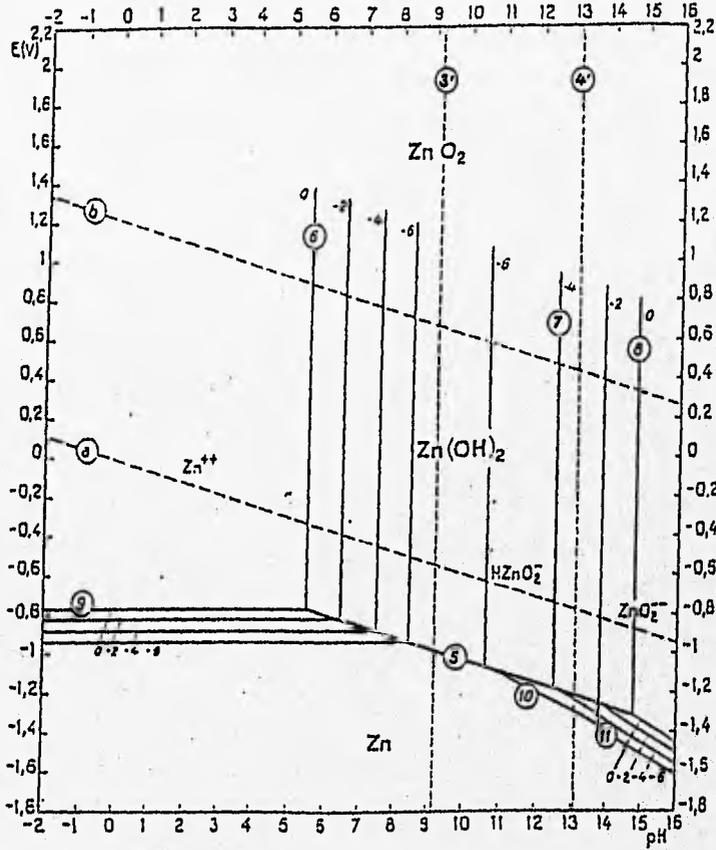


Fig. 1 Diagrama potencial-pH para el sistema zinc-agua, a 25°C.  
 (Establecido considerando al e-Zn(OH)<sub>2</sub>. [1])  
 Los valores de potencial están referidos al Electrodo Normal  
 de Hidrógeno (ENH).

De acuerdo con las figs.1 y 2a, el zinc, en presencia de soluciones moderadamente alcalinas, de pH entre 8.5 y 10.5, puede cubrirse con una película de hidróxido. La fig.3, la cual representa algunos resultados obtenidos por Chatalov[1] concernientes a la influencia del pH sobre la velocidad de corrosión del zinc, muestra que la velocidad de corrosión es verdaderamente mínima a esos valores de pH. Feitknecht[1], observó que varias variedades del hidróxido pueden formarse cuando el zinc se corroe en soluciones acuosas. Hay evidencia, aun cuando esto no es del todo claro, que un recubrimiento protector de solubilidad comparable a la del  $\epsilon$ -Zn(OH)<sub>2</sub>, compuesto de una mezcla de óxido de zinc y carbonato de zinc, es formado cuando hay un movimiento relativamente intenso entre el zinc y vapores de agua destilada. Estas condiciones son obtenidas aproximadamente cuando el agua de lluvia corre hacia abajo de un techo de zinc inclinado y hay una posibilidad real de pasivación en este caso.[1]

Por otro lado, en el caso de agua destilada estancada, diferencias en el pH aparecen inevitablemente, con la alcalinización en las zonas "catódicas", donde tiene lugar la reducción del oxígeno disuelto. De acuerdo con la fig.2a, esto lleva la corrosión a las zonas anódicas relativamente ácidas, con la depositación de hidróxido de zinc pasivado en las zonas alcalinas, resultando una corrosión localizada del metal.

Dependiendo de las condiciones, el zinc puede tener una buena o una pobre resistencia a aguas relativamente puras; en general éste es resistente a aguas duras con bicarbonato, el cual tiene el efecto de ensanchar el dominio de la pasivación mostrado en la fig.2a a valores de pH más bajos, como es mostrado en la fig.2b, una capa pasiva adicional es obtenida debido a la estabilidad del carbonato de zinc.

A pesar del gran sobrepotencial de hidrógeno para el zinc, es posible obtenerlo por la reducción de soluciones acuosas de sus sales. Como es bien conocido, esta reducción es usada industrialmente para la electrólisis de soluciones ácidas, (amortiguadores con ácido acético y acetatos) ó soluciones alcalinas (cincatos ó complejos de cianuro). La reducción puede ser llevada a cabo también no químicamente, por el tratamiento de estas soluciones con agentes reductores poderosos (ejemplo magnesio).

De acuerdo con Hurd[1], el hidruro de zinc, ZnH<sub>2</sub>, un sólido blanco no-volátil, puede ser obtenido por la interacción del dimetilo de zinc e hidruro de litio o aluminio. No se consideró este hidruro cuando se estableció el diagrama de equilibrio por carecer de sus datos termodinámicos.

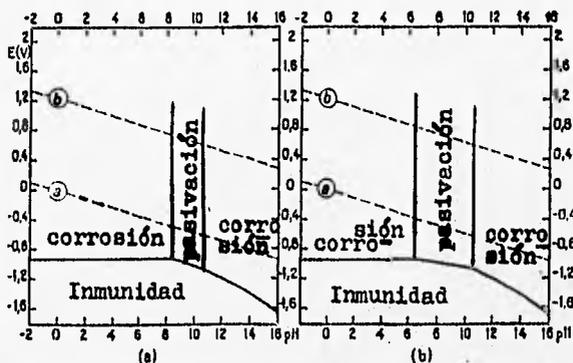


Fig.2 Condiciones teóricas de corrosión, inmunidad y pasivación del zinc, a 25°C. [1]

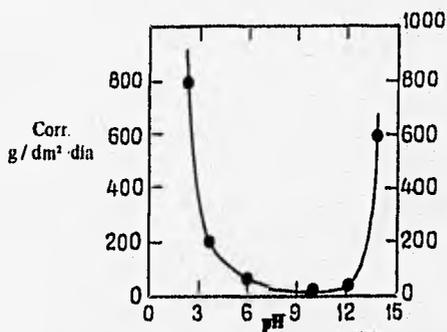


Fig.3 Influencia del pH sobre la velocidad de corrosión del zinc. [1]

Estabilidad y formación de los óxidos e hidróxidos de zinc:

De acuerdo a la fig.4., los hidróxidos de zinc son anfótericos, disolviéndose en soluciones ácidas para dar iones  $Zn^{++}$  y en soluciones alcalinas para dar iones bicincato ó cincato  $HZnO_2^-$  y  $ZNO_2^{--}$ .

La fig.4, representa la influencia del pH sobre la solubilidad del  $\epsilon$ - $Zn(OH)_2$  y el  $Zn(OH)_2$  amorfo, los cuales son respectivamente el menos soluble y el más soluble de las siete variedades de hidróxido estudiadas por Feitnecht y cuyos productos de solubilidad ( $Zn^{++}$ ),  $(OH^-)_2$  son dados a continuación:[1]

Especie	Kps
(*) $\epsilon$ - $Zn(OH)_2$	$8.41 \times 10^{-18}$
ZnO "inerte"	$9.21 \times 10^{-18}$
$\gamma$ - $Zn(OH)_2$	$1.40 \times 10^{-17}$
(*) $\beta$ - $Zn(OH)_2$	$1.90 \times 10^{-17}$
ZnO "activo"	$6.86 \times 10^{-17}$
(*) $\alpha$ - $Zn(OH)_2$	$1.43 \times 10^{-16}$
(*) $Zn(OH)_2$ amorfo	$1.66 \times 10^{-16}$

Los hidróxidos marcados (\*) fueron identificados por Feitnecht en los productos de corrosión del zinc.[1]

Es en la región entre las líneas (a) y (g) aquella donde la precipitación y envejecimiento de todos los otros óxidos e hidróxidos de zinc pueden tener lugar. De acuerdo con la fig.4, estos óxidos e hidróxidos tienen una solubilidad mínima a  $pH=9.3$ ; esta solubilidad mínima es  $10^{-5.9}$  g-ion/l (esto es 0.0822 mg Zn/l) para  $Zn(OH)_2$  amorfo, y  $10^{-7.2}$  g-ion/l (esto es 0.0041 mg Zn/l) para el  $\epsilon$ -hidróxido. De la fig.4, las características de una solución formada por la saturación de agua pura con hidróxido de zinc, a 25 °C, son como siguen:

	Agua saturada con $Zn(OH)_2$ amorfo	Agua saturada con $\epsilon$ - $Zn(OH)_2$
pH	8.85	8.40
$\log(Zn^{++})$	-5.45	-5.90
$(Zn(OH)_2)(mg/l)$	0.353	0.125

De acuerdo con Feitnecht[1], el  $\epsilon$ -hidróxido de zinc es formado por la precipitación incompleta de una solución cíncica a un pH de alrededor de 7. El producto de la precipitación completa de una solución de una sal de zinc por una base es el hidróxido amorfo inestable, resultando de la transformación del  $\alpha$ - $Zn(OH)_2$ ; al hidróxido amorfo conviene convertirlo en  $\beta$ -hidróxido u óxido, dependiendo de las condiciones de operación en una solución ligeramente alcalina o neutra. En muchas soluciones alcalinas el  $Zn(OH)_2$  es rápidamente convertido en  $\gamma$ - $Zn(OH)_2$ , el cual nunca ha sido observado en los productos de corrosión. La forma alotrópica Beta puede también ser obtenida directamente de una solución muy diluida de zincato.

El óxido de zinc aparece en varias formas más o menos activas. Las formas más inactivas son preparadas por la calcinación a alta temperatura del hidróxido o carbonato de zinc. La deshidratación instantánea del hidróxido amorfo produce el óxido "activo".

Un peróxido de zinc de composición correspondiente a  $ZnO_2$  ha sido preparado por la acción de  $NaOH$  1M sobre una solución de hidróxido de zinc y peróxido de hidrógeno, y por la acción del  $H_2O_2$  concentrada sobre una solución amoniacal de  $ZnSO_4$  ó  $Zn(NO_3)_2$ .

Pierron<sup>[1]</sup> describe la formación de los óxidos  $Zn_2O_3 \cdot H_2O$  y  $ZnO_2 \cdot H_2O$  a temperatura ambiente, y la formación del  $Zn_3O_5 \cdot H_2O$  a  $60^\circ C$ .

#### Anodos de zinc reactivo:

Considerando su carácter electronegativo y su pequeña "autocorrosión"<sup>[1]</sup>, el zinc es un metal que puede prestarse para su uso como un ánodo reactivo de sacrificio para la protección del hierro y otros metales. Los ánodos de zinc puro, cuando son colocados en un medio favorable, como en un relleno de yeso y arcilla (Bentonita), permite una eficiencia de corriente de casi 90 por ciento.

La fig.5 representa las condiciones teóricas de la protección catódica del hierro por medio del zinc, respectivamente para el caso de hidróxido de zinc protector (fig.5a) y para el caso del hidróxido de zinc no-protector (fig.5b). Los ánodos de zinc empleados industrialmente para la protección catódica de estructuras enterradas están principalmente encaminados a promover la formación del hidróxido no-protector; las condiciones bajo las cuales estos ánodos trabajan eficientemente corresponden con las zonas sombreadas en la fig.5.

El zinc es frecuentemente usado en preferencia al magnesio, por ser más barato. Su uso es particularmente recomendado en aquellos casos en los cuales una buena eficiencia de corriente es requerida más allá de la deterioración de una capa sensitiva a los álcalis (las condiciones generales de potencial, corriente y resistividad son satisfechas).

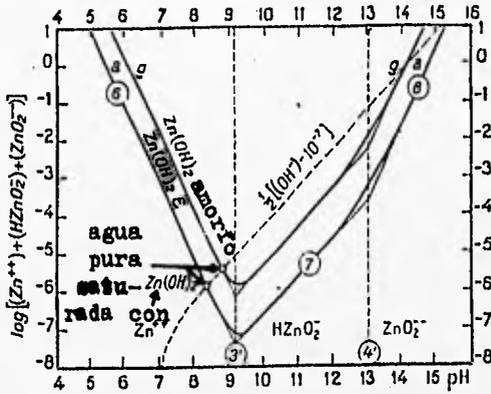


Fig.4 Influencia del pH sobre la solubilidad de los hidróxidos de zinc. a 25°C. [1]

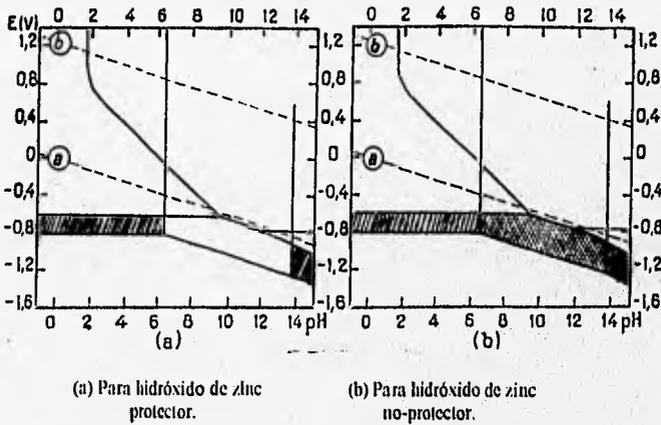


Fig.5 Condiciones teóricas de protección catódica del hierro por medio de zinc (para zinc en contacto con una solución conteniendo 0.01 g-ión de Zn / l). [1]

## MECANISMO PARA LA FORMACION DE LA CAPA PASIVANTE:

Las soluciones de zinc tienden a supersaturarse durante la disolución anódica. En soluciones fuertemente básicas, se forman coloides cargados negativamente por la combinación de iones zincato con  $\text{Zn(OH)}_2$  de estructura desconocida. El coloide produce  $\text{Zn(OH)}_2$  el cual entonces se deshidrata a la forma  $\text{ZnO}$ . El coloide corresponde a la fórmula  $\text{Zn}_2(\text{OH})_6^{--}$ .

La disolución del zinc frecuentemente ocurre con la formación de capas espesas, brillantes, negras-azuladas o café de  $\text{ZnO}$  conteniendo exceso de zinc. La porción externa de la capa puede ser  $\text{Zn(OH)}_2$  amorfo. A altas corrientes y concentraciones alcalinas, se forma una capa blanca de  $\text{ZnO}$ . La superficie de la capa debe contener también un gran exceso de zinc. La capa llega a ser conductora y puede inhibir la disolución anódica normal. Esta capa es de color ligeramente azul y frecuentemente aparece en las baterías descargadas. Esta película formada no es necesariamente responsable de la pasividad del zinc.

Durante la disolución anódica, las estructuras gamma y epsilon del  $\text{Zn(OH)}_2$  también forman  $\text{ZnO}$ , dependiendo de las condiciones experimentales. A bajas concentraciones alcalinas y bajas temperaturas, el  $\gamma\text{-Zn(OH)}_2$  representa la modificación estable. A temperaturas más altas y mayores concentraciones alcalinas, la modificación  $\epsilon\text{-Zn(OH)}_2$  es la estable. A altas concentraciones alcalinas, la forma  $\text{ZnO}$  es más estable que la  $\epsilon\text{-Zn(OH)}_2$ .

La naturaleza exacta de la película visible, la cual se forma en el momento de la pasivación, esta aún sin resolver. Nikitina e Iofa et. al.[2], reportaron que la pasividad inicial resulta de una película de  $\epsilon\text{-Zn(OH)}_2$  formada por la saturación del zincato en la capa de la solución sobre la superficie del electrodo. Huber[2], entre otros, identificó al  $\text{ZnO}$  por el análisis con rayos-x como la película pasiva. La película blanca inicial de  $\text{ZnO}$ , entonces se oscurece por la anodización que continúa.

El oscurecimiento del color resulta del exceso de zinc metálico en la capa pasiva. Puesto que el  $\text{Zn(OH)}_2$  es fácilmente deshidratado, y los métodos de rayos-x requieren que la película pasiva sea removida de la solución y secada, existe una gran posibilidad de que el proceso convierta al  $\text{Zn(OH)}_2$  a  $\text{ZnO}$ .

Es bien conocido que el  $\text{ZnO}$  es semiconductor y que su conductividad eléctrica puede ser cambiada por la variación de las condiciones experimentales para su obtención. A este respecto, la luz también influye en la conductividad de la película del óxido de zinc. Veselovski[2] observó que cuando un electrodo de zinc pasivado es iluminado en una solución de  $\text{NaOH}$  0.1M, la corriente se incrementa y el potencial del electrodo baja de 1.5 a -0.6 V contra  $\text{Ag/Ag}_2\text{O}$ . Evidentemente la luz altera las propiedades semiconductoras de la capa pasiva de  $\text{ZnO}$  y devuelve la actividad al electrodo. El exceso de zinc en la película pasiva resulta de una dismutación del intermediario en el proceso cinético de la disolución. Partículas de zinc metálico pueden proceder de pequeñas partículas de zinc sin reaccionar desatrojadas de la superficie principal del electrodo y pueden provocar efectos de campo en la capa pasiva. La capa pasiva no es un electrodo de oxígeno eficiente, puesto que la disolución de zinc ocurre salvo que la red de óxido se vuelva conductora por la presencia de iones extraños o exceso de zinc en la red.

Algunos investigadores postulan una capa dual para la película pasiva. Huber[2] sugirió una capa fundamental de  $Zn(OH)_2$  con una cubierta de  $ZnO$ . Powers y Breiter[2] propusieron una capa doble de  $ZnO$ , una formada por precipitación y la otra por el proceso de crecimiento superficial. La presencia de  $ZnO$  también puede resultar del envejecimiento de la película de  $Zn(OH)_2$  o de los efectos de campo para producir una estructura más compacta de  $ZnO$ .

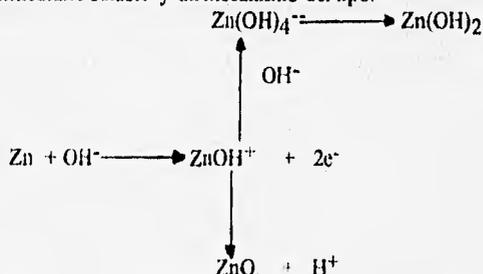
El peróxido de zinc puede ser también un componente de la película pasiva. Ivanov, Popova y Kabanov[2] propusieron que la pasivación inicial corresponde a  $ZnO$  con un contenido de 5 a 20% de exceso de oxígeno. Este exceso de oxígeno forma el peróxido de zinc. Euler reportó una prueba positiva para el peróxido por medio de yoduro[2]. El peróxido pudo aparecer como un intermediario en el proceso de evolución de oxígeno. No hay evidencia en los rayos-x de la presencia del peróxido de zinc en la película pasiva.

La disolución que continúa en el zinc es dependiente del potencial y es relacionada con la difusión del zinc a través de la densa superficie de la capa. La velocidad de disolución no es dependiente del espesor total de película.

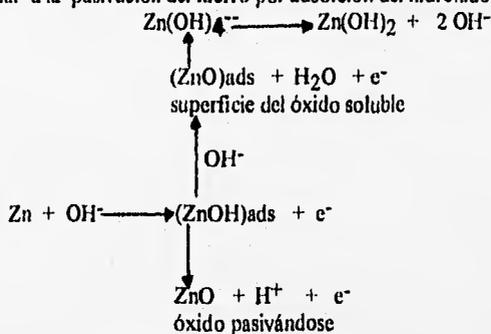
La velocidad de la disolución química de la capa pasiva puede jugar también un papel en la determinación de la velocidad de la disolución anódica. La película pasiva no aumenta sobre un intervalo de potenciales y se caracteriza por presentar variaciones no-ohmicas en la corriente con subidas de potencial debido a los efectos de campo.

El mecanismo por el cual el zinc se pasiva aún queda en duda. Tres diferentes procesos han sido propuestos, los cuales son: disolución-precipitación, adsorción y crecimiento de cristales. Cada uno concuerda con grandes cantidades de observaciones experimentales, pero ninguno es del todo satisfactorio.

En el modelo de disolución-precipitación, la especie disuelta (zincato) forma en la solución cercana al electrodo una capa hasta que la concentración alcanza un valor crítico. El valor crítico corresponde a la solubilidad en la solución. En este punto precipita una sal insoluble de zinc. El precipitado retarda la disolución del zinc, resultando en un rápido incremento del potencial hasta que la evolución de oxígeno comienza. La semejanza en la forma de la ecuación que describe la observación experimental con la ecuación de Sand[2] y la de la concentración crítica con la concentración para la saturación del zincato debe ser verificada. Este sugiere un intermediario soluble y un mecanismo del tipo:



La segunda teoría dice que: depende de la composición de la solución si el ZnO ó el Zn(OH)<sub>2</sub> forman la película pasiva. Kabanov[2] postuló que la adsorción del hidróxido constituye la primera etapa de la pasivación. Hull y Toni[2] sugirieron un mecanismo de adsorción para la formación de la película. Aquí una monocapa de Zn(OH)<sub>2</sub> libera un protón para formar la película de óxido de zinc. La pasivación ocurre cuando el ión de zinc no puede por más tiempo difundir a través del óxido a una velocidad suficiente para soportar el drenaje de corriente anódica. Este mecanismo es muy similar a la pasivación del hierro por adsorción del hidróxido:



La tercera teoría asume que la pasivación procede de la formación de una fase en una monocapa como el resultado de la nucleación y crecimiento de la película de óxido. La capacidad de la doble capa observada, de 17 a 22  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ , en soluciones de hidróxido no cambia para la pasivación y parece evitar una adsorción significativa de hidróxido. La lenta adsorción de aniones ocurre, seguido por la nucleación y crecimiento de grupos bi-dimensionales. Por consiguiente, el óxido o hidróxido formado sobre la superficie surge antes de que ocurra la pasivación. Si este es el caso, la etapa que determina la velocidad en la pasivación corresponde a un reordenamiento de dos iones  $\text{OH}^-$  dentro de los planos de capa de óxido por la destrucción de una molécula de agua, seguida por el crecimiento de la fase de óxido. En esta teoría la dependencia observada entre temperatura y concentración resulta en un incremento en el número de núcleos de óxido con el incremento de la temperatura y la concentración. Asumiendo que la velocidad de crecimiento permanece constante, al momento de la pasivación la capa será más delgada a temperaturas y concentraciones más altas. Este modelo simple asume un número constante de núcleos de óxido durante el periodo de crecimiento y una velocidad de nucleación constante a una temperatura dada.[2]

## CAPITULO 3

## TECNICA EXPERIMENTAL: 1A. PARTE: ANTECEDENTES

No es el objetivo de este trabajo abundar demasiado en la técnica de Impedancia Electroquímica, por lo que se recomienda recurrir a la referencia número [6] si se requiere saber más acerca de esta técnica.

## TECNICA DE IMPEDANCIA:

La forma de trabajar esta técnica es sencilla en principio si se cuenta con el equipo adecuado. Se trata de realizar una perturbación mediante una onda de voltaje sinusoidal que se superpone a una señal de corriente continua. La amplitud de la perturbación debe ser mínima porque se sigue la sugerencia de Stern y Geary respecto a la linealidad cerca del potencial de corrosión. Sin embargo, en una curva de polarización se pueden realizar medidas de impedancia siempre y cuando se mantenga la linealidad del sistema, lo cual permite seguir los fenómenos electroquímicos que se presentan a distintos potenciales. Se aplica una señal de continua en el potencial alrededor del cual se desea medir y luego se superpone una señal de alterna que cumpla con las características que se han mencionado. Al introducir una señal sinusoidal de voltaje se obtiene una respuesta sinusoidal de corriente, pero es adecuado mencionar que también se puede perturbar en corriente y registrar la respuesta en potencial siempre y cuando se cumpla la linealidad del sistema en la zona de trabajo seleccionada. Las relaciones existentes entre la perturbación y la respuesta se obtienen mediante la medida de la impedancia, haciendo una analogía con la ley de Ohm.

La respuesta en corriente por lo normal no muestra el mismo ángulo de fase que presenta la señal que se alimentó a un sistema y ello da información sobre el comportamiento eléctrico de éste, que a su vez permite modelar el comportamiento electroquímico.

## IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA

La impedancia es, desde un punto de vista simplista, el equivalente a la resistencia definida en los circuitos de corriente continua para los circuitos de corriente alterna. Sin embargo, hay bastante más detrás de esto. De hecho, la resistencia es un forma particular de la impedancia que resulta ser un término muy amplio. Tal como es la corriente continua, que puede suponerse un caso especial de la corriente alterna en el cual la frecuencia es cero.

En la realidad, los sistemas electroquímicos y de corrosión no presentan capacitores, resistencias o inductores, pero sí se observa una respuesta en impedancia que corresponde a la que se obtendría por el hecho de tener circuitos en que estén involucrados los componentes eléctricos mencionados. Es decir, mediante el empleo de la Impedancia como técnica electroquímica es posible visualizar los procesos que se llevan a cabo en una interfase electroquímica o en un proceso de corrosión y asignar valores de resistencias, capacitancias e inductores a ellos.

El concepto de impedancia eléctrica fue introducido por Oliver Heaviside[6] aproximadamente en 1880 y se desarrolló posteriormente en términos de diagramas vectoriales y representación compleja por A.E.Kennelly y especialmente por C.P.Steinmetz. La magnitud y dirección del vector planar en un sistema ortogonal de ejes puede ser expresada por el vector suma de los componentes a y b a lo largo de los ejes, es decir, por el número complejo  $Z = a + jb$ .

El número imaginario  $j = \sqrt{-1} = \exp(j(\pi/2))$  indica una rotación contraria a las manecillas del reloj por  $(\pi)/2$  respecto al eje x. Así la parte real de Z, a, está en dirección del eje real x y la parte imaginaria b a lo largo del eje y.

La impedancia  $Z(\omega) = Z' + jZ''$  es una cantidad vectorial y puede graficarse en un plano con coordenadas polares o rectangulares.

$$\operatorname{Re}(Z) = Z' = |Z| \cos\theta \quad \text{y} \quad \operatorname{Im}(Z) = Z'' = |Z| \operatorname{sen}\theta$$

$$\text{con un ángulo de fase } \theta = \tan^{-1}(Z''/Z')$$

$$\text{y el módulo } |Z| = ((Z')^2 + (Z'')^2)^{1/2}$$

Así se define el diagrama de Argand o plano complejo ampliamente empleado en matemáticas e ingeniería eléctrica. En la forma polar, Z puede escribirse como:

$Z(\omega) = |Z| \exp(j\theta)$ , que puede convertirse a la forma rectangular mediante el empleo de la relación de Euler:  $\exp(j\theta) = \cos(\theta) + j\operatorname{sen}(\theta)$ .

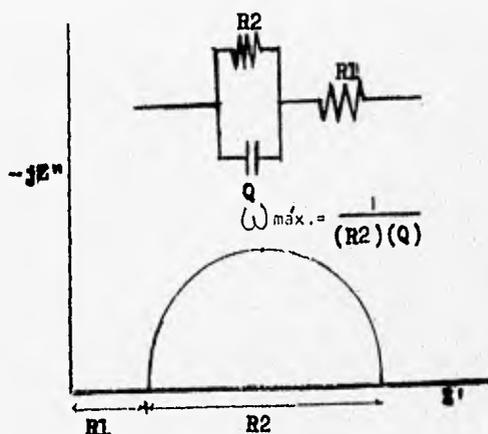
Se sabe que la respuesta de un sistema eléctrico varía al modificar la frecuencia. Los sistemas electroquímicos se comportan de igual manera y será lógico considerar que si bien la polaridad cambia conforme a la frecuencia que se establece, no podrá ser los mismos fenómenos los que se observen a frecuencias altas en donde el cambio de polaridad ocurre tan rápido que los procesos lentos no alcanzan a ocurrir, pero si se trabaja a frecuencias bajas, entonces se permite que ocurran aún los procesos lentos como puede ser la adsorción, antes de que la polaridad cambie. Con el objeto de apreciar todos los fenómenos que implica el proceso electroquímico se efectúa un barrido de frecuencias que va desde las altas hasta las bajas (se elige este sentido por lo mencionado) obteniendo un espectro de impedancias. Por esto, a esta técnica también se la conoce como Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (Electrochemical Impedance Spectroscopy, E.I.S.).

#### REPRESENTACION DE LA IMPEDANCIA

Aunque la impedancia es susceptible de representarse de varias maneras, en este apartado sólo se hablará de las representaciones más comunes. Análogamente a lo mencionado antes, no es posible ni adecuado decir que un diagrama sea mejor que otro. Esto es casi cuestión de preferencias y limitaciones del equipo.

## DIAGRAMA DE NYQUIST.

Se trata de la representación más empleada y conocida en el manejo de impedancia. Se parte de la definición:  $Z = Z' + jZ''$  y se grafica la parte real contra la parte imaginaria. El punto que se obtiene en este plano se une con los otros obtenidos para todo el intervalo de frecuencias. Las gráficas obtenidas son idealmente medios círculos. La respuesta de Impedancia para un circuito eléctrico llamado de Randles se muestra en la figura 6, y también en ella se indica la manera de interpretar el diagrama. Se puede ver que a frecuencias altas la respuesta de Impedancia interseca el eje de la Impedancia Real y equivale a la resistencia del electrolito. El medio círculo interseca de nuevo este eje a frecuencias muy bajas y ahí es posible leer el valor de la resistencia a la transferencia de carga. En el máximo del círculo se puede determinar la capacitancia del medio, en este caso, de la doble capa.



$R_1$ : Resistencia del electrolito o de los productos de corrosión.

$R_2$ : Resistencia a la transferencia de carga.

$Q$ : Elemento de Fase continua, que cuando  $n$  es muy cercano a la unidad representa un capacitor (la capacitancia de la doble capa)

$\omega_{máx}$ : Frecuencia angular máxima.

Fig.6 Circuito Eléctrico de Randles y respuesta correspondiente de Impedancia en la Representación de Nyquist.

En ocasiones los círculos no intersecan los ejes y se recurre a la extrapolación para poder determinar los valores de resistencias y también de capacitancias. Esta extrapolación puede tener incertidumbre, en tanto que los círculos rara vez están perfectamente definidos y por lo general se presentan deprimidos o unidos unos a otros.

## DIAGRAMA DE BODE

En esta representación se gráfica la frecuencia en forma logarítmica contra el logaritmo del módulo de la Impedancia. La frecuencia puede ser  $f$  en Hertz o bien  $\omega$  en radianes por segundo, porque pueden realizarse transformaciones de una a otra sabiendo que  $\omega = 2\pi f$ . El diagrama de Bode correspondiente al circuito de Randles es el mostrado en la figura 7. Los datos que se pueden obtener a partir de este diagrama se indican en esa misma gráfica. Para frecuencias altas se tiene la resistencia de la solución y para frecuencias bajas se tiene la resistencia a la transferencia de carga. Los diagramas de Bode han tomado fuerza en los últimos tiempos preferentemente a los de Nyquist, sin embargo, difícilmente llegarán los unos a sustituir a los otros. Aún ahora hay mucha gente que reporta empleando la representación de Nyquist por ser esta la forma tradicional.

Los diagramas de Bode obtienen casi todos la gráfica de ángulo de fase contra frecuencia y también y ello colabora a la interpretación de los diagramas porque se observa un mínimo (o un máximo según se trabaje) cuando el fenómeno analizado es capacitivo.

Las capacitancias se obtienen por extrapolación de las pendientes hasta:

$$\omega = 1 \text{ (} \approx 160 \text{ mHz aproximadamente)}$$

en donde se lee el valor del recíproco de la capacitancia.[6]

No son estas las únicas representaciones de la Impedancia que se conocen, pero son las más usuales. Actualmente se emplea también la representación de Admitancia (recíproco de la Impedancia).

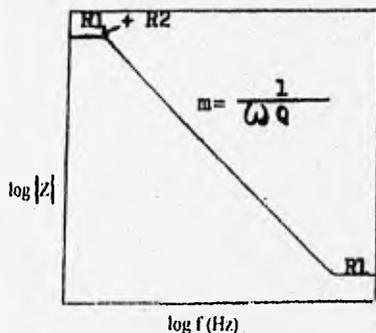


Fig.7 Diagrama de Bode correspondiente al circuito de Randles.

## CIRCUITOS ELECTRICOS EQUIVALENTES

Si bien es cierto y perfectamente obvio que una interfase electroquímica no presenta capacitancias y resistencias como se conocen en los circuitos eléctricos, también es cierto que esta interfase se comporta como si estuviera formada por esos componentes eléctricos, de aquí la importancia de plantear modelos físicos que lleven a conocer el comportamiento del sistema.

En casos electroquímicos muy específicos, como la cinética de un proceso de oxidación-reducción, es posible desarrollar las ecuaciones matemáticas para describir el comportamiento del sistema contando con las concentraciones de las especies involucradas en el proceso estudiado, pero ese caso se encuentra muy lejano del sistema en que ocurre corrosión, porque además se obtienen ecuaciones resultantes muy complejas debido a que existen muchas especies involucradas, lo cual lleva a que resulte muy difícil resolverlas. La opción es, entonces, comparar con circuitos eléctricos equivalentes.

Debe quedar claro que no se trata de plantear modelos por el simple hecho de plantearlos, sino que surgen como una forma de responder las interrogantes del sistema y sólo desde este punto de vista tienen validez. Si un circuito eléctrico equivalente se propone y no es capaz el investigador de ir más allá de eso y queda archivado como un modelo más, entonces ha sido trabajo estéril.

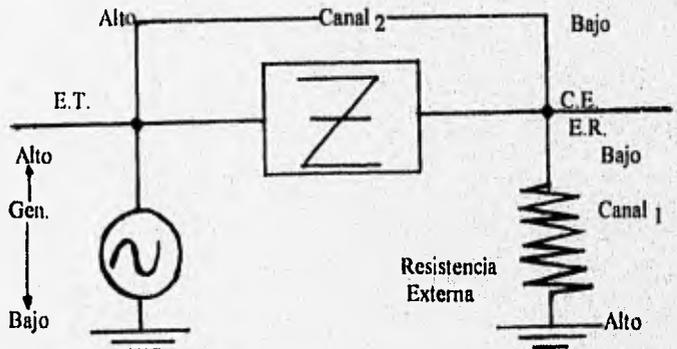
Si por el contrario el modelo ayuda a explicar fenómenos que se presentan a nivel interfase, el modelo ha llevado cumplido su función.

NOTA ACLARATORIA IMPORTANTE: En este trabajo no se emplearon técnicas de corriente directa (Rp, Tafel, Polarización anódica, etc.), pues el objetivo principal de éste era observar el comportamiento de la pasivación del zinc en borato de sodio 0.1 Molar por medio de la Técnica de Impedancia Electroquímica.

CAPITULO 3: 2A.PARTE  
TECNICA EXPERIMENTAL.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL:

- 1.- Montaje de la celda mostrada en la figura 8.
- 2.- Después de tratar superficialmente a la placa, se hizo un seguimiento del potencial de corrosión contra tiempo durante 11 horas por medio de un multímetro, utilizando un electrodo de calomel saturado como referencia.
  - 2.1. Como el zinc demostró ser muy reactivo, primero se hizo un seguimiento del proceso segundo a segundo durante un minuto, con un multímetro digital conectado a una computadora. (Ya que primero se siguió el proceso con un multímetro digital que no se podía conectar a ella, y era muy difícil hacerlo pues se tenía que anotar el valor y observar el multímetro y se perdían datos al hacerlo).
  - 2.2. Posteriormente se tomaron minuto a minuto durante 5 minutos, después cada 5 durante media hora, después cada 30 durante 3 horas y por último cada hora hasta completar las 11 horas de seguimiento total. (Estos sí con el multímetro digital no conectado a la computadora).
- 3.- Una vez completado el seguimiento se desmontó la celda, se volvió a lijar la placa y se preparó solución nueva para hacer el seguimiento ahora con el equipo de Impedancia Electroquímica.
- 4.- Se realizaron las conexiones necesarias para utilizar el Equipo de Impedancia Electroquímica.



E.T.: Electrodo de Trabajo.

E.R.: Electrodo de Referencia.

C.E.: Contaelectrodo

Conexiones necesarias para utilizar el Equipo de Impedancia Electroquímica.

5.- Se suministraron las condiciones experimentales necesarias al equipo de E.I.S. , al igual que los datos requeridos por la computadora para capturar los resultados de la prueba y almacenarlos en un archivo.

6.- Se inicio la prueba de E.I.S. simultáneamente en la computadora y en el equipo de E.I.S. para iniciar la captura de datos de Impedancia. Al finalizar la prueba, la computadora almacena automáticamente los datos.

7.- Durante la primera hora se realizaron las pruebas una tras otra. (Cuatro, pues una prueba dura alrededor de 15 minutos). Cumplida la primera hora se realizaron posteriormente una cada hora hasta completar las 11 horas.

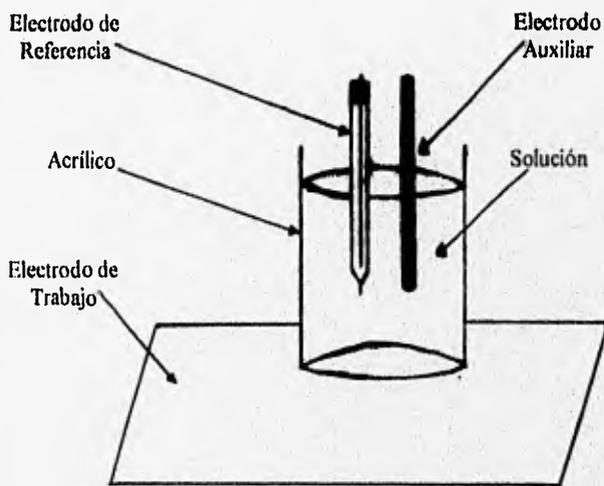


Fig.8 Montaje de la celda utilizada en la parte experimental.

El equipo utilizado para las mediciones de Potencial de Corrosión fué un multímetro de alta impedancia marca Fluke 73. Para hacer estas mediciones se requirieron dos conexiones de tipo caimán, una de las cuales el polo negativo se conectó al electrodo de trabajo y el polo positivo se conectó al electrodo de referencia.

## CONDICIONES EXPERIMENTALES:

## ELECTRODOS:

de Referencia	Electrodo de Calomel Saturado
Auxiliar (Contraelectrodo)	Electrodo de Grafito
de Trabajo	Placa de Zinc (Tipo Comercial)

## CONDICIONES DE LA SOLUCION:

Borato de Sodio 0.1 Molar $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ P.M. 381.42 Reactivo Analítico	pH(inicial y final) = 9.51
Temperatura	20 °C

La superficie de la placa fue tratada superficialmente con una lija 600 y enjuagada con agua destilada.

Nota: Cabe aclarar que el zinc al iniciar la experimentación ya se encontraba pasivado por la acción del agua, porque esta reacción es extremadamente rápida (y lo mismo sucede cuando hay contacto con el oxígeno de la atmósfera). Por lo que al iniciar el experimento lo que realmente se mide es la acción pasivante del borato de sodio 0.1 Molar sobre esta capa.

Además el borato de sodio se usa como un regulador de pH por lo que éste no cambia tan fácilmente y en este caso se mantiene igual a lo largo del experimento.

Debido a que no había antecedentes sobre este tema:

Las condiciones técnicas bajo las cuales se trabajó en E.I.S. durante las mediciones fué de la siguiente manera:

Amplitud de la señal de excitación: 0.08VRMS.

El intervalo de frecuencias de barrido fué de 1kHz hasta 100mHz

La resistencia externa de referencia, que es la resistencia a través de la cual el equipo mide la respuesta de corriente obtenida fué de: 1k $\Omega$ .

Al realizar las simulaciones el paquete de computación Boukamp no pudo simular hasta los 100 mHz y sólo lo hizo hasta 500 mHz.

#### Obtención y Captura de Datos:

Las pruebas de E.I.S. se llevaron a cabo en un Analizador Digital de Respuesta de Frecuencia (Frequency Response Analyser) VOLTECH CV 2001 conectado a una interfase potencioestática CAPCIS MARCH.

La captura de datos experimentales se realizó por medio de una computadora personal y un software proporcionado por la Universidad de Manchester cuyo nombre comercial es SHEILA (Short Electrochemical Impedance Logging and Analysis).

Para la simulación se utilizó el paquete de computación EQUIVCRT (Equivalent Circuit) desarrollado por Boukamp con el objeto de conocer el circuito equivalente de este sistema.

CAPITULO 4: RESULTADOS EXPERIMENTALES,  
ANALISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES:

Resultados y Análisis de Resultados:

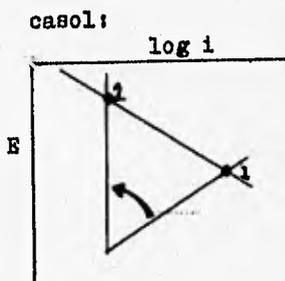
En la gráfica 1 se observa el comportamiento del Potencial de Corrosión respecto del tiempo, y se puede decir que durante los primeros minutos e incluso segundos, los cambios de potencial son muy bruscos hasta que después de 45 minutos éste se estabiliza, por ello es imposible seguir el proceso por medio de la técnica de Impedancia Electroquímica durante esos primeros minutos de una manera adecuada, pero una vez que el potencial se estabiliza resulta ser una técnica muy valiosa pues detecta cambios que obviamente jamás se detectarían por medio del multímetro, como son por ejemplo, los que ocurren en la Resistencia del Electrolito. Por ello es bueno contar con técnicas como ésta.

Del Diagrama Potencial-pH, se puede establecer que la especie que debe formarse es el  $Zn(OH)_2$  como película pasivante, aunque no se puede decir si ésta se presenta en su forma amorfa o en alguna de sus formas alotrópicas. Esta sustancia puede ser fácilmente convertida en el  $ZnO$  por medio de la deshidratación del  $Zn(OH)_2$ .

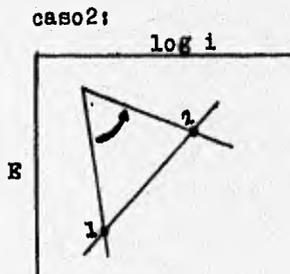
En este diagrama además se observa que en el valor de pH de la solución 9.51 y en el primer valor de potencial de corrosión registrado de  $-0.774V$  ECS ( $-0.534$  ENH) el material (en este caso el zinc), ya se encuentra pasivado, lo que indica que se encuentra termodinámicamente estable. Además se observa que el potencial de corrosión cambia rápidamente los primeros minutos, lo que indica que la formación de la película pasivante es muy rápida (pero no es consistente, esto es, presenta cambios).

Este cambio de potencial en la dirección anódica ó positiva puede explicarse en los términos de un diagrama de Evans-Tafel de la siguiente forma:

Es decir, mediante una polarización de la reacción anódica (pasivación del zinc) o bien mediante una depolarización de la reacción catódica. De estas dos posibilidades, parece más probable la primera, que toma en cuenta la pasivación y por consiguiente la polarización del zinc.

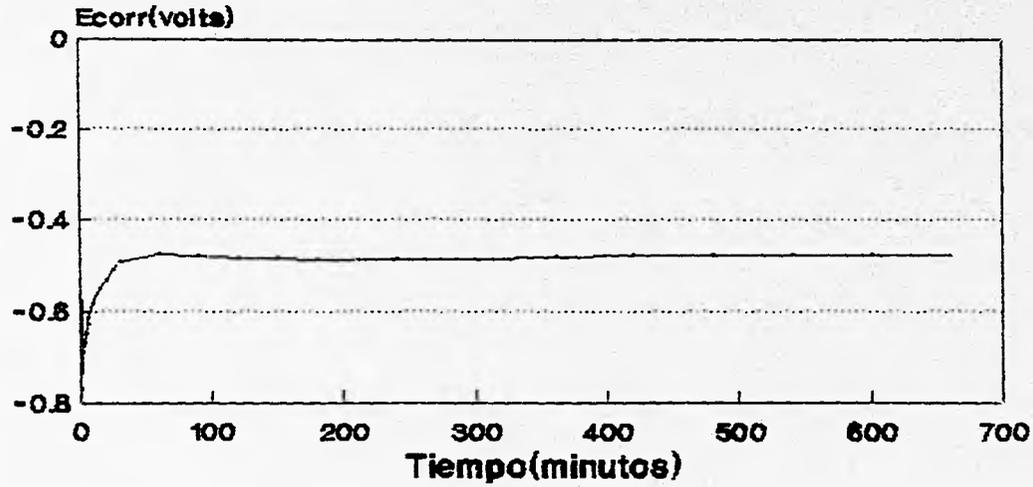


1:  $E_{corr}$  inicial.  
2:  $E_{corr}$  final.



# GRAFICA 1

## Potencial de Corrosion( $E_{corr}$ ) vs Tiempo(t)



—  $E_{corr}$

DESPUES DE 11 HORAS

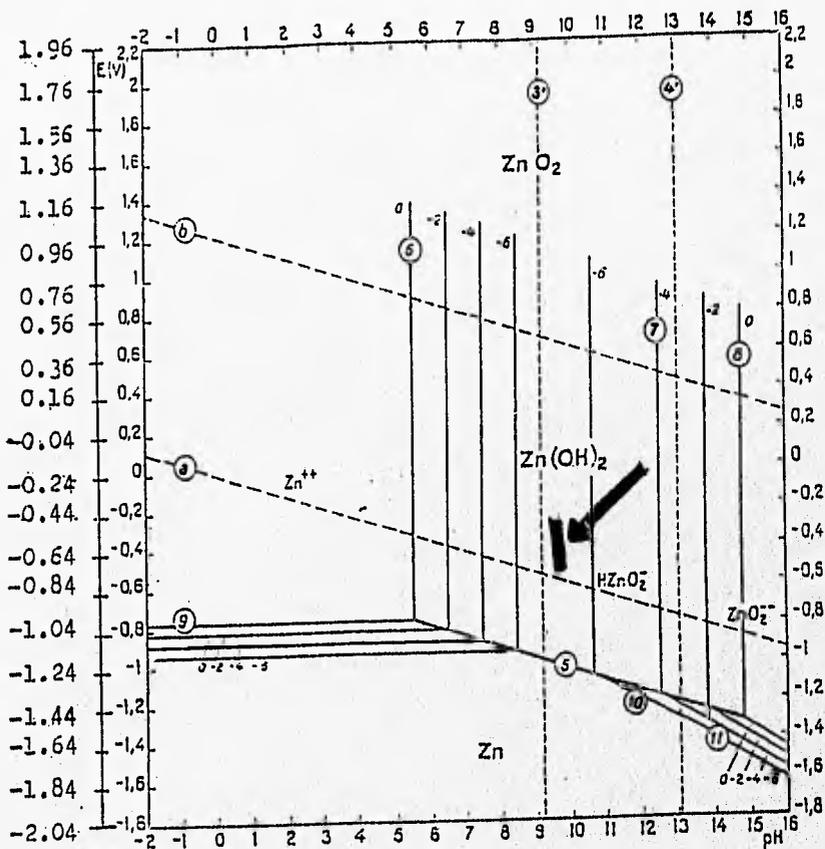
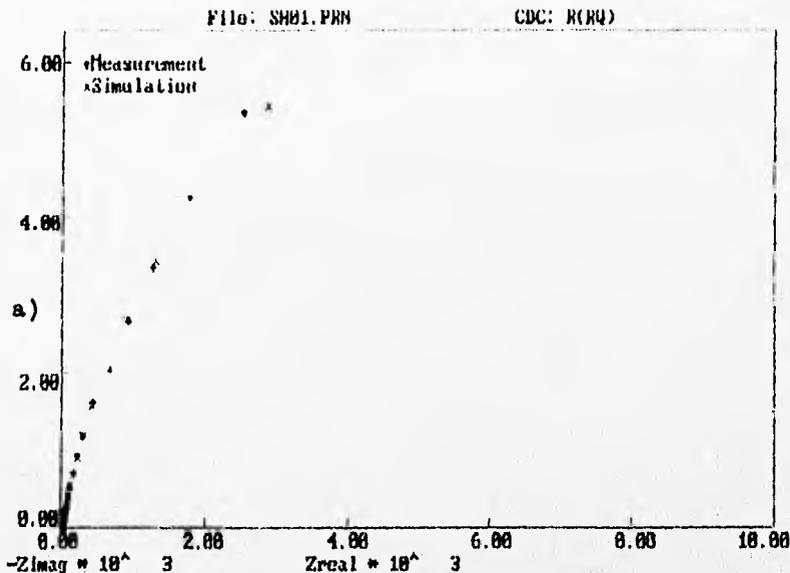
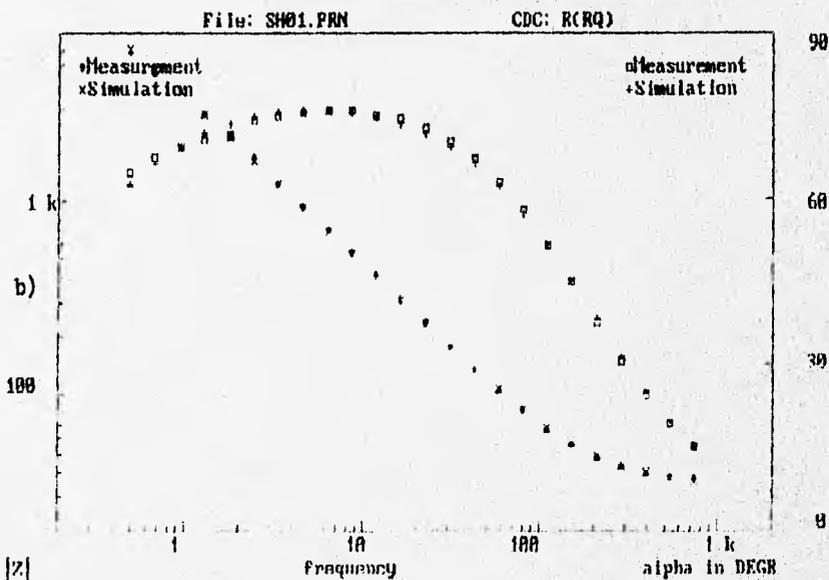


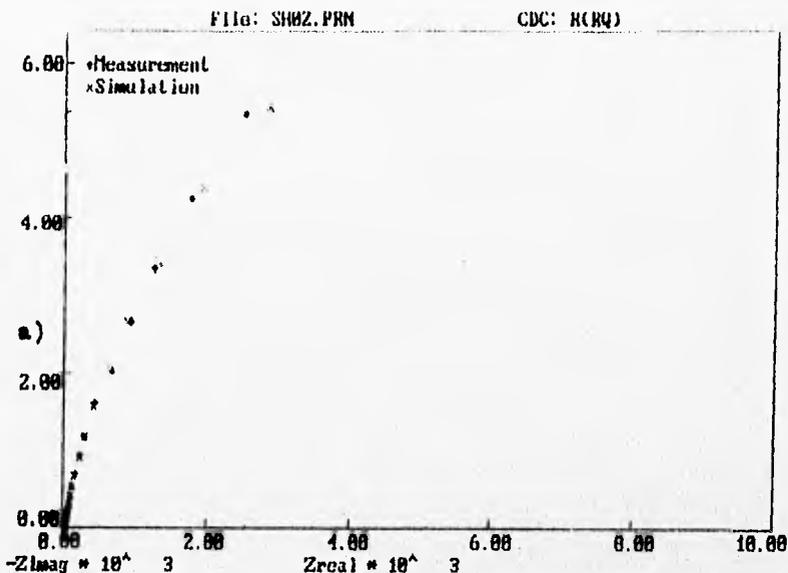
Diagrama potencial-pH para el sistema zinc-agua, a 25°C.  
 (Establecido considerando al  $\alpha$ - $Zn(OH)_2$  [1])  
 Mostrando la zona termodinámicamente hablando, donde se trabajó en esta tesis.

La tabla más a la izquierda representa los valores de potencial con respecto al electrodo de calomel saturado (ECS), mientras que la original se encuentra referida al electrodo normal de hidrógeno (ENH).

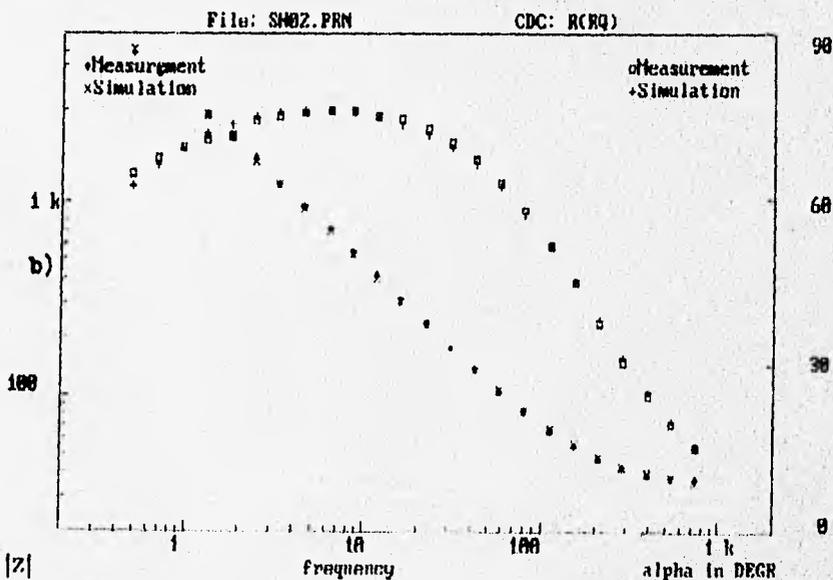


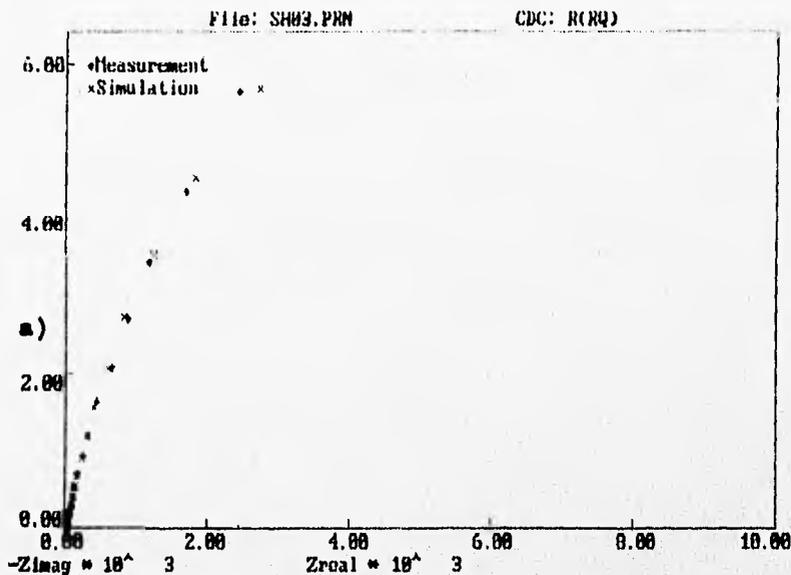
SH01.PRN: Diagramas: a) de Nyquist, b) de Bode  
Tiempo: Primeros 15 minutos. Potencial de Corrosión:  
de -0.774 a -0.551 Volts.





SH02.PRN; Diagramas: a) de Nyquist, b) de Bode  
 Tiempo: de 15 a 30 minutos. Potencial de Corrosión:  
 de -0.551 a -0.493 Volts.



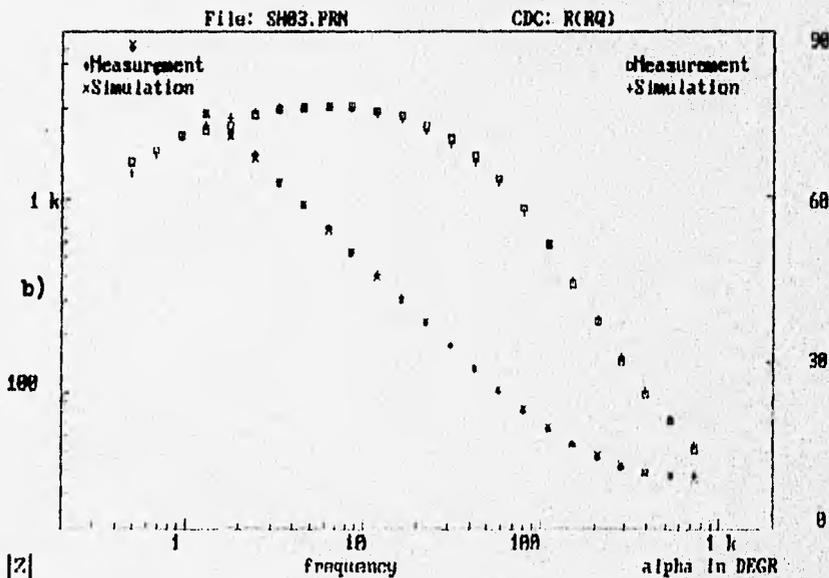


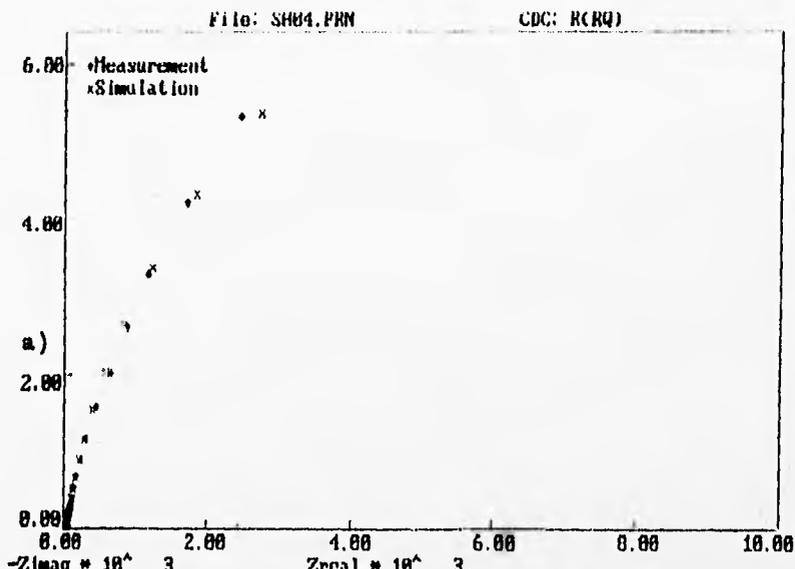
SH03.PRN: Diagramas: a) de Nyquist, b) de Bode

Tiempo: de 30 a 45 minutos.

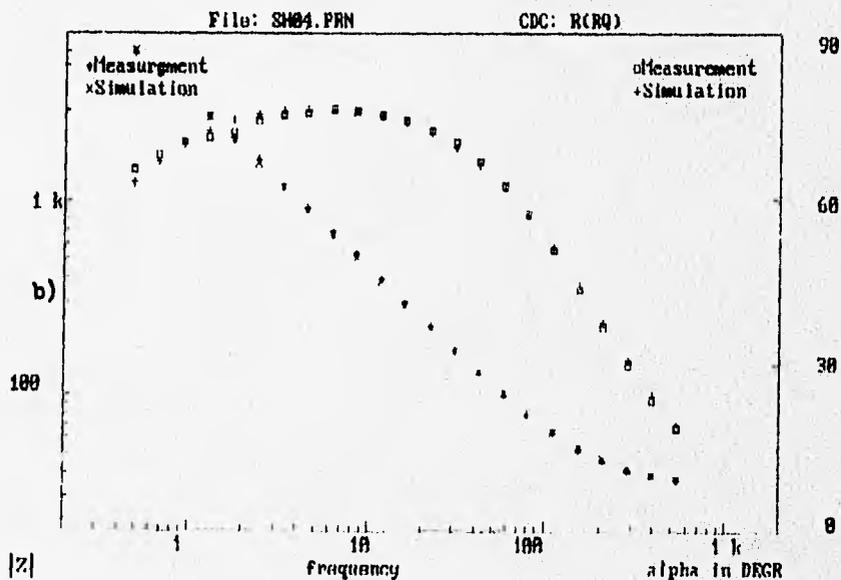
Potencial de Corrosión:

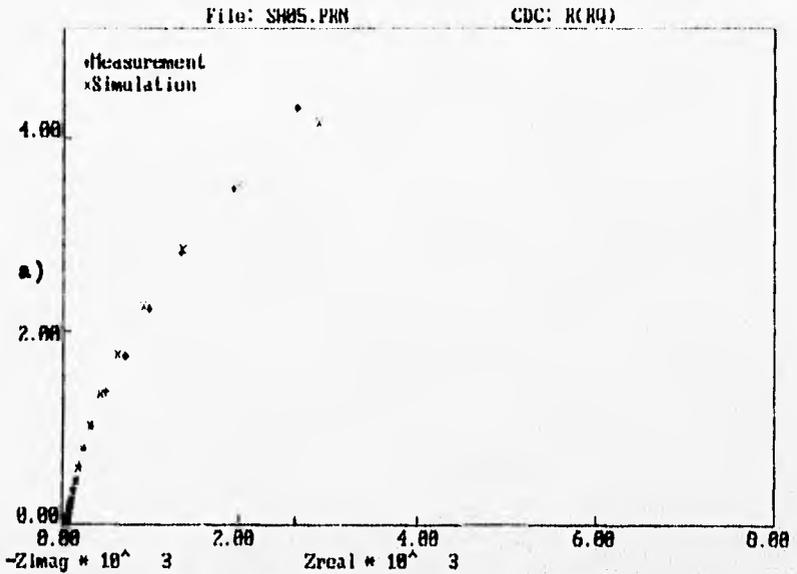
de -0.493 a -0.484 Volts.



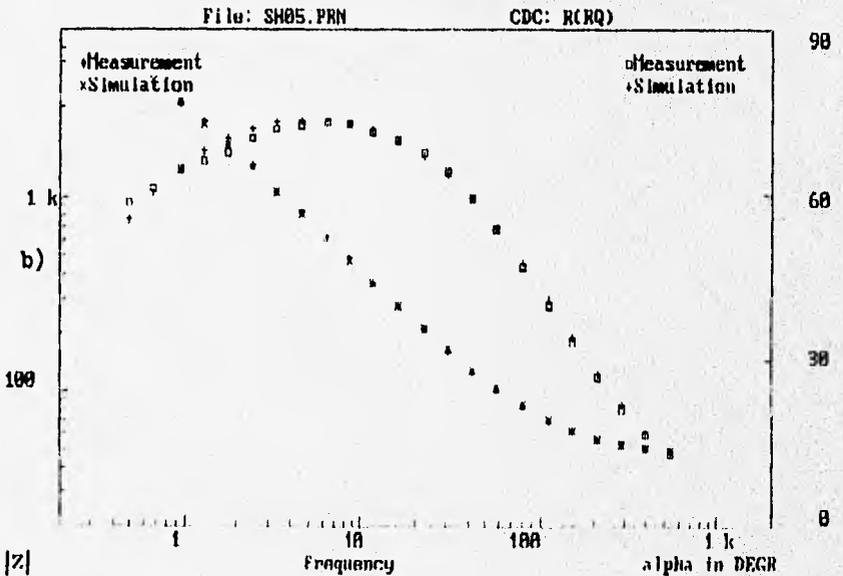


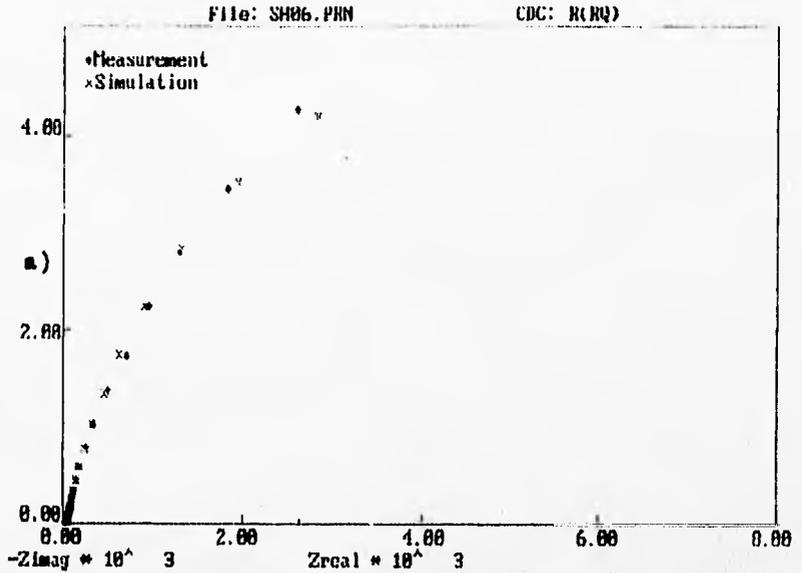
SH04.PRN: Diagramas: a) de Nyquist, b) de Bode  
 Tiempos: de 45 a 60 minutos.      Potencial de Corrosión:  
 de -0.484 a -0.474 Volts.



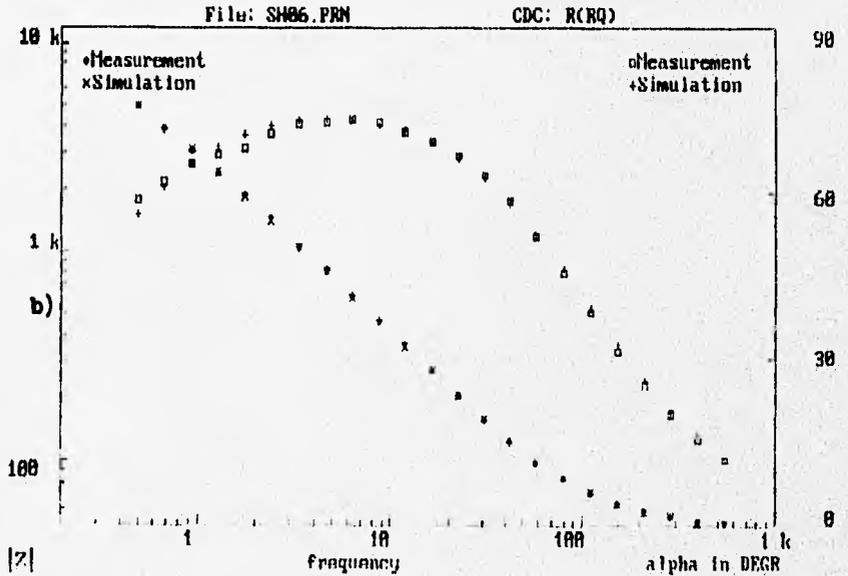


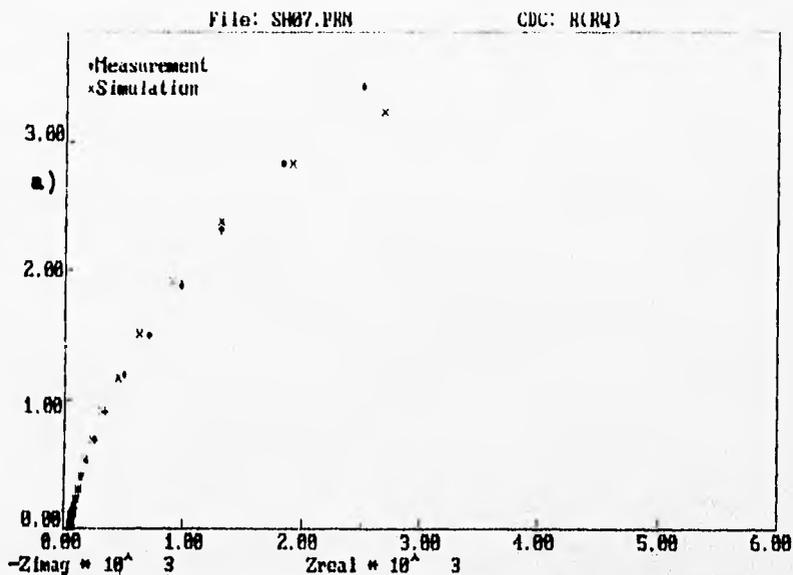
SH05.PRN; Diagramas; a) de Nyquist, b) de Bode  
 Tiempo; de 120 a 135 minutos. Potencial de Corrosión;  
 de -0.481 a -0.483 Volts.





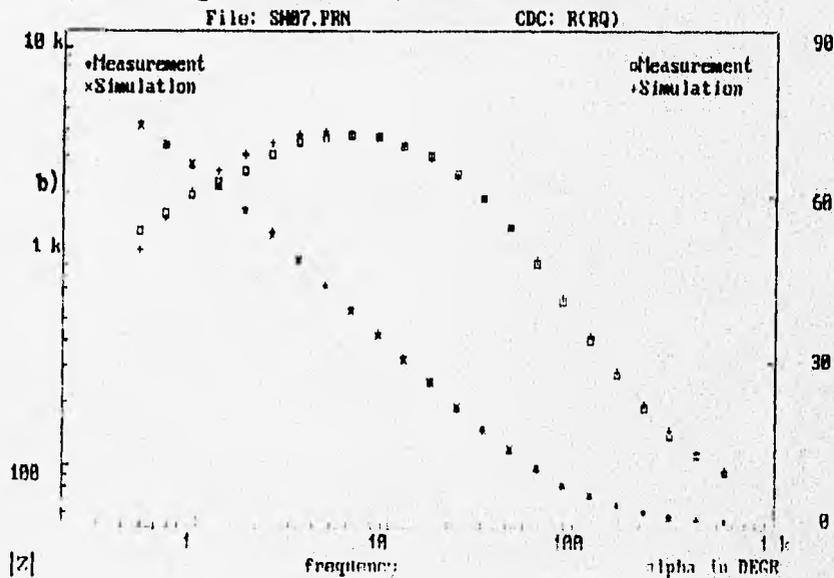
SH06.PRN; Diagramas; a) de Nyquist, b) de Bode  
 Tiempo: de 180 a 195 minutos. Potencial de Corrosión:  
 -0.488 Volts.



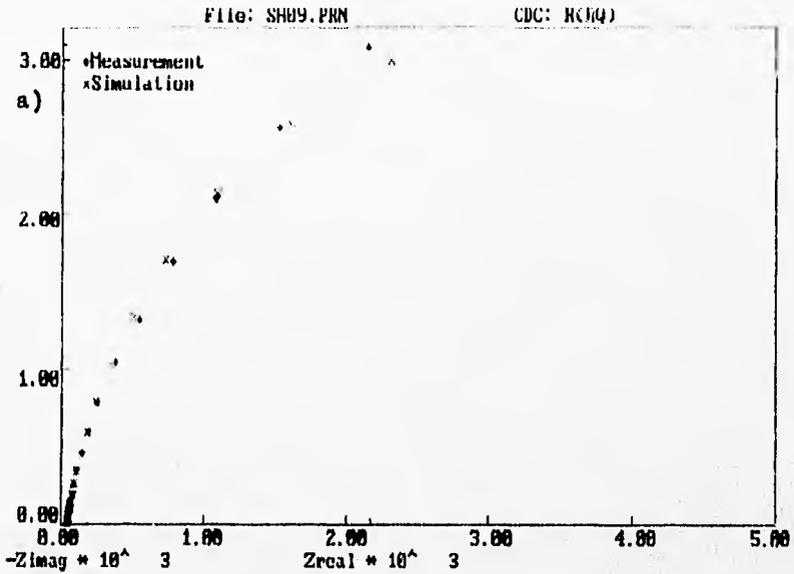


Tiempo: de 240 a 255 minutos.      Potencial de Corrosión: -0.486 Volts.

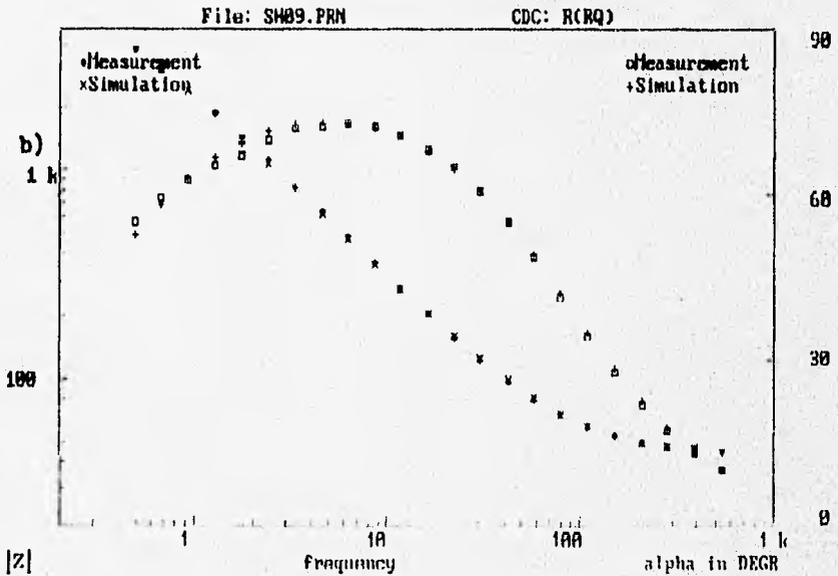
SH07.PRN: Diagramas: a) de Nyquist, b) de Bode

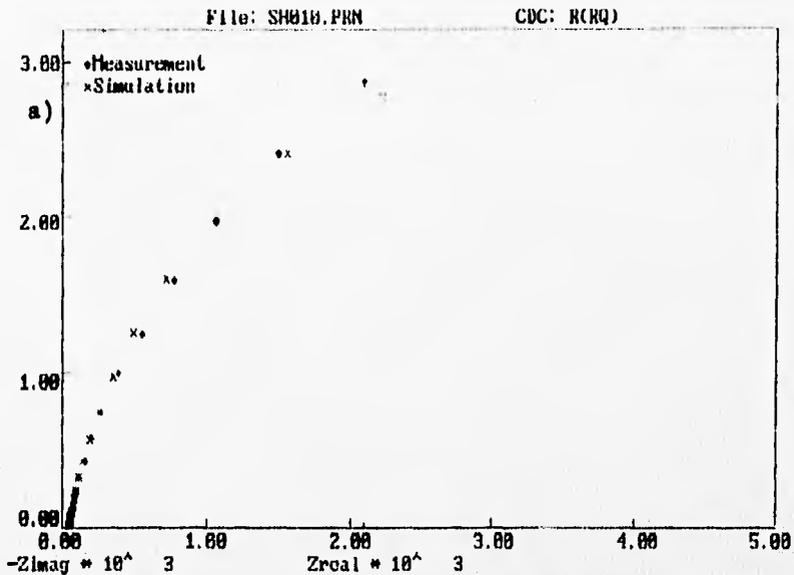




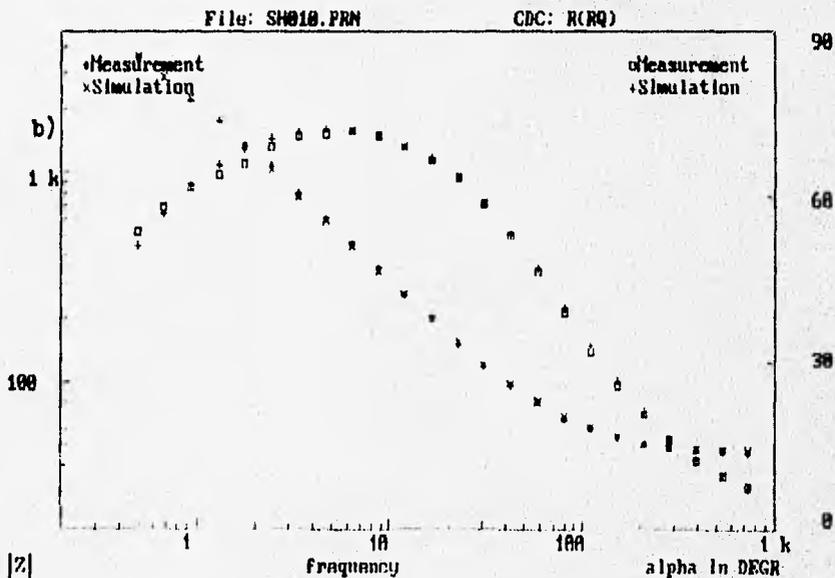


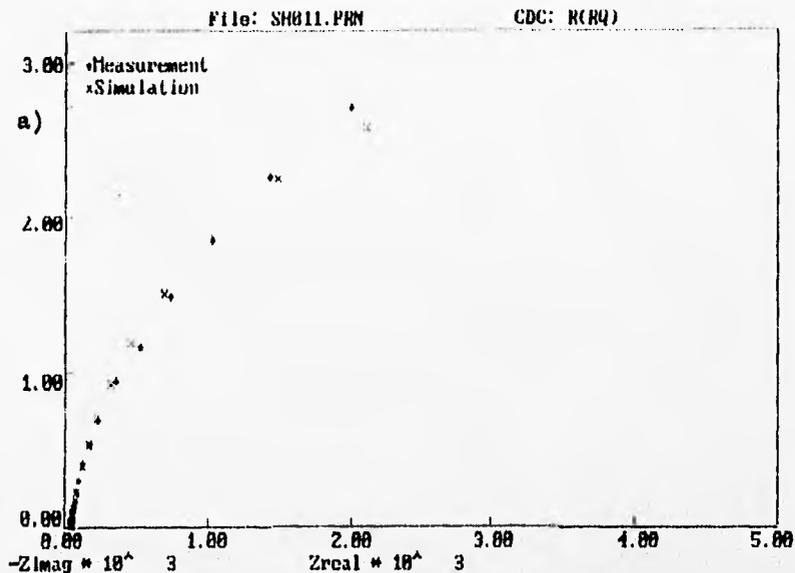
SH09.PRN; Diagramas; a) de Nyquist, b) de Bode  
 Tiempo: de 360 a 375 minutos. Potencial de Corrosión:  
 -0.483 Volts.



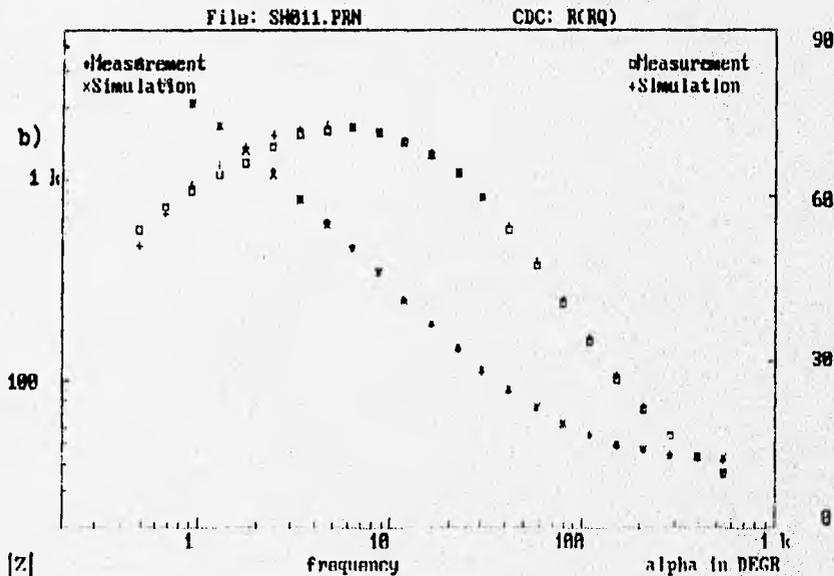


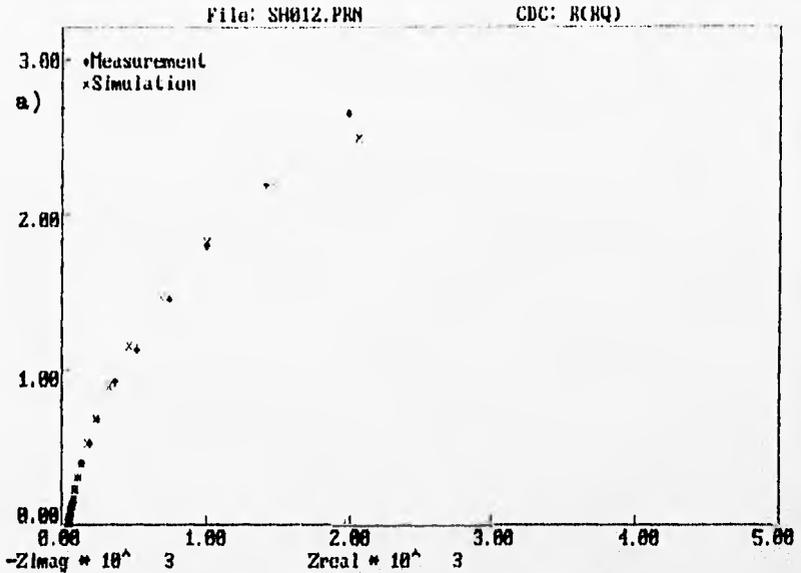
SH010.PRN; Diagramas: a) de Nyquist, b) de Bode  
 Tiempo: de 420 a 435 minutos.      Potencial de Corrosión:  
 -0.480 Volts.



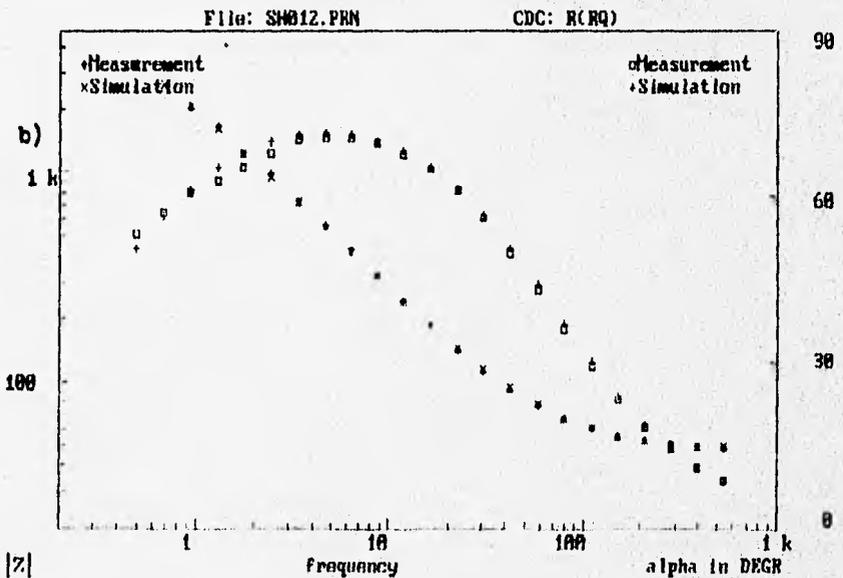


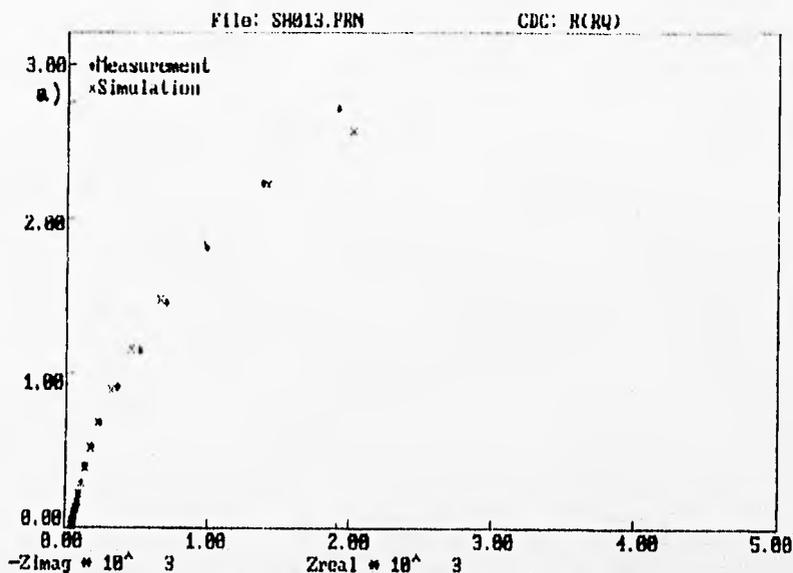
SH011.PRN; Diagramas: a) de Nyquist, b) de Bode  
 Tiempo: 480 a 495 minutos.                      Potencial de Corrosión:  
 -0.479 Volts.



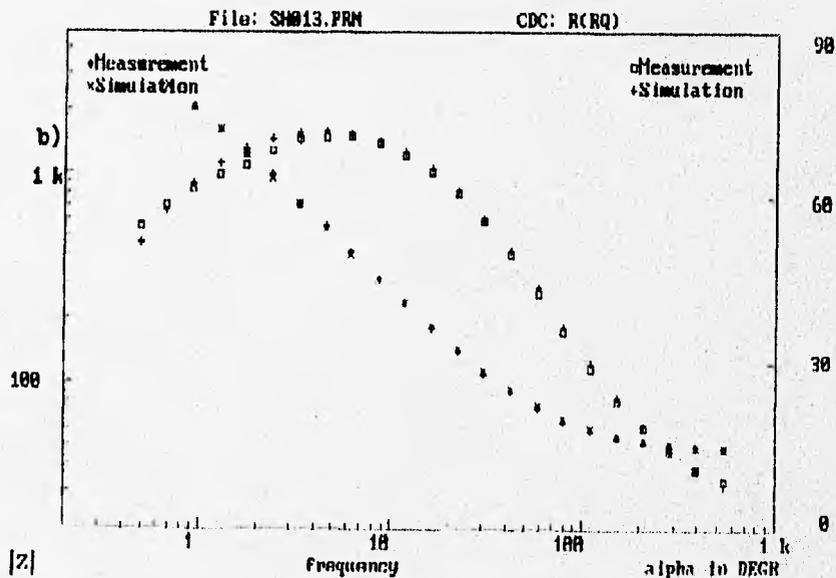


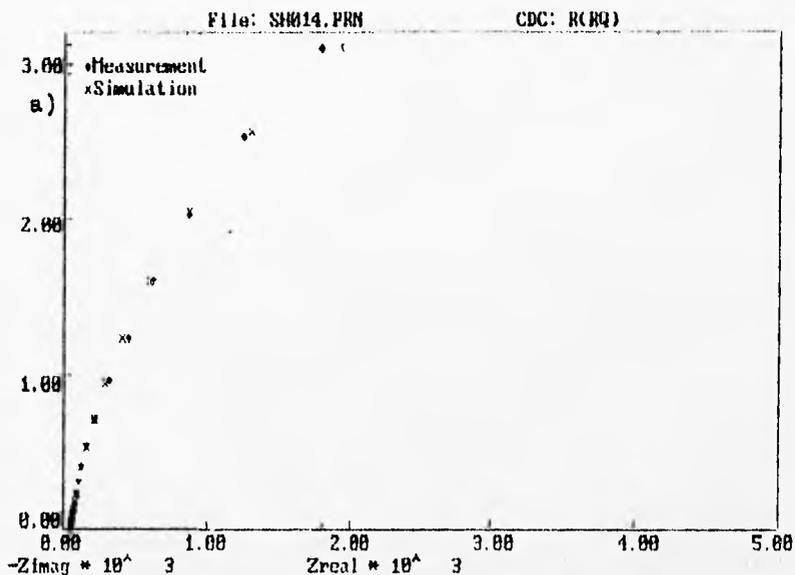
SH012.PRN: Diagramas: a) de Nyquist, b) de Bode  
 Tiempo: de 540 a 555 minutos. Potencial de Corrosión: -0.477 Volts.



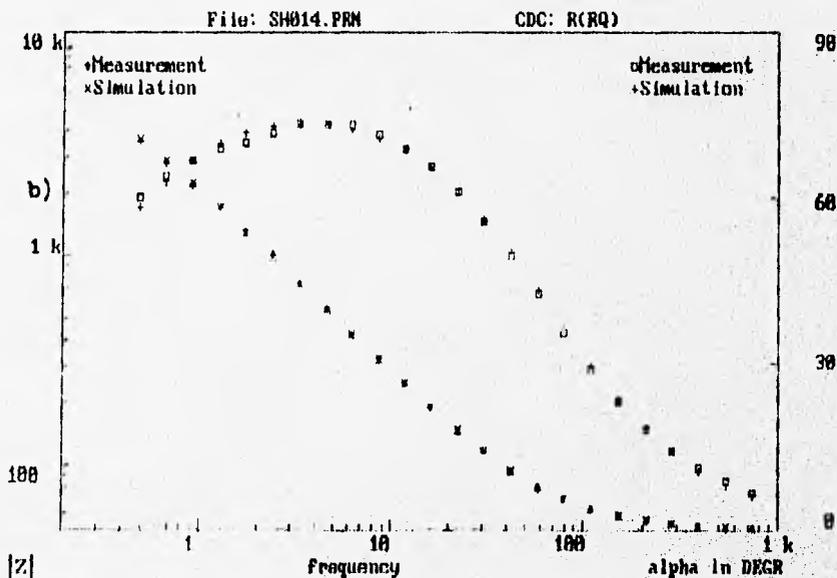


SH013.PRN; Diagramas: a) de Nyquist, b) de Bode  
 Tiempo: de 600 a 615 minutos.      Potencial de Corrosión: -0.477 Volts.





SH014.PRN; Diagramas: a) de Nyquist, b) de Bode  
 Tiempo: de 660 a 675 minutos. Potencial de Corrosión:  
 -0.477 Volts.



## RESULTADOS EXPERIMENTALES:

Nombre del Archivo	Tiempo (minutos)	R1 (Ohms)	R2 (Ohms)	Q(C <sub>2</sub> ) (microFaradios)	C <sub>pp</sub>	n
Sh01.prn	15	33.809	23253	55.521	35.521	0.88312
Sh02.prn	30	33.757	23707	53.731	33.731	0.87981
Sh03.prn	45	34.090	27783	53.148	33.148	0.8826
Sh04.prn	60	33.205	22106	54.986	34.986	0.8883
Sh05.prn	120	45.945	12963	63.398	43.398	0.878
Sh06.prn	180	48.208	14253	63.758	43.758	0.8808
Sh07.prn	240	51.543	10237	73.483	53.483	0.86913
Sh08.prn	300	51.424	7717.8	83.393	63.393	0.8696
Sh09.prn	360	43.337	9320.6	80.962	60.962	0.8755
Sh010.prn	420	44.894	8614.1	86.314	66.314	0.86845
Sh011.prn	480	40.604	7738.3	91.683	71.683	0.88361
Sh012.prn	540	46.976	7516.6	93.343	73.343	0.8817
Sh013.prn	600	46.703	8025.9	95.180	75.180	0.8804
Sh014.prn	660	49.599	9755.9	83.486	63.486	0.91003

R1= Resistencia del Electrolito (Borato de Sodio 0.1 Molar).

R2= Resistencia a la Transferencia de Carga.

Q= Elemento de fase continua, el cual se encuentra elevado a una potencia n (la cual, cuando es cercana a la unidad ó la unidad nos dice que es un capacitor, en este caso la capacitancia de la doble capa del zinc más la capacitancia de la película pasivante).

Para la Simulación:

Nombre del Archivo	Tiempo (minutos)	R1.sim (Ohms)	R2.sim (Ohms)	Q(C <sub>2</sub> ).sim (microFaradios)	n
Sh01.prn	15	33.112	19600	53.374	0.89455
Sh02.prn	30	33.112	19599	53.374	0.89455
Sh03.prn	45	33.281	22064	52.518	0.89927
Sh04.prn	60	32.895	19661	54.313	0.89841
Sh05.prn	120	46.125	11914	60.468	0.89492
Sh06.prn	180	48.647	12187	60.821	0.89667
Sh07.prn	240	52.113	8325.4	68.396	0.89472
Sh08.prn	300	51.912	6412.3	77.476	0.89524
Sh09.prn	360	43.826	7825.8	77.216	0.90486
Sh010.prn	420	45.490	7077.0	81.344	0.90325
Sh011.prn	480	41.041	6536.7	85.863	0.90464
Sh012.prn	540	47.698	6332.1	88.335	0.90232
Sh013.prn	600	47.631	6645.6	89.065	0.90382
Sh014.prn	660	50.210	9324.9	85.309	0.90682

El Circuito equivalente obtenido para todos los casos correspondió al circuito llamado de Randles, en el cual la  $R_1$  correspondería a la resistencia del electrolito; la  $R_2$  correspondería a la resistencia a la transferencia de carga y la  $Q$  correspondería a la capacitancia de la doble capa del zinc.

El circuito de Randles es representado a continuación:

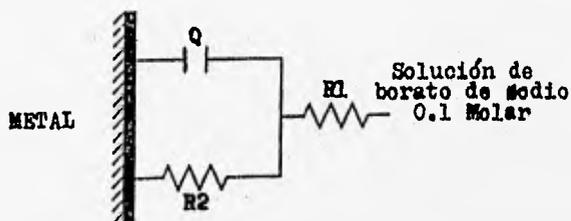


Fig9. Representación física y eléctrica del circuito R(RQ)

Dado el intervalo de frecuencias a que se trabajó y especialmente a que en la zona de frecuencias bajas se llegó solo a 500 mHz, podría estar representando a los componentes eléctricos característicos de la película pasivante formada en el zinc. Así  $R_2$  y  $Q$  podrían corresponder respectivamente a la resistencia y la capacitancia de dicha película pasivante.

En la gráfica 2, se observa el comportamiento de la  $R_1$ , que en este caso por los valores obtenidos, se puede decir que correspondería a la Resistencia del Electrolito. Estos muestran un comportamiento un tanto irregular, pues durante los primeros 300 minutos (5 horas) su tendencia es a aumentar, pero posteriormente muestra una tendencia a disminuir durante los siguientes 180 minutos (3 horas) y en los últimos 180 minutos (3 horas) aumenta de nuevo. Esto puede indicar que la formación de la película pasivante también muestra un comportamiento irregular pues en determinado momento alcanza su valor de espesor óptimo y después conforme pasa el tiempo tiende a perder un poco sus propiedades protectoras hasta llegar a un mínimo y después vuelven a mejorar.

De la gráfica 3, los valores obtenidos de  $R_2$ , la cual podría representar a la Resistencia a la Transferencia de Carga de la película pasivante, nos indican que ésta tiende a disminuir con el tiempo. Si  $R_2$  corresponde a este comportamiento, habría que tomar en cuenta la relación:

$$R_2 = \rho (l / A)$$

donde:  $\rho$ : resistividad de la película pasivante ;  $l$ : longitud de la película y  $A$ : Es el área de la sección recta de la película.

Entonces, para ser congruente con los resultados obtenidos, si  $R_2$  disminuye con el tiempo, debe admitirse que también disminuye el espesor de la misma con el tiempo, alcanzando un máximo durante los primeros minutos.

Analizando el comportamiento de la variación de  $Q$  ( $C_2$ ) con el tiempo, gráfica 4, se puede observar que en todos los casos el valor obtenido es mayor a  $20\mu\text{F}$ , valor reportado en la literatura como correspondiente a la capacitancia de la doble capa, puede pensarse entonces que el valor medido es el de un capacitor que corresponde a las capacitancias de la propia película pasivante y de la doble capa eléctrica, según:

$$C_2 = C_{dl} + C_{pp}$$

donde:  $C_{dl}$ : Capacitancia de la doble capa ;  $C_{pp}$ : Capacitancia de la película pasivante.

Este arreglo en paralelo de los dos capacitores permite calcular un valor aproximado para  $C_{pp}$ .

De acuerdo a la gráfica 4, se puede tomar como valor promedio para  $C_2$   $70\mu\text{F}$ . Entonces, considerando el valor reportado en la literatura para  $C_{dl}$  de  $20\mu\text{F}$ , puede estimarse que  $C_{pp} \cong 50\mu\text{F}$ .

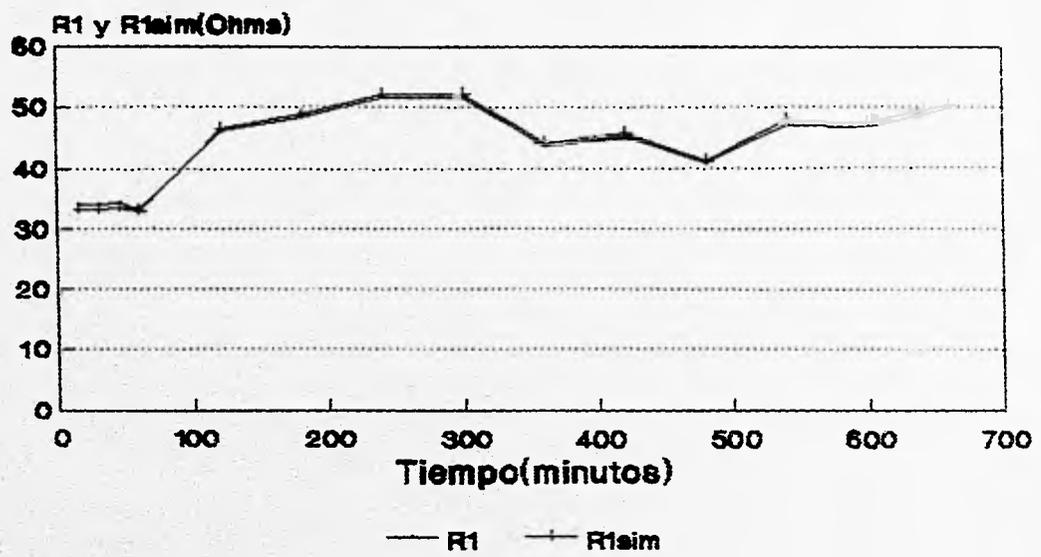
La gráfica 5 muestra el espesor de la película pasivante de acuerdo con la relación:  $C = \epsilon \epsilon^0 (A/d)$ , donde  $C$  es la capacitancia de la película pasivante,  $\epsilon$  es la constante dieléctrica de la película pasivante ( la cual fué tomada para el  $\text{ZnO}$  pues la del  $\text{Zn(OH)}_2$  no se encontraba reportada, con un valor de 8.14 ),  $\epsilon^0$  es la permitividad del vacío ( $8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$  ),  $A$  es el área estudiada ( $1 \text{ cm}^2$ ), y  $d$  es el espesor de la película.

Por lo tanto, la relación final para calcular el espesor de la película queda de la siguiente manera:  $d = \epsilon \epsilon^0 (A/C)$  . donde se comprueba que éste es inversamente proporcional a la capacitancia.

Con base en los resultados obtenidos se puede decir que el mayor espesor en la película pasivante se alcanza a los 45 minutos, en el medio estudiado, borato de sodio 0.1 Molar. A partir de ese momento, el espesor disminuye con el tiempo.

# GRAFICA 2

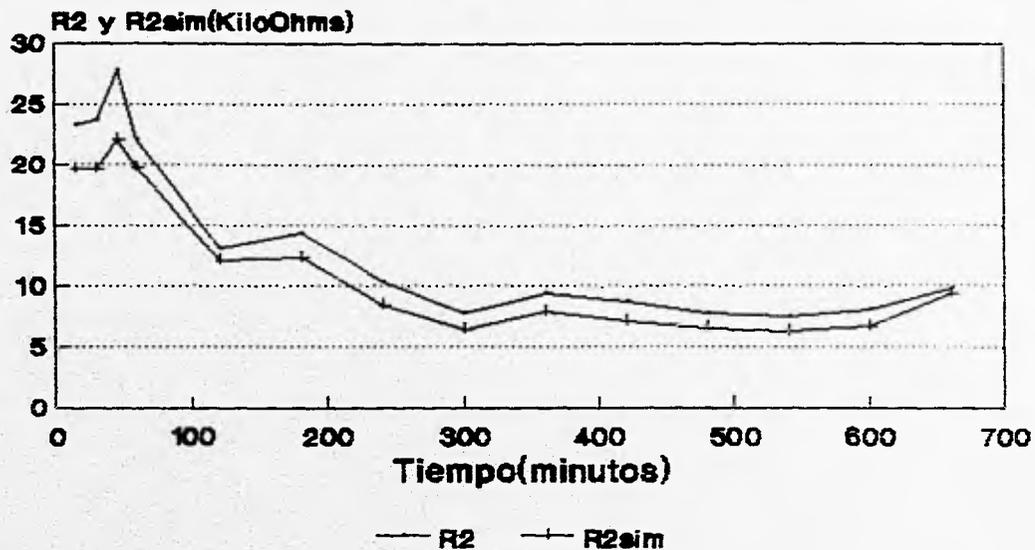
## R1 y R1sim vs Tiempo(t)



DESPUES DE 11 HORAS

## GRAFICA 3

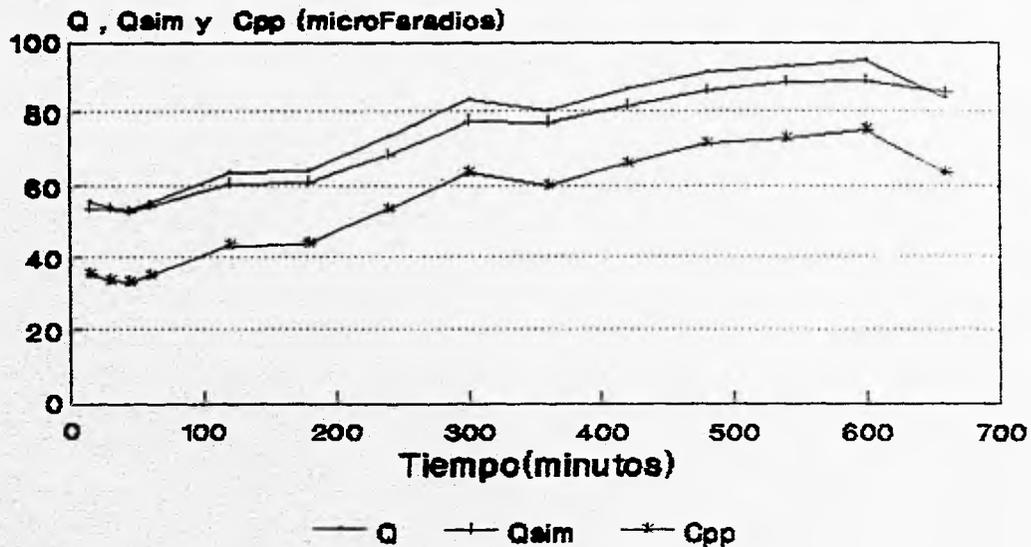
### R2 y R2sim vs Tiempo(t)



DESPUES DE 11 HORAS

## GRAFICA 4

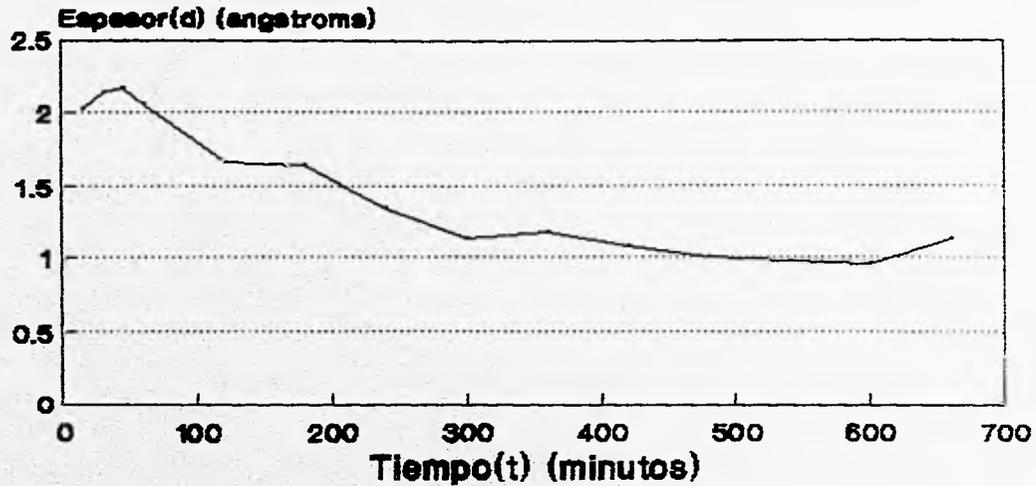
### Q, Qsim y Cpp vs Tiempo(t)



DESPUES DE 11 HORAS

# GRAFICA 5

## Espesor de pelicula(d) vs Tiempo(t)



—  $d$ (para Cpp)

DESPUES DE 11 HORAS

Cabe comentar asimismo el muy pequeño valor obtenido para el espesor de la película pasivante. Una posible explicación sería que dicha película fuese de naturaleza coloidal y no una película compacta (para lo cual se habrían esperado espesores mayores). Esta película coloidal le confiere propiedades pasivantes, especialmente porque el sistema se mantiene estacionario, sin movimiento ni agitación, polarizando por tanto la reacción anódica.

Como se puede observar en la gráfica 6, correspondiente a la superposición de todos los diagramas de Nyquist obtenidos a lo largo del tiempo de duración del estudio, no se obtiene un comportamiento claramente definido, es decir, que el diámetro del semicírculo aumente ó disminuya de una forma continua, lo cual ayudaría a determinar si se está favoreciendo ó no el proceso de pasivación. Solo se presenta una tendencia, observable hasta los 300 minutos (SH08.PRN), de la que puede decirse que el diámetro del semicírculo disminuye, lo cual indicaría que la resistencia de la película pasivante,  $R_2$ , disminuye asimismo.

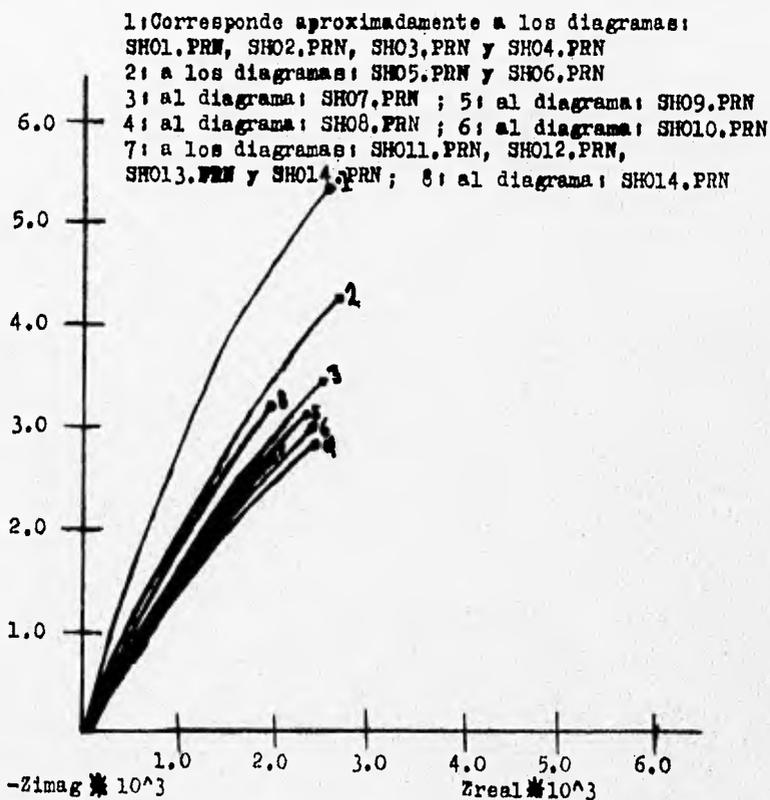
Se ha analizado también el comportamiento del sistema, observando la variación del módulo de la impedancia a una frecuencia determinada, 3.5 Hz en este caso, dentro de la zona capacitiva en el diagrama de Bode. En la gráfica 7 se presentan los resultados obtenidos. Puede comprobarse un comportamiento irregular, aunque con una tendencia a disminuir con el tiempo.

Todo lo anterior avala la suposición de la formación de una película pasivante de naturaleza coloidal, y por tanto poco compacta.

Por último, debido a que se tuvo que recurrir a la extrapolación de los datos de los diagramas de impedancia por medio del paquete de computación Boukamp todos los resultados están sujetos a incertidumbre debido a que no se sabe el comportamiento del sistema a frecuencias más bajas y pueden ocurrir fenómenos como el de difusión que podrían complicar el análisis de los resultados obtenidos en este trabajo.

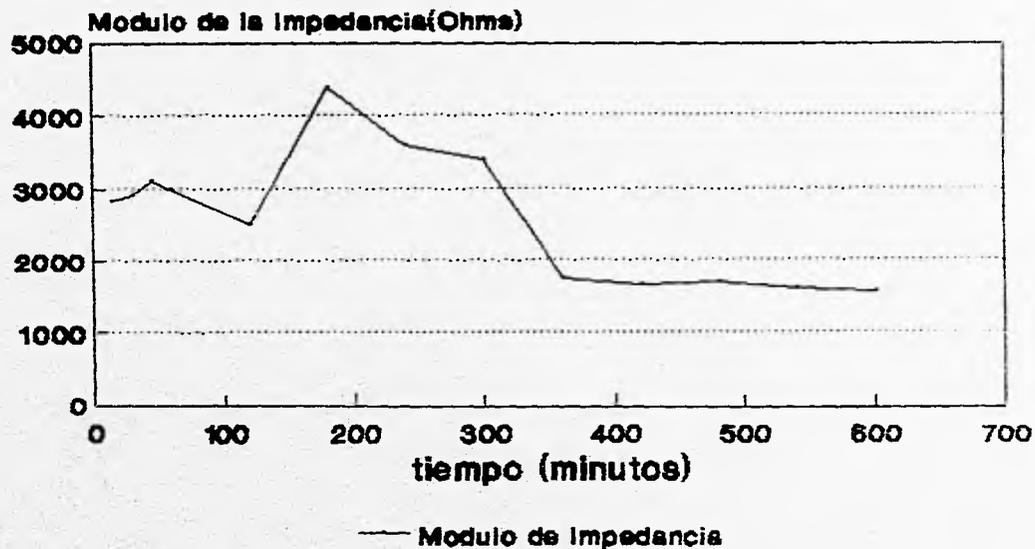
## GRAFICA 6

SUPERPOSICION DE TODOS LOS DIAGRAMAS DE NYQUIST OBTENIDOS PARA EL SISTEMA ZINC-BORATO DE SODIO 0.1 MOLAR. DESPUES DE 11 HORAS.



# GRAFICA 7

## MODULO DE LA IMPEDANCIA vs t



DESPUES DE 11 HORAS

## CONCLUSIONES:

1.- La técnica de Impedancia Electroquímica no permite seguir el comportamiento de los primeros minutos de sistemas como el estudiado, debido al rápido cambio del potencial de corrosión, pero es una muy buena herramienta para seguir el comportamiento del sistema una vez que el potencial de corrosión se estabiliza.

2.- El que un sistema no presente cambios apreciables en su potencial de corrosión y se encuentre estable termodinámicamente a nivel macroscópico, no implica que cinéticamente ó a nivel microscópico no sufra cambios apreciables en la intercara electrodo-electrolito. Por ello es muy valioso que existan técnicas como las de Impedancia Electroquímica.

3.- Definitivamente bajo las condiciones estudiadas el mecanismo de la pasivación del zinc en borato de sodio 0.1 Molar no puede ser establecido satisfactoriamente, debido a que no se conoce el efecto que tendría el proceso de difusión en este sistema.

4.- Sin embargo, el circuito equivalente que representa a este sistema bajo las condiciones de trabajo, es el modelo de Randles, el cual contiene 3 elementos principales:  $R_1$  que correspondió a la resistencia del electrolito;  $R_2$  que todo parece indicar representa la resistencia a la transferencia de carga de la película pasivante; y  $Q$  (Elemento de fase continua) que debido a sus valores, representaría la capacitancia de la doble capa del zinc más la capacitancia de la película pasivante.

## BIBLIOGRAFIA:

- 1.- Marcel Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions". Pergamon Pres., 1966.
- 2.- Allen J. Bard, "Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements" Volume V Marcel Dekker, Inc., 1976.
- 3.- Bruce D. Craig, "Handbook of Corrosion Data" ASM International, 1990.
- 4.- Metals Handbook, Volume 13 Corrosion, Prepared under the direction of the ASM International
- 5.- Ulick R. Evans, "The Corrosion and Oxidation of Metals, Scientific principles and practical applications" London Edward Arnold (Publishers) LTD. 1977.
- 6.- Francisco Javier Rodríguez Gómez, "Evaluación del Proceso de Corrosión en Acero Galvanizado Pintado". Tesis de Maestría, 1990.
- 7.- L.L. Shreir "Corrosion" Volume I, Newnes-Butterworths, 1979.

Referencias para el dato de la constante dieléctrica del ZnO (Valor de 8.14 para el cálculo del espesor de la película formada):

American Institute of Physics Handbook, Third Edition; McGraw-hill Book Company, 1982.

Collins and Kleinman, J. Phys. Chem. solids, 11, 190-194 (1959).

## SUGERENCIAS A TRABAJOS POSTERIORES:

- 1.- Hacer el barrido de frecuencias hasta 1 MHz (si es posible). Para observar todos los procesos involucrados en este sistema.
- 2.- Trabajar con una Resistencia externa mayor a la empleada aquí (1 KiloOhm). Tal vez, 10 ó 20 KiloOhms.
- 3.- Realizar el seguimiento por más tiempo. Quizás 1 semana.
- 4.- Emplear agitación del electrolito, para conocer su efecto en el Potencial de Corrosión y en los elementos del Circuito Eléctrico Equivalente.

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

## GLOSARIO

**Absorción:** Un proceso en el cual moléculas de un fluido son tomadas por un líquido o sólido y distribuidas completamente en el cuerpo de ese líquido o sólido.

**Activación:** El cambio de una superficie pasiva de un metal a un estado químicamente reactivo. Contrasta con la pasivación.

**Adsorción:** La retención superficial de moléculas, átomos o iones de un sólido, líquido o gas por un sólido o líquido.

**Anfótero:** Un término aplicado a óxidos e hidróxidos los cuales pueden actuar como básicos con ácidos fuertes y como ácidos con álcalis fuertes. Son sustancias las cuales pueden disociarse electroquímicamente para producir hidrógeno o iones oxhidrilo de acuerdo a las condiciones.

**Agua Dura:** Agua que contiene ciertas sales, tales como aquellas de calcio o magnesio, las cuales forman depósitos insolubles en los recipientes y forman precipitados con jabón.

**Agua Blanda (Suave):** Agua que está libre de sales de magnesio o calcio.

**Ánodo:** El electrodo de una celda electrolítica en el cual ocurre oxidación. Los electrones fluyen del ánodo en el circuito externo. Este es usualmente el electrodo donde ocurre corrosión y los iones del metal entran en la solución.

**Base:** Una sustancia química que produce iones oxhidrilo ( $\text{OH}^-$ ) cuando se disuelve en agua.

**Cátodo:** El electrodo de una celda electrolítica en el cual ocurre la reducción. (Los electrones fluyen hacia el cátodo en el circuito externo). Un proceso catódico típico son los cationes que toman electrones y son descargados, el oxígeno se reduce y la reducción de un elemento o grupo de elementos desde un estado de valencia más alto a uno más bajo.

**Celda:** Sistema electroquímico consistente de un ánodo y un cátodo inmersos en un electrolito. El ánodo y el cátodo pueden ser metales distintos o áreas no similares sobre un mismo metal. La celda incluye el circuito externo, el cual permite el flujo de electrones del ánodo hacia el cátodo.

**Celda activa-pasiva:** Una celda de corrosión en la cual el ánodo es un metal en estado activo y el cátodo es el mismo metal en el estado pasivo.

**Celda Electroquímica:** Un sistema electroquímico consistente de un ánodo y un cátodo en contacto metálico e inmersos en un electrolito. (El ánodo y el cátodo pueden ser metales diferentes o áreas no similares sobre la misma superficie metálica).

**Circuito Externo:** Los cables, conectores, aparatos de medición, fuentes de poder (corriente), etc., que son usados para llevar cerca de ó medir las condiciones eléctricas deseadas dentro de la celda de prueba. Este es la porción de la celda a través de la cual viajan los electrones.

**Doble Capa:** La interacción entre un electrodo ó una partícula suspendida y un electrólito creada por la interacción carga-carga conduciendo a un alineamiento de iones de cargas opuestas en la superficie del electrodo o partícula. El modelo simple es representado por un condensador de placas paralelas.

**Electrodo Auxiliar:** Un electrodo comúnmente usado en estudios de polarización para pasar una corriente a/o desde un electrodo de prueba (trabajo). Este usualmente se hace de un material que no se corroe.

**Electrodo de Referencia:** Un electrodo no polarizable con un potencial conocido y altamente reproducible usado para análisis potenciométricos y voltamétricos.

**Electrodo de Trabajo (Prueba):** El electrodo de prueba ó el espécimen en una celda electroquímica.

**Electrólito:** 1) Una sustancia química ó mezcla, usualmente líquido conteniendo iones que migran en un campo eléctrico. 2) Un compuesto químico ó mezcla de compuestos los cuales están fundidos ó en solución para conducir una corriente eléctrica.

**Higroscópico:** 1) Posesión de una marcada habilidad para acelerar la condensación del vapor de agua; aplicada a condensación de núcleos de compuestos de sales que producen soluciones acuosas de una muy baja presión de vapor de equilibrio compartada con el del agua pura a la misma temperatura. 2) perteneciente a una sustancia cuyas características físicas son apreciablemente alteradas por efecto del vapor de agua. 3) Perteneciente a agua absorbida por minerales de regiones secas de la atmósfera, las cantidades dependen del carácter fisicoquímico de la superficie y se incrementa con el crecimiento de la humedad relativa.

**Impedancia Electroquímica:** El factor de proporcionalidad entre la frecuencia-el valor complejo dependiente ( $\Delta E/\Delta i$ ) entre el potencial ó la corriente aplicados y su señal de respuesta. Este factor es la oposición total ( $\Omega$  ó  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) de un sistema electroquímico a el paso de la carga. El valor es relacionado con la velocidad de corrosión bajo ciertas circunstancias.

**Pasivación:** 1) Una reducción de la velocidad de la reacción anódica de un electrodo envuelto en corrosión. 2) El proceso en corrosión de metales por el cual un metal cae pasivo. 3) El cambio de una superficie químicamente activa de un metal a un estado mucho menos reactivo.

**Pasividad:** Una condición en la cual una pieza de metal por causa de una cubierta impermeable de óxido u otro compuesto, tiene un potencial mucho más positivo que el del mismo metal en su estado activo.

**Pasivo:** 1) Un metal corrolléndose bajo el control de un producto de reacción de superficie. 2) El estado de la superficie del metal caracterizado por bajas velocidades de corrosión en una región de potencial que es fuertemente oxidante para el metal.

**Película:** Una delgada, no necesariamente visible, capa de material.

**Polarización Anódica:** El cambio del potencial del electrodo en la dirección más noble (positiva) debida al flujo de corriente.

**Polarización Catódica:** El cambio del potencial de electrodo en la dirección activa (negativa) debido al flujo de corriente.

**Potencial de Corrosión (E<sub>corr</sub>):** El potencial de una superficie bajo corrosión en un electrolito, relativo a un electrodo de referencia. También llamado potencial de reposo, potencial de circuito-abierto ó potencial de corrosión espontánea.

**Protección Anódica:** 1) Una técnica para reducir la velocidad de corrosión de un metal por la polarización de éste dentro de su región pasiva, donde las velocidades de disolución son bajas. 2) Imposición de un potencial eléctrico externo para proteger un metal del ataque corrosivo. (Aplicable solamente a metales que muestran comportamiento activo-pasivo.

**Protección Catódica:** 1) Reducción de la velocidad de corrosión por el traslado del potencial de corrosión del electrodo de trabajo hacia un potencial menos oxidante por la aplicación de una fuerza electromótrix externa. 2) Protección parcial o completa de un metal de la corrosión por hacer de éste un cátodo, usando otro metal como ánodo galvánico ó por medio de una corriente impresa.

**Reacción Anódica:** Reacción de electrodo equivalente a una transferencia de carga positiva desde el conductor electrónico al conductor iónico. Una reacción anódica es un proceso de oxidación. Un ejemplo común en corrosión es:  $M = M(n+) + ne-$

**Reacción Catódica:** Reacción de electrodo equivalente a una transferencia de carga negativa del conductor electrónico al conductor iónico. Una reacción catódica es un proceso de reducción. Un ejemplo común en corrosión es:  $M(n+) + ne- = M$

**Sobrevoltaje de Hidrógeno:** Sobrevoltaje asociado con la liberación de hidrógeno.

**Sólido Amorfo:** Un material rígido cuya estructura carece de periodicidad cristalina; esto es, el modelo de sus átomos ó moléculas constituyentes no se repite periódicamente en tres dimensiones.