

115
2ej.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

**SEGUIMIENTO DEL PROCESO DE CORROSION
DEL HIERRO EN MEDIO ACIDO MEDIANTE LA
TECNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA
ELECTROQUIMICA (EIS).**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERA QUIMICA
P R E S E N T A :
JANETTE ORTIZ CORONA



MEXICO, D. F.

1997

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

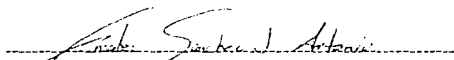
Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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. : MIGUEL SALOMA TERRAZAS
Vocal Prof. : MARÍA MAGDALENA ALVAREZ RUIZ
Secretario Prof. : JORGE ANTONIO GONZÁLEZ SÁNCHEZ
1er. Suplente Prof. : ANA ISABEL CARRANCO PÉREZ
2do. Suplente Prof. : FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ

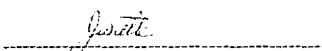
Sitio donde se desarrollo el tema : Laboratorio de Corrosión , Departamento de Metalurgia , Facultad de Química Edificio "D" , Ciudad Universitaria , U.N.A.M.



C.Q.M. JORGE ANTONIO GONZÁLEZ SÁNCHEZ
ASLSOR DEL TEMA



DR. JOAN GENESCA LLONGUERAS
SUPERVISOR TÉCNICO



JANETTE ORTIZ CORONA
SUSTENTANTE

A Dios por todo lo que hasta ahora me ha dado

*Agradezco profundamente a mi Mamá Leonor Corona A . por todo su amor
 , apoyo en cada momento y por enseñarme a tener Fe .*

A mis Abuelos Augusto y Ofelia por su cariño y apoyo incondicional .

*A mi Tío Jaime Corona A . por enseñarme a lograr metas a su manera
 y el apoyo brindado*

*A mi Hermana Ofelia y mi Primo Ome :
 Gracias por compartir juntos nuestra infancia y
 momentos inolvidables hasta ahora .*

*A mi Tío y Tías ; Jose , Socorro , Dolores , Monica ,
 y sus respectivas familias por su cariño .*

*A la Universidad Nacional Autónoma de México , y en especial a la
 Facultad de Química agradezco por darme la oportunidad de formarme
 profesionalmente como solamente ella lo sabe hacer .*

Agradezco al I.Q.M Jorge A. González S. por su apoyo, paciencia y colaboración para esta Tesis .

Al Dr. Joan Genesca por sus valiosas observaciones y apoyo .

Al Dr. Francisco Javier que con sus valiosas observaciones contribuyo al toque final y no es una peregrullada

Al I.Q.M Carlos Rodríguez por su apoyo incondicional para la realización de este trabajo

A los integrantes del grupo de Corrosión gracias por su apoyo y ayuda , por la amistad que cada uno de ellos me brindó y el darme la oportunidad de formar parte de su equipo.

A mis amigos y personas que he conocido a lo largo de mi vida y lo que cada uno de ellos me ha enseñado y brindado .

A Deyanira , Miriam B. , Ricardo y Paty A. por su amistad brindada hasta ahora y por los momentos que nos toco vivir juntos

A Víctor , Josefina , Ray y Sally por su amistad y los buenos momentos compartidos en el Laboratorio de Corrosión , así como a las personas que tuve la oportunidad de conocer ahí

"La distancia no es cansancio es fuerza eres tú"

ÍNDICE .

RESUMEN	i
1. INTRODUCCIÓN	1
2. OBJETIVOS	4
3. MARCO TEÓRICO	5
3.1. Corrosión electroquímica	5
3.2. Termodinámica de los procesos de electrodo	8
3.3. Interfase electrificada	12
3.4. Cinética electroquímica	18
3.5. Técnicas electroquímicas	25
3.5.1. Polarización	26
3.5.2. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)	29
3.5.2.1. Casos en los que se presenta adsorción	40
3.5.2.2. Aplicaciones de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) ...	43
3.6. Disolución del hierro	48
4. TÉCNICA EXPERIMENTAL	53
4.1. Planteamiento experimental	53
4.2. Condiciones experimentales	53
4.3. Equipo y aspectos técnicos	55
4.4. Desarrollo experimental	57

5. RESULTADOS EXPERIMENTALES	60
5.1. Parte 1 Polarización del hierro en H_2SO_4 0.01 M	62
5.2. Parte 2 Estudio del hierro en H_2SO_4 0.01 M	64
6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	78
6.1 Parte 1	78
6.2 Parte 2	78
7. CONCLUSIONES	83
BIBLIOGRAFÍA	84

Resumen .

En este trabajo se pretende estudiar el proceso de disolución del hierro en un medio ácido , utilizando la técnica de *Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)*.

Se presentan las curvas de polarización realizadas potenciodinámicamente en el electrolito deaireado con gas Argón , para evitar la reducción del oxígeno y en valores de sobrepotencial anódico preestablecidos de la curva de polarización se perturba la interfase con una señal eléctrica suficientemente pequeña , para mantener el estado estacionario el cual se restituye al término de la perturbación , obteniendo los diagramas de impedancia del sistema $Fe-H_2SO_4$ 0.01 M para diferentes valores de sobrepotencial anódico η_a .

Los resultados de impedancia obtenidos permiten establecer que el empleo de la EIS perturba muy poco al sistema y permite analizar el proceso de disolución anódica , es además una técnica mas confiable y proporciona mayor información que las técnicas electroquímicas de corriente directa .



CAPÍTULO I.

1. INTRODUCCIÓN .

Desde que se comprobó que la corrosión es un fenómeno electroquímico se han desarrollado y utilizado técnicas electroquímicas que estimulan al sistema con una señal eléctrica exterior originando una respuesta en el sistema; más propiamente dicho una interfase que conforma la doble capa , tal capa tiene un equivalente eléctrico de un capacitor y una resistencia en paralelo . La respuesta se analiza y estudia para dar una evaluación que permita prevenirla y controlarla.

En este trabajo se emplea un sistema simple y conocido , el hierro en medio ácido , utilizando la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica para caracterizarlo lo que permite llevar a cabo un seguimiento de el proceso de corrosión , bajo ciertas condiciones de potencial y pH .

La celda electroquímica es polarizada a un sobrepotencial que induce una respuesta de corriente y se obtiene una curva de polarización anódica potencioestática ó potenciodinámica ($\log i$ Vs E') según sea el caso como se verá más adelante , de la cual se obtiene la siguiente información:

- La tendencia del hierro para disolverse y/o pasivarse.
- La región de potencial en la cual el hierro se activa y pasiva.
- La velocidad de corrosión (bajo ciertas condiciones) .

En ciertos potenciales o valores de potencial de la curva de polarización , se perturba la interfase hierro/medio ácido con una señal eléctrica senoidal de amplitud pequeña , la respuesta senoidal, es procesada por un analizador de frecuencias (FRA), y se obtiene como respuesta los diagramas de impedancia correspondientes a cada potencial de la curva los cuales se analizan para identificar el proceso de disolución de hierro (Fe).

El proceso global de disolución del Fe en el medio de prueba involucra varias etapas, a saber :

- Convección del agente oxidante hasta la superficie.
- Difusión de esta especie.
- Adsorción .
- Proceso de transferencia de carga propiamente dicho.
- Reacción química formada.
- Difusión hacia el seno de la solución [1]

La espectroscopia de impedancia electroquímica (IES) es una técnica poderosa para investigación electroquímica y sistemas de corrosión "in situ". El poder de EIS yace en el hecho que es esencialmente una técnica en estado estable que es capaz de acceder a fenómenos de relajamiento cuyos tiempos de relajación varían en varios ordenes de magnitud . El carácter estable permite el uso de señales medias dentro de un solo experimento para obtener el nivel deseado de precisión y el ancho de banda en el rango de frecuencia (10^6 a 10^{-4} Hz) , esto es disponible ahora con el uso de analizadores de funciones de transferencia que permite investigar en un amplio rango un proceso interfacial [2]

En ocasiones cuando se desarrolla y realiza un estudio en corrosión de metales y se utiliza una técnica electroquímica para caracterizar al sistema , se pueden presentar varios inconvenientes al momento de utilizarla como:

- El porqué se utiliza.
- El no comprender cómo se aplica la técnica a lo que se realiza.
- El no poder interpretar la información obtenida del sistema.

Esto suele conducir a dar resultados erróneos , que no sean representativos y concuerden . Uno se queda con la interrogación del porqué se utiliza y la finalidad para emplearla en el estudio.

Por lo que este trabajo pretende dar una pauta para el que realiza un estudio en corrosión y emplee la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica pueda consultarlo y entienda el porqué y cómo se utiliza y le sea más fácil comprender la información de los diagramas de impedancia , en una forma más sencilla y clara .

CAPÍTULO II.

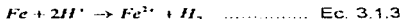
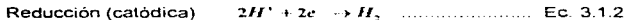
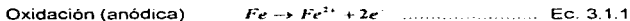
OBJETIVO .

- Identificar las etapas del proceso de corrosión del hierro en medio ácido utilizando la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) .

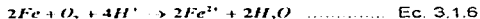
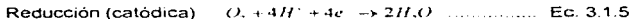
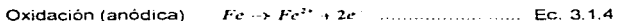
CAPÍTULO III.

3 . 1 . Corrosión Electroquímica.

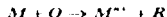
La corrosión acuosa de un metal es una reacción electroquímica . Para que la corrosión de un metal ocurra , deben de proceder simultáneamente una reacción de oxidación (generalmente una disolución del metal o formación de óxidos) y una reacción catódica (tal como una reducción del oxígeno o del protón) . Por ejemplo la corrosión del Hierro en soluciones ácidas en ausencia de oxígeno se expresa como sigue :



Un segundo ejemplo , la corrosión del Hierro en una solución que contenga disuelto oxígeno , se usa la siguiente expresión :



La reacción de disolución de un metal ($M \rightarrow M^{n'}$) conducida por la reacción catódica $O \rightarrow R$, es:



Donde . M = Metal

O = Oxígeno u otro agente oxidante

n' = Múltiplo de la transferencia de carga

R = especie reducida o reducción

El proceso de corrosión , como se menciono anteriormente , se puede escribir como dos reacciones separadas que ocurren en dos distintos sitios sobre la misma superficie (Fig. 3.1.1) . Estos dos sitios son conocidos como el ánodo , o sitio de la disolución del metal , y el cátodo , como el sitio de acompañamiento de la reacción de reducción .

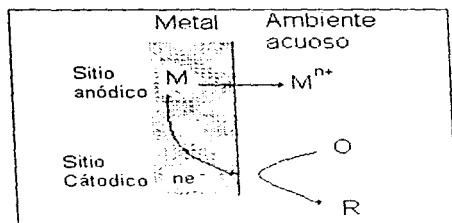


Fig 3.1.1 Proceso de corrosión .

Como se muestra en la figura 3.1.1 , la corrosión de un metal es equivalente a un pequeño circuito que produce energía , en la celda la energía se disipa durante el consumo del reactivo catódico y la formación de productos de corrosión . Para mantener un balance de masa , la cantidad de reactivo catódico consumido debe de ser igual , en términos químicos y electroquímicos , a la cantidad del producto de corrosión formado . Porque son liberados los electrones por la reacción anódica y consumidos por la reacción catódica , la corrosión se puede expresar en términos de corriente electroquímica

La corrosión acuosa es un proceso complicado que puede ocurrir en varias formas y es afectado por variables químicas , electroquímicas y metalúrgicas incluyendo :

- La composición y propiedades metalúrgicas del metal o aleación
- Las propiedades químicas (composición) y físicas (temperatura y conductividad) del ambiente
- La presencia o ausencia de películas superficiales
- Las propiedades de las películas superficiales , tal como resistividad , espesor , defectos de naturaleza y adherencia . [3]

3 . 2 . Termodinámica de los Procesos de Electrodo.

Como ya se ha mencionado, la corrosión de los metales en medios acuosos es siempre de índole electroquímica . Esto ocurre cuando 2 o más reacciones electroquímicas toman lugar en la superficie del metal . Como resultado , algunos de los elementos del metal o aleación cambian de un estado metálico a un estado no-metalico . Los productos de corrosión sólidos hacen que la energía del sistema baje conforme las especies llegan a su mínimo estado de energía .

El cambio en energía libre es independiente del camino de reacción . Esto se ilustra en la Fig.3.2.1 . Por cualquiera de los dos caminos , el cambio en energía libre para la transición de 1 al estado 2A o 2B , es exactamente el mismo . Sin embargo la transformación a lo largo del camino B puede requerir mas tiempo y ser mas lento que a lo largo del camino A . Las reacciones químicas y de corrosión se comportan en la misma forma . El ΔG refleja únicamente la dirección de reacción por su signo y el tratar de predecir la velocidad de reacción en términos de la magnitud del cambio en energía , es erróneo.

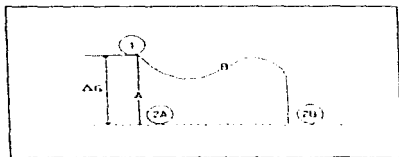


Fig.3.2.1 Cambio en energía libre .

El cambio en energía libre que acompaña a una reacción electroquímica puede ser calculada por la siguiente ecuación.

$$\Delta G = -nFE \quad \text{Ec 3.2.1}$$

Donde : ΔG = Cambio de energía libre

n = Numero de electrones involucrados en la reacción

F = Constante de Faraday

E = Potencial de celda

Los potenciales redox de electrodo son muy útiles para predecir el comportamiento de corrosión de los metales. Se establece que todo metal con potencial reversible más activo (negativo) que el hidrógeno tiende a ser corroído en soluciones ácidas. Por lo tanto, los metales en la parte inferior de la tabla 3.2.1, como el Pt y Au, son muy inertes, no tienden a corroerse excepto en presencia de agentes oxidantes fuertes. Es importante notar que lo anterior se refiere a sistemas en los que las especies activas están presentes con actividad de uno. Entonces cuando el potencial de semi-celda cambia con la concentración, los cálculos deben hacerse con la ecuación de Nernst 3.2.2, para predecir la dirección espontánea en concentraciones diferentes a uno.[4]

Tabla 3.2.1 Potenciales de electrodo a 25°C

Reacción de electrodo	Potencial (volts)
$K^+ + e^- = K$	-2.925
$Zn(CN)_4^{2-} + 2e^- = Zn + 4CN^-$	-1.26
$Fe(OH)_3 + 3e^- = Fe + 3OH^-$	-0.77
$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	-0.44
$AgI + e^- = Ag + I^-$	-0.151
$Fe^{3+} + 3e^- = Fe$	-0.036
$2H^+ + 2e^- = H_2$	0.000
$Hg_2Cl_2 + 2e^- = 2Hg + 2Cl^-$	+0.2676
$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	+0.337
$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	+0.77
$Pt^{2+} + 2e^- = Pt$	+1.2
$Au^{3+} + 3e^- = Au$	+1.498

$$E = E_{o'} + 2.3 \frac{RT}{nF} \log \frac{a_{red}}{a_{ox}} \dots \text{Ec 3.2.2}$$

Donde : E = Potencial de celda

$E_{o'}$ = Potencial estándar

R = Constante de los gases

T = Temperatura

n = Numero de electrones transferidos

F = Constante de Faraday

a_{ox}, a_{red} = Concentración de las especies que se reducen y oxidan

Uno de los pasos mas importantes de la electroquímica de la corrosión fue el desarrollo de los diagramas mostrando condiciones termodinámicas como una función del potencial de electrodo y concentración de iones hidrógeno. Dichos diagramas se construyen a partir de la Ec. 3.2.2 y datos de solubilidad de varios compuestos metálicos. Estos diagramas $E/Vs\ pH$, muchas veces llamados diagramas de Pourbaix, gráficamente expresan la relación en sistemas metal/agua y muestran en un vistazo la región de estabilidad termodinámica de las varias fases que pueden existir en el sistema. Ver Figura 3.2.2

El principal uso de estos diagramas son :

- Predecir la dirección espontánea de la reacción
- Estimar la composición de los productos de corrosión
- Predecir cambios ambientales que puedan evitarse o reducir el ataque corrosivo.

Por ejemplo, en la región sombreada en la Fig 3.2.2 indica bajo que condiciones de pH y E , es inerte el Fe. Los diagramas representan condiciones de equilibrio y no se deben usar para predecir la velocidad de reacción.

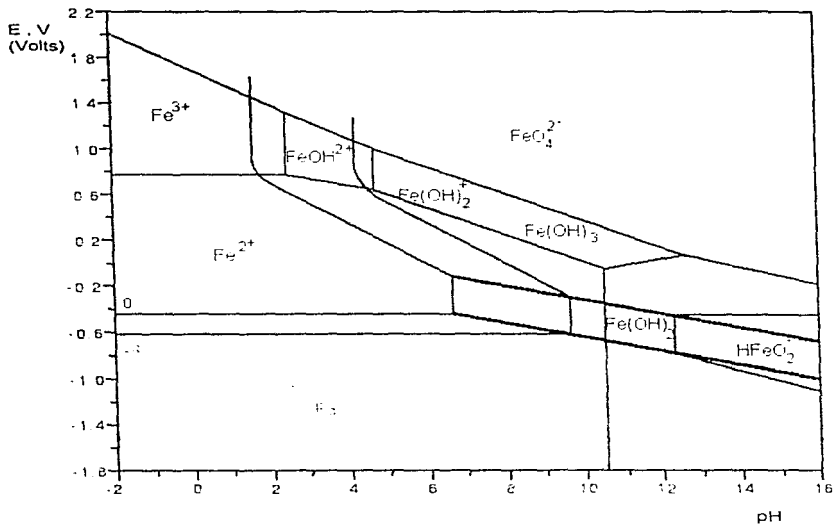


Fig. 3.2.2 Diagrama de E-pH del Fe

3.3. Interfase Electrizada .

Una interfase se origina cuando se ponen en contacto más de dos fases , estas fases pueden ser sólidas , líquidas o gaseosas , dichas fases se cargan eléctricamente con igual intensidad y signos opuestos dando origen a la aparición de una diferencia de potencial en la superficie límite .

Pero , ¿Qué se entiende por interfase electroquímica? , ¿Cómo se origina el campo eléctrico? , ¿Cuál es su importancia?

- La interfase electroquímica
Interfase metal-solución .

La región cercana al electrodo en contacto con el electrolito cuya fase no pertenece ni al electrodo ni al electrolito se denomina interfase . Cerca de los límites entre las fases existen fuerzas nuevas y se presentará la tendencia a nuevas estructuras , los iones y moléculas se ordenarán de acuerdo a la dirección del campo eléctrico .

Cuando los iones positivos de la red metálica(sólida o líquida) , electrodo , notan el campo que se debe a la presencia de un exceso de carga en el límite del electrolito , se les dificulta moverse , mientras que los electrones libres se mueven ágilmente en respuesta al campo producido por el proceso de carga de la frontera formada por el electrolito . Los electrones se mueven acercándose al límite o alejándose de él , según sea el sentido del campo . Así se induce una carga en el metal , carga que es igual y de signo opuesto a la del electrolito , que conforma la interfase . Cuando se separan las cargas , se produce una diferencia de potencial a través de la interfase , la fuerza de este campo (ΔE^0) es de 10^{11} cm^{-1} , la interfase debe ser eléctricamente neutra . Si la interfase transfiere partículas cargadas lenta o rápidamente se denomina interfase polarizable y no polarizable respectivamente . [5]

El término de doble capa eléctrica , o simplemente doble capa , suele utilizarse para describir la ordenación de cargas y dipolos orientados que constituyen la región de la interfase en los límites del electrolito . Este término es un legado de el modelo de Helmholtz en que la interfase está formada por sólo dos capas o láminas de carga , una positiva y otra negativa , sinónimo de interfase electrizada (Fig.3.3.1). Tal estructura es equivalente a un capacitor de placas paralelas metálicas

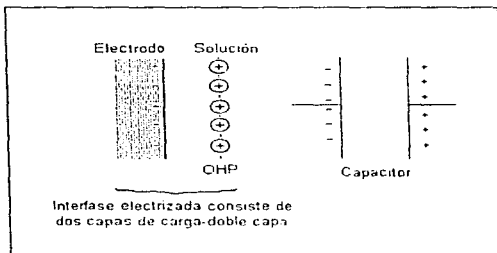


Fig. 3 3.1 Interfase electrizada .

Cuando se aplica un potencial a través de un capacitor , la carga se acumula en las placas metálicas hasta que satisface la ecuación :

$$\frac{q}{E} = C \dots\dots\dots \text{Ec 3 3.1}$$

Donde : q = carga de un capacitor (C)

E = potencial a través del capacitor (V)

C = Capacitancia (F)

Durante este proceso de carga , una corriente fluirá . La carga en el capacitor consiste de un exceso de electrones en la placa y una deficiencia de electrones en otra (fig. 3.3.2)

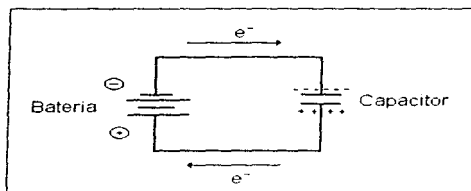


Fig. 3.3.2 Carga de un capacitor con una batería

La interfase electrodo-solución ha mostrado experimentalmente que se comporta como un capacitor . A un potencial dado existirá una carga en la solución q^s (fig.3.3.3)

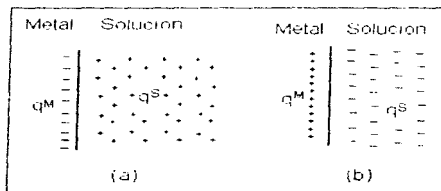


Fig. 3.3.3 La interfase metal-solución como un capacitor con una carga en el metal , q^M , (a) negativa y (b) positiva

En la figura 3.3.3 , la carga en el electrodo de metal , q^M representa un exceso o deficiencia de electrones y reside en una frontera muy delgada en la superficie metálica , la carga en la solución q^S es debida a un exceso ya sea de cationes o aniones en la vecindad de la superficie del electrodo . Sin embargo en todo momento , $q^M = -q^S$. [Citado por 6]

Todo el conjunto de especies cargadas y dipolos existentes en la interfase metal-solución se llama doble capa eléctrica ,este modelo no predice la variación de la capacitancia diferencial con el potencial aplicado ($\frac{dQ}{dE}$) .

Más tarde **Gouy-Chapman** propusieron el modelo de la "capa difusa" , lo que implica que hay una distribución de las cargas cuando uno se aleja del electrodo , es decir , cuando la interfase se diluye en el seno de la solución , esta capa difusa se conoce como **capa de Gouy** (Fig. 3.3.4).

Stern propuso una combinación de la capa fija y difusa , cuando en la capa fija no hay suficiente carga negativa para equilibrar la carga positiva sobre el metal , una capa difusa contiene el resto de la carga negativa . La capa fija puede portar carga negativa suficiente para equilibrar la carga positiva sobre el metal , cuando esto ocurre , la capa difusa tendrá carga positiva y se denomina doble capa de **Stern** .

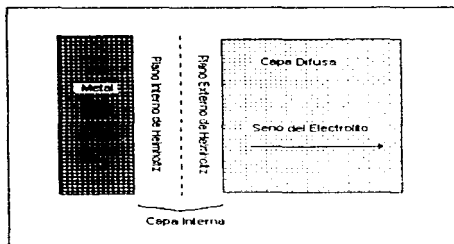


Fig . 3.3.4 Modelo de Gouy-Chapman .

En un acertado modelo **Grahame** distingue entre dos planos de iones : el plano interno de Helmholtz (IHP) y el plano externo de Helmholtz (OHP) , los iones más cercanos al electrodo se separan en dos capas . En la capa según el modelo simplista de **Helmholtz** los iones están separados del electrodo por su capa de solvatación (OHP) . La capa interna (IHP) consiste de iones menos solvatados realmente en contacto con el electrodo , o quimisorbidos a la superficie . La capa difusa empieza en la capa exterior de **Helmholtz** , este modelo ha sido utilizado con mucho acierto en la interpretación de los fenómenos asociados a la doble capa (Fig. 3.3.5). [7]

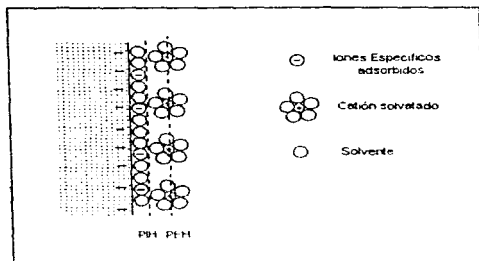


Fig 3 3 5 Modelo de Grahame .

Las dobles capas no constituyen un rasgo especial de la interfase electrodo-electrolito , sino una consecuencia general del contacto entre dos fases en un límite

Modelos recientes de la interfase metal/electrolito hacen énfasis en las propiedades mecánico-cuánticas de los electrones del metal en la interfase al describir el plano metálico no como una frontera bien delimitada pero como los electrones que tiene un cierto "spill-over" o una extensión hacia el electrolito . Esto crea una carga positiva parcial en el metal y una carga negativa en el electrolito . Este modelo ha sido derivado del modelo de "Jellium" que puede ser aplicado a los metales-sp [8]

El significado eléctrico de la doble capa es que proporciona una barrera a la transferencia de electrones . Si no hay dificultad en el transporte de electrones a través de la interfase , la única resistencia a el flujo de electrones puede ser la difusión de las especies acuosas a el electrodo . La superficie puede ser no-polarizable y el potencial no puede cambiar hasta que halla una deficiencia en electrones aceptores y/o donadores de la solución .

3.4. Fundamentos de cinética electroquímica .

La cinética es el estudio de la velocidad y del mecanismo por medio de los cuales una especie química se transforma en otra . En electroquímica y corrosión la velocidad es la cantidad eléctrica, en densidad de corriente i_a , de un producto formado o de un reactivo consumido por unidad de tiempo . El mecanismo es la secuencia de eventos químicos y/o electroquímicos individuales cuyo resultado global produce la reacción observada

La palabra mecanismo indica todos los procesos individuales colisionales o elementales en los que intervienen moléculas (o átomos radicales o iones) que se verifican simultáneamente o consecutivamente , produciéndose la velocidad total observada . Se entiende también que el mecanismo de una reacción debe proporcionar una idea estereoquímica detallada de cada etapa a medida que se verifica . Esto implica un conocimiento del llamado complejo activado o estado de transición , no solo en términos de las moléculas constitutivas si no también en términos de la geometría , tales como la distancia y los ángulos interatómicos . En la mayor parte de los casos , el mecanismo postulado es una teoría ideada para explicar los resultados finales observados en los experimentos . Como cualquier teoría , la de los mecanismo está sujeta a modificaciones con el correr de los años , a medida que se obtienen nuevos datos o se establecen conceptos referentes a las interacciones químicas. [9]

Si una de las etapas elementales de un mecanismo se verifica a una velocidad mucho menor que las otras, dicha etapa determinará la velocidad de la reacción total.

Son procesos de electrodo las reacciones de oxidación y reducción que tienen lugar en la interfase líquida (electrolito) - sólida (metal) , y se conoce también como corrosión acuosa . El proceso involucra generalmente 3 etapas , ver fig 3.4.1

1. Una etapa de difusión del ión A desde el seno del electrolito a la interfase
2. Una etapa de reacción electroquímica (superficial) en el electrodo , produciéndose la conversión de A en B
3. Una etapa de difusión del ión B de la interfase al seno del electrolito , si el producto es gaseoso , las burbujas de gas se desprenden , abandonando la solución .

Generalmente, el espesor de una capa difusa depende del movimiento en la solución . El ión que alcance el plano de Helmholtz a través de la capa difusa propicia una reacción superficial y entonces se convierte en el ión B . como resultado de varias interacciones con la superficie del electrodo , ver fig. 3.4.1. Entonces en la superficie la reacción puede consistir de los siguientes pasos :

- Una transferencia directa de moléculas (o iones) a el plano de Helmholtz .
- O puede ocurrir una adsorción del ion A en la superficie .

La transferencia de electrones será precedida o seguida por la adsorción . El producto puede depositarse sobre el electrodo o desorberse del mismo . Estos pasos son conocidos como etapas elementales con y sin transferencia de carga , y se llaman etapa de transferencia de carga y etapa química respectivamente

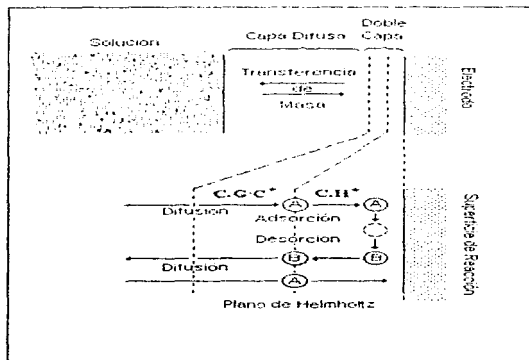


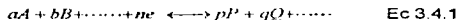
Fig.3.4.1 Proceso de electrodo .

C.G.C= Capa de Gouy -Chapman

C.H = Capa de Helmholtz

Velocidad de Reacción .

Una reacción de electrodo generalmente se expresa como .



El proceso de reducción se lleva hacia adelante y es conocido como reacción catódica y la oxidación ocurre en un proceso inverso llamado reacción anódica.

La velocidad de reacción de un proceso de electrodo se define como :

$$v = -\frac{1}{a} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dn_B}{dt} = \dots = -\frac{1}{n} \frac{dn_e}{dt} = \frac{1}{p} \frac{dn_P}{dt} = \frac{1}{q} \frac{dn_Q}{dt} = \dots = \frac{1}{j} \frac{dnJ}{dt}$$

Donde : dn_j es el cambio en el numero de especies químicas j

La velocidad en un proceso de electrodo se representa por la corriente I . En muchos casos se usa la densidad de corriente i ($\frac{I}{A}$; donde A es el área del electrodo) .

$$i = \frac{ne v}{A}$$

Donde : e = carga del electrón

\pm = signo de la i_c o i_a

v = velocidad de reacción

Si la Ec 3.4.1 consiste de varios pasos elementales , cada uno puede ocurrir una o varias veces , dependiendo de la estequiometría , dentro de un orden para satisfacer la Ec.3.4.1 El número de veces que ocurre el paso elemental es señalado como número estequiométrico . Cuando estos pasos elementales son consecutivos tenemos la relación del seguimiento entre i y la velocidad del paso elemental .

$$i = \pm n e^{-} \frac{1}{\nu_j} (\nu_j^c - \nu_j^a) \dots\dots\dots \text{Ec. 3.4.2}$$

Donde : $j = 1, 2, \dots$

ν_j = número estequiométrico del paso elemental $j - n$

ν_j^c, ν_j^a = velocidades catódicas y anódicas del paso $j - n$
por unidad de área

Si : $i < 0$ a $\nu_j^c > \nu_j^a$ corriente catódica $i_c (< 0)$

$i > 0$ a $\nu_j^c < \nu_j^a$ corriente anódica $i_a (> 0)$

Cuando la Ec.3.4.1 está lejos del equilibrio en dirección de la reducción , y el paso r procede lentamente entre los pasos consecutivos la corriente i_r es directamente igual a ν_r^c como sigue .

$$i_r = -n e^{-} \frac{1}{\nu_r} \nu_r^c = -i_r^c \dots\dots\dots \text{Ec. 3.4.3}$$

Este paso elemental es denominado como el determinante de la velocidad de reacción ; los pasos precedentes al paso r están virtualmente en equilibrio . Una relación similar se aplica cuando la Ec.3.4.1 se desvía lejos del equilibrio en dirección de la oxidación ; la desviación del estado estacionario (equilibrio) se llama polarización .

$$i_r = n e^{-} \frac{1}{\nu_r} \nu_r^a = i_r^a \dots\dots\dots \text{Ec. 3.4.4}$$

Cuando la Ec. 3.4.1 no se desvía lejos del estado estacionario , tenemos .

$$i = i_r^a - i_r^c$$

En el equilibrio , tenemos .

$$i_{c,ox} = i_{c,red} = i_0$$

Donde : i_0 = densidad de corriente de intercambio [10]

Una de las preguntas más importantes es cómo la velocidad de reacción se relaciona con el potencial del electrodo , es decir , cuál es la relación corriente-potencial . Dado que la corriente en una celda electroquímica fluye a través del electrodo y del electrolito en cada parte causa una caída de potencial , el voltaje de la celda no es un buen parámetro para el análisis de la reacción . Por lo tanto se refiere el potencial de electrodo a un electrodo de referencia cuyo potencial no es influenciado por el flujo de corriente (que representa el parámetro de velocidad) a lo que sucede solamente al electrodo bajo consideración y de esta forma una reacción particular heterogénea puede estudiarse

La diferencia entre el potencial de electrodo real E y su valor de equilibrio E_0 , se llama sobrepotencial . η y es dado por .

$$\eta = E - E_0 \quad \text{Ec 3.4.5}$$

Hay varias razones para observar un sobrepotencial . Y las diferentes categorías se pueden clasificar en

- Sobrepotencial de transferencia de carga (polarización por activación) , η_a cuando el paso de transferencia de carga es el que motiva la polarización
- Sobrepotencial de difusión (polarización por concentración) , η_d cuando el transporte de las especies reactivas , el cual siempre es un proceso de difusión cerca de la superficie , es el que determina la velocidad
- sobrepotencial de reacción , η_r cuando una reacción homogénea acoplada que precede o sigue al paso de transferencia de carga es la que determina la velocidad .
- Sobrepotencial de cristalización , η_c cuando la supresión de un átomo o su inclusión en una red cristalina es el paso que determina la velocidad en una reacción de disolución o depósito .

Tiene que señalarse que la concurrencia de los sobrepotenciales es simplemente aditiva. El sobrepotencial total es [8]:

$$\eta = \eta_a + \eta_c + \eta_s + \eta_r$$

A continuación se discutirá mas ampliamente el sobrepotencial por transferencia de carga.

El control por activación es un término usado para describir el control de un proceso de electrodo. Las reacciones con transferencia de carga, la catódica o anódica pueden controlar toda la velocidad de corrosión. Ambas reacciones pueden ser estudiadas individualmente usando métodos electroquímicos en que el potencial eléctrico aplicado (o el flujo de corriente es continuo) es controlado y la corriente resultante (o potencial de electrodo) medida. Así la relación corriente-potencial o sobrepotencial, ambas curvas para las reacciones anódica y catódica se pueden determinar. Un ejemplo es la Fig. 3.4.2. Esta curva, para la reacción anódica sigue la ecuación de Butler-Volmer (Ec 3.4.5), y representa una expresión para la relación $i - E$ para las condiciones de un proceso de transferencia de carga que determina la velocidad.

$$i = i_a + i_c = i_0 \left\{ \exp\left(\beta \frac{nF}{RT} \eta\right) - \exp\left[-(1 - \beta) \frac{nF}{RT} \eta\right] \right\} \dots \dots \dots \text{Ec. 3.4.5}$$

- Donde: R = Constante de los gases
 T = Temperatura absoluta
 β = Coeficiente de simetría
 η = Sobrepotencial

Si el potencial se hace mas positivo (anódico) que el potencial de reposo (E_{rep}), entonces $i_a > |i_c|$ y la disolución del metal procede, similarmente para el potencial catódico $i_c < |i_a|$ y la reacción catódica del metal procede, ver Fig. 3.4.2.

Cuando el metal se disuelve la i_a (densidad de corriente) está dada por :

$$i_a = i_0 \exp\left(\beta \frac{nF}{RT} \eta\right) \dots\dots\dots \text{Ec.3.6}$$

Tomando logaritmos y reorganizando la Ec.3.6 se tiene :

$$\eta_a = b_a \log\left(\frac{i_a}{i_0}\right) \dots\dots\dots \text{Ec.3.7}$$

Donde : b_a = Coeficiente de Tafel

$$b_a = \frac{2.303RT}{\beta nF} \dots\dots\dots \text{Ec.3.8}$$

Para el sobrepotencial catódico el coeficiente de Tafel es :

$$b_c = \frac{-2.303RT}{(1-\beta)nF} \dots\dots\dots \text{Ec.3.9}$$

Estos coeficientes se obtienen experimentalmente para cada sistema

Un proceso similar se puede desarrollar para el proceso catódico . [3]

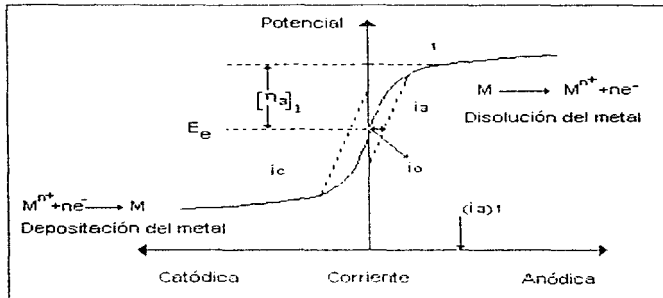


Fig . 3.4.2 Cambio de la relación Corriente-Potencial para el proceso de disolución de un metal ($M \rightarrow M^{n+} + ne^-$) / deposición ($M^{n+} + ne^- \rightarrow M$) .

3.5. Técnicas electroquímicas

Cuando se pretende estudiar el comportamiento de un sistema surge la posibilidad de fijarse en una propiedad representativa de él, según el caso, como la temperatura, presión, pH etc.; y específicamente en un metal que se corroe, el potencial de electrodo, ruido electroquímico, ruido acústico, peso de la probeta entre otras.

También hay una segunda posibilidad, que es deducir la información a través de la respuesta del sistema a una señal eléctrica.

Una técnica electroquímica se emplea siempre y cuando ocurra una transferencia de carga eléctrica, debida a la diferencia de potencial entre un electrodo y un electrolito. El electrodo y electrolito forman una celda en la cual se suscitan reacciones físicas y químicas con su propio grado de variación y complejidad. En tales casos la polarización de la celda con un potencial induce una respuesta en la forma de la corriente eléctrica. Esto es la base de las técnicas electroquímicas, donde todas las propiedades las cuales establecen el estado de la interfase (temperatura, presión, área, pH etc.) son constantes y la respuesta de una de las propiedades eléctricas (corriente o potencial) son observadas. La transferencia de carga eléctrica provoca una oxidación o reducción, lo cual se puede cuantificar en términos de masa utilizando las **Leyes de Faraday**. Así que el proceso el cual permite la transferencia de carga es llamado proceso faradico.

Las diferentes técnicas propuestas en la literatura se pueden clasificar

- Técnicas de amplitud grande: cronopotenciometría, cronoamperometría, cronocoulometría.
- Técnicas de pequeña amplitud: pulsos galvanostáticos o potencioestáticos
- Técnicas de primer orden AC: mediciones de impedancia
- Técnicas de segundo orden AC: segundos armónicos, rectificación o mediciones de demodulación [11]

De hecho el uso de cantidades eléctricas permite llevar a cabo un estudio cinético, examinando minuciosamente la unión entre fenómenos elementales para controlar la velocidad de reacción. Esto permite distinguir los pasos mono-eléctricos en el mecanismo de reacción y muchas veces, la reacción intermedia que gobierna el comportamiento de la interfase electroquímica y algunas características de estos intermediarios

3.5.1. Polarización electroquímica

La polarización es una técnica de corriente directa, la cual puede efectuarse de dos formas (potenciostática y potenciodinámica) y se utiliza para caracterizar una interfase por medio de la relación potencial-corriente ($E - i$).

Cuando un metal se sumerge en un medio corrosivo, ambos procesos oxidación y reducción ocurren sobre la superficie del metal, como anteriormente se mencionó con detalle. El metal en contacto con el medio asume un potencial (respecto a un electrodo de referencia) llamado potencial de corrosión E_{cor} . Un metal en el E_{cor} presenta ambas corrientes anódicas y catódicas en su superficie. Sin embargo, estas corrientes son exactamente iguales en magnitud así que no hay una corriente neta que medir. El potencial de corrosión se define, como el potencial al cual la velocidad de reacción de reducción es igual a la velocidad de la reacción de oxidación. Si la interfase metal-electrolito se polariza a valores más positivos o menos negativos que el potencial de corrosión, entonces la reacción anódica predomina a expensas de la reacción catódica. Como el potencial del metal se ha hecho más positivo la reacción catódica llega a ser insignificante con respecto a la anódica. Y si se vuelve más negativo el potencial, lo que se encuentra es que predominará la reacción catódica a expensas de la anódica.

Los resultados experimentales de la polarización de una interfase electrodo-electrolito son las gráficas de potencial Vs el logaritmo de la corriente . Las curvas $i - E$ pueden ser graficadas también por la imposición de un barrido de potencial lo suficientemente lento para obtener la curva de estado estable (curva potenciodinámica) .

La forma de la curva puede mostrar una pasivación si la corriente decrece con el incremento del potencial . O por otro lado , si la corriente llega a ser independiente del potencial entonces una limitación de la velocidad total por el transporte de masa o control difusional , es indicado . El análisis de datos de igual forma puede proporcionar parámetros significantes en la investigación de la cinética de los procesos de electrodo .

Un ejemplo de lo antes mencionado es la curva para un acero inoxidable 430¹² , como se muestra en la fig.3.5.1 , así como la información que pueden proporcionar estas curvas

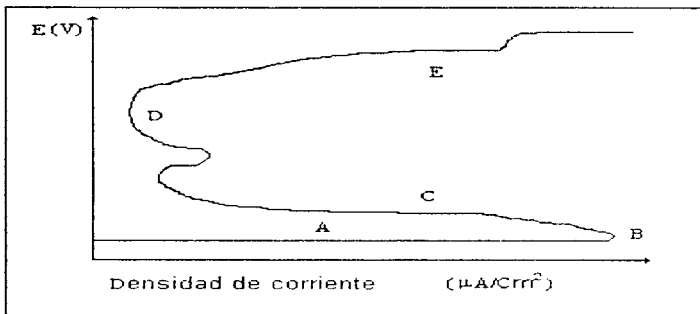


Fig 3.5.1. Polarización potenciodinámica para acero inoxidable 430¹².

La sección **A** de la fig .3.5.1 se le conoce como región de activación , en la que el metal se corroe conforme se haga más positivo el potencial . En **B** es cuando la velocidad de corrosión llega a un máximo como lo indica la corriente y después comienza una región de prepasivación . En esta zona es donde se puede hablar del comienzo de la formación de una película protectora con subproductos de corrosión insolubles en la disolución corrosiva y adheridos a la superficie , o de un inhibidor de corrosión que comienza a formar una película protectora .

En la sección **C** la corriente disminuye rápidamente conforme va aumentando la formación de la película . Una pequeña protuberancia se observa siguiendo la sección **D** donde hay pequeñas variaciones de la corriente conforme aumenta el potencial . Por último , la zona **E** se conoce como traspasivación y aquí la película protectora pierde todo efecto positivo sobre la superficie , además de esta información que proporcionan , este tipo de curvas ayudan a predecir lo siguiente :

1. La capacidad del metal para pasivarse espontáneamente en cierto medio corrosivo .
2. Las condiciones bajo las cuales se mantiene pasivo el metal .
3. La duración del metal manteniéndolo pasivo [12]

La sección **A** de la fig .3.5.1 se le conoce como región de activación , en la que el metal se corroe conforme se haga más positivo el potencial . En **B** es cuando la velocidad de corrosión llega a un máximo como lo indica la corriente y después comienza una región de pasivación . En esta zona es donde se puede hablar del comienzo de la formación de una película protectora con subproductos de corrosión insolubles en la disolución corrosiva y adheridos a la superficie , o de un inhibidor de corrosión que comienza a formar una película protectora .

En la sección **C** la corriente disminuye rápidamente conforme va aumentando la formación de la película . Una pequeña protuberancia se observa siguiendo la sección **D** donde hay pequeñas variaciones de la corriente conforme aumenta el potencial . Por último , la zona **E** se conoce como traspasivación y aquí la película protectora pierde todo efecto positivo sobre la superficie , además de esta información que proporcionan , este tipo de curvas ayudan a predecir lo siguiente :

1. La capacidad del metal para pasivarse espontáneamente en cierto medio corrosivo .
2. Las condiciones bajo las cuales se mantiene pasivo el metal .
3. La duración del metal manteniéndolo pasivo . [12]

3 . 5 . 2 . Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

La aplicación de las medidas de impedancia (o de admitancia) eléctrica a los sistemas electroquímicos ha introducido una metodología de análisis diferente , que recurre a una excitación de tipo alterno (sinusoidal) y de baja amplitud .

La obtención de las características de los sistemas se basa en el análisis de la respuesta (corriente alterna de baja amplitud) y ya no en función del potencial de electrodo , si no en función de la frecuencia de la señal alterna de excitación lo que conduce a designar el método con el nombre de **espectroscopía de impedancia electroquímica**.

La corriente directa puede ser vista como corriente alterna generada en el límite de la frecuencia cero . Bajo condiciones de corriente directa , por ejemplo a frecuencia cero , la Ley de Ohm puede ser escrita como :

$$E = I \cdot R \dots\dots\dots \text{Ec 3.5.2.1}$$

Donde : I = intensidad (A)
 R = resistencia (Ω)
 E = potencial (V)

En este caso el factor de proporcionalidad que relaciona corriente con voltaje está compuesto de uno o mas resistores . Cuando la frecuencia no es cero , como puede ocurrir al imponer una frecuencia , el voltaje depende de la corriente ,entonces la Ley de Ohm será :

$$E = I \cdot Z \dots\dots\dots \text{Ec 3.5.2.2}$$

Bajo estas condiciones , el factor proporcional Z esta compuesto de todos los elementos que puedan impedir u oponerse a la corriente . La magnitud de la resistencia u oposición a la corriente creada por alguno de estos elementos , por ejemplo capacitores e inductores , es dependiente de la frecuencia . La magnitud de la oposición creada por el resistor es independiente de la frecuencia .

La técnica puede describirse mas fácilmente en términos de una respuesta a una señal de entrada dependiente de la frecuencia . Cuando una onda de voltaje senocoseno es aplicada a través de un circuito compuesto sólo de un resistor , la corriente resultante es también una onda seno o coseno de la misma frecuencia , sin cambio en el ángulo de fase , pero con una amplitud que difiere por una cantidad determinada por el factor de proporcionalidad . Los valores de entrada de voltaje y salida de corriente se relacionan por la Ec 3.5.2.2 .

En cambio , si el circuito consiste de capacitores e inductores , la corriente resultante no solo difiere en amplitud sino que varía también en tiempo . Este tiene un ángulo de fase cambiante como se ve en la fig. 3.5.2.1

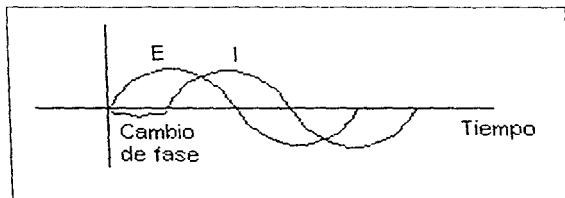


Figura 3.5.2.1 Señal de corriente y voltaje senoidal AC .

El uso de senos y cosenos es matemáticamente incómodo . El análisis vectorial proporciona un método conveniente de describir los circuitos análogos en términos matemáticos . La relación entre tal análisis vectorial y números imaginarios o complejos proporcionan la base para el análisis de (EIS) . Una corriente o voltaje senoidal pueden ser dibujados como un vector que rota, como se muestra en la fig 3.5.2.2 En esta figura el vector rota a una frecuencia angular constante $f(\text{Hz})$ o ω (radianes/s= $2\pi f$) , donde la componente X define la corriente en fase . Por lo tanto es la componente real del vector rotante . La corriente cambia (o se defasa) por 90° . Por convención , este término es llamado componente imaginario del vector rotante.

La descripción matemática de las dos componentes (I_r e i) es :

$$\text{Corriente real} = I_r = |I| \cos(\alpha x) \dots \dots \dots \text{Ec. 3.5.2.3}$$

$$\text{Corriente imaginaria} = I_i = |I| \text{sen}(\alpha x) \dots \dots \dots \text{Ec.3.5.2.4}$$

$$|I|^2 = |I_r|^2 + |I_i|^2 \dots \dots \dots \text{Ec.3.5.2.4a}$$

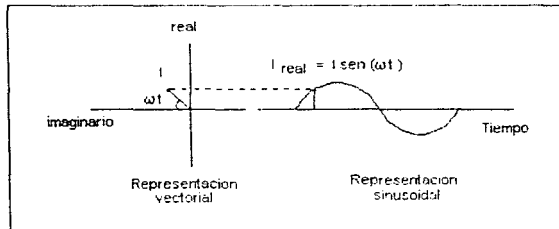


Figura 3.5.2.2 Relación entre corriente senoidal AC y la representación vectorial de rotación

El voltaje se puede dibujar similarmente como un vector rotatorio con su propia amplitud E y la misma velocidad de rotación ω como se ve en la fig. 3.5.2.3 , cuando la corriente está en fase con el voltaje aplicado , los dos vectores coinciden y rotan juntos . Esta respuesta es característica de un circuito que contiene un solo resistor . Cuando la corriente y el voltaje están fuera de fase , los dos vectores rotan a la misma frecuencia pero ellos son compensados por un ángulo llamado ángulo de fase θ . Esta respuesta es característica de un circuito que contiene capacitores e inductores además de resistores .

En el análisis de impedancia , se observa uno de los vectores a partir del sistema de referencia de otro . Así el punto de referencia gira y la dependencia en el tiempo de la señal (ωx) no es vista . En sí , los vectores i y E se refieren a el mismo sistema de referencia . El vector E es dividido por el vector corriente para producir el resultado final en términos de la impedancia como se ve en la fig 3.5.2.4 .

La impedancia es el factor proporcional entre el V e i .

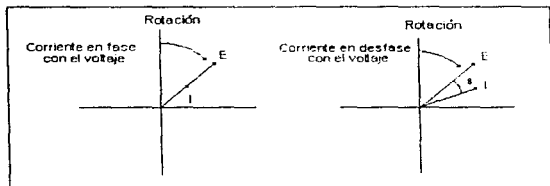


Figura 3.5.2.3 Vectores de corriente y voltaje en fase y fuera de fase .

La convención matemática para separar la componente real (X') e imaginaria (Y') es multiplicar la magnitud de la contribución imaginaria por j y reportar los valores real e imaginario como un número complejo . La ecuación para la impedancia electroquímica se hace :

$$E = E_{real} + E_{imaginaria} = E' + jE'' \dots\dots\dots \text{Ec.3.5.2.5}$$

$$I = I_{real} + I_{imaginaria} = I' + jI'' \dots\dots\dots \text{Ec.3.5.2.6}$$

$$Z = Z' + jZ'' = \frac{E' + jE''}{I' + jI''} \dots\dots\dots \text{Ec.3.5.2.7}$$

$$\tan \theta = \frac{Z''}{Z'} \dots\dots\dots \text{Ec.3.5.2.8}$$

$$|Z|^2 = (Z')^2 + (Z'')^2 \dots\dots\dots \text{Ec.3.5.2.9}$$

El objetivo de la impedancia electroquímica es medir la impedancia $Z(Z', Y'Z'')$ como una función de la frecuencia y para derivar la velocidad de corrosión o información de un mecanismo a partir de los valores obtenidos . El uso de circuitos análogos simples para modelar la respuesta es una metodología para lograr este objetivo . La amplitud de la señal de excitación debe ser bastante pequeña así que la respuesta lineal está relacionada con la entrada , esto es , la respuesta es independiente de la

magnitud de la excitación. Se usa un voltaje como excitación, una amplitud de 10mV de pico a pico.

Los tres circuitos básicos se pueden escribir como se muestra la tabla 3.5.2.1.

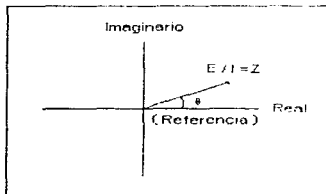


Figura 3.5.2.4 Vector de impedancia

Tabla 3.5.2.1

<i>Elemento</i>	<i>Ecuación</i>
Resistor	$Z=R$
Capacitor	$Z=-1/(j\omega C)=2\pi fC$
Inductor	$Z=j\omega L=2\pi f$

Estas ecuaciones muestran a un resistor con una contribución real. Esto es, la respuesta de un resistor puede ser un punto en el eje real, independiente de la frecuencia. El capacitor e inductor, tienen contribuciones puramente imaginarias. Esto puede aparecer únicamente sobre el eje imaginario. [13]

Respuesta de un circuito a una señal senoidal .

La respuesta de un circuito a una señal función senoidal en régimen estacionario es otra función senoidal de la misma frecuencia , pero con un desfase Φ , con respecto a la señal de entrada esto es :

$$V = V_m \text{sen}(\omega t)$$

La respuesta será (si se trata de un sistema lineal)

$$i = I_m \text{sen}(\omega t + \Phi)$$

Un circuito eléctrico estimulado con una señal senoidal en régimen estacionario puede contener resistencias , inductancias y capacitancias , donde el voltaje aplicado y la corriente resultante se representa en el dominio del tiempo . A esto se le conoce como respuesta temporal de un circuito . En cambio , si el voltaje y la corriente se representa mediante fasores y los elementos del circuito han sido reemplazados por una impedancia equivalente , se dice que el circuito está representado en el dominio de frecuencia . La respuesta de un circuito siguiendo esta representación no depende del tiempo

Se representa a continuación el análisis de un circuito senoidal , con el propósito de ilustrar los conceptos anteriores mediante la aplicación del concepto de impedancia , tomándose como ejemplo un circuito eléctrico equivalente conocido en electroquímica con el nombre de circuito de Randles (Fig.3.5.2.5)

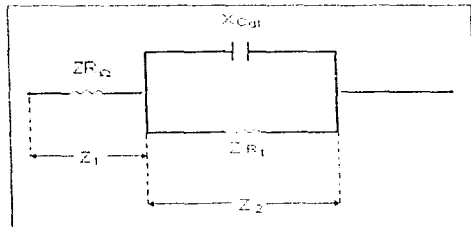


Fig. 3.5.2.5 Circuito equivalente de Randles

Z_1 y Z_2 son 2 impedancias en serie , por lo tanto :

$$Z = Z_1 + Z_2 \quad \text{Donde : } Z_1 = R\Omega$$

Resolviendo la segunda sección del circuito como una suma de impedancias en paralelo :

$$\frac{1}{Z_2} = \frac{1}{X_{C\omega}} + \frac{1}{R_1} \quad \text{Donde : } X_{C\omega} = \frac{1}{j\omega C}$$

$$\text{Entonces: } \frac{1}{Z_2} = j\omega C + \frac{1}{R_1} = \frac{1 + j\omega CR_1}{R_1}$$

La suma en serie de las dos secciones es :

$$Z = Z_1 + Z_2 = R_0 + \frac{R_1}{1 + j\omega R_1 C}$$

Y esto es igual a la impedancia equivalente del circuito :

$$Z = \frac{R_0 + R_1 + j\omega R_0 R_1 C}{1 + j\omega R_1 C}$$

Para caracterizar totalmente un sistema lineal en el dominio de la frecuencia , se debe especificar tanto la relación de amplitudes complejas (impedancia equivalente) , como ángulo de fase .

Función de Transferencia Senoidal .

Conociendo la relación que existe entre una perturbación y la respuesta en un sistema dinámico , se puede deducir una nueva relación entrada-salida para el mismo sistema pero en el dominio de Laplace , denominada función de transferencia (Fig 3.5.2.6) . Esta función se simboliza como $G(s)$. En un sistema lineal es el cociente entre la transformada de Laplace de la variable de entrada , considerando nulas las condiciones iniciales (la respuesta estacionaria de un sistema lineal no depende de las condiciones iniciales) , y la transformada de Laplace de la variable de salida .

$$G(s) = \frac{\mathcal{L}\left[\frac{dy(t)}{dt}\right]}{\mathcal{L}\left[\frac{dx(t)}{dt}\right]} = \frac{Y(s)}{X(s)}$$

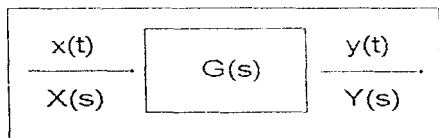


Fig. 3.5.2.6 Función de transferencia en un sistema lineal

Tomando el circuito de Randles como sistema (Fig 3.5.2.6) , cuya ecuación general es :

$$v(t) + C \frac{dv(t)}{dt} = \left(\frac{R_1 + R_2}{R_1} \right) i(t) + CR_1 \frac{di(t)}{dt}$$

Se puede encontrar su función de transferencia realizando la transformada de Laplace :

$$\frac{dv(t)}{dt} = sv(x) \quad \text{y} \quad \frac{di(t)}{dt} = si(x)$$

La ecuación se convierte en :

$$\frac{v(s)}{R_i} + Cs v(s) = \left(\frac{R_{i2} + R_i}{R_i} \right) i(s) + CR_i s i(s)$$

Entonces , la función de transferencia será :

$$G(s) = \frac{v(s)}{i(s)} = \frac{\frac{R_{i2} + R_i}{R_i} + CR_i s}{1 + R_i C s} = \frac{R_{i2} + R_i + R_i R_i C s}{1 + R_i C s}$$

Donde la variable imaginaria $s = j\omega$, siendo $j = \sqrt{-1}$.

Por lo tanto $G(s)$ coincide con la impedancia compleja $Z(j\omega)$, conocida también como función de transferencia senoidal :

$$Z = \frac{R_{i2} + R_i + j\omega R_i R_i C}{1 + j\omega R_i C}$$

La función de transferencia senoidal de cualquier sistema , puede ser obtenida reemplazando $j\omega$ en lugar de s en la función de transferencia del mismo .

El procedimiento que emplea directamente el concepto de impedancia equivalente , nos permite obtener en forma mas sencilla la función de transferencia senoidal de un circuito eléctrico . De esta manera , no es necesario el planteamiento de sus ecuaciones diferenciales ni la transformación de Laplace correspondiente . Utilizando la función de impedancia compleja podemos representar fácilmente la respuesta de un sistema físico sencillo .

Respuesta de Frecuencia (Diagrama de Impedancia) .

Se entiende por respuesta de frecuencia de un circuito eléctrico , al espectro formado por la variación de la impedancia en función de un barrido de frecuencias .

Se multiplica la función de transferencia senoidal del circuito de Randles por el conjugado de su denominador $(1 - j\omega R_i C)$, y separamos los términos real e imaginario , se obtiene :

$$Z = R_{ii} + \frac{R_i}{1 + \omega^2 C^2 R_i^2} + j \frac{\omega C R_i^2}{1 + \omega^2 C^2 R_i^2}$$

Parte real (Z') Parte imaginaria (Z'')

Ambas expresiones son funciones de ω . Se comprende que cada valor de la frecuencia aplicada se obtenga un par de valores Z' y Z'' , que definen el vector de impedancia . El lugar geométrico de la sucesión de puntos recorrida por el extremo de los vectores resultantes , al dar valores crecientes a ω (desde cero a infinito) , se conoce como diagrama de Nyquist , que constituye uno de los diagramas de impedancia o de respuestas de frecuencia (fig.3.5.2.7)

Cuando se energiza un circuito eléctrico mediante una corriente alterna en un barrido de frecuencia , se obtiene la variación de la impedancia correspondiente a ese intervalo de frecuencias (respuestas de frecuencia) . Las representaciones más usuales de la respuesta de frecuencia de un sistema físico lineal son

- Diagrama de Nyquist . En general , son curvas semicirculares o fusiones de varios semicírculos . En algunas ocasiones es necesaria la variación de ω desde cero a valores extremadamente grandes para observar el semicírculo o una tendencia de este (fig.3.5.2.7)

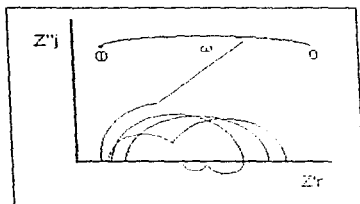


Fig. 3.5.2.7 Diagrama de Nyquis

- **Diagrama de Bode** . Es la variación de $|Z|$ con respecto a la frecuencia , graficada en un plano \log Vs \log . La presencia de resistencias en el circuito provocan mesetas horizontales , mientras que los capacitores arrojan trazos de pendientes negativas y los inductores de pendientes positivas . En general , estos diagramas tienen forma de "s" invertida cuando el circuito no tiene inductancias (fig 3.5.2.8)

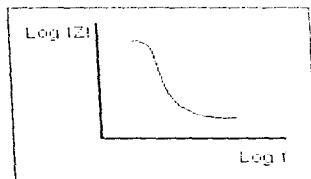


Fig. 3.5.2.8 Diagrama de Bode

- Diagrama de fase . Esta representación es menos habitual que las dos anteriores ; se trata de la variación de ángulo de fase con respecto al logaritmo decimal de la frecuencia aplicada . Los capacitores producen mínimos y las inductancias máximos en las curvas obtenidas . En la figura 3.5.2.9 se muestra los diagramas para circuitos RC con un capacitor . [Citado por 6]

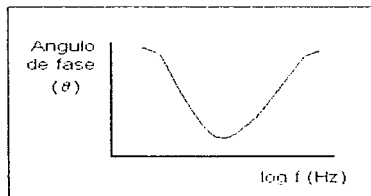


Fig. 3.5.2.9 Diagrama de fase

3 . 5 . 2 . 1 . Casos en los que se presenta adsorción .

A veces los diagramas de Nyquist a bajas frecuencias exhiben en el cuarto cuadrante 'loops' inductivos . Estos comportamientos parecen tener un número de causas . En 1955 , Gerscher y Mehl¹¹ establecen que el origen de una impedancia de electrodo capacitiva o inductiva puede ser la relación de una superficie cubierta por una especie adsorbida .

Aparte de los mecanismos de transferencia de carga y de difusión , pueden existir otros fenómenos que complican cada vez mas los circuitos equivalentes de los sistemas en estudio . Uno de estos casos es cuando se presentan fenómenos de adsorción sobre la superficie del electrodo , en que la formación de una película

superficial crea una capacidad de adsorción . Según Pilla¹⁴ , a la impedancia de adsorción le corresponde una expresión idéntica a la de la impedancia compleja para un circuito con resistencia y condensador en paralelo que en este caso será R_a y C_a . La resistencia de adsorción , R_a , contiene la constante de velocidad de los procesos de adsorción y desorción . En general R_a es relativamente grande cuando se trata de una adsorción lenta o irreversible , en cambio , su valor disminuye cuando se incrementa la velocidad de adsorción . Por otro lado , C_a , que equivale a una capacitancia de adsorción , da una medida de la concentración de especies adsorbidas (análogamente al almacenamiento de cargas de un condensador) sobre la superficie del electrodo

Los efectos de adsorción pueden motivar la aparición de un segundo semicírculo en el diagrama de impedancia a bajas frecuencias (fig 3.5.2.1a) . La resistencia de carga sigue estando dada por el diámetro del semicírculo de las altas frecuencias . A veces hay una interacción entre los dos fenómenos , produciéndose un solo semicírculo distorsionado (Fig 3.5.2.1b)

El circuito equivalente en el caso general de que el proceso electroquímico esté gobernado por la transferencia de electrones , difusión de materia y fenómenos de adsorción , vendrá dado por la Fig 3.5.2.1b, en la que se acepta , como otras veces , que la impedancia faradiaca se halla en paralelo con la capacidad de la doble capa .

Algunas veces el diagrama se prolonga por el lado imaginario positivo para los procesos de disolución y depósito de metales , véase la Fig 3.5.2.1c . Para explicarlo debe introducirse en el circuito equivalente algún componente inductivo (bobina) , como se representa en la Fig 3.5.2.1c . La parte inductiva se atribuye , por lo general , a la relajación de una especie adsorbida . También se ha sugerido una vinculación del fenómeno con la cantidad de sitios superficiales no recubiertos por la especie adsorbida [14]

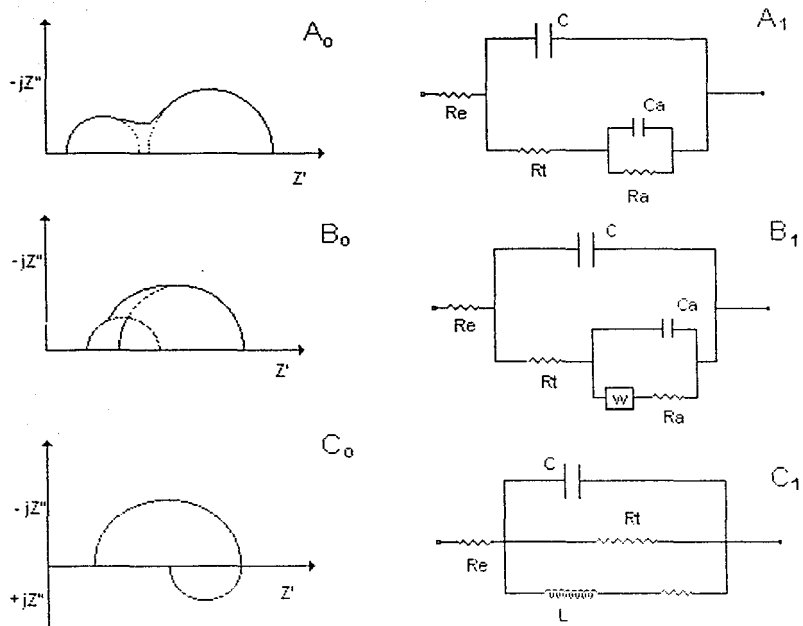


Fig. 3.5.2.1. Ejemplos de circuitos equivalentes y diagramas de impedancia en caso de existir fenómenos de adsorción y desorción.

3.5.2.2. Aplicaciones de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica .

La técnica de impedancia es extremadamente versátil y puede ser usada en diversos campos de la ciencia . a continuación se menciona . algunos ejemplos de su aplicación .

- **Transferencia de Masa**

La velocidad de un proceso electroquímico es gobernada por la transferencia de electrones en la interfase y por la velocidad de transferencia de masa de los reactantes hacia la interfase , que son debido a migración ,convección y difusión . Donde la influencia de la transferencia de masa no puede ser ni descuidada ni eliminada , esto pudiendo ser cuidadosamente controlado por las condiciones hidrodinámicas que gobiernan . para estudiar la unión entre los procesos faradaicos y de transporte por mediciones de impedancia (por ejem. usando un electrodo de disco rotatorio) . Alternativamente ,técnicas electroquímicas, y particularmente medidas de impedancia , se pueden usar para obtener información sobre mecánica de fluidos

- **Comportamiento anódico de Metales**

Las medidas de impedancia frecuentemente se usan en el estudio del comportamiento anódico de metales , o para obtener información fundamental sobre el comportamiento activo-pasivo (disolución , pasivación , pasividad) o para obtener resultados prácticos relacionados a las propiedades dielectricas de el óxido del metal , mecánico electroquímicas, el pulir o grabado al agua fuerte

El comportamiento de varios metales se estudio en varios medios acuosos : ácido , neutro y básico , dado su interes practico , el hierro es uno de los que más se ha investigado extensamente , especialmente en medio ácido . Como es el caso que se presenta en esta tesis , la disolución del hierro

Las primeras mediciones de impedancia de electrodo fueron hechas por Épelboin y Keddam²⁵ en 1970 , sus estudios comprendían la contribución de la doble capa y impedancia faradaica en la disolución anódica del hierro en ácido sulfúrico a diferentes pH's . La impedancia faradaica se interpreta cuantitativamente en términos de modelos

que describen el transporte de masa o el mecanismo de reacción en electrodo . Las medidas de impedancia se realizaron en un rango de frecuencia de 30 KHz y 10^{-6} KHz , los diagramas de impedancia revelan un comportamiento inductivo , estos resultados se interpretaron para un mecanismo de disolución en dos pasos involucrado un FeOH intermedio adsorbido [15] .

Subsecuentemente , las mediciones de impedancia de electrodo a altas densidades revelan dos 'loops' inductivos . Estos nuevos resultados fueron interpretados por Bechet , Epelboin y Keddami¹⁶ para proponer un modelo de reacción comprendiendo dos caminos de disolución [16] .

A finales de los setentas Keddami , Mattos y Takenouti¹⁷ establecieron que los diagramas de impedancia revelan tres 'loops' inductivos . Bajo ciertas condiciones experimentales , se llevo a cabo la disolución del hierro en una solución acuosa 1M de Na_2SO_4 acidificándola con la adición de una solución 1M H_2SO_4 , en un rango de pH (0.5) y una densidad de corriente mayor de 0.1 A cm^{-2} [17] .

• Corrosión .

La corrosión de un metal en un medio acuoso es un proceso electroquímico . Por lo tanto técnicas electroquímicas , y particularmente la EIS son apropiadas para estimar la velocidad de corrosión , que es igual a

$$v = \frac{dw}{dt} = \frac{MI_a}{ZF}$$

Donde w = pérdida de peso

M = peso atómico

Z = Valencia de disolución

I_a = Corriente de disolución anódica

En el pasado I_a fue a menudo determinada por mediciones de resistencia de polarización (impedancia a $f=0$) . Sin embargo , esto tiende a mostrar que medidas

de impedancia sobre todo el rango de frecuencia puede dar resultados mas exactos. Varios procesos de corrosión tienden a ser investigados por está técnica . La mayor parte de los estudios tiende a ser sobre superficies corroidas uniformemente, pero también la corrosión localizada y bajo esfuerzo se analiza

- **Electrocristalización de metales**

La electrocristalización polivalente de metales ocurre en varios pasos , desde el transporte de los cationes M^{n+} de el seno del electrolito para la incorporación de el metal M en la celosia del cristal , por lo tanto varios procesos pueden limitar la velocidad de depositación y deben ser tomados en cuenta para proponer un modelo de depositación , los cuales son : difusión, superficie cubierta de la reacción de adsorción y otros parámetros relacionados a la morfología de la superficie del depósito .

La impedancia tiende a ser calculada para dos aspectos (crecimiento y nucleación) . El espectro de impedancia se calcula por una integración numérica usando transformadas de Fourier y la impedancia se calcula usando metodos de linealización .

- **Baterías como fuentes de energía .**

El desarrollo de fuentes de energía electroquímica se estudia en varios campos . El requisito que una celda debe de poseer para almacenar adecuadamente , resulta de electrodos que tienen una alta área de superficie específica . Por lo tanto , las cavidades de poros tienden a ser investigados . El electrolito muchas veces esta en estado sólido por conveniencia , varios estudios de electrolitos sólidos se han realizado . Finalmente , en la celda , la conductividad iónica de estos materiales se debe a la migración de los iones positivos o negativos con alta movilidad . Los materiales son :

- conductores isotropicos anionicos con conducción de O^{2-} o F^-
- cationes conductores , cualquiera de los dos isotrópicos .

Los electrolitos sólidos son estudiados por mediciones de impedancia con la intención de comprender mejor los varios procesos involucrados :

- Numero de transporte , concentración de carga que llevan las especies , defectos electrónicos y ionicos , y su movilidad .
- Efectos de presión parcial sobre la conductividad del oxígeno , impurezas en límite de grano y precipitación de segundas fases.
- Transferencia de carga y fenómenos de polarización cerca de la interfase .
- Foelectroquímica .

Es la ciencia que investiga los efectos de la luz sobre una interfase electroquímica . Para usar la técnica de impedancia , se tiene información obtenida sobre la naturaleza y características de películas superficiales y , varios óxidos sobre electrodos metálicos . Tales estudios tienden a ser llevados a cabo bajo condiciones galvanostáticas o potencioestáticas y de la variación en fotorrespuesta .

- Interfase Electrolyto-Semiconductor .

La interfase electrolito-semiconductor tiene una gran similitud a una interfase semiconductor metal . Esto se aplica en la investigación de propiedades de el semiconductor , con precaución para minimizar los procesos del lado del electrolito . El fenómeno básico , que es asociado con la distribución de carga en la interfase (de mayor importancia en fotoelectroquímica) puede ser representada en términos generales de circuitos equivalentes

- Electroquímica Orgánica .

En este campo las mediciones de impedancia tienden a ser una herramienta de diagnóstico conveniente , por ejemplo , para detectar y estudiar el fenómeno de adsorción de los compuestos electroactivos o electroinactivos sobre un electrodo y para obtener la capacidad del electrodo , la resistencia de la solución y , las características más importante de las reacciones electro-químicas .

En la determinación de la rapidez de reacción de electrodo de compuestos aromáticos en medio aprótico , adsorciones fuertes de especies electroactivas se consideran desde un punto de vista de isothermas de Langmuir y Frumkin .

• **Biología y Bioelectroquímica .**

Los datos de impedancia proporcionan información de varias interfases de interés biológico .

- La madurez y ternura de la carne .
- Control de la ganancia en la retina de los ojos de gatos .
- Permeabilidad de la membrana erotoatic en las células de la sangre .

• **Pantallas Electroquímicas.**

Es de interés considerable la posibilidad de fabricar pantallas basadas en la inyección de metales o átomos de H_2 dentro de óxidos de metal de transición usualmente WO_3 .

La impedancia electroquímica puede medir en la interfase Li/LiA_3F_6 (0.75M) en una celda propileno carbonato / Li_4WO_3 [18]

La ventaja de EIS sobre las técnicas tradicionales , es en que la validez de los datos son fácilmente comprobados usando las transformadas de Kramer-Kroning , así como el desarrollo de técnicas analíticas de regresion no lineal para extraer parámetros cinéticos de datos de impedancia , es la ventaja más importante de EIS . Por lo que EIS se desarrolla rápidamente como uno de los principales métodos para investigar mecanismos de reacción interfacial

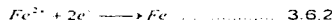
La principal desventaja del método es la tendencia a analizar los datos en términos de circuitos equivalentes simples , y por lo tanto se ignora el gran poder de EIS para derivar información mecanística y cinética para procesos que ocurren en una interfase corroída .[2]

3.6. Disolución del Hierro.

En el modelo propuesto por Bockris⁵, en la reacción del hierro se encuentra que la disolución acumula iones ferrosos, es decir, $Fe \longrightarrow Fe^{2+}$. En el proceso de disolución intervienen dos electrones, según $Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$. Esto puede comprobarse fácilmente al observar que por el circuito externo circulan dos faradays de electricidad por mol de hierro disuelto. De esta forma la reacción general es



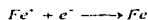
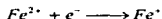
para la disolución del hierro. La reacción correspondiente al depósito del hierro es



aunque en este caso surgen dificultades, ya que el proceso se produce en disoluciones ácidas y puede ocurrir un depósito simultáneo de protones para formar hidrógeno, que queda adsorbido, y eventualmente se libera hidrógeno gaseoso.

Al proponer un mecanismo, la primera idea será que el camino esté constituido por una reacción simple, de un solo paso, con transferencia directa de dos electrones por la reacción 3.6.1. En las reacciones electroquímicas (de igual forma que en las reacciones químicas y bioquímicas) es posible que el camino que, sobre el papel, parece más simple, no sea el más ventajoso desde un punto de vista energético. La ecuación 3.6.1 exige que los dos electrones experimenten simultáneamente el efecto túnel, entre un ión y un metal, que ha llegado a ser un hecho bien aceptado en electroquímica, excluir los caminos que comporten una transferencia múltiple de electrones en un solo paso de reacción. En realidad cuando se encuentre en la bibliografía una afirmación de que una reacción se produce una transferencia de n electrones, es probable que se discuta la *reacción global* (o parte de ella) y no el paso de transferencia de carga que determina la velocidad, en un número de reacciones consecutivas, que constituyen la reacción general.

Si se ha de eliminar un paso de transferencia de dos electrones, ¿que pasará con dos reacciones sucesivas de transferencia de electrón? Así,



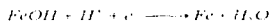
Se produce tal vez una transferencia de un electrón a una especie intermedia formada por la interacción entre los iones ferrosos y los iones H^{+} y OH^{-} . En este caso, la concentración de la especie intermedia dependerá del pH y con ello la velocidad de la reacción electroquímica también dependerá del pH. Que puede formarse entre el ion Fe^{2+} y H_2O . Se puede aventurar la especie $FeOH^{+}$, ya que se sabe que existe en la disolución. De esta manera se piensa en la formación del producto intermedio $FeOH^{+}$ a través del paso.



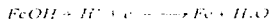
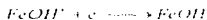
produciéndose la reacción de transferencia de electrones



En esta fase el $FeOH$ se encuentra sobre la superficie del hierro y debe seguir reaccionado en una segunda reacción de transferencia de un electrón para formar hierro, se substraen la suma de las dos reacciones 3.6.3 y 3.6.4, es decir $Fe^{2+} + H_2O + e^{-} \longrightarrow FeOH + H^{+}$ de la reacción general de disolución 3.6.2. Se obtiene

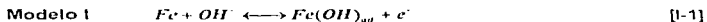


De esta forma, se ha establecido un posible esquema de reacción de tres pasos para el depósito, se ha de vislumbrar la posibilidad de predecir la inesperada variación del pH. Así, [5]



En 1951 Bonthoeffer¹⁷ en cooperación con Strove establecieron el mecanismo de disolución del hierro en un medio ácido y propusieron modelos de reacción con especies intermedias de reacción. Según Heusler¹⁷ (1958) sugiere la hipótesis de que

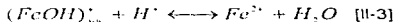
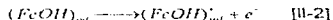
el FeOH actúa como un catalizador , la disolución del Fe toma lugar en dos pasos por unión del Fe monovalente (Modelo I) .



Los subscritos "ad" y "sol" indican respectivamente las especies adsorbidas en la superficie del electrodo y aquellas disueltas en el seno de la solución . El $(\text{FeOH})'_{\text{sol}}$ descompuesto en el seno de la solución en Fe^{2+} hidratado y OH^- .

El paso de reacción [I-2] no puede consumir la especie intermedia $(\text{FeOH})_{\text{ad}}$; así en estado estable , el paso [I-1] permanece en equilibrio .

Algunos años después . Bockris . Drazic y Despic¹⁷ (1961) repiten los experimentos hechos por Huesler y establecen algunos resultados diferentes . Ellos examinan varios modelos de reacción , incluyendo el modelo I y proponen un modelo de reacción constituido por dos pasos consecutivos .

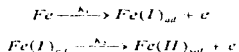


En el paso [II-1] , el hidróxido adsorbido da un $(\text{FeOH})_{\text{ads}}$ intermedio adsorbido . En el paso [II-2] el Fe puede dejar la superficie como un cation $(\text{FeOH})'$, este paso [II-2] es considerado lento y limitante sobre toda la velocidad de reacción donde el primer paso es un pseudo-equilibrio . La ocurrencia de un pseudo equilibrio en una reacción implica un potencial de electrodo cerrado para su equilibrio de potencial termodinámico y su velocidad es muy rápida comparada con el paso [II-2] . Entonces en el paso [II-3]

puede pasar a la solución como un ion Fe^{2+} , el paso uno y dos se consideran simultáneos estos ocurren sobre una fracción del electrodo. [17]

Hoy en día la técnica de impedancia se usa ampliamente en estudios de cinética de electrodo .La constante de tiempo observada no se atribuye a un proceso de masa ; muchas veces se interpreta por la relación de especies intermedias de reacción que cubre la superficie del electrodo en 2-D o en 3-D capas . Sin embargo , la existencia de tales especies intermedias permanece hipotéticamente y su estimación cuantitativa es una tarea bastante difícil

Generalmente se admite la disolución del hierro a través de dos pasos consecutivos e irreversibles en medio ácido . La especie $Fe(I)$, adsorbida en la superficie del electrodo , se considerada para ser la reacción intermedia .



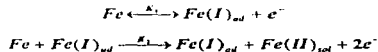
Se asume que la velocidad de reacción de K, obedece la ley de Tafel $K_t = K_{0,t} \exp(b,E) * K_{0,t}$, la velocidad de reacción es constante cerca de E=0 V para una escala arbitraria de potencial . El balance de carga para esta reacción puede ser escrita por :

$$I = F \{ K_1(1 - \theta) + K_2\theta \} \dots \dots \dots \text{Carga}$$

$$\gamma \frac{d\theta}{dt} = K_1(1 - \theta) - K_2\theta \dots \dots \dots \text{Masa}$$

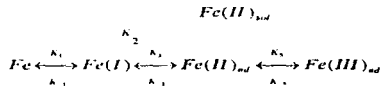
Donde γ es la constante vinculada a la fracción de la superficie y θ es la concentración en la superficie de especies adsorbidas .

En la literatura , a veces el mecanismo de disolución se propone como una reacción catalítica . En este caso , el primer paso es reversible y el segundo paso no puede consumir $Fe(I)_{ad}$. [19]

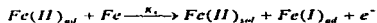


Lorenz¹⁷ y colaboradores investigaron la disolución del Fe por arriba del proceso de pasivación en un medio ácido débil de sulfatos (pH 4-5) . Ellos proponen el modelo de reacción que implica dos caminos de disolución y pasivación de una especie trivalente , lo cual se representan esquemáticamente .

Modelo III .



Donde la K_4 se puede escribir explícitamente .





CAPÍTULO IV.

4. Técnica Experimental

4.1. Planteamiento Experimental

Retomando el objetivo principal de esta tesis que es llevar a cabo el seguimiento del proceso de corrosión del Fe en medio ácido mediante la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica , la cual permita identificar las etapas bajo las cuales es posible dicho proceso .

Para analizar este fenómeno , es necesario diseñar un sistema el cual forme una celda electroquímica , utilizando la técnica de curvas potenciodinámicas para identificar la zona de activación (disolución) del Fe y los potenciales en los que la técnica de Impedancia se aplicaría y los resultados obtenidos se analizan para estudiar el mecanismo de reacción .

Se propusieron los siguientes sobrepotenciales anódicos para emplear la técnica de Impedancia Electroquímica .

$E_{rep} \Rightarrow \eta = 0$	150 mV
50 mV	200 mV
100 mV	250 mV
	300 mV

4.2. Condiciones Experimentales .

Esta parte se dividió en dos :

1. La potenciodinámica : en esta parte se realiza la polarización dinámica del sistema bajo estudio y se obtienen las curvas de polarización (para las condiciones de electrolito deaireado y con presencia de oxígeno) .

Y la de Impedancia : a los diferentes sobrepotenciales propuestos

- Celda electroquímica .

Se utiliza un vaso de precipitados de 500 ml , con un tapón con las perforaciones para cada uno de los electrodos , así como un tubo de vidrio para introducir gas a la celda , como se muestra en la Fig 4.2 , como contraelectrodo se utiliza una varilla de grafito

(\varnothing de 0.5 cm y de L=12 cm) , y un electrodo de referencia de calomel . Este sistema de 3 electrodos se debe a que :

1. El calomel es el de referencia , ya que no se pueden medir potenciales de un sistema directamente
2. Con el contra electrodo se cierra el circuito eléctrico
3. El electrodo de trabajo es de interés particular , debido a que se lleva a cabo el estudio de la disolución del hierro .

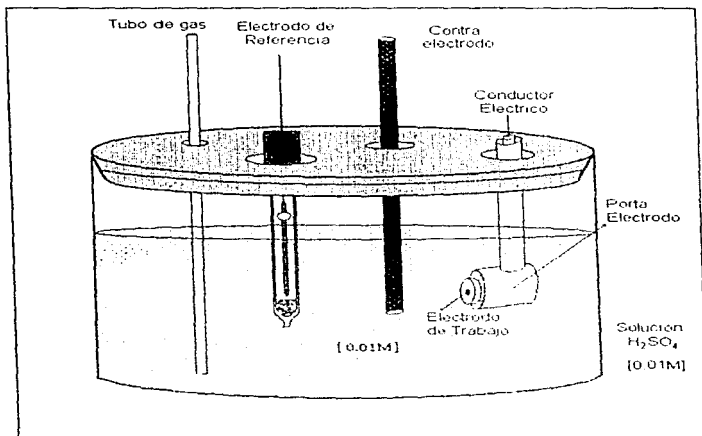


Fig . 4.2. Celda Electroquímica .

Preparación de los materiales .

• **Electrolito .**

De una solución 15.96 M se toma una alícuota de 0.6 ml y se afora a 1 lt para obtener una solución 0.01M de H_2SO_4 , aproximadamente y posteriormente se mide su pH el cual es de 1.98 ± 0.2 , se guarda en un garrafón de 1lt y se etiqueta .

• **Electrodo de trabajo .**

El hierro con el que se trabajó es de la *Compañía Puratronic* , de 5 mm de \varnothing y 50 mm de L , con las siguientes impurezas que están dadas en partes por millón (Al < 1 , Ca = 1 , Mg < 1 Si = 5 , Ag <1) ; la técnica de análisis fue espectroscopia de emisión (arc emission spectroscopy) . De este material se cortan dos piezas de 0.5 cm. , a las cuales se les une un conductor (cobre) . Posteriormente se monta en resina epóxica. Una vez embebida en la resina el electrodo de trabajo se coloca en el portaelectrodo para tener el dispositivo final como se muestra en la Fig. 4.2 .

A un tapón de hule de acuerdo al diámetro de la boca del matraz , se le hacen cuatro perforaciones con el diámetro de cada uno de los electrodos , así como el tubo de vidrio , como se muestra en la fig. 4.2.

4.3 Equipo y Aspectos Técnicos

• **ACM Autotafel** [Ⓢ]

Consta de un procesador , tres entradas con cables correspondientes a cada electrodo , una entrada con sus respectivo cable que se conecta a la toma de corriente , un cable con adaptador para conectarse a la computadora .

Computadora 386 SX , con coprocesador matemático y ambiente Windows 3.1 , paquete de instalación y ejecución del programa ACM Autotafel [Ⓢ] Versión 1.5.2 .

- Auto AC DSP ®

El equipo consta de un analizador de frecuencias (FRA) el cual tiene integrado un potencióstato, 3 cables para conectar a cada electrodo , un cable convertidor RS-232 y un cable adaptador para conectarse a la computadora .

Una computadora 486 DX 2 66 con coprocesador matemático y ambiente Windows 95

Paquete de instalación con el programa Auto AC ® versión 3.01

- Multímetro Fluke ®

Con pantalla analógico-digital , autorango , V , Ω , 10A , 0.7% exactitud y impedancia de $1 \cdot 10^{15} \text{A}$.

- pH-metro Cole-Parmer ®

Digital Benchtop 056669-20

Materiales .

Electrodo de trabajo (Fe)

Contra electrodo (Grafito)

Electrodo de referencia (Calomel saturado)

Tubo de vidrio

Cinta teflon

Parafilm

Lijas N.600

Algodón

Matraz aforado de 1l

Pipetas de 5ml y 10ml

Pro pipeta

Piseta

Reactivos

Agua destilada

Ácido sulfúrico

Soluciones buffer (pH=4 y pH=7)

Gas Argón

Resina Epóxica

Acetona

Grasa silícica

4.4. Desarrollo Experimental .

Una vez preparado los materiales para armar la celda , se procede a llevar a cabo la experimentación .

Primero se tiene que armar la celda y posteriormente se realizan las pruebas de polarización (con oxígeno y sin oxígeno) e impedancia respectivamente

La celda se arma de la misma forma en cada una de las pruebas .

1. Se lija el electrodo de trabajo con papel lija N.600 , hasta obtener una superficie casi espejo , posteriormente se limpia ligeramente con un algodón impregnado con acetona , y se tiene cuidado de no tocar la superficie con los dedos .
2. El vaso de precipitado se llena a 3/4 de su capacidad con H_2SO_4 0.01M , y se mide su pH .
3. Cuando se realiza una prueba con deaeración , se introduce el tubo de vidrio , que se adaptó al tubo de hule del tanque de gas Argón y se sella con para film para evitar fugas del gas , a la solución y con la válvula del tanque se controla el flujo de gas a la solución , y se deja durante 20-30 min.
4. En el tapón de hule se coloca el electrodo de trabajo y el contra electrodo , después se coloca en el vaso de precipitado , luego se introduce el electrodo de referencia .
5. Cuando la prueba se realiza sin deaerar no se sigue el paso 3 , se coloca el tapón en el vaso de precipitado y se introduce el electrodo de referencia
6. Cuando la prueba es con deaeración , se coloca el tapón en el vaso y se introduce el electrodo de referencia y el tubo del gas .

Prueba de polarización .

Esta prueba se dividió en dos partes :

1. Sin deaerar la solución
2. Con deaeración de la solución .

- Prueba 1. Para llevar a cabo esta parte se siguen los pasos 1 , 2 , 4 , 5 antes mencionados.

Una vez armada la celda , se conectan los tres electrodos al procesador del equipo de acuerdo a cada una de las siglas en inglés (electrodo de referencia-R:E , Electrodo de trabajo -W:E , contraelectrodo -A:E) y se conecta un multímetro para medir el potencial de reposo (E_{rep}) , se espera cierto tiempo para que el (E_{rep}) se estabilice antes de comenzar la prueba , después de transcurrido dicho tiempo se corre la prueba, obteniendo los diagramas experimentales de potencial-corriente

Para correr la prueba , al software que controla el equipo se le dan las siguientes instrucciones :

- Considerar área del electrodo (0.0196 cm^2)
 - Aplicar velocidad de barrido (100 mV/min.)
 - potencial inicial (-300 mV)
 - potencial final (500 mV) .
-
- Prueba 2 . Para realizar esta parte se siguen los pasos 1 , 2 , 3 , 4 , 6 antes mencionados , así como lo que se lleva a cabo en la prueba 1 antes mencionada lo único que varía es el potencial final (400 mV)

Prueba de impedancia .

En esta prueba siempre se trabajó con la solución deareada , por lo que para cada prueba se llevan a cabo los pasos 1 , 2 , 3 , 4 , 6 ; con una variación del potencial propuesto . Y en forma similar se conectan los tres electrodos al FRA del Auto AC como en el Autotafel , así como un multímetro para medir el potencial de reposo y esperar a que no varíe. (E_{rep}) para correr la prueba .

Para ejecutar la medición de impedancia , al software que controla el FRA , se le programa con las siguientes condiciones :

- Frecuencia inicial : 10 Kz
- Dirección del barrido de frecuencia de 10 Khz a 1mHz (ó de altas a bajas)
- Frecuencia final : 1 mHz
- Amplitud : 8 mV
- Ciclos de integración : 10
- Puntos por prueba : 60-30 (depende de la prueba)
- DC offset : 0 , 50 , 100 ,150 ,200 , 250 , 300 mV
- Factor de integración : alto
- Correr



CAPÍTULO V.

5 . Resultados Experimentales .

Cabe mencionar que las tres representaciones gráficas de la respuesta de frecuencia que se obtienen en esta técnica tienen diferente sensibilidad de acuerdo a los fenómenos que ocurren en una interfase electroquímica . A través de varias experiencias que se reportan del Hierro en medio ácido [1 , 17 , 18] , el diagrama de Nyquist es el que se emplea para reportar los resultados experimentales , por lo que en este trabajo todos los resultados se presentarán haciendo uso del diagrama de Nyquist .

Con el objeto de conocer el tipo de circuito equivalente que se tiene en cada respuesta de la técnica a cada sobrepotencial , se utilizó un programa de simulación propuesto por Bernard A . Boukamp [5]

La parte experimental como ya se ha mencionado se dividió en dos partes , por lo que los resultados se presentarán de acuerdo a la secuencia descrita a continuación.

- Parte 1 .
 - a) . Curva de polarización sin deaeración
 - b) . Curva de polarización con deaeración .

- Parte 2 .
 - a) . Representación propia de los diagramas de Nyquist suministrados por la técnica EIS .
 - b) . Gráficas de simulación realizadas para los diagramas de Nyquist obtenidos en cada sobrepotencial .
 - c) . Gráficas de los valores obtenidos de la simulación de R (resistencia), Q (capacitor), L (inductor) en función del voltaje . Los parámetros R , Q , L son elementos de circuito eléctrico equivalente que permiten modelar el proceso de corrosión .

Capítulo 5 . Resultados Experimentales.

Los puntos señalados en la curva de polarización para la condición de electrolito deaireado A , B , C , D , E , F y G son los valores de potencial a los cuales se realizo la medición de impedancia , correspondientes a los valores de η_u preestablecidos , esto es :

A : $\eta_u = 0$

B : $\eta_u = 50$ mV

C : $\eta_u = 100$ mV

D : $\eta_u = 150$ mV

E : $\eta_u = 200$ mV

F : $\eta_u = 250$ mV

G : $\eta_u = 300$ mV

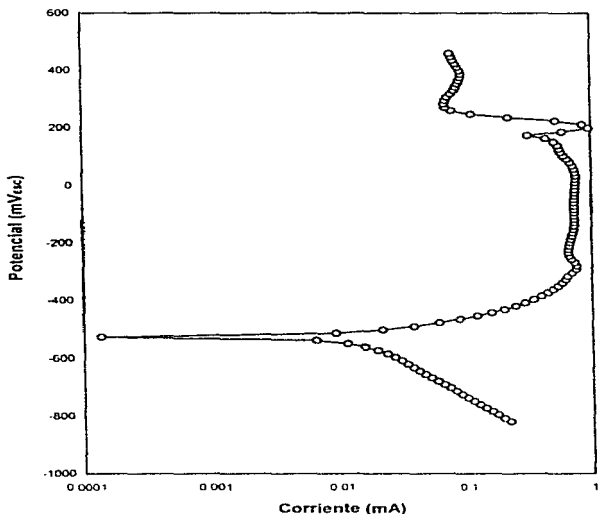
En las figuras 5.2.2.1 a la 5.2.2.7 se presentan los mismos resultados obtenidos y además la representación de los diagramas de Bode y Angulo de Fase .

En estas representaciones aparece el resultado de la "simulación" de los resultados así como el código de descripción del circuito eléctrico equivalente para cada condición de sobrepotencial aplicado

5.1. Parte 1 . Polarización del Hierro en H_2SO_4 0.01 M

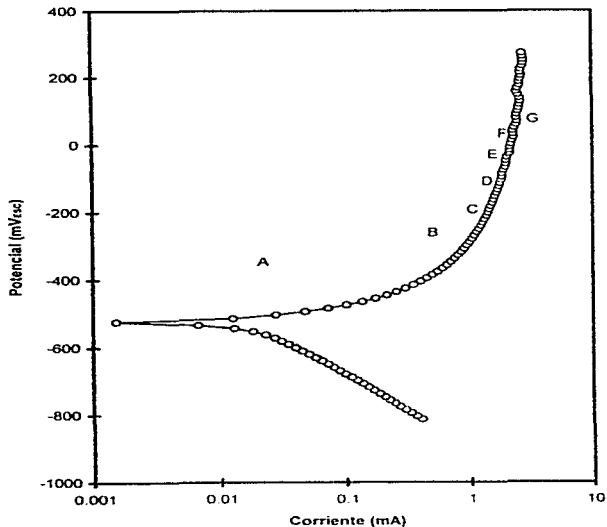
La curva de polarización del sistema Fe/ H_2SO_4 ($pH=2$) , se realizó a una velocidad de barrido de 100 mV/min , en donde la variable de cambio fue la adición del Argón para desplazar al oxígeno del sistema .

a) . Curva de polarización sin deaeración .



5.1.1. Curva de polarización del Fe puro en una solución 0.01 M H_2SO_4 ; $E_{rep}=-530$ mV Vs ESC ; $pH=1.98\pm 0.02$; a temperatura ambiente

b) Curva de polarización con deareación .



5.1.2. Curva de polarización: para Fe puro en una solución 0.01 M de H_2SO_4 ;
 $E_{rep} = -530\text{ mV Vs ESC}$; $pH = 1.98 \pm 0.02$; temperatura ambiente ;
 desoxigenada por Ar

5.2. Parte 2 .

Para el estudio del sistema $\text{Fe} / \text{H}_2\text{SO}_4$ 0.01 M se requirió dearear cada una de las pruebas con Argón , polarizando el electrodo de trabajo a diferentes potenciales anódicos a partir del potencial de corrosión con ayuda de un potencióstato que trae integrado el equipo de AUTO AC .

a). Gráficas de acuerdo a la respuesta de la Técnica EIS para Fe en H_2SO_4 en una solución de $\text{pH}=2$ con desoxigenación por Ar .

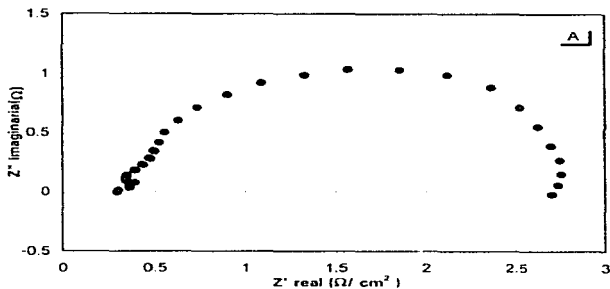


Fig. 5.2.1.1. Diagrama de impedancia a un potencial Vs ESC a -530 mV .

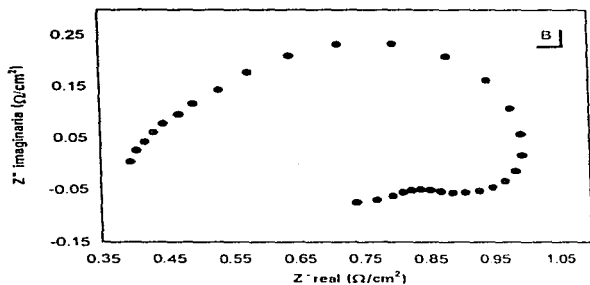


Fig. 5.2.1.2. Diagrama de impedancia a un potencial Vs ESC a -480 mV.

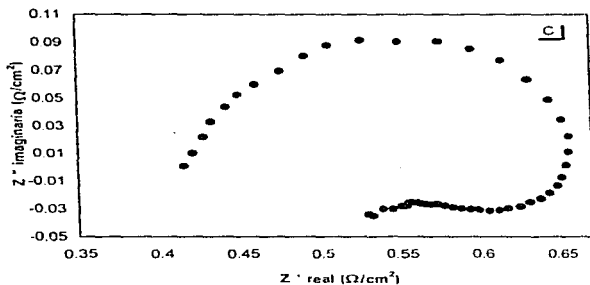


Fig. 5.2.1.3. Diagrama de impedancia a un potencial Vs ESC a -430 mV.

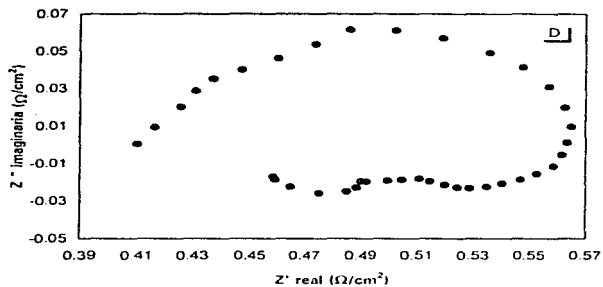


Fig. 5.2.1.4. Diagrama de impedancia a un potencial Vs ESC a -380 mV .

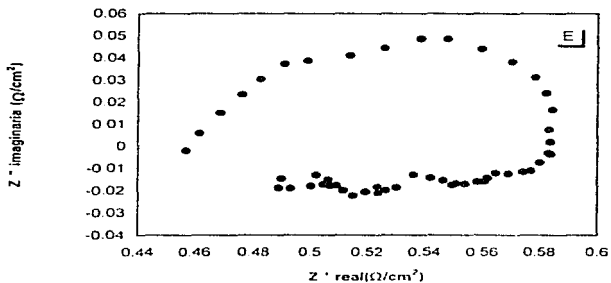


Fig. 5.2.1.5. Diagrama de impedancia a un potencial Vs ESC -330 mV

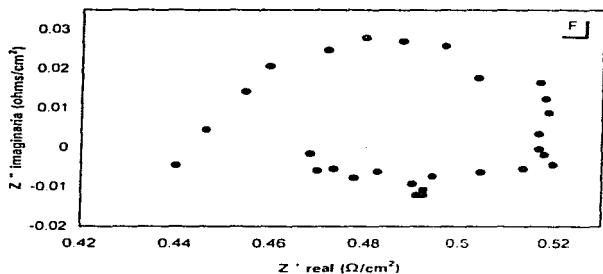


Fig. 5.2.1.6. Diagrama de impedancia a un potencial Vs ESC a -280 mV.

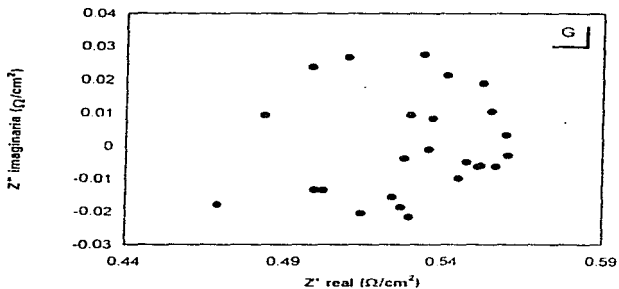


Fig. 5.2.1.7. Diagrama de impedancia a un potencial Vs ESC a -230 mV.

b). Gráficas de simulación con su respectiva gráfica de Bode .

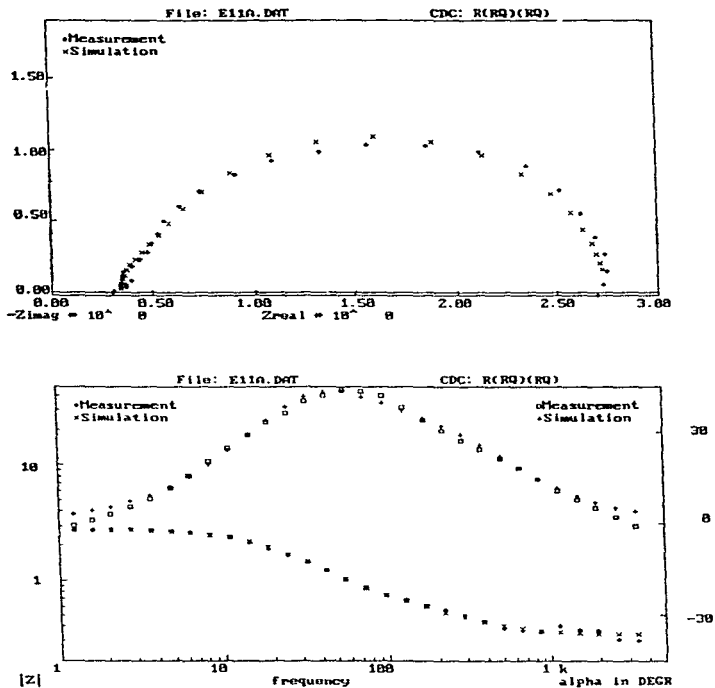


Fig . 5.2.2.1. Grafica de simulación y su respectiva gráfica de bode de la fig. 5.2.1.1 .

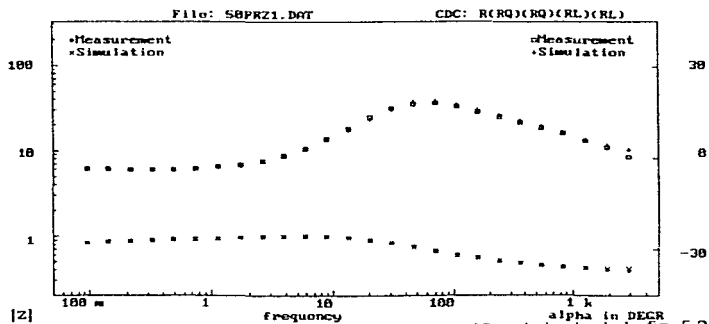
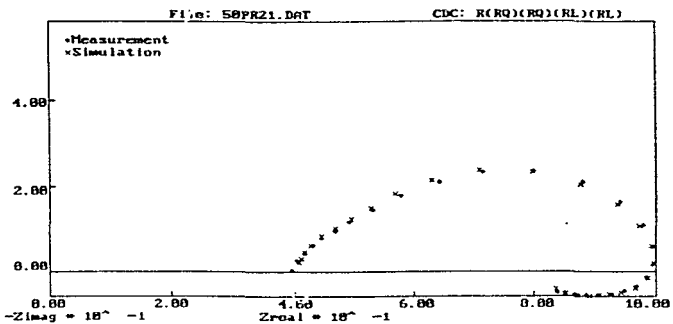


Fig . 5.2.2.2. Grafica de simulación y su respectiva gráfica de bode de la fig. 5.2.1.2 .

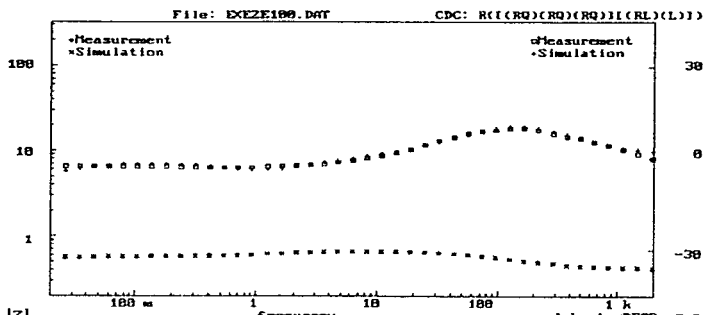
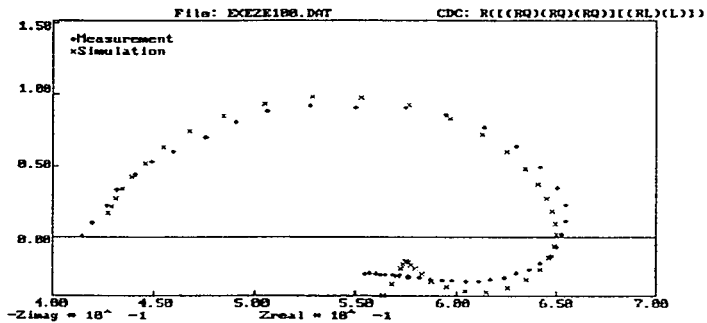


Fig . 5.2.2.3. Grafica de simulación y su respectiva gráfica de Bode de RPF. 5.2.1.3 .

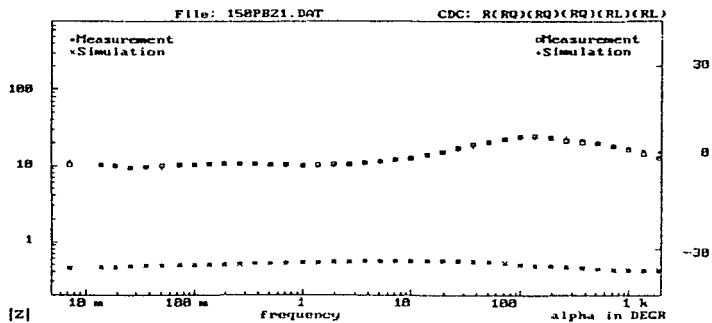
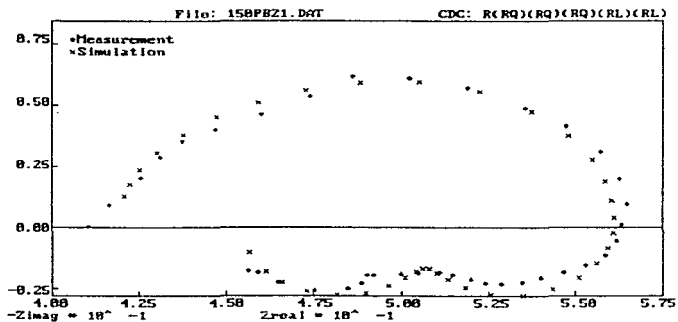


Fig. 5.2.2.4. Grafica de simulación y su respectiva gráfica de bode de la fig. 5.2.1.4 .

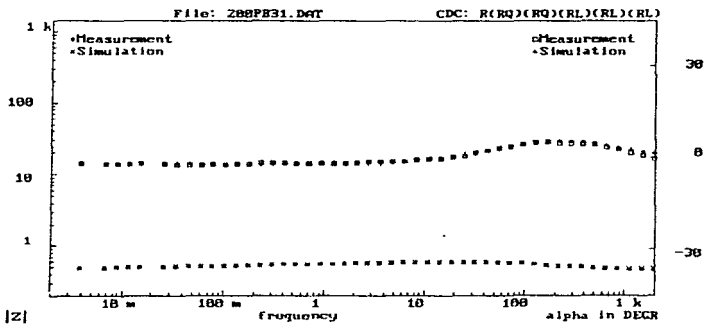
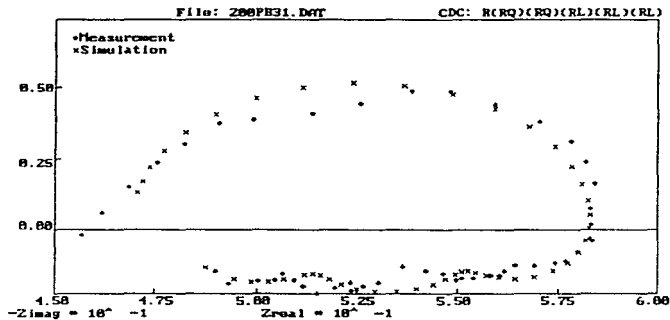


Fig. 5.2.2.5. Gráfica de simulación y su respectiva gráfica de bode de la fig. 5.2.1.5.

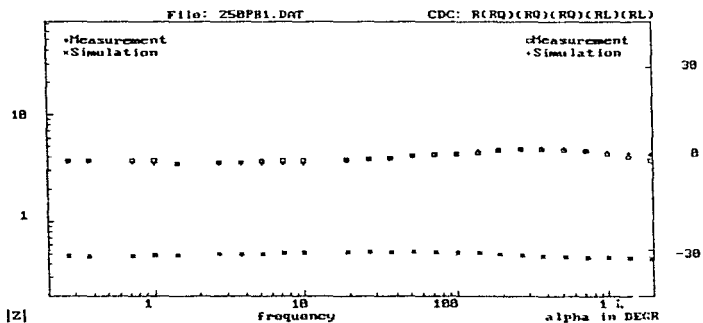
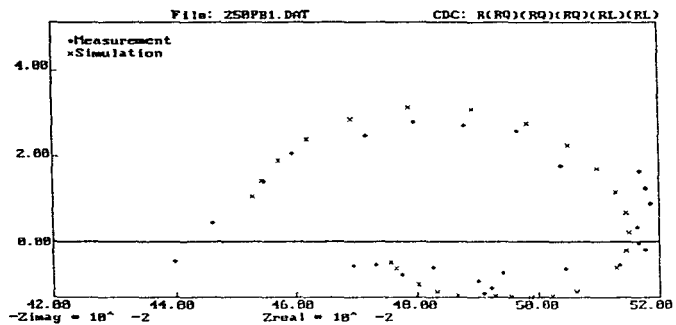


Fig. 5.2.2.6. Gráfica de simulación y su respectiva gráfica de bode de la fig. 5.2.1.6 .

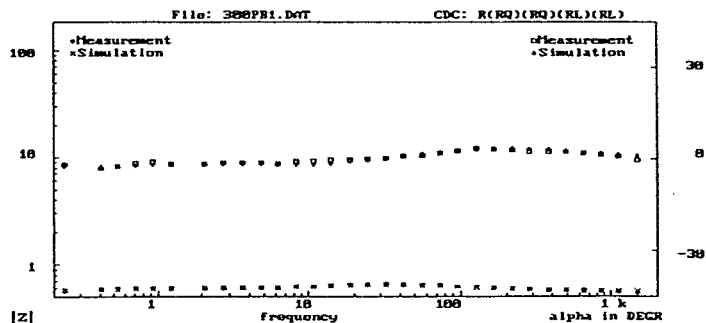
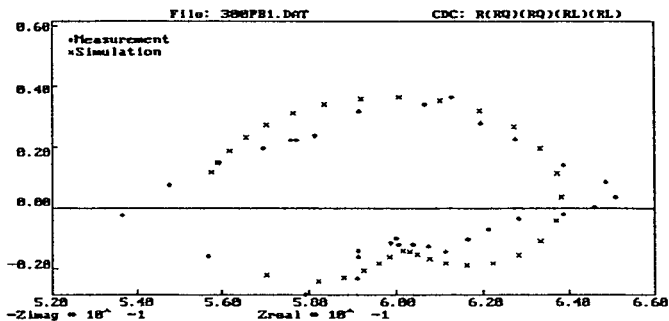


Fig . 5.2.2.7. Grafica de simulación y su respectiva gráfica de bode de la fig. 5.2.1.7 .

c). Gráficas de R , Q , L en función del sobrepotencial .

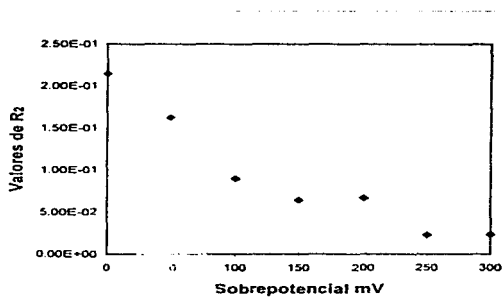


Fig. 5.2.4 : R_z en función del sobrepotencial .

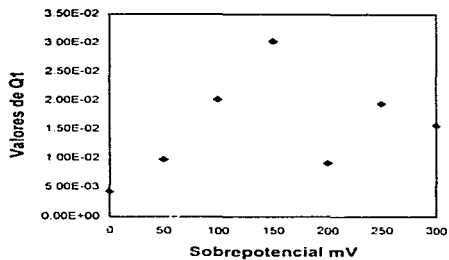


Fig. 5.2.3.2. Q_1 en funcion del sobrepotencial .

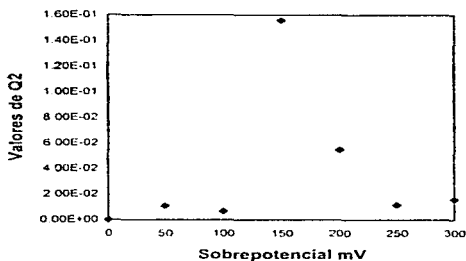


Fig. 5.2.3.3. Q_2 en funcion del sobrepotencial

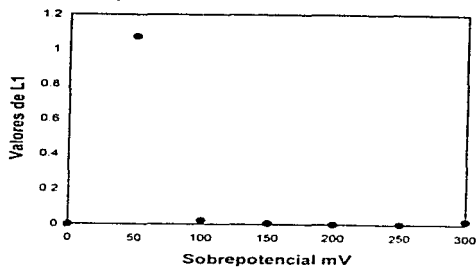


Fig. 5.2.3.4. L_1 en funcion del sobrepotencial

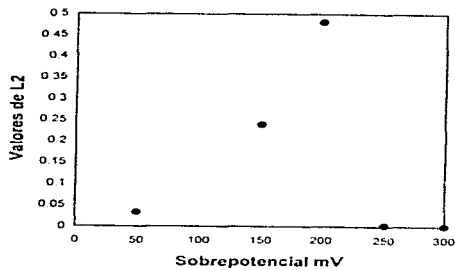


Fig. 5.2.3.5. L_2 en funcion del sobrepotencial

CAPÍTULO VI.

6 . Discusión de resultados .

A partir de la polarización del sistema (curva de polarización) , respuesta de la técnica E.I.S y los circuitos equivalentes obtenidos del programa de simulación que originaron los valores de impedancia se puede realizar el análisis del proceso de corrosión del Fe en medio ácido .

El análisis de los resultados se basará en el modelo propuesto por *Bockris*⁵ mencionado anteriormente .

6 . 1 . Parte 1 .

En la curva de polarización sin dearear fig. 5.1.1. , se observa cada una de las zonas a las cuales se hace referencia en el capítulo 3 (3.5.1) , en la cual se observa que la disolución de Fe abarca cuatro órdenes de magnitud j (corriente) ; mientras que la prepasivación y transpasivación solo se lleva a cabo dentro de un intervalo (0.1-1 mA) de magnitud .

La idea de polarizar el sistema es comprobar con la técnica EIS algo que ya se esperaba , en la fig. 5.1.2 se puede observar que la i_{lim} aumenta en más de dos órdenes de magnitud , esto en la respuesta del sistema al aplicar la técnica impedancia debe verse reflejado en el parámetro R_2 (10^{-1} - 10^{-2}) , observando que el metal se disuelve sin que se forme una capa protectora que impida el proceso de disolución del Fe en H_2SO_4 .

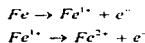
6 . 2 . Parte 2 .

Lo primero que debe conocerse en el seguimiento de un proceso de disolución es determinar la reacción global o general ; para este estudio es bien conocida la siguiente reacción global

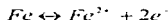
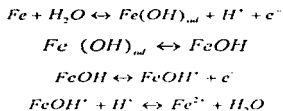


Esto es una consecuencia de que experimentalmente (por métodos de análisis) se han encontrado evidencias de la presencia de iones ferroso en la solución en contacto con el Fe que se disuelve

Debido a que la probabilidad de que en una sola etapa se produzca un intercambio de dos electrones , es necesario considerar dos etapas de disolución consecutivas , cada una de las cuales involucra una sola carga transferida .



Considerando esta última secuencia de reacciones es obvio que estas especies intermedias de Fe interactúan con la especies presentes en el electrolito , esto es H^{+} , OH^{-} , H_2O . La siguiente secuencia de reacciones es el resultado de considerar la necesidad de más de una etapa de disolución



Las mediciones de impedancia realizadas a diferentes valores de polarización anódica intentan mostrar la influencia de las especies intermedias en el proceso de disolución .

Para un valor de potencial correspondiente al de corrosión (reposo) -530 mV , fig.5.2.1.1 , de los valores correspondientes a la simulación de los datos obtenidos de la impedancia muestran un valor para C (Q1 fig.5.2.3.2) de entre 9×10^{-3} a 2×10^{-2} Faradios , para lo que en principio debería de ser la capacitancia de la doble capa (10^{-5} Faradios) . Valores tan altos descartan esta posibilidad y sugieren la presencia de la especie intermedia adsorbida propuesta en el modelo .

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Respecto al valor asociado a la R_2 de carga , este se encuentra en el intervalo esperado (0.6-4) (fig. 5.2.3.1) , aunque se puede decir que se observa el efecto de la disolución simple (transferencia de carga) del hierro en medio ácido . Se puede dar una primera aproximación de la velocidad de disolución del Fe/H₂SO₄ 0.01 M , utilizando la relación de proporcionalidad inversa entre R_2 e i_{corr} de la ecuación de Stern-Geary .

$$i_{corr} = \frac{0.026}{R_2}$$

La impedancia permite llevar a cabo el seguimiento de la velocidad de corrosión aún cuando el proceso global sea un fenómeno de multietapas involucrando especies intermedias de reacción

En lo que corresponde a la gráfica 5.2.1.2 , el valor de R_2 (Fig.5.2.3.1) se observa que decae como se esperaba . Además que a bajas frecuencias 4Hz-60mHz se observa la presencia de dos 'loops' inductivos que son asociados con etapas o procesos de adsorción en la superficie del metal [17] .

Para la fig. 5.2.1.3 , que corresponde a una polarización anódica de 100 mV se comienza a hacer notoria la presencia de dos fenómenos que contribuyen al valor de la capacitancia . Esto en suma , con un valor de pseudocapacitancias asociado a un estado de la especie intermedia de reacción que según la literatura [17] es el FeOH_{ad} . En el intervalo de frecuencia comprendido entre los (7 Hz - 30 mHz) , se observan dos 'loops' inductivos . En el primer loop se ve un incremento en el diámetro con respecto al de la figura 5.2.1.2 ; esto , en principio se ha relacionado con la presencia u ocurrencia de una reacción química cuyos productos quedan cerca o sobre la superficie del electrodo . Algunos autores [17] asocian estos 'loops' a adsorciones de FeOH_{ad} en la superficie del metal . Esto último involucrando obviamente un esquema o modelo de disolución mucho más complejo , cuya explicación queda fuera del alcance de este trabajo

En el mismo diagrama correspondiente al punto D de la curva de polarización (fig. 5.1.2) que corresponde a un sobrepotencial de 150 mV de acuerdo a la gráfica R_2 Vs E (fig. 5.2.3.1) , el valor de la R_2 sigue decreciendo . Esto para el 'loop' capacitivo del eje real (1KHz-6mHz) . En esta condiciones de polarización se definen mejor los 'loops' asociados a la doble capa (capacitancia) así como los inductivos relacionados con la adsorción de alguna de las especies intermedias de reacción . Esto último empieza a dar idea de la gran complejidad de los procesos de disolución del Fe en medio ácido , en adecuada concordancia con el modelo propuesto por Bockris que es el que se utiliza en este trabajo . En el intervalo de frecuencia de (10Hz-6mHz) se definen mejor los 'loops' inductivos , mostrando la tendencia a disminuir su diámetro

En el diagrama de impedancia correspondiente al punto E (fig. 5.2.1.5) , en la curva de polarización se observa una disminución del 'loop' capacitivo haciéndose más notoria la presencia de dos 'loops' capacitivos en un intervalo de frecuencia de (1KHz-20Hz) . También se observa la presencia de tres 'loops' inductivos (20Hz-3mHz) con tendencia a disminuir respecto a los valores correspondientes de sobrepotencial . Muy probablemente el proceso de transferencia de carga sea mucho más rápido que el proceso de adsorción y desorción .

Los diagramas de impedancia correspondientes a los puntos F (fig. 5.2.1.6) y G (fig. 5.2.1.7) ya no se observa la misma tendencia de los 'loops' capacitivos e inductivos . En el diagrama F se observa que el 'loop' capacitivo puede estar integrado por tres contribuciones capacitivas , en cuanto a los 'loops' inductivos su diámetro disminuye considerablemente distorsionando la forma de los tres loops lo que puede indicar una mayor superficie cubierta por una especie intermedia adsorbida [17] . Para el diagrama G se observa una distorsión en comparación con los diagramas anteriores.

En lo que corresponde a los resultados obtenidos de la simulación⁵ se tiene que para cada valor de sobrepotencial le corresponde un circuito equivalente diferente (CE) , en algunos casos es complejo , tales circuitos se aproximan a la interfase hierro/medio ácido en los diferentes valores de potencial de la curva de polarización (fig.5.1.2) .

Estos resultados de simulación pueden validar el empleo de la técnica de EIS para el estudio de mecanismos de reacción .

CAPÍTULO VII.

7. Conclusiones .

1. La presencia de dos o más contribuciones capacitivas a la capacitancia de la doble capa , indica la presencia de una pseudocapacitancia faradaica [17] .
2. Los 'loops' inductivos pueden ser asociados a la adsorción y desorción de especies intermedias en la superficie del metal , que en un momento dado puede controlar la velocidad del proceso .
3. La disminución en el diámetro de los 'loops' se pueden asociar a un mayor recubrimiento de la superficie .
4. Hasta este momento , con los resultados obtenidos de las pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica al sistema $\text{Fe}/\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.01 M , y considerando los conocimientos del grupo de corrosión del Departamento de Metalurgia respecto a la aplicación de la EIS para el estudio de los mecanismos de reacción , se acota el trabajo presentando los resultados experimentales con una explicación referente al modelo propuesto por Bockris , el cual ha sido la base para postular mecanismos más complejos de la disolución del Fe en medio ácido , y se deja el estudio del mecanismo más detallado para futuros trabajos .

La EIS en conjunto con la Elipsometría y Ruido Electroquímico puede fundamentar mejor la teoría de los mecanismos de reacción .

A pesar de que la disolución del Fe sea en apariencia simple , en realidad es un proceso complejo , en el que influye el pH , temperatura y condiciones hidrodinámicas ; por lo que actualmente no se conoce un mecanismo que explique el proceso de disolución y sea reconocido y aceptado por los estudiosos del mismo . Aunque los experimentos realizados por Mattos¹⁷ , Lorenz¹⁷ , etc., utilizando la técnica de EIS han permitido "corroborar" el modelo propuesto por *Bockris et al.*

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA CITADA .

- [1] Costa, J.M. Fundamentos de electródica . Cinética Electroquímica y sus aplicaciones .2a Ed., España , Editorial Alhambra . pp.7.
- [2] D.D.Macdonald.,Some Advantages and Pitfalls of Electrochemical Impedance Spectroscopy . Corrosion 46(3)229-242 (1990) .
- [3] Metals Handbook ., Ninth Edition , Vol 13 ., "Corrosion" 1987 . ASM . pp. 29-31 .
- [4] Fontana M.G.,Norbert D.G.,Corrosion Engineering 5th Ed., Ed. McGraw-Hill.,1984 pp. 297-304
- [5] Bockris J.M., Amuly K.N., Electroquímica Moderna Vol.2 Ed. Reverté ., España 1980 . pp.661.
- [6] Castañeda López Homero . Estudio del Proceso de Corrosión del Acero de Refuerzo en Concreto Mediante la Técnica de Impedancia Electroquímica . Tesis de Licenciatura. México, Facultad de Química, U.N.A.M (1994). pp . 30-35
- [7] Castellan . W . Gilbert., Fisicoquímica 2ª.,Ed. Addison-Wesley Iberoamericana., México 1993 pp. 26
- [8] Vante N.A ., Curso de Electrocatalisis .Teoría y Practica . México D.F. CINVESTAV , 1996 . pp.24
- [9] Smith , Joe Mauk ., Ingeniería de la Cinética Química 3ª Ed. ., Ed. McGraw-Hill Inc., México 1993 pp. 26
- [10] Electrochemical Reactors : Their Science and Technology Part A , edited by M.I Ismail Elsevier Science Publishers B.V ., Amsterdam , 1989 . pp. 29-32 .
- [11] Sluyters M-Rehbach and J.H. Sluyters . Analysis of Electrode Processes by Alternating Current and Transient Techniques Recognition of Mechanisms . Transiente Techniques in Corrosion Science and Engineering . Ed.Corrosion Divisio of the Electrochemical Society,Inc.,USA., 1-12 (1989) pp. 1.
- [12] EG & G Princenton Applied Research Applied Instruments Group ; Basic of Corrosion Measurements .

- [13] Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements . ASTM G106-89 ., Philadelphia,Pa;ASTM 1989 . pp. 433-435
- [14] Feliu,S. y Feliu V., "Modelado e identificación de procesos de corrosión" . Análisis de la respuesta a señales eléctricas . Apuntes del curso de Impedancia Electroquímica ., Madrid España : Ciudad Universitaria . 1988 . pp.44-45 .
- [15] Epelboin I ., P. Morel , and H . Takenouti ., Corrosion Inhibition and Hydrogen Adsorption in the Case of Iron in a Sulfuric Aqueous Medium ., J . Electrochem . Soc ., 118(8) 1282-1287 (1971).
- [16] Bechet B ., I . Epelboin and M . Keddad ., New Data From Impedance Measurements Concerning the Anodic Dissolution of Iron in Acid Sulphuric Media ., J . Electroanal . Chem ., 76(1977)129-134
- [17] Keddad M ., Mattos O.R ., Takenouti H ., Reaction Model for Iron Dissolution Studied by Electrode Impedance . J . Electrochem.Soc. 128(2) 257-274 (1981) .
- [18] Gabrielli C ., Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis . Solartron Instrument Group , SOLARTRON SCHLUMBERGER Solartron Electronic Group , Farnborough , Hants , U.K., 1980 pp. 80-93
- [19] Benzekri N., R. Carranza , M. Keddad and Takenouti . Impedance and Complex Collection Efficiency at a RRDE : Application to Active-Passive Transition of Fe and Fe-Cr . Transient Techniques in Corrosion Science and Engineering .183-197 . (1989)

BIBLIOGRAFÍA CONSULTADA .

1. Bard.A.J, and Faulkner , L.R. Electrochemical Methods , Fundamentals and Applications . Ch.1 , 3a.ed., Jhon Wiley and Sons , N.Y (1980) .
2. Bechet B , I . Epelboin and M . Keddad . New Data From Impedance Measurements Concerning the Anodic Dissolution of Iron in Acid Sulphuric Media . J. Electroanal. Chem ., 76(1977)129-134
3. Benzekri ., R . Carranza . M . Keddad and H . Takenouti . Impedance and Complex Colletion Efficiency at a RRDE : Application to Active-Passive Transition of Fe and Fe-Cr . Transient Techniques in Corrosion Science and Engineering . 183-197 . (1989) .
4. Bockris J.M ., Amulay K.N ., Electroquímica Moderna Vol 2. ., Ed. Reverté ., España 1980
5. Boukamp , B.A ., package for Impedance/Admitance . Data Analysis Solid State Ionics 1986 .
6. Castañeda López Homero . Estudio del Proceso de Corrosión del Acero de Refuerzo en Concreto Mediante la Técnica de Impedancia Electroquímica . Tesis de Licenciatura. México, Facultad de Química, U.N.A.M (1994).
7. Castellan. W . Gilbert., Físicoquímica 2ª.,Ed. Addison-Wesley Iberoamericana., México 1993
8. Costa. J.M. Fundamentos de electródica . Cinética Electroquímica y sus aplicaciones. 2a Ed ., España 1981, Editorial Alhambra .
9. Costas , J.L y Coeuret F . Introducción a la Ingeniería Electroquímica , España 1992 . Editorial Reverte.
10. Electrochemical Reactors : Their Science and Technology Part A , edited by M.I Ismail Elsevier Science Publishers B.V ., Amsterdam , 1989
11. Epelboin I ., Gabrielli C ., Keddad M., and Takenouti H ., "Alternating-Current Impedance Measurements Applied to Corrosion Studies and Corrosion-Rate Determination" . Electrochemical Corrosion Testing . ASTM STP 727(1981) pp 150-166

12. Epelboin I . and M . Keddam ., Faradic Impedance : Diffusion Impedance and Reaction Impedance ., J. Electrochem . Soc . 117(8) 1052-1056 (1970) .
13. Epelboin I ., P. Morel ., and H . Takenouti ., Corrosion Inhibition and Hydrogen Adsorption in the Case of Iron in a Sulfuric Aqueous Medium ., J . Electrochem . Soc ., 118(8) 1282-1287 .
14. Feliu,S. y Feliu V., "Modelado e identificación de procesos de corrosión". Análisis de la respuesta a señales eléctricas . Apuntes del curso del Impedancia Electroquímica 41-50 ., Madrid España : Ciudad Universitaria , 1988 .
15. Gabrielli C ., Identification of Electrochemical Processes by Frecuency Response Analysis . Solartron Instrument Group . SOLARTRON SCHLUMBERGER Solartron Electronic Group , Farnborough , Hants , U.K., 1980.
16. Gorostiza Esteva Eduardo M. Aplicación del Método de Tafel al Estudio de la Corrosión Metálica en Agua Potable . Tesis de Licenciatura. México, Fac. Química, U.N.A.M (1994)
17. Fontana M.G ., Norbert D.G ., Corrosion Engineering 5a. Edicion ., Ed. McGraw-Hill., 1984 .
18. Hladky K., L.M Callow and J.L Dawson . Corrosion Rates from Impedance Measurements : An Introduccion . Br.Corr.J. 15(1), 20-25 (1980).
19. Keddam M , Mattos O.R , Takenouti H . Reaction Model for Iron Dissolution Studied by Electrode Impedance . J . Electrochem.Soc. 128(2) 257-274 (1981) .
20. Macdonal D . D . and M.C.H. Mckubre , "Electrochemical Impedance Techiniques in Corrosion Science".Electrochemical Corrosion Testing . ASTM STP 727 (1981) .
21. Macdonal D:D ., Some Advantages and Pitfalls of Electrochemical Impedance Spectroscopy . Corrosion 46(3)229-242 (1990) .
22. MacFarlane D.R and Smedley S.I ., The Dissolution Mechanism of Iron in Chloride Solution ., J. Electrochem . Soc ., 133 (11) 2240-2244(1986) .
23. Metals Handbook ., Ninth Edition , Vol 13 ASM ., "Corrosion" 1987 .

24. M. Pourbaix , Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution , NACE , Houston , Texas .. 1974 .
25. Silverman D.C ., Rapid Corrosion Screening in Poorly Defined Systems by Electrochemical Impedance Technique . , Corrosion 46 (7) 589-598 .
26. Smith . Joe Mauk ., Ingenieria de la Cinética Química 3ª Ed. ., Ed. McGraw-Hill Inc., México 1993 .
27. Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements , ASTM G106-89 ., Philadelphia,Pa.ASTM 1989 .
28. Sluyters M-Rehbach and J.H. Sluyters . Analysis of Electrode Processes by Alternating Current and Transient Techniques Recognition of Mechanisms . Transiente Techniques in Corrosion Science and Engineering . Ed.Corrosion Divisio of the Electrochemical Society,Inc.,USA , 1-12 (1989).
29. Varma R., Selma J.R., Techniques for characterization of electrodes and electrochemicals Processes . Ed Jhon Wiley and Sons . USA 1991
30. Vante.N.A ., Apuntes del curso de Impedancia Electroquímica . México D.F. CINVESTAV , 1993 .
31. Vante N.A ., Curso de Electrocatalisis .Teoría y Práctica . México D.F. CINVESTAV , 1996 .
32. Velasco Cristóbal Octavio . Desarrollo Experimental para el Estudio de la Corrosión Metálica en Sistemas hidrodinamicos . Tesis de Licenciatura. México, Fac. Química, U.N.A.M (1993) .
33. Vega Resendiz Victor ., Efecto de los Nitritos en la Velocidad de Corrosión del acero de Refuerzo en Concreto. Tesis de Licenciatura. México, Fac. Química, U.N.A.M (1995) .