

00577  
2 ef.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“ESTUDIO DE LA DISOLUCIÓN DEL Sn PRESENTE EN LA  
HOJALATA MEDIANTE ESPECTROSCOPIA POR IMPEDANCIA  
ELECTROQUÍMICA (E.I.S.)”

INFORME DE TRABAJO  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRÍA EN CIENCIAS QUÍMICAS  
(QUÍMICA ANALÍTICA)

P R E S E N T A :  
I.Q. ADRIANA DE JESÚS AGUIRRE GUTIÉRREZ

MÉXICO, D.F.

1998.

263619

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

Todo el material contenido en esta tesis 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.

# ÍNDICE GENERAL

TEMA	PÁGINA
RESUMEN	i
ABSTRACT	iii
<b>CAPITULO I. INTRODUCCIÓN GENERAL Y OBJETIVOS</b>	<b>1</b>
1.1 Introducción General	1
1.2 Objetivos	3
<b>CAPITULO II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>4</b>
2.1 Introducción	4
2.2 Propiedades Químicas y Físicas del estaño	5
2.3 Análisis del estaño	8
2.4 Desestañado	10
2.5 Disolución anódica del estaño en medio alcalino	14
2.6 Disolución anódica del estaño en medio ácido	22
<b>CAPITULO III. TÉCNICAS EXPERIMENTALES UTILIZADAS EN LA REALIZACIÓN DEL PROYECTO, DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	<b>31</b>
3.1 Técnicas Experimentales	31
3.1.1 Técnicas Químicas	31
3.1.2 Técnicas Espectroscópicas	31
3.1.3 Técnicas Electroquímicas	36
3.2 Procedimiento Experimental	52
<b>CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES</b>	<b>56</b>
4.1 Ataque Químico y Caracterización del barniz presente en la hojalata	56
4.2 Estudio de la Disolución del estaño en diferentes medios	64
4.2.1 Trazo de las curvas de Polarización potenciodinámicas del estaño	64
4.2.2 Trazo de los espectros E.I.S. para el estaño	119

4.2.3 Análisis de los espectros E.I.S.	119
Análisis mediante el concepto de las transformadas de Kramers-Kronig	119
Análisis mediante el concepto de circuito equivalente	134
ANEXO	202
BIBLIOGRAFÍA	221

## ÍNDICE DE GRÁFICAS Y FIGURAS

GRÁFICA, FIGURA	PÁGINA
Espectro de Infrarrojo del barníz presente en la hojalata	70
Curvas de polarización Sn en HCl=0.5M a diferentes velocidades de barrido	71
Curvas de polarización Sn en HCl=1M a diferentes velocidades de barrido	75
Curvas de polarización Sn en HCl=2M a diferentes velocidades de barrido	79
Curvas de polarización Sn en HCl=3M a diferentes velocidades de barrido	83
Curvas de polarización Sn en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> =0.5M a diferentes velocidades de barrido	87
Curvas de polarización Sn en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> =1M a diferentes velocidades de barrido	91
Curvas de polarización Sn en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> =2M a diferentes velocidades de barrido	95
Curvas de polarización Sn en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> =3M a diferentes velocidades de barrido	99
Curvas de polarización Sn en NaOH=0.5M a diferentes velocidades de barrido	103
Curvas de polarización Sn en NaOH=1M a diferentes velocidades de barrido	107
Curvas de polarización Sn en NaOH=2M a diferentes velocidades de barrido	111
Curvas de polarización Sn en NaOH=3M a diferentes velocidades de barrido	115
Gráficas Transformadas de Kramers-Kronig	120
Figura Circuito R(RC)	134, 137
Figura Circuito R(RC(μC))	135
Figura Circuito RC	136
Figura Circuito R(WRC)	144
Figura Circuito R((Rct(R2C2)Cdl))	150
Diagramas E.I.S. del estaño en HCl=0.5M	158
Diagramas E.I.S. del estaño en HCl=1M	161
Diagramas E.I.S. del estaño en HCl=2M	164
Diagramas E.I.S. del estaño en HCl=3M	167
Diagramas E.I.S. del estaño en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> =0.5M	170
Diagramas E.I.S. del estaño en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> =1M	173
Diagramas E.I.S. del estaño en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> =2M	176
Diagramas E.I.S. del estaño en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> =3M	179
Diagramas E.I.S. del estaño en NaOH=0.5M	182
Diagramas E.I.S. del estaño en NaOH=1M	185

Diagramas E.I.S. del estaño en NaOH=2M	188
Diagramas E.I.S. del estaño en NaOH=3M	191
Espectro de Rayos X para el estaño obtenido como producto de corrosión	194
Análisis mediante S.E.M. de la superficies del electrodo de estaño en los diferentes medios estudiados	197
Diagramas de distribución de especies del estaño con cloruros	208, 209, 211, 212
Curvas de formación de los complejos de estaño con cloruros	210,213
Diagrama de distribución de especies del estaño con hidroxido para diferentes concentraciones del estaño	216, 218
Curva de formación de los complejos de estaño con hidroxido para diferentes concentraciones del estaño	217,219
Pourbaix del estaño	220

## RESUMEN

Los minerales que forman la superficie terrestre proporcionan valiosos recursos. La extracción de estos recursos minerales, constituye uno de los principales cometidos de la industria minera. Aunque la riqueza de la tierra no está uniformemente distribuida, y la concentración y calidad de los minerales varía mucho, debido a los requerimientos cada vez más eficientes que permitan la explotación de minerales de baja ley o bien la recuperación del metal a partir de materiales de desecho. Siendo estas las causas de que en la actualidad se realicen importantes esfuerzos para promover el reciclado de la chatarra de lata de alimentos.

Esencialmente el capital y los costos de operación de la extracción, el transporte, la preparación y la eliminación del estaño, limitan la factibilidad económica de los procesos de reciclado a gran escala. Además, las soluciones viables a los problemas técnicos asociados con el desestañado(vía hidrometalúrgica) de las latas de acero sólo han sido desarrolladas por grandes compañías.

Hoy en día la posibilidad más viable para el reciclado de latas de acero es la que contempla las nuevas tecnologías, en donde la lata se separaría de la demás "basura" mediante extracción magnética, para su posterior desestañado, produciendo de esta manera un acero y lingotes de estaño que podrían ser usados en la industria.

El reciclado de estos materiales es atractivo desde el punto de vista científico-tecnológico. Por un lado, considerando un factor económico y por otro lado se puede justificar desde el punto de vista ambiental. Dado que la hojalata tiene ya un valor agregado, la recuperación secundaria del Sn a partir de la hojalata y otros materiales se ha llevado a cabo durante muchos años usando una gran variedad de métodos. En la actualidad se están realizando importantes esfuerzos para promover el reciclado de la chatarra de botes alimenticios constituidos por hierro y estaño fundamentalmente[1]. Se ha estimado que el 45% de la producción mundial del acero proviene de la chatarra consiguiéndose con esto no sólo una reducción en el consumo de energía y agua sino también se preservan los yacimientos y se reducen los problemas de contaminación.

En el mercado de valores el estaño es aproximadamente 22 veces más caro que el hierro y su valor comercial comparado con el del níquel es mayor. El estaño es el más importante de los metales cuya minería es pobre en Norteamérica. Los yacimientos de estaño son muy limitados, en el mundo existen solo cuatro zonas importantes productoras de estaño, siendo la región sudeste de Asia la más importante.

Durante los últimos años se han desarrollado programas de investigación, en donde los objetivos principales han sido el desarrollo de un método técnicamente eficiente para el reciclado de las latas.

La oxidación y eliminación de la capa de estaño presente en las latas puede lograrse mediante la implementación de técnicas electroquímicas<sup>[2]</sup> en diferentes medios tanto ácidos como básicos, las latas conteniendo el estaño se utilizarían como ánodo formando una celda electrolítica, entre las variables que pueden influir el ataque electroquímico del estaño están la concentración de electrolito utilizados, la temperatura, la diferencia de potencial aplicado, la agitación en el sistema<sup>[3]</sup>.

Para lograr lo anterior el estaño debe estar al descubierto, es decir, debe estar libre de contaminantes o residuos, generalmente antes de poder observar el estaño puro en la lata, este se encuentra recubierto por una capa de esmalte, la cual deberá ser eliminada para que el estaño pueda ser recuperado; dicho esmalte generalmente es una resina de tipo fenólico la cual puede ser eliminada mediante el uso de disolventes orgánicos o medios ácidos y básicos agresivos.

Resumiendo, para que una lata de acero pueda ser reciclada requiere de dos etapas; la primera consiste en eliminar de las latas el barniz presente para lograr posteriormente su desestañado, la segunda consiste en realizar el desestañado para proveer el acero libre de cualquier impureza que será alimentado a la fundición para su reciclado. Dada la gran demanda por el estaño, resulta cada vez más eficiente y costeable esta forma de recuperación.



## ABSTRACT

Minerals that form the terrestrial surface provide valuable resources. The extraction of these mineral resources, constitutes one of the main purposes of the mining industry. Although the land's abundance is not uniformly distributed and the concentration and quality of minerals varies much of the time due to the requirements each time more efficient that allow a low finness minerals exploitation of the metal's recovery form the undone materials. Currently, important efforts are being performed in order to promote the recycle scrap can food.

Principally, capital and costs of the extraction's operation, transportation, preparation and elimination of the tin, limits the economic feasibility of a great scale recycling processes. Also, viable solutions to technique problems associated with the detinning of steel can plates (hydrometalurgical process) only have been developed by important companies.

The most viable possibility for the recycling steel can plates is the one that examines the new technologies, where the can plates would be separated from other "rubbish" trough magnetic extractive, for its later unsoldered, producing by this way a sort of steel and tin lingots that could be used in industry.

The recycling of these materials is interesting from the scientific-technological point of view. First, considering an economic factor and second, it can be justify from the environmental point of view. Considering that the tin plate already has an aggregated value, the secondary recuperation of tin from the tin plate and other materials has been performed for many years using a great diversity of methods. Currently, important efforts have been performing to promote the recycling of scrap can food constituted principally by iron and tin<sup>[1]</sup>. It has been estimated that the 45% of the worldwide steel production is originated from scrap, obtaining with this not only a reduction on the consumption of energy and water, but deposits are preserved and pollution problems are being reduced.

Tin is approximately 22 times more expensive than iron and compare with nickel it has a greater comercial value. Tin is the most important metal, in which mining is deficient in North America. Tin deposits are very limited, in the world exist only four important zones of tin production, being the southeast region of Asia the most important.

During the last years research programs have been developed, where the principal purposes have been the development of an efficient technique method for the cans recycling.

Oxidation and elimination of the cover of tin being present in cans can be reached through the development of electrochemical techniques<sup>[2]</sup> in different medias like acids and bases, cans containing the tin would be used as anode forming an electrolytic cell, between the variable that can influence the electrochemical attack of the tin are the concentration of the electrolytes used, temperature, the potential difference that must be applied, the agitation of the system<sup>[3]</sup>.

To reach the above, tin must be uncovered, it means that, it must be free of contaminants and residues, generally before we can observe the pure tin in the can, it is covered by a resin cover, which must be eliminated so that the tin could be recuperated ; such resin generally is from the phenolic type which can be eliminated through the use of organic solvents or acidic and bases aggressive medias.

Summarizing, in order that a steel can plate could be recycled is necessary two steps; the first consists on eliminating the resin present at the can to achieve the detinning, the second consists on fulfilling the detinning for having the steel that are going to be provided to the furnace for its recycling free of any impurity. Due to the great demand of tin, results every time more efficient and economic this kind of recovery.

# CAPITULO I. INTRODUCCIÓN GENERAL Y OBJETIVOS

## *1.1 INTRODUCCIÓN GENERAL.*

Los metalurgistas de la antigüedad conocían bien el estaño, debido a los efectos que este metal ejerce sobre el cobre, y es muy probable que el bronce se obtuviese por primera vez como consecuencia de la mezcla accidental de las menas de estos dos metales. Es un hecho comprobado que 1,500 años antes de Jesucristo, los fenicios estaban obteniendo estaño en la península de Cronwell, en Inglaterra, para cubrir las demandas de una nueva aleación sumamente práctica: el bronce.

Todos los indicios coinciden en señalar que se produjo estaño a lo largo de un dilatado período de la historia, aunque fue hasta nuestros tiempos cuando se empezó a registrar un aumento considerable de la demanda de este metal. A principios del siglo XIX, la demanda mundial de estaño era tan sólo de 10,000 toneladas por año, pero desde 1910, al aumentar las necesidades de las industrias, el aumento experimentado ha sido considerablemente grande, tan solo el año pasado en los Estados Unidos se produjeron solo en la industria de las latas 5 millones de toneladas de estas, lo que implicó un consumo de 20,000 toneladas de estaño.

El estaño proviene fundamentalmente de dos minerales: la casiterita y la estannita. La primera se presenta en forma de granulos negros o pardos, y también en forma piramidal, presenta una superficie brillante y vetas de colores claros. La estannita se extrae bajo la forma de cúmulos negros o grisáceos, se encuentra asociada a la calcopirita siendo su veta de color negro. Tanto la casiterita como la estannita se originan cerca de las capas de granito.

De los nueve minerales que contienen estaño y que se encuentran en la corteza terrestre, sólo uno, la casiterita,  $\text{SnO}_2$ , tiene importancia industrial y comercial. Los minerales restantes son sulfuros complejos, tales como la estannita  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$  y la tealita  $\text{Pb}(\text{Zn})\text{SnS}_2$ .

En los países que producen poco estaño primario, la recuperación secundaria del estaño es de gran importancia (siende éste el caso de México). Las materias primas de las que puede recuperarse son las espumas y escorias, así como también de la chatarra de hojalata. La recuperación secundaria del estaño a partir de la hojalata y otros materiales se ha llevado a cabo durante muchos años usando una gran variedad de métodos.

En las décadas pasadas el estaño se recuperaba generalmente por alguno de los siguientes procedimientos:

- 1) Mediante su disolución en un álcali seguida de una recuperación electrolítica.
- 2) Por tratamiento con  $\text{Cl}_2$  el cuál reacciona con el estaño y no así con el hierro.

- 3) Mediante disolución en un álcali caliente en presencia de un oxidante.
- 4) Mediante electrólisis en medio ácido, siendo el principal inconveniente el de requerir un control eficiente del potencial, lo que a nivel industrial resulta poco práctico.

En la actualidad se realizan grandes esfuerzos para promover el reciclado de la chatarra de botes alimenticios constituidos por Fe y Sn fundamentalmente. Se estima que el 45% de la producción mundial del acero proviene de la chatarra, logrando con esto no sólo una reducción en el consumo de energía y agua sino también la preservación de los yacimientos, así como una reducción en los problemas de contaminación.

En el presente trabajo se pretende establecer mediante el uso de técnicas electroquímicas el efecto que tienen sobre el estaño las soluciones tanto ácidas como básicas a diferentes concentraciones de las mismas, y, a partir de la información generada establecer un mecanismo de disolución del estaño en los diferentes medios propuestos.

## *1.2 OBJETIVOS.*

El objetivo principal de este trabajo es desarrollar un proceso electroquímico eficiente no contaminante, como una alternativa para el reciclado del estaño metálico a partir de la hojalata. Desarrollando un proceso de disolución y recuperación electroquímico para el reciclado del estaño, sustituyendo al proceso de reciclado mediante fundición de las latas, logramos mejorar la calidad del aire disminuyendo las emisiones de partículas sólidas al medio ambiente, implementando un tratamiento químico a las soluciones derivadas del proceso electroquímico para el desestañado, reducimos los problemas de contaminación del agua debida a los contaminantes sólidos. Además podemos incrementar la eficiencia del proceso electroquímico mediante el incremento en la producción y utilizando aditivos menos caros en la solución electrolítica.

Para alcanzar el objetivo principal del proyecto se proponen los siguientes objetivos particulares:

1. Construir una celda electroquímica adecuada para el proceso de desestañado, tomando en cuenta todos los parámetros para su diseño.
2. Aplicar métodos analíticos, electroquímicos y físicos en el desarrollo experimental del proceso electroquímico principal.
3. Comparar los resultados obtenidos mediante el método a desarrollar en este trabajo con los obtenidos mediante los métodos ya existentes.
4. Aplicar el análisis numérico para desarrollar un modelo teórico que nos ayude en la simulación de las condiciones operacionales en los procesos de disolución y electrodeposición usando el método de diferencias finitas.
5. Determinar las variables óptimas para cada proceso.

## CAPITULO II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.

### 2.1. INTRODUCCION.

El desecho de la hojalata representa una importante fuente de acero, diariamente se usan y desechan alrededor de 100 millones de envases de este tipo, por lo que un reciclado apropiado resulta de crucial importancia debido a que un contenido del 0.35% de estaño presente en el acero puede ocasionar la fragilización así como una pobre ductilidad del mismo. El contenido de estaño por lo tanto, debe llevarse por debajo del 0.06% en peso para obtener así un acero reciclado de alta calidad. En el mercado el estaño es 22 veces más caro que el acero en su forma metálica, debido a esto es de gran interés reciclar también al estaño, a pesar de que éste nunca se usa en su estado puro sino que siempre se utiliza como un recubrimiento sobre otros metales, o bien para ser aleado con otros elementos. Además de lo anterior es de vital importancia reciclar al estaño debido a que sus yacimientos en el mundo son escasos y virtualmente estos se encuentran agotados, por esta razón se han analizado exhaustivamente diversos métodos de recuperación secundaria de dicho metal[1].

Existen dos procesos en general para el reciclado del estaño[2]: el desestañado y el electrodeposito.

En nuestros días existen dos técnicas básicas para el desestañado de la hojalata. La primera se basa en la disolución del estaño en una solución de NaOH que se encuentra a altas temperaturas (95°C). En este método el factor que más afecta al proceso de desestañado es la presencia del esmalte que recubre la hojalata (que en nuestro caso se trata de una resina fenólica), debido a que dicho esmalte cubre cerca del 50% del estaño ocasionando que la recuperación de este metal no sea redituable[3]. El segundo método, siendo éste el más importante, se basa en un proceso no electrolítico[2], en el cual el estaño se disuelve en una solución de NaOH a altas temperaturas (95°C) en presencia de un agente oxidante ( $\text{NaNO}_3$  o  $\text{NaNO}_2$ ), en esta técnica el factor más importante que afecta el proceso de desestañado es la velocidad de reacción que depende del tiempo en el cual se logra disolver la capa de esmalte (resina fenólica), así como el contenido de contaminantes presentes en la solución para posteriormente recuperar el estaño.

Por otra parte, existe otro proceso de recuperación del estaño, este es a partir de soluciones desestañantes via precipitación de una sal de calcio con un contenido del 30-40% de  $\text{Sn}^{2+}$  [1] obteniéndose un producto secundario de los lodos del desestañado el cual contiene un pequeño porcentaje de estaño, una vez que la solución de estannato ha sido removida. Las sales de calcio son preparadas para su venta a los fundidores del estaño en donde el contenido de calcio es utilizado como un aditivo de la sal fundente. El factor más importante en la recuperación del estaño mediante

este método es el alto costo de los aditivos utilizados para llevar a cabo el proceso, esto es, una sal con contenido de estaño vuelve este proceso poco factible, debido a esto, este método se encuentra descartado por los productores de la hojalata.

Evidentemente, si los procesos poco eficientes van a ser sustituidos, y por tanto las pérdidas en los procesos de eliminación y recuperación minimizadas, es esencial el desarrollo de técnicas electroquímicas así como analíticas, además de un desarrollo teórico para lograr la caracterización de las propiedades electroquímicas de la interface estaño-solución, logrando así la innovación de procesos electroquímicos. A pesar que ciertas propiedades (ej. la diferencia de potencial aplicado) son con frecuencia dependientes de la temperatura, agitación, concentración del electrolito; las técnicas desarrolladas para la medición y caracterización de los parámetros de la celda electroquímica deberán ser *in situ*.

Bodensteiner R.[3], al usar altas temperaturas (90°C) y diferentes concentraciones de estannato de potasio ( $K_2SnO_4$ ) antes del proceso de desetañado, encontró que la remoción del esmalte puede ser via método electroquímico, esto es, cuando se aplica un potencial entre la lata de estaño y el otro electrodo para formar así una celda en una solución electrolítica, dicha solución reacciona con el esmalte sin causar ningún daño a la delgada capa de estaño además no provoca reacción alguna entre el esmalte y el estaño.

Wayne y Foreman[4] encontraron que la eficiencia en el proceso de recuperación en los electrodepósitos metálicos a partir de soluciones frescas está determinada por parámetros como: el diseño de los electrodos, el potencial aplicado, la concentración del electrolito, así como de la conductividad del electrolito; encontraron además dos maneras para lograr una buena eficiencia en el proceso mediante estos parámetros, una es usando un cátodo poroso y la otra es aplicando un potencial constante preferentemente sobre la aplicación de una corriente constante logrando así un consumo en la energía.

## **2.2 PROPIEDADES QUÍMICAS Y FÍSICAS DEL ESTAÑO.**

El estaño, Sn, número atómico 50, peso atómico 118.70, está en el grupo IV del sistema periódico y es miembro del subgrupo que contiene el germanio y el plomo. Tiene valencias +2 y +4. Sus diez isótopos naturales, en orden de abundancia son: 120, 118, 116, 119, 117, 124, 122, 114 y 115. El estaño se presenta en las rocas ígneas de la corteza terrestre en cantidad de 0.001% aproximadamente. Existen dos formas alotrópicas: el estaño blanco ( $\beta$ ) y el gris ( $\alpha$ ). El blanco

cristaliza en el sistema tetragonal de cuerpo centrado y el gris en el sistema cúbico. Aunque su temperatura de transformación es de 13.2°C., su transformación en estaño gris no se verifica en condiciones prácticas si el metal no es de alta pureza y está expuesto a temperaturas bajo cero. Su transformación se retrasa por pequeñas cantidades de bismuto, antimonio, plomo, plata u oro que en él existan, y por esta razón los grados comerciales del estaño se resisten a su transformación. Por el contrario, pequeñas cantidades de aluminio y de zinc aceleran el cambio. Una dilatación de 25% en volumen acompaña a la transformación del estaño blanco en gris, cuyos primeros síntomas son la aparición de puntos grises y la formación de polvo. El estaño gris retorna a su color blanco elevando la temperatura por encima de 13.2°C; por fusión toma su forma blanca sin alterar sus propiedades.

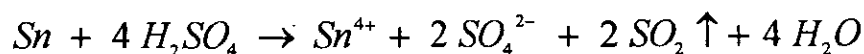
El estaño es un metal no tóxico, blanco y flexible, que se adapta a todos los tipos de trabajo en frío, como la laminación, extrusión, etc. Fácilmente se mezcla con soldaduras de bajo punto de fusión. El cobre, el antimonio, el bismuto y el cadmio en aleación aumentan su dureza. Su aplicación más importante es en el revestimiento del acero para formar la hojalata, la cual, en forma de botes, es el mejor material de envases de conserva para los alimentos fácilmente alterables. En aleación con el plomo forma la soldadura de estaño. Con el antimonio, cobre y plomo forma el metal Babbitt, el metal para tipos y aleaciones para vaciados. Con el cobre, forma latones y bronces diversos. De menor importancia es su empleo en tubos plegables, aleaciones fusibles, aleaciones de revestimiento ornamental y resistentes a la corrosión, en compuestos y reactivos químicos (5).

El estaño es un metal anfótero; reacciona con las bases y ácidos fuertes y es relativamente resistente a las soluciones casi neutras. El oxígeno en las soluciones acuosas acelera grandemente la corrosión. En ausencia del oxígeno, el alto sobrepotencial de hidrógeno en el estaño es causa de que una película de hidrógeno sea retenida en la superficie, de modo que el ataque por los ácidos queda retrasado. El metal normalmente está recubierto por una película invisible de óxido estánnico, la cual puede ser completamente eliminada por los ácidos o por los álcalis (5).

Los ácidos halogenados atacan al estaño, particularmente cuando están calientes y concentrados. El metal se disuelve lentamente en HCl diluido y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con la formación de sales de Sn(II) (sales estannosas) (6):

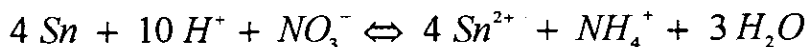


El ácido sulfúrico caliente disuelve al metal, especialmente en presencia de oxidantes, formándose los iones estaño (IV) por disolución (6):

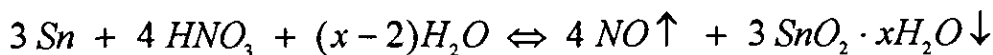




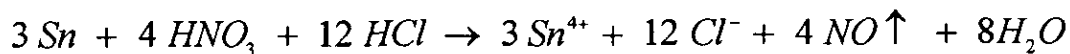
El ácido nítrico diluido y frío disuelve al estaño lentamente sin evolución de gases, formándose los iones de estaño (II) y amonio<sup>(6)</sup>:



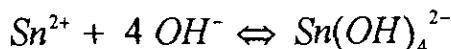
Con HNO<sub>3</sub> concentrado ocurre una reacción vigorosa, produciéndose un sólido blanco, formulado usualmente como óxido de estaño (IV) hidratado, SnO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O y conocido como ácido metaestánnico<sup>(6)</sup>:



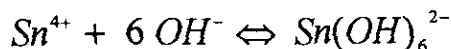
El ácido oxálico es, quizá, para el estaño, el más corrosivo de los ácidos orgánicos comunes. En presencia de antimonio y ácido tartárico, el estaño se disuelve fácilmente en HNO<sub>3</sub> (disolución inducida) debido a la formación de complejos. Si están presentes grandes cantidades de hierro, nuevamente se evita la formación del ácido metaestánnico. El agua regia disuelve fácilmente al estaño, donde se forman nuevamente los iones estaño (IV) (iones estánnicos)<sup>(6)</sup>:



El estaño puede ser bi o tetravalente en sus compuestos. Los compuestos de Sn(II) o estannosos son generalmente incoloros. En soluciones ácidas están presentes los iones Sn(II), Sn<sup>2+</sup>, mientras que en soluciones alcalinas se encuentran los iones tetrahidroxo estannato (II) o estannito [Sn(OH)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>. Estos dos son fácilmente transformados uno en otro<sup>(6)</sup>:



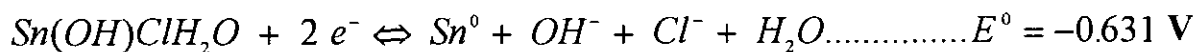
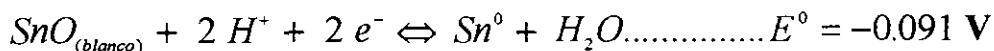
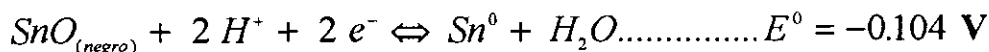
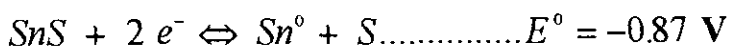
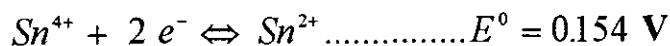
Los iones Sn(II) son poderosos agentes reductores. Los compuestos de Sn(IV) o estánnicos son más estables. En sus soluciones acuosas pueden estar presentes como iones Sn(IV), Sn<sup>4+</sup>, o como iones hexahidroxoestannato (IV) [Sn(OH)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>. Nuevamente, forman un sistema en equilibrio<sup>(6)</sup>:



En soluciones ácidas el equilibrio está desplazado hacia la izquierda, mientras que en soluciones alcalinas está desplazado hacia la derecha. Las soluciones diluidas de álcalis débiles, como el hidróxido de amonio y el carbonato de sodio, producen escaso efecto en el estaño. Las sales con reacción ácida en solución, como el cloruro de aluminio, atacan al estaño en presencia del oxígeno o del aire. Los medios no acuosos producen poco efecto en el estaño<sup>(6)</sup>.

Algunos equilibrios de oxidación-reducción del estaño se presentan a continuación<sup>(7)</sup>:





Algunas constantes físicas importantes del estaño se presentan en la siguiente tabla (5):

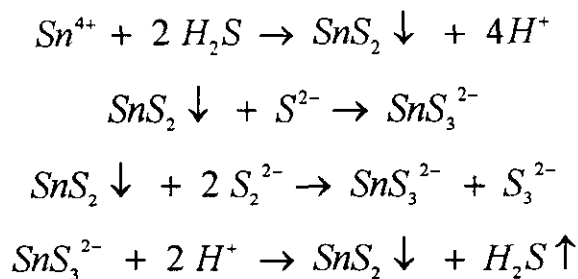
CONSTANTE	VALOR
Peso atómico	118.7 g/mol
Valencia	2 y 4
Número atómico	50
Peso específico	7.3
Punto de fusión	231.9°C
Calor latente de fusión	14.2 cal/g
Punto de ebullición	2270°C
Coefficiente de expansión lineal entre 100 y 1000° C	0.000023
Resistividad eléctrica a 20°C	11.5 μΩ/cm <sup>2</sup>
Densidad	7.29 kg/m <sup>3</sup>
Conductividad Térmica	0.153 cm-s °C
Resistividad a la tensión	140 kg/cm <sup>2</sup>
Módulo de elasticidad	41x104 a 55x104 kg/cm <sup>2</sup>

### 2.3 ANÁLISIS DEL ESTAÑO.

El estaño en solución se puede reconocer mediante las siguientes reacciones importantes:

#### 1) Sulfuro de Hidrógeno.

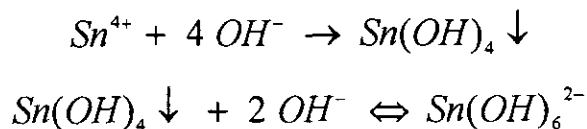
Precipitado amarillo de SnS<sub>2</sub> a partir de soluciones ácidas diluidas (0.3M). El precipitado es soluble en HCl concentrado, en soluciones de hidróxidos alcalinos y también en sulfuro de amonio y polisulfuro de amonio. Por acidificación precipita el sulfuro de estaño (IV) amarillo (6):



En presencia de ácido oxálico no ocurre precipitación del sulfuro de estaño (IV), debido a la formación del ión complejo estable del tipo  $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$ ; éste constituye la base de un método de separación de antimonio de Sn.

#### 2) Solución de NaOH.

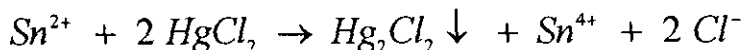
Precipitado blanco gelatinoso de  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ , soluble en exceso del precipitante formando hexahidroxoestannato (IV)<sub>[6]</sub>:



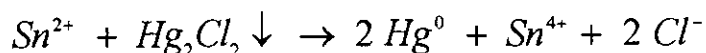
Con soluciones de amoníaco y carbonato de sodio, se obtiene un precipitado similar que es insoluble en exceso de reactivo.

#### 3) Solución de HgCl<sub>2</sub>.

Si se agrega rápidamente una gran cantidad de reactivo, se forma un precipitado blanco de calomel:

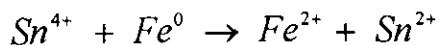


Sin embargo, si los iones  $\text{Sn}^{2+}$  están en exceso, el precipitado se vuelve gris, especialmente al calentarlo, debido a una reducción posterior a  $\text{Hg}^0$ <sub>[6]</sub>:



#### 4) Hierro metálico.

Reduce los iones Sn(IV) a Sn(II):



Si se agregan trozos de hierro a una solución y se filtra la mezcla, se pueden detectar los iones Sn(II) con el reactivo de cloruro de Hg(II). Se obtiene un resultado similar hirviendo la solución con cobre o antimonio<sub>[6]</sub>.

## 2.4 DESESTAÑADO.

Desestañado es el proceso industrial por el que se recupera el estaño de la chatarra de hojalata y se deja el acero para enviarlo a su fundición. La mayor parte de esta chatarra procede de las fábricas de botes de lata, aunque parte de ella se deriva de diversas industrias que utilizan la hojalata. También se someten a tratamiento de desestañado los botes tirados a la basura.

La hojalata es una lámina de acero de calidad especial (bajo en su contenido de carbono) revestido químicamente de una capa de estaño, la cual representa poco menos del 1% del peso del acero. El grosor de la lámina de acero para la hojalata comercial suele ser de 0.15-0.5 mm y el espesor de la capa de estaño que varía de 0.0003 mm a 0.002 mm tiene un peso nominal de recubrimiento entre 5.6-34 g/m<sup>2</sup>. Esta cantidad de estaño viene expresada como de estaño en gramos que cubre una caja base de 40.465 m<sup>2</sup> de superficie, por ambos lados (112 hojas de chapa de 335 mm por 508 mm). Este porcentaje de estaño es suficiente para impedir el aprovechamiento de la chatarra en los hornos de acero, porque, durante el proceso de la fundición, el estaño se ligaría con el acero y dañaría las propiedades del producto acabado. Es esencial, por consiguiente, eliminar el estaño del acero antes de que éste adquiera importancia como chatarra para siderurgia. Esto, junto con el valor del estaño recuperado, estimuló a los inventores y condujo a la creación de la importante industria del desestañado primero en Alemania y después en los Estados Unidos antes de 1900. Esta industria se ha desarrollado paralelamente a la fabricación de materias primas.

Desde mediados del siglo XIX, se habían concedido centenares de patentes que protegían <sup>Vna</sup> amplia variedad de equipos y procesos de desestañado, basados en operaciones físicas, como la volatilización o la fundición del estaño mediante métodos químicos, como la amalgama con mercurio o la liga con otros metales, o en métodos electrolíticos. Muchas de ellas no fueron nunca utilizadas, pues los procedimientos eran absolutamente impracticables por su elevado costo o por dificultades de orden químico. Algunos se ensayaron brevemente y pronto fueron abandonados. Tres procesos han tenido aplicación práctica[8]:

1. El proceso electrolítico alcalino.
2. El proceso del cloro.
3. El proceso químico alcalino.

Las patentes relativas al empleo de la electrólisis en solución alcalina y a la utilización del cloro datan de 1876 y 1854, respectivamente. En 1882, el adelanto en la obtención de energía eléctrica favoreció el establecimiento en Alemania de la industria de desestañado electrolítico, y entre los primeros productores destacó la Compañía Desestañadora Goldschmidt. Se operaba en una solución

caliente de sosa cáustica con la chatarra de hojalata como ánodo y planchas de acero como cátodos.

El estaño del ánodo se disolvía y emigraba a los cátodos, donde se depositaba en forma esponjosa; después se raspaba, lavaba y secaba y se fundía en lingotes. Mantell[9] ha espuesto y descrito detalladamente este método, por el que se desestañaron toneladas de chatarra; pero la necesidad de manejar el material en partidas relativamente pequeñas hizo que el costo de la mano de obra fuera excesivo.

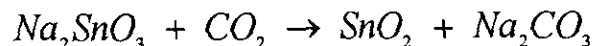
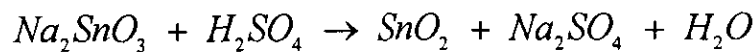
El proceso del cloro, que alrededor de 1907 empezó a suplantar al electrolítico, se basaba en el hecho de que a bajas temperaturas el cloro seco reacciona fácilmente con el estaño para formar tetracloruro sin atacar al hierro. La reacción se verificaba en grandes cilindros de hierro, y el tetracloruro de estaño se recogía como  $\text{SnCl}_4$  líquido anhidro, p.eb.  $114^\circ\text{C}$ , y como tal se comercializaba o se convertía en óxido de estaño. El éxito de este proceso depende de la exclusión absoluta de toda humedad y de mantener la temperatura por debajo de  $50^\circ\text{C}$  aproximadamente, de no realizarse así, el hierro sería atacado formándose cloruro férrico. Mantell[10] ha descrito algunas variaciones del proceso relativas a la regulación de la presión, dilución del cloro con aire y uso del cloro en un disolvente anhidro, como el cloruro estánnico o el tetracloruro de carbono.

Las ventajas del desestañado por el cloro son el bajo costo de la mano de obra, la operación en grandes partidas y la obtención directa de cloruro estánnico.

En el proceso químico alcalino se trata a la chatarra con una solución caliente de sosa cáustica en presencia de un oxidante, comúnmente el nitrato o el nitrito de sodio. El estaño se disuelve en forma de estannato de sodio, y el acero permanece inalterado. El acero se lava y se prensa para su envío a la fundición.

El estaño puede ser recobrado de la solución de estannato: 1) como cristales de estannato de sodio,  $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; 2) como metal por electrólisis; 3) como óxido de estaño neutralizando la solución.

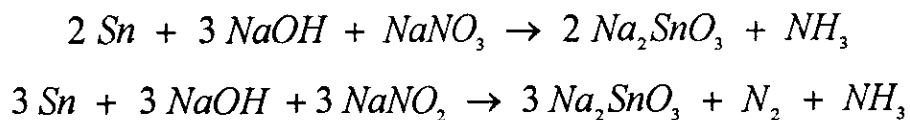
La neutralización puede realizarse con ácido sulfúrico[11], o con dióxido de carbono, según las ecuaciones siguientes:



La elección del agente neutralizante depende de las circunstancias. La economía quizá favorezca al ácido sulfúrico, pero el gas carbónico ofrece la ventaja de que permite la recuperación del hidróxido de sodio tratando con cal la solución del carbonato. En cualquiera de los dos casos, se reduce el óxido de estaño en horno para obtener lingotes de estaño.

La mayor parte del estaño que hoy se obtiene en las plantas de desestañado es de calidad superior, generalmente con más de 99.95% de pureza; ello se comprende si se tiene en cuenta la naturaleza de las materias primas empleadas y las fases del proceso utilizado.

La solución desestañadora caliente de sosa cáustica contiene nitrato y nitrito de sodio como ya se mencionó y se lleva el estaño de la superficie del acero mediante las reacciones siguientes:



La solución desestañadora contiene de 80 a 90 g de NaOH por litro, y las adiciones de solución concentrada de nitrato y nitrito de sodio se hacen según se necesiten.

Hoy en día en los Estados Unidos de Norteamérica existen dos métodos principales para llevar a cabo el desestañado, ambos se basan en el proceso electrolítico desarrollado por Vulcan a fines de los años 20's. En el primer proceso, tanto el acero como el estaño son recuperados en dos etapas. Los desechos son adquiridos de los productores de las latas, así como de las industrias que utilizan las latas en mayor proporción, los desechos son almacenados en pilas para su desestañado. Una vez que las latas han sido almacenadas de acuerdo a su tipo, el siguiente paso es sumergirlas en un recipiente el cual contiene una solución de NaOH al 6% y se procesan a una temperatura de 200°F, temperatura suficientemente alta como para disolver al estaño pero no al acero.

El nitrato de sodio, componente de dicha solución, ayuda a acelerar la reacción de disolución del estaño además de ayudar a conservar el estaño disuelto en dicha solución en forma de estannato de sodio. Los desechos de hojalata permanecen en la solución de 4 a 6 horas, durante las cuales son rotados constantemente hasta alcanzar un buen grado de conversión química. Una vez alcanzado dicho grado de conversión, el acero limpio de estaño se lava y embala y es vendido como acero desestañado.

El estaño recuperado por otro lado, aún tiene un largo camino de tratamiento antes de poder ser vendido en el mercado. Cada tanque con la solución de NaOH procesa grandes cantidades de la hojalata, una vez que dicha solución alcanza el nivel deseado de estaño presente en ella, es bombeada a un tanque contenedor y es agitada antes de ser enviada a una serie de filtros. Una vez filtrada la solución, los licores obtenidos de dicho proceso encabezan el proceso de extracción del estaño, quedando en los filtros atrapada cualquier impureza presente en la solución y aproximadamente un 5% del estaño presente en la solución original.

A continuación, la solución filtrada se transporta hasta unos tanques tipo caldera pocos profundos y largos, dentro de los cuales el estaño es recuperado electrolíticamente y depositado en cadenas de

acero al carbón, las cuales sirven como cátodos dentro del proceso. Las cadenas son ampliamente utilizadas debido a su bajo costo, alta conductividad, largo tiempo de vida útil, y debido a que presentan un alto punto de fusión 2200°F.

Debido a que el estaño es un ion positivo y presenta un alto potencial eléctrico, éste se deposita fácilmente en los cátodos cargados negativamente. Los ánodos cargados positivamente se encuentran colocados entre los cátodos para cerrar el circuito. Al final del proceso las cadenas (cátodos) son removidas de la solución y se colocan en un horno con la finalidad de que el estaño depositado en ellas se funda. Durante este proceso se agrega acerrín a través del estaño ya fundido el cual se encuentra a 500°F, con la finalidad de liberar el hierro como óxido de hierro liberando así al estaño de impurezas para poder ser vendido como estaño 99.9% puro, "el estaño más puro del mundo".

El NaOH utilizado en el proceso es transferido a una planta de tratamiento de aguas donde es utilizada para el control de la acidez. Sólo una pequeña proporción de dicha solución vuelve a ser utilizada en el proceso de desestañado. Cabe aclarar que la solución de NaOH (electrolito cáustico) ha sido escogido debido a que estudios preliminares mostraron que el estaño es removido del acero con una alta selectividad, mientras que en medio ácido ambos, tanto el estaño como el acero presentan la misma selectividad y ambos se disuelven a un mismo potencial.

El segundo proceso de desestañado es un proceso que se lleva a cabo en una sola etapa, la cual se realiza en un solo contenedor. Los desechos de hojalata son colocados directamente dentro de ánodos en forma de canasta y son bañados con una solución electrolítica caliente, con la hojalata sobre los cátodos, ésta puede ser directamente fundida para obtener estaño de alta calidad. La ventaja inherente de este proceso es que puede ser llevado a cabo en pequeños recipientes, además de que se eliminan los gastos por transportación de materiales, manteniendo bajos los costos de producción. Pero, quizá la desventaja más importante es que el estaño obtenido mediante éste método presenta una pureza del 90%, por lo que es necesario un proceso de refinación adicional, lo que convierte a este proceso en un proceso de dos etapas para la recuperación del estaño, y en un proceso de una sola etapa para la recuperación del acero[12].

## **2.5 DISOLUCIÓN ANÓDICA DEL ESTAÑO EN MEDIO ALCALINO.**

El comportamiento anódico del estaño en medio alcalino ha sido estudiado por diversos autores; coincidiendo todos en que la disolución anódica del estaño es un proceso complejo, cuyo desarrollo depende ampliamente de las condiciones experimentales, especialmente del potencial aplicado[13]. Durante el proceso, el estaño se disuelve como estaño (II) y estaño (IV), según Bachvalow y Newbery[14,15], o forma sobre el electrodo una película pasivante, cuyas características son función de la densidad de corriente[16] y cuya estructura ha sido ampliamente discutida.

El mecanismo cinético de la disolución anódica del estado en medio alcalino ha sido discutido por Hampson y Spencer[17], a base de experimentos galvanostáticos realizados en disoluciones de hidróxido potásico; proponen dos etapas consecutivas: la primera de transferencia de carga, en la que suponen la formación del hidróxido estannoso, seguida de una reacción química de formación de estannito, y a cierta concentración de estaño (II) o de estannito, el electrodo queda bloqueado por óxido hidratado, dando lugar a la formación de estaño (IV).

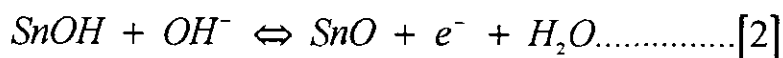
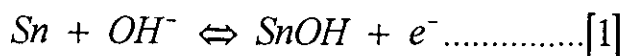
Las curvas potenciodinámicas correspondientes a la disolución anódica del estaño[18] presentan un comportamiento análogo a distintas concentraciones de hidróxido de sodio y para diferentes velocidades de variación del potencial. En estas curvas, la corriente crece inicialmente con rapidez al aumentar el potencial, para descender a continuación, y después volver a tomar valores crecientes, dando origen a un segundo máximo. La intensidad de corriente de estos máximos varía notablemente con la concentración de electrolito. A continuación, durante un intervalo relativamente grande de potencial, la intensidad toma valores muy bajos, luego aumenta paulatinamente y después aparece desprendimiento gaseoso. En todas las curvas aparecen cinco zonas bien definidas. Estos resultados representan una buena orientación acerca del comportamiento anódico del estaño. Sin embargo, para realizar un estudio sistemático sobre una base firme, es conveniente llevar a cabo experimentos estacionarios, que permitan dilucidar los fenómenos que tienen lugar en cada una de las zonas de potencial que muestran las curvas potenciodinámicas[19].

Haciendo el estudio propuesto, en la primera zona de potenciales estudiada se ha identificado la formación de un óxido de estaño (II). La formación de dicho óxido requiere del concurso de dos electrones y de dos grupos hidroxilo. Resulta difícil suponer que el proceso de oxidación anódica del estaño tenga lugar en una sola etapa en la que intervengan simultáneamente 2 grupos hidroxilo y 2 electrones. Esta posibilidad, además, está en contra de los resultados experimentales. Cabe pensar en un mecanismo en dos etapas, constituido por una reacción química anterior o posterior a una reacción electródica de 2 electrones, o bien de dos reacciones en las que intervengan un grupo

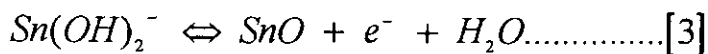
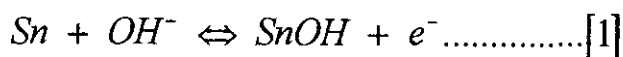


hidroxilo y un electrón en cada una. La primera y segunda posibilidades no son corrientes en los esquemas de los mecanismos electroquímicos generalmente aceptados, de modo que sólo se considera la tercera. Otra posibilidad de una reacción química, una reacción electroquímica y una reacción químico-electroquímica; o bien una etapa química en la que intervengan 2 grupos hidroxilo seguida de dos etapas electroquímicas de un electrón cada una, o una etapa electroquímica en la que intervengan 2 electrones seguida de dos etapas químicas. Teniendo en cuenta que no suele darse normalmente una etapa inicial electroquímica pura y tampoco es común que en una etapa intervengan simultáneamente 2 grupos hidroxilo ó 2 electrones, ni dos etapas sólo electroquímicas consecutivas, los doce posibles mecanismos quedan reducidos a 4. Finalmente se puede considerar un mecanismo en cuatro etapas, es decir, dos reacciones químicas y dos reacciones electroquímicas. Los 6 mecanismos posibles quedan reducidos a dos. A continuación se presentan los 7 posibles mecanismos propuestos[19]:

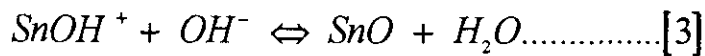
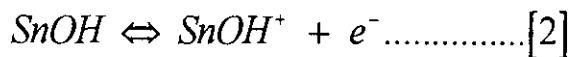
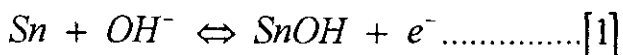
A)



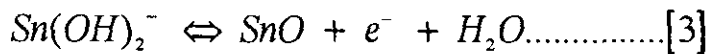
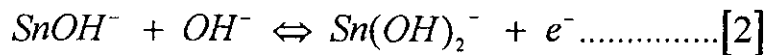
B)



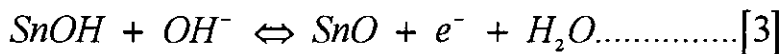
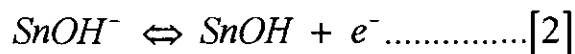
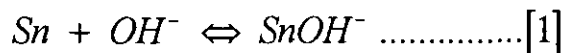
C)



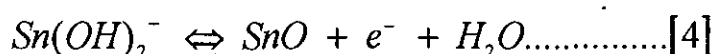
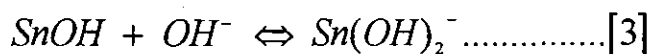
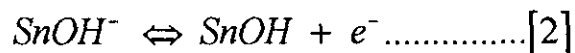
D)



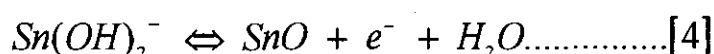
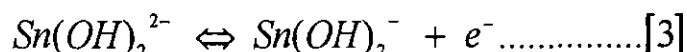
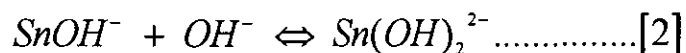
E)



F)

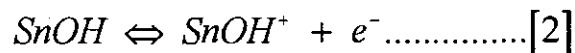
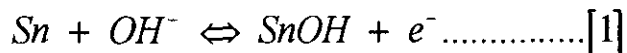


G)



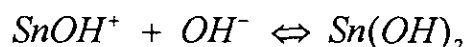
Para determinar cuál de estos mecanismos está de acuerdo con los datos experimentales se calculan los parámetros electroquímicos de los mismos y se comparan dichos valores con los obtenidos experimentalmente. Haciendo este estudio, se pone de manifiesto que el mecanismo C, con la reacción (2) como etapa determinante de la velocidad del proceso, coincide con los datos experimentales de disolución anódica del estaño en disoluciones de hidróxido de estaño[19].

El mecanismo del proceso es, pues:

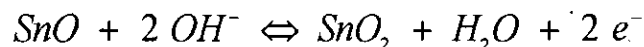


Donde la primera etapa corresponde a una reacción de equilibrio en la que el estaño pierde un electrón con el concurso del ion hidroxilo, seguida de una segunda reacción por la que el estaño cede otro electrón y que constituye la etapa determinante de la velocidad del proceso global, y finalmente, en la tercera etapa se forma un óxido[19].

A medida que los potenciales son más anódicos, el proceso de disolución del estaño es más complejo. En la segunda zona de potenciales, donde el producto del proceso es el Sn(II) en forma de hidróxido[18], la corriente sigue siendo directamente proporcional a la concentración de hidróxido de sodio. En esta zona resulta difícil calcular con precisión la pendiente de Tafel. Sin embargo, cabe pensar que el mecanismo del proceso sea similar al discutido antes, con una tercera etapa que conduce a la formación de hidróxido de sodio, según[19]:

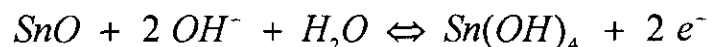


Tal como queda de manifiesto experimentalmente. A potenciales más positivos y en un intervalo de potencial de prácticamente IV, la velocidad del proceso es casi constante y con un valor inferior al de las otras zonas anódicas. El potencial al que tiene lugar el cambio de comportamiento en función del logaritmo de la concentración indica que existe una relación entre estas magnitudes, es decir, que también en esta zona anódica el proceso depende de la concentración del electrolito, probablemente a través de un mecanismo complejo, dando lugar a la formación de Sn(IV), tal como se ha visto experimentalmente. Se puede suponer que en una etapa inicial se forma óxido de estaño (II), el cual se transforma según[19]:



El óxido de estaño (IV) queda depositado sobre la superficie del electrodo, actuando de película pasivante, lo cual explica la baja intensidad que se presenta en esta zona.

A potenciales más anódicos se observa un aumento de la corriente con el aumento de potencial. Los valores del potencial a que se inicia el aumento dependen de la concentración de electrolito y, como en la zona anterior, aparece una relación entre dichos valores y el logaritmo de la concentración de hidróxido de sodio. Dado que éste fenómeno de incremento de corriente se presenta a potenciales más positivos, hay que pensar en la formación de una especie de Sn(IV) como el  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ , que requiere más energía que el  $\text{SnO}_2$  formado a potenciales menos positivos, tal como se ha discutido en un tratamiento anterior[18]. Por consiguiente, en esta zona de potenciales podría tener lugar el proceso[19]:



Seguido de la reacción:



Mediante ésta última reacción se disolvería la película de  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  formada. De este modo, al no quedar bloqueada la superficie del electrodo debido a la formación del  $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$  soluble, podría

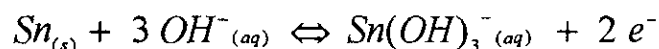
continuar el proceso de disolución anódica, tal como resulta evidente por el paso de corriente que se observa experimentalmente[19].

Stirrup and Hampson[20] concuerdan en que el producto de la disolución activa del estaño es Sn(II). Sin embargo, existe cierta duda en precisar la naturaleza química de las especies que se producen. Hampson y Spencer[17] consideraron que una especie del tipo  $\text{HSnO}_2^-$  es la que se forma durante el proceso de disolución, mientras que Gabe y Sripat[21] creen que en las soluciones de hidróxido de sodio-estannato el producto formado es  $\text{Sn}(\text{OH})_4^{2-}$ . También se ha considerado la formación de iones tales como  $\text{Sn}(\text{OH})_6^{4-}$ [22].

Se han reportado dos estudios cinéticos. Awad y Kassab[23] obtuvieron las curvas corriente-potencial mediante ánodos estacionarios de estaño en soluciones de NaOH; encontraron que, a potenciales donde la disolución activa ocurre, se obtienen curvas de Tafel con una pendiente de 30 mV/década, también determinaron el número de electrones intercambiados para completar un mecanismo del paso determinante, siendo de 4, en base a estos resultados, ellos proponen que la disolución ocurre vía el intermediario  $\text{Sn}_2\text{O}$  el cual se oxida para formar el óxido estannoso. El último paso fue considerado como el paso determinante en la velocidad de disolución.

Stirrup and Hampson[20] reportaron los resultados obtenidos utilizando las técnicas de disco rotatorio y de impedancia, encontraron que la reacción de disolución presenta una pendiente de Tafel de aproximadamente 547 mV/década, una vez que los efectos de la difusión fueron eliminados. Observaron que el orden de la reacción con respecto al  $\text{OH}^-$  es de 2, una vez establecidos dichos parámetros sugirieron que el mecanismo de reacción involucra un proceso de carga cuasi-reversible en donde se produce  $\text{SnO}$ , el cual reacciona químicamente con el  $\text{OH}^-$  para formar iones estannito.

Dickinson y Lotfi[24] encontraron que, la reacción total que ocurre en la región activa de disolución es cercana a:



Lo cual concuerda con el punto de vista general, de que el producto de la reacción es una especie de Sn(II), y es consistente con los resultados de solubilidad de  $\text{SnO}$  en soluciones de NaOH. El valor de  $n/v$  igual a 2, concuerda con el obtenido por Stirrup y Hampson[20] y, debido a que  $n=2$ , esto indica que el número estequiométrico  $v=1$ . El estudio de Dickinson y Lotfi[24] también puso de manifiesto que la pendiente de Tafel para la disolución activa con respecto al  $\text{OH}^-$  es de 3 mientras que la reacción de depositación es de primer orden en estannito.

El mecanismo más simple que concuerda con todos estos factores es:

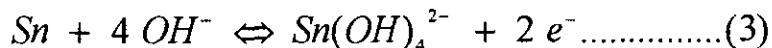
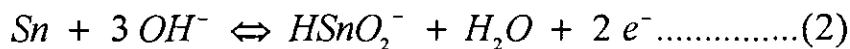
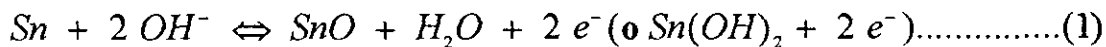


En este mecanismo, el Sn(OH) y el Sn(OH)<sub>2</sub> son especies intermediarias que quedan adsorbidas en la superficie del electrodo. Si los pasos (i) e (ii) se encuentran en un cuasi-equilibrio, la superficie cubierta con ambos intermediarios es pequeña y el paso (iii) es el paso determinante, la ecuación teórica para la determinación de la velocidad de la reacción de disolución es:

$$i_f = \frac{2Fk_1k_2k_3}{k_{-1}k_{-2}}(OH^-)^3 \exp 2fE$$

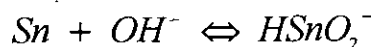
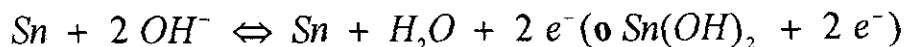
Las k's son los potenciales constantes independientes de la velocidad para las reacciones de ida y regreso.

Retomando el estudio realizado por Stirrup y Hampson[20] en el cual encontraron que, el paso o los pasos electroquímicos involucrados en el proceso de la disolución activa corresponden a una transferencia de 2 electrones. Por lo que las siguientes reacciones de transferencia de carga deberán ser consideradas:



El orden de reacción de aproximadamente 2 con respecto al OH<sup>-</sup> encontrado sugiere que la reacción (1) es el proceso de transferencia de carga que se lleva a cabo en la disolución activa de los ánodos de estaño. Esta conclusión aparentemente está en desacuerdo con la mayoría de los datos experimentales que proponen al estannito como el producto de reacción. Además a partir de los conocimientos sobre la química del estaño, se sabe que las especies estables en solución de Sn<sup>2+</sup> en medios alcalinos son los estannitos.

Sin embargo, se puede tener concordancia entre los procesos de transferencia de carga sugeridos y las especies estables en solución alcalina generalmente aceptadas HSnO<sub>2</sub><sup>-</sup>, sugiriendo el siguiente mecanismo de reacción:



Este mecanismo sugiere que, la transferencia de electrones es seguida de una reacción química para formar el estannito que es estable en solución. Sin embargo, la última especie en solución quizá no sea  $\text{HSnO}_2^-$  ya que pueden ocurrir reacciones de complejación en la solución.

Gabe y Sripatr[21] sugieren que el  $\text{Sn(OH)}_4^{2-}$  es el producto de la disolución, la existencia de especies tales como  $\text{Sn(OH)}_6^{4-}$  [22] deben ser consideradas.

Se puede hacer una comparación entre éste mecanismo sugerido y el propuesto por Hampson y Spencer[17], quienes concluyen que la transferencia de masa en solución es un proceso importante en la disolución de los ánodos de estaño, lo cual se confirma mediante los datos de las mediciones realizadas. El valor de aproximadamente 57 mV/década para la pendiente de Tafel en ausencia de los efectos de difusión no deberá ser comparada con el de 30 mV/década reportado por Awab y Kassab[23] ya que no realizaron mediciones cinéticas reales de la corriente. Sin embargo, el valor de 30 mV/década puede ser comparado con el valor obtenido para corrientes controladas por difusión en los electrodos de estaño para el caso de velocidades de barrido lentas.

Una vez que se lleva a cabo la polarización en NaOH, la superficies del electrodo queda cubierta por una capa, dicha capa puede ser estudiada mediante la técnica de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X, la cual ha demostrado ser una herramienta muy poderosa en este tipo de estudios, la realización de éste estudio es de gran importancia ya que se observa cómo las intensidades relativas de los picos fotoeléctricos del óxido presente en la superficie y del metal pueden ser utilizados para deducir el espesor de la capa formada.

Se ha demostrado que tanto el óxido como el hidróxido estannoso se encuentran presentes en la región de prepasivación. A altos potenciales tanto el óxido como el hidróxido estannoso se forman, se ha evaluado el espesor de la capa formada para potenciales comprendidos en el rango de -0.95 a 0.40 V usando varios modelos, y se observó que este se encuentra entre 30 y 86 Å.

Las curvas de polarización anódicas muestran dos picos en la región activa-pasiva. La presencia de la primera zona de pasivación se ha atribuido a la formación de una capa de SnO o de  $\text{Sn(OH)}_2$  mediante un mecanismo de precipitación presente en la solución[17,25]. La segunda región de pasivación se atribuye a la presencia de  $\text{SnO}_2$ [17,25].

Dickinson et.al.[26] realizaron el estudio espectroscópico de los electrodos de estaño una vez que han sido polarizados, para llevar a cabo dichos estudios, los electrodos se desengrasan con acetona y después se enjuagan vigorosamente antes de ser introducidos en la celda de estudio. Estos electrodos fueron inicialmente polarizados por 10 minutos a -2.00 V, después el potencial fue lentamente incrementado a -1.5 V y se mantuvo durante 1 minuto para permitir que las burbujas de gas  $\text{H}_2$  se

dispersen. Después se estableció el potencial al valor deseado y se mantuvo durante varios segundos. El electrodo de estaño fue cuidadosamente colocado cerca del capilar de Luggin para minimizar los efectos de la caída IR en la solución.

El análisis de las posiciones e intensidades de los picos fotoelectrónicos sugieren que en la región de prepasivación sólo las especies de Sn(II) se encuentran presentes. Tanto el óxido como el hidróxido se encuentran presentes en ésta región y el espesor total de la capa está entre 20 y 26 Å. Previamente se encontró que la disolución del metal sigue su curso a altas velocidades aún y cuando la superficie del electrodo esté cubierta por una capa gruesa de óxido/hidróxido[27].

Tanto las especies de Sn(II) como las de Sn(IV) están presentes en el rango de potencial comprendido entre -0.25 y -0.5 V. El espectro de oxígeno  $I_s$  muestra que solamente los hidróxidos se encuentran presentes a -0.80V, pero a todos los demás potenciales más altos a éste, tanto el óxido como el hidróxido se encuentran presentes. El espesor total de la capa está en el rango de 38-59 Å para cada uno de los modelos utilizados en éste análisis.

En la región de -0.20 a 0.40 V existe un incremento en el espesor de la capa, la cual está compuesta únicamente por especies de Sn(IV). La relación óxido/hidróxido también se incrementa con el incremento del potencial. Esta tendencia continua a altos potenciales donde el sustrato ya no es detectable. La capa es entonces visible a altos potenciales, lo cual sugiere que el espesor de ésta se ha incrementado considerablemente.

Es importante ver si de las especies identificadas se pueden correlacionar el espesor de la capa y la distribución de las especies con los datos electroquímicos; en particular con las curvas de corriente-potencial. En la región de prepasivación donde sólo existen los óxidos e hidróxidos estannosos, la corriente es  $\geq 15 \text{ mA/cm}^2$  indicando que dicha capa no es fuertemente pasivante.

Una caída en la corriente entre -0.95 y -0.90V es probablemente debida al incremento en la proporción de óxido presente en la superficie; un subsecuente incremento en la corriente puede ser correlacionado tentativamente con el decremento en la proporción de óxido estannoso y por supuesto a que se está a potenciales más positivos.

Es difícil decidir cuando una capa homogénea es físicamente real, que propiedades ésta deberá tener y que cambios en su composición afectarán el grado en que ésta pasivará al electrodo[26].

## 2.6 DISOLUCIÓN ANÓDICA DEL ESTAÑO EN MEDIO ACIDO.

El estaño aún no ha sido estudiado ampliamente en soluciones ácidas. La electroquímica del estaño fué revisada por Hampson en 1977[28]. Los estados de oxidación comúnmente observados de los productos solubles de estaño que son termodinámicamente estables son Sn(II) y Sn(IV)[28]. Algunos autores postulan la existencia de especies de Sn(I) y Sn(III), pero sólo como intermediarios con un corto tiempo de vida media[28,29].

De acuerdo con Stirrup y Hampson, en concentraciones de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> por encima de 0.5M, el estaño bivalente puede existir no solo como iones de Sn<sup>2+</sup> sino también como Sn(HSO<sub>4</sub>)<sup>+</sup> y como Sn(HSO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. El estaño tetravalente se encuentra presente como Sn<sup>4+</sup> a bajas concentraciones del ácido pero a concentraciones >1M coexiste como Sn(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> y a concentraciones >3M puede coexistir como el complejo H<sub>2</sub>Sn(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> en la solución.

Los valores reportados para las pendientes anódicas de Tafel en soluciones ácidas son algo contradictorias variando entre 1/30 mV<sup>-1</sup>[28] y 1/50 mV<sup>-1</sup>[30]. La pasivación anódica del estaño en ácido sulfúrico ha sido estudiada por diversos autores[28,31]. De acuerdo a Stirrup y Hampson[28] la pasivación parece ocurrir en dos pasos consecutivos: primero la formación de un compuesto de Sn(II) y segundo la formación de especies de Sn(II) y Sn(IV) con una consecuente liberación de oxígeno. La pasivación se presenta debido a la formación de una película la cual no es capaz de detener la disolución continua del metal. El mecanismo de dicha pasivación aún no ha sido bien determinado y aún no se sabe con claridad si la pasivación se debe a la formación de una capa de sulfato u óxido de estaño.

De acuerdo a los estudios realizados por Laitinen et.al. [32], se ha encontrado que la cinética de disolución del Sn en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M es rápida y no se ve en las curvas corriente-potencial ninguna pasivación. A concentraciones mayores (>3M) el estaño comienza a ser parcialmente pasivado. Debido a que el consumo de electricidad durante el barrido anódico es mucho mayor al del barrido catódico, podemos concluir que la mayoría del estaño se disuelve en la solución y la película anódica es demasiado delgada. Se puede hacer una primera aproximación del espesor a partir del barrido catódico el cual es ≤100 nm[32].

Durante el barrido de potencial aplicado al estaño mediante la técnica del disco rotatorio, se escogieron diferentes potenciales, tales que permitieran detectar por separado las especies solubles de Sn(II) y Sn(IV). Para detectar la especie soluble de Sn(II) mediante su oxidación a Sn(IV), se escogió el potencial de 100 mV:

$$E_{\text{Sn(IV)/Sn(II)}} = -0.458 \text{ V}$$



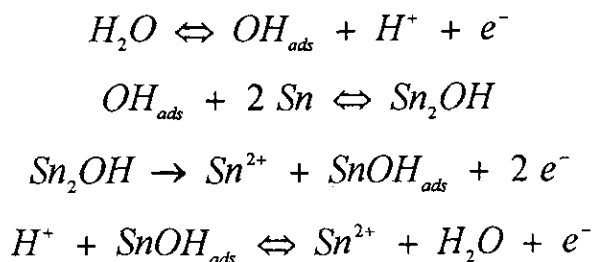
y el potencial para detectar al Sn(IV) mediante la reducción del Sn(II) fue de -550 mV. El potencial de -1.05 V se usó para detectar simultáneamente las especies de Sn(II) y Sn(IV) mediante reducción:

$$E_{\text{Sn(II)/Sn}} = -0.748 \text{ V}$$

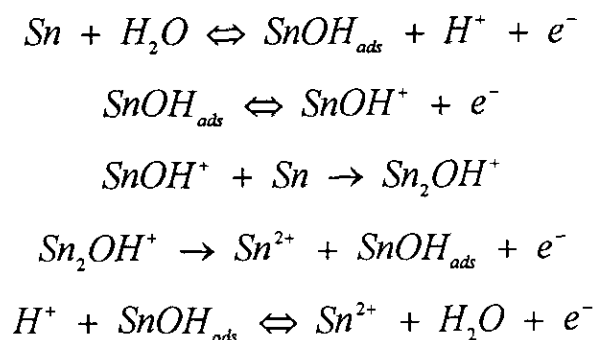
Se realizaron mediciones tanto galvanostáticas como potencioestáticas para determinar las curvas corriente-potencial de la disolución del estaño en la zona anódica activa presente justo después del potencial de reposo. La región lineal de Tafel alcanza arriba de varias décadas de corriente. La pendiente anódica de Tafel se observó que es de  $1/30 \pm 3 \text{ mV}^{-1}$  a todas las concentraciones de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  estudiadas (0.5, 4.5, 6.0 y 8.0 M) [32].

Este valor concuerda con el obtenido por Broli y Tunold[33], Quintin y Hagymas[34] y Roshchupkina et.al.[35] sólo que los últimos autores reportan pendientes por encima de  $1/40 \text{ mV}^{-1}$  a altas concentraciones del ácido. Para explicar el valor de  $1/30 \text{ mV}^{-1}$  para las pendientes de Tafel, Tunold y Broli[33] proponen una serie de mecanismos, en los cuales no se involucra la participación del sulfato:

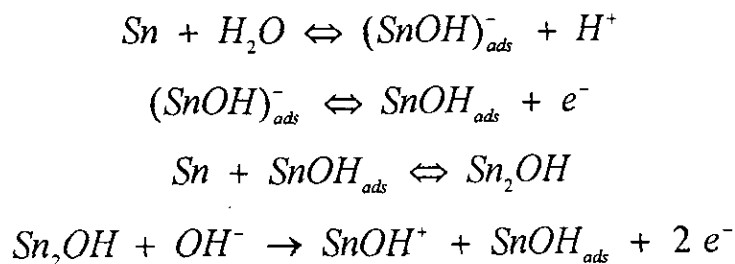
A)

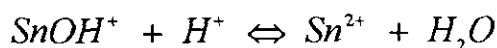


B)

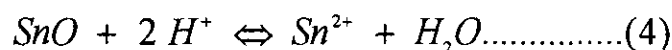
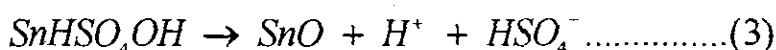
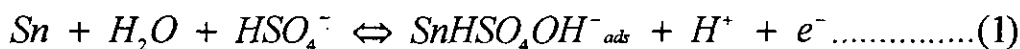


C)





Recientes estudios *in situ* hechos mediante mediciones por Espectroscopía Raman para soluciones de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.2M muestran que se encuentran adsorbidos iones  $\text{HSO}_4^-$  en los electrodos de estaño en la región del potencial de reposo. (El potencial de carga cero del estaño es aproximadamente -0.8 V[28]). Es muy probable que los iones bisulfatos se encuentren involucrados en la reacción de disolución del estaño en soluciones de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado. Por lo que se propone el siguiente mecanismo :



Asumiendo que el paso (3) es el determinante, que los pasos (1) y (2) se encuentran en equilibrio y que los coeficientes de transferencia tienen un valor de 0.5, la pendiente de Tafel teórica para este mecanismo es  $1/30 \text{ mV}^{-1}$ [32].

Las micrografías SEM realizadas en la superficie del electrodo después de la oxidación anódica, muestran que a pesar de que se forman pequeños cristales de corrosión a potenciales alrededor de 1.5V no existe una capa cristalina continua aún después de una oxidación potencioestática y galvanostática prolongada. Dicha capa parece permanecer muy delgada y principalmente amorfa. En base a esto no es de sorprenderse que las mediciones de esta capa anódica realizadas por XRD muestren básicamente sólo los picos de difracción a  $28.7^\circ$ , los cuales corresponden al  $\text{SnO}$ [32].

El estaño se pasiva parcialmente en soluciones de ácido concentrado por arriba de  $3 \text{ mol/dm}^3$ . Las mediciones hechas por disco rotatorio muestran que el estaño se disuelve tanto en la zona activa de disolución como en la región de potenciales donde se encuentra parcialmente pasivado y, principalmente se disuelve formando estaño bivalente. La película presente en la superficie, la cual comienza a formarse por arriba de -0.9 V es muy delgada y principalmente amorfa. Los análisis hechos en la superficie muestran tentativamente que esta capa consiste principalmete de  $\text{SnO}$ , y los voltamperogramas indican que ocurren cambios estructurales en la película ya que la corriente anódica después de alcanzar un mínimo vuelve a incrementarse.

Con base a dicha dependencia en la corriente, se observa que la disolución del estaño se encuentra parcialmente controlada por la transferencia de masa en la solución. La oxidación de  $\text{Sn(II)}$  a  $\text{Sn(IV)}$  en la película parece ocurrir sólo a altos potenciales anódicos. La presencia de la película incrementa también el sobrepotencial de la evolución de oxígeno el cual comienza solo a 3V[32].

En todos los estudios realizados del proceso de disolución del electrodo se le ha dado una gran importancia al paso de la transferencia de carga, mientras que al paso de ionización se le ha estudiado poco. El mecanismo de oxidación depende del electrolito y de si existen surfactantes en la solución electrolítica, y comprende tanto la transferencia simultánea de dos electrones como de dos pasos consecutivos de transferencia, los cuales ocurren con velocidades semejantes e involucran la formación de intermediarios. En varios casos el mecanismo de transferencia de electrones se complica debido a reacciones químicas acopladas, así como a los procesos de difusión. Dependiendo del sobrepotencial, el pH, los aniones presentes en la solución; la reducción puede ser reversible o irreversible. En un medio de sulfatos la adición de un segundo electron ocurre reversiblemente de acuerdo a los datos de impedancia, y el proceso anódico es la disolución de  $\text{Sn}^{2+}$  [35].

El comportamiento anódico del estaño fue estudiado potencioestáticamente por Roshcupkina et.al. [35] en soluciones deaeradas con Argón con concentraciones de iones sulfato entre 0.1 y 2 N a un pH=1; cada valor de potencial se mantuvo por 2 minutos. El electrodo de referencia fue de Ag-AgCl↓. Los valores de potencial se reportan con respecto al ENH.

La superficie del electrodo debe ser renovada consecutivamente, desengrasada con alcohol y lavada con agua destilada. El barrido de potencial se comenzó a 20 mV más negativos que el potencial de reposo. Se pueden observar 2 zonas de Tafel en las curvas de polarización anódicas (CPA). Las pendientes de la primera zona difieren con la concentración en la solución, y son: 25 mV en 0.1N, 34 mV en 0.5N, 42mV en 1N y 50 mV en soluciones 2N. Para la segunda zona  $dE/d\log i = 130 \pm 10$  mV [35].

Las soluciones de sulfato estudiadas tienen presentes tanto a los iones  $\text{HSO}_4^-$  como a los  $\text{SO}_4^{2-}$ . Su relación en la solución depende de la concentración y de la acidez de la solución, a pH=1 la actividad del  $\text{HSO}_4^-$  es aproximadamente un orden de magnitud mayor al de los iones  $\text{SO}_4^{2-}$ . Se observa que a potenciales comprendidos entre -0.230 y -0.210 V el orden de reacción con respecto a los iones sulfato es de aproximadamente 0.95, a potenciales comprendidos entre -0.200 y -0.170 V es de aproximadamente 0.72, lo que indica que los iones sulfato están involucrados en la oxidación del estaño, esto se encuentra en armonía con los datos polarográficos reportados de los complejos de estaño y sulfato presentes en este medio [35].

Incrementando la concentración total de los iones  $\text{HSO}_4^-$  y de los iones  $\text{SO}_4^{2-}$  en la solución o incrementando la velocidad del disco rotatorio, se ocasiona que las CPA se defasen hacia potenciales más negativos, haciendo que la oxidación del estaño sea más fácil. La corriente de disolución es una función lineal de la velocidad del disco en todo el rango de potencial estudiado.

Sin embargo, las relaciones lineales encontradas entre  $i$  y  $\sqrt{w}$  son ambiguas. Aún a potenciales de polarización del electrodo bajos, estas gráficas no permiten extrapolar valores hacia el origen de la gráfica y, a potenciales más altos se encuentra en ellas una discontinuidad.

Se sabe que cuando se calculan las corrientes de difusión usando la ecuación:

$$i_a = 0.62nFD^{2/3}v^{-1/6}\omega^{1/2}c$$

la difusión de los productos de oxidación desde el electrodo hacia el seno de la solución no sólo es un proceso de velocidad controlada. Primero, la suma de las corrientes de difusión para los cationes  $\text{Sn}^{2+}$  y  $\text{SnOH}^+$  así como para los complejos de sulfato son más altas que las corrientes experimentales en los rangos de potenciales y a las velocidades del disco rotatorio investigados. Segundo, en los ejes corriente-densidad hay diferentes intercepciones que se producen al obtener las gráficas  $i=f(\sqrt{w})$  para diferentes potenciales cuando se desea extrapolar a una velocidad cero. Considerando las pendientes de Tafel en las dos zonas de la CPA así como la compleja dependencia de  $i$  con  $\sqrt{w}$ , se puede concluir que la disolución del estaño obedece a una cinética mixta. La cinética así como la difusión limitan el carácter con el cual se presentan los cambios con el potencial.

La naturaleza de las limitaciones cinéticas se determinó mediante la extrapolación en las gráficas de  $i^{-1}$  vs.  $W^{-1/2}$  para  $w \rightarrow \infty$ . Estas gráficas son líneas rectas, lo cual permite determinar las corrientes cinéticas para diferentes potenciales, y construir las curvas de polarización cinéticas para soluciones con diferente concentración. La posición y la pendiente dependen del potencial y de la concentración de los iones sulfato. El cambio en el paso determinante de la velocidad en la disolución es aparentemente debido al cambio en la pendiente de Tafel de las curvas de polarización cinéticas siendo ésta del orden de 42 a 120 mV.

Una vez que se determinó que la disolución del estaño ocurre bajo diversos parámetros, siendo uno de ellos la cinética mixta, los parámetros cinéticos se determinaron ya no a partir de las pendientes de Tafel obtenidas en la CPA sino de las curvas cinéticas obtenidas usando la siguiente relación:

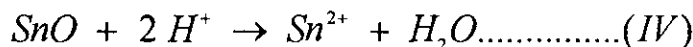
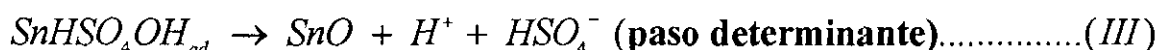
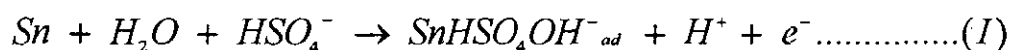
$$\left[1 - \exp\left(\frac{nF(E - E_n)}{RT}\right)\right] i_0 = i \exp\left[\frac{nF(E - E_n)}{RT}\right]^\alpha$$

donde  $E_n$  es el potencial del estaño a circuito abierto,  $i$  es la corriente cinética,  $i_0$  es el intercambio de corriente,  $\alpha$  es el coeficiente de transferencia. Para el primer paso  $\alpha_1=0.5\pm 0.002$  e  $i_{01}=4.54 \text{ mA/cm}^2$ , para el segundo paso  $\alpha_2=0.46\pm 0.05$  e  $i_{02}=1.65 \text{ mA/cm}^2$ . Por lo que la ionización del estaño ocurre a través de pasos consecutivos con la transferencia de 1 electrón, y con limitaciones difusionales[35].

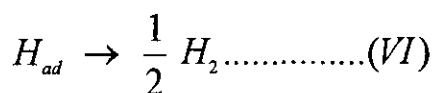
La técnica de Espectroscopia por Impedancia Electroquímica ha sido ampliamente utilizada en el estudio de la disolución y pasivación anódicas de un amplio rango de metales en soluciones salinas, así como en soluciones ácidas concentradas[36,37,38]. La película formada así como el proceso de complejación en la solución y la pasivación, se llevan a cabo en la interface entre el electrolito y la capa anódica, dicha interface puede ser perfectamente identificada y estudiada mediante la técnica de EIS[36,37]. Varios modelos cinéticos han sido propuesto en relación al estudio de la pasivación de varios metales especialmente en soluciones ácidas[39-42], explicando el acoplamiento existente entre las capas de óxido e hidróxido que se forman, así como de la depasivación debida a la adsorción de aniones agresivos en la interface solución-capa.

Es de interés teórico realizar el estudio de la cinética de formación, así como de las propiedades tanto eléctricas como de transporte de las capas anódicas formadas en los metales en soluciones de ácido concentradas, para poder así entender tanto la estructura como la dinámica de la interface existente entre la película pasiva y el electrolito.

En estudios previos[32], se han propuesto mecanismo para la disolución del estaño en la zona activa. Bojinov et.al. [43], ha realizado estudios del estaño bajo condiciones de circuito abierto, encontrando que, a esta condición, el estaño probablemente se disuelve de una manera similar que la propuesta por Laitinen[32], siguiendo las siguientes reacciones:



Como se mencionó, el estaño se disuelve de manera similar a la ya propuesta, pero con el proceso de evolución de hidrógeno actuando como una reacción de depolarización catódica. Es bien sabido que el estaño es un metal con un alto sobrepotencial de hidrógeno, por lo que, se puede esperar que dicha evolución de hidrógeno en el potencial de reposo esté regido por una cinética de Volmer, tal como se muestra:



Haciendo referencia a los datos obtenidos mediante EIS por Bojinov[43] realizados a potenciales a circuito abierto, así como a pequeños sobrepotenciales anódicos la zona del espectro a altas

frecuencias puede asociarse al paso de transferencia de carga (II) acoplado para el circuito abierto con la reacción catódica de transferencia de carga (V). Este bucle desaparece a altas densidades de corriente anódicas, lo cual significa que la transferencia de carga se vuelve infinitamente rápida. La zona del espectro a bajas frecuencias son bastante bien simuladas utilizando un elemento BCP (Bounded Constant Phase), lo que sugiere que el paso determinante de la corrosión y de la reacción anódica de disolución incluyen el transporte de intermediarios tales como  $\text{SnHSO}_4\text{OH}$  presentes en la superficie de la capa. El hecho de que el espectro de impedancia sea prácticamente independiente de la velocidad del disco rotatorio significa que la difusión en la solución en realidad no juega un papel importante en las reacciones de corrosión. El decremento observado en la velocidad del proceso de corrosión global debido al incremento en la concentración del ácido, sin embargo, no se puede explicar directamente mediante el mecanismo de reacción presentado. Bojinov et.al. [43] sugiere que el equilibrio de disociación del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  juega un papel primordial junto con la adsorción de la especie  $\text{HSO}_4^-$ , los cuales no han sido tomados en cuenta.

En la región de pasivación, la resistencia  $R_1$  presente a altas frecuencias, aparece a potenciales cercanos a  $-0.75\text{V}$  y crece linealmente junto con el potencial hasta que se alcanza un valor de estado estacionario[43]. El valor de  $R_1$  es ligeramente dependiente de la concentración del ácido. De acuerdo con lo que sugiere Keddam et.al. [41], esta respuesta se puede explicar en base a la ecuación general para la densidad de corriente para el caso de altos campos de migración:

$$I = I_0 \exp(BE / l)$$

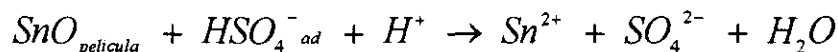
donde:  $B = \frac{\tau\alpha F}{RT}$

$\alpha$  es la distancia media de salto,  $I_0$  es una constante y  $l$  es el espesor de la película. De acuerdo con esta ecuación y, tomando en consideración el hecho de que la corriente total  $I$  es independiente del potencial, podemos escribir para la pendiente de la gráfica de la resistencia  $R_1$  vs. potencial[43]:

$$d(R_1 I) / dE = l / BEI$$

La pendiente, de ambas líneas rectas se encontró que es casi idéntica e igual a  $290 \pm 4 \Omega \text{cm}^2 \text{V}^{-1}$ [43]. El comportamiento complejo a bajas frecuencias del sistema  $\text{Sn}/\text{H}_2\text{SO}_4$  en la región pasiva, sugiere la existencia de un mecanismo complicado en el proceso de pasivación. Se ha señalado que la respuesta a bajas frecuencias refleja la presencia de un circuito oscilante. Tal respuesta ha sido observada para la transpasivación del Ni en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ [39,40,44], para la electrodisolución del Cu en  $\text{H}_3\text{PO}_4$ [36], así como durante el electropulido del Ni con  $\text{LiCl}$ [37]. También se ha señalado[39,40,44] que, a pesar de que en un principio se puedan evaluar los parámetros cinéticos mediante un análisis de mínimos cuadrados no

lineal de la función de impedancia para un rango determinado de potenciales, la solución no es única y depende fuertemente de un estimado inicial y de la confiabilidad de los resultados de impedancia[43]. En el modelo avanzado de Glarum y Marshal[36] para la disolución del cobre en  $H_3PO_4$ , la combinación de una capacitancia negativa con una resistencia negativa, la cual es observada para el estaño en  $H_2SO_4$ [43], es explicada mediante un acoplamiento local entre las reacciones de pasivación y la de disolución de la película en la interface capa-solución. Tomando en cuenta sus sugerencias, la reacción de disolución de la película puede asumirse que se lleva a cabo como sigue:



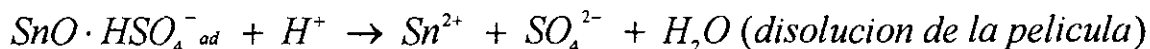
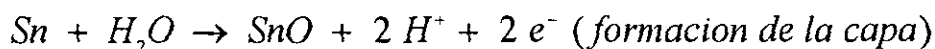
Asumiendo que la concentración en la superficie de  $HSO_4^-_{ad}$  es constante e igual a su valor de saturación, la corriente de disolución se puede escribir como[36]:

$$I_d = k_+ |H^+| - k_- |Sn^{2+}| |SO_4^{2-}|$$

o

$$I_d = h_0 \left\{ k_+ \exp(-F\Phi_2 / RT) - k_- \exp(F\Phi_2 / RT) [Sn^{2+}] \right\}$$

donde  $h_0$  es la concentración de iones hidrógeno cercana a la película superficial y  $\Phi_2$  es el potencial en la frontera entre la capa superficial y la capa de difusión. El comportamiento negativo de la impedancia resulta del hecho de que la corriente decrece con un incremento en el potencial local. Un incremento en el potencial conduce a que los iones hidrógeno se vayan de la superficie, incrementando por lo tanto la velocidad de la disolución. Un esquema simplificado de las reacciones que ocurren en el estaño en la región de pasivación en soluciones de  $H_2SO_4$  podría ser[43]:



En las soluciones de ácido más concentradas, la corriente de pasivación total es más pequeña, lo que quizá es debido a la estabilización del complejo en la superficie entre el óxido de estaño y el ion bisulfato. La reacción de disolución de la capa depende de la relación existente entre los iones sulfato e hidrogeno cercanos a la superficie del electrodo[43].

Los estudios realizados por Bojinov et.al.[43] nos llevan a las siguientes conclusiones:

1. La corrosión a circuito abierto y el mecanismo de la disolución del estaño en soluciones de  $H_2SO_4$  son muy similares. Estos consisten en dos pasos de transferencia de carga relativamente rápidos, seguidos de una reacción química superficial la cual es probablemente el paso

determinante. El hecho de que la velocidad de corrosión decrece conforme la concentración del ácido incrementa muestra que el ácido juega un papel importante en el proceso de corrosión.

2. La pasivación parcial del estaño en soluciones de  $H_2SO_4$  tiene un mecanismo intrincado. Los papeles tan importante que juegan la disociación del equilibrio y la adsorción de especies derivadas del  $H_2SO_4$  es evidente.
3. Con un incremento en el potencial, una película que simula una barrera se forma en la superficie del estaño, a través de la cual los iones son transportados mediante una migración con campo eléctrico impuesto. El valor estimado del campo eléctrico a través de la película anódica es cercano al reportado para diversos metales. En la interface película-solución, el acoplamiento entre la formación y la disolución de la capa es aún predominante pero su velocidad es más baja.
4. A un potencial determinado, tanto la velocidad de crecimiento de la película como la velocidad de disolución se vuelven iguales, estableciendo un estado estacionario. Después de que una determinada cantidad de carga ha pasado y/o a un potencial suficientemente alto, las propiedades de la capa anódica se ven alteradas. Los procesos de la disolución secundaria así como de la formación de óxidos de altas valencias Sn(IV) son de esperarse que se presenten. Siendo éste fenómeno objeto de estudios posteriores.

Las mediciones realizadas mediante la técnica EIS obviamente enfatizan el conjunto de efectos del proceso de electrodo que prevalecen a cualquier potencial determinado, la resistencia a la transferencia de carga la cual determina la velocidad de corrosión es, de acuerdo a la ecuación conocida de Stern y Geary:

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 R_\theta (\beta_a + \beta_c)} = \frac{constante}{R_\theta}$$

donde  $\beta_a$  y  $\beta_c$  son las pendientes de Tafel anódicas y catódicas y  $R_\theta$  es la resistencia a la transferencia de carga análoga a la resistencia a la polarización,  $R_p$ . Generalmente, existe una fuerte correlación entre el comportamiento de las corrientes potenciodinámicas y los datos de impedancia, excepto en la región de transpasivación donde se obtienen espectros de impedancia muy complicados[44].



## **CAPÍTULO 3 TÉCNICAS EXPERIMENTALES UTILIZADAS EN LA REALIZACION DEL PROYECTO, DESARROLLO EXPERIMENTAL.**

### **3.1 Técnicas Experimentales.**

Se describen las técnicas experimentales que se utilizaron en el desarrollo de este trabajo, además se describe en cada una su fundamento, desarrollo y limitaciones.

Entre las técnicas experimentales que se utilizaron, de acuerdo a sus fundamentos, se pueden clasificar como: técnicas químicas, para el ataque del barniz interno presente en los envases; técnicas espectroscópicas, para la caracterización del tipo de barniz y de los productos de corrosión, así como para la cuantificación del estaño presente en disolución, en los diferentes medios utilizados; técnicas electroquímicas, para el seguimiento de los parámetros que estiman la disolución electroquímica del estaño.

#### **3.1.1 Técnicas Químicas.**

Previo al desestañado electroquímico de las latas, está el deslacado de las mismas, considerando que el barniz que recubre el interior de las latas pueden ser de tipo vinílico, epóxico, fenólico, etc.; este puede ser eliminado por dos vías, ya sea mediante el uso de disolventes orgánicos o mediante el uso de medios fuertemente básicos o ácidos. Cabe aclarar que la temperatura es una variable que afecta considerablemente la cinética de ataque del barniz, por lo que dicha variable se debe contemplar en el diseño experimental.

#### **3.1.2 Técnicas Espectroscópicas.**

Dentro de estas técnicas principalmente se utilizaron tres:

- 1) Espectroscopía en el Infrarrojo, para caracterizar el tipo de barniz presente en el recubrimiento interior de las latas.
- 2) Absorción Atómica, para cuantificar el estaño presente en solución debido al desestañado electroquímico en los diferentes medios utilizados.
- 3) Rayos X, para caracterizar los productos de corrosión presentes, así como para identificar el tipo de adsorbente que se presenta en el electrodo de trabajo en los diferentes medios utilizados.

A continuación se da una breve descripción de las técnicas mencionadas.

## Introducción a las técnicas espectroscópicas de absorción y emisión.

En este apartado consideraremos los principios fundamentales de la espectroscopia. La espectroscopia consiste en la medición e interpretación de fenómenos de absorción, dispersión o emisión de radiación electromagnética que ocurren en átomos, moléculas y otras especies químicas. Esta absorción o emisión se encuentra asociada a los cambios de estados de energía de las especies químicas interactuantes y, puesto que cada especie tiene estados energéticos que la caracterizan, la espectroscopia puede utilizarse con fines de identificación.

Los métodos y la instrumentación requeridos para las diferentes regiones del espectro electromagnético son tan diversos, que cada región ha dado lugar a métodos aparentemente distintos, no obstante que todos se relacionan con los mismos principios fundamentales.

En la mayoría de las descripciones de las aplicaciones de la espectroscopia al análisis químico, la radiación electromagnética puede considerarse como una onda que viaja a la velocidad de la luz. Sin embargo, algunas propiedades de la citada radiación se explican mejor si se considera que se encuentra constituida por partículas discretas (cuántos) de energía, conocidas como fotones, que también viajan a la velocidad de la luz. De acuerdo con el principio de incertidumbre de Heisenberg, es imposible medir simultánea y exactamente las propiedades de onda y de partículas de un fotón, pero resulta útil tener presentes ambas propiedades. A menudo es conveniente considerar a los fotones como partículas de energía emitidas por una fuente y caracterizadas por una onda electromagnética.

La longitud de onda de una radiación,  $\lambda$ , se puede visualizar como la distancia entre los máximos de cualquiera de los componentes, eléctrico o magnético, de la onda. Asociada a la longitud de onda se encuentra la frecuencia,  $\nu$ , que corresponde al número de ondas que pasan por un punto dado,  $P$ , por unidad de tiempo. Cuando un fotón pasa por una región particular del espacio, el campo eléctrico en esa región oscila con la frecuencia  $\nu$ . La longitud y la frecuencia están relacionadas con la energía del fotón,  $E$ , por la constante de Planck,  $h$ ,  $6.62 \times 10^{-34}$  Js y con la velocidad de la luz,  $c$ , en el vacío de la siguiente manera:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Solamente la frecuencia es la verdadera característica de una radiación particular. La radiación se propaga a través de la materia a velocidades inferiores a las de la luz debido a las interacciones entre el vector eléctrico y los electrones ligados del medio.

La interacción de la materia con la radiación ocurre en todo el *espectro electromagnético*, el amplio intervalo de radiaciones que se extiende desde los rayos cósmicos, con longitudes de onda tan pequeñas como  $10^{-9}$  nm, hasta las ondas de radio con longitudes superiores a los 1000km. Dentro de

esos extremos y comenzando desde las longitudes de onda más cortas tenemos: los rayos gama, rayos X, rayos ultravioleta (lejanos, medios y cercanos), la porción visible (luz) del espectro, los rayos infrarrojos y las micro radio ondas. La naturaleza de todas esas radiaciones es la misma y todas se desplazan a la velocidad de la luz; sus diferencias se encuentran en la frecuencia, la longitud de onda y los efectos que producen sobre la materia.

Los efectos físicos y químicos de los diferentes tipos de radiación pueden entenderse en términos de las diferencias de energía de sus fotones. En el intervalo de las radiofrecuencias la energía fotónica es muy baja y las transiciones energéticas implican la reorientación de los estados de espín (spin) nuclear de las sustancias dentro de un campo magnético.

En la región de las microondas, la energía de sus fotones es más grande, y producirán cambios en los estados de espín electrónico para aquellas sustancias que posean electrones no apareados, cuando se sometan a la acción de un campo magnético. En la región infrarroja, la absorción de energía produce cambios en los estados energéticos puramente rotacionales y del tipo rotacional-vibracional, mientras que la absorción de radiación correspondiente a las regiones visible y ultravioleta, provoca cambios en la energía de los electrones de valencia junto con (en el caso de moléculas) cambios de tipo rotacional-vibracional. Los rayos X provocan emisión de electrones internos de la materia y, en el extremo de alta energía del espectro, los rayos gama pueden causar cambios en el núcleo atómico[45].

### *Espectroscopía en el Infrarrojo.*

La región del infrarrojo del espectro electromagnético se extiende desde el extremo del rojo del espectro visible hasta la región de las microondas. Esta región incluye radiación de longitudes de onda comprendidas entre 0.75 y 500 $\mu\text{m}$  o, en número de onda, entre 14000 y 20  $\text{cm}^{-1}$ . La región espectral más utilizada es la región del infrarrojo intermedio, que cubre frecuencias de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$  (2.5 a 50 $\mu$ ). La espectrometría de infrarrojo involucra el examen de los modos vibracionales y rotacionales de torsión y flexión de los átomos en una molécula[45].

Los espectros en el infrarrojo dan una gran cantidad de información sobre los detalles estructurales de los compuestos orgánicos. La espectroscopía en el infrarrojo permite la localización e identificación de, virtualmente, todos los grupos funcionales, pues muestran absorciones específicas y características en la región del infrarrojo. De los métodos espectrales, el Infrarrojo es el único que permite la determinación directa del grupo funcional.

Un espectro IR es único para un compuesto dado, de manera que la espectroscopía IR es un método excelente para confirmar la estructura de un compuesto desconocido, siempre que se conozca el mismo compuesto a partir de otras fuentes. Es poco probable que dos compuestos orgánicos cualesquiera posean espectros IR idénticos, tanto en posición como en intensidad de los picos.

Los espectros de infrarrojo son complejos y a menudo difíciles de interpretar completamente. La espectroscopía en el infrarrojo es ampliamente empírica y se deben poder reconocer e identificar ciertos picos de absorción característicos de diversos grupos funcionales.

La espectroscopía en el infrarrojo mide los cambios en las vibraciones de estiramientos y flexión que ocurren cuando una molécula absorbe energía electromagnética. Los movimientos vibratorios posibles de una molécula dependen de dos cosas:

- 1) La masa de los átomos que forman un enlace dado.
- 2) La naturaleza del enlace en sí, esto es, su energía de enlace.

Las energías asociadas a los modos vibratorios de las moléculas se puede ilustrar (aproximadamente) mediante un sistema de bolas y resortes, que también se mueven con diversas vibraciones de estiramiento y flexiones. Los átomos de mayores masas se mueven con menos frecuencia, y cuanto más fuerte es el enlace, más rápido es el movimiento. Se puede derivar una relación matemática de la física clásica, al asociar la frecuencia de vibración de un enlace dado, a la fuerza del enlace. La relación es la siguiente:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m^*}}$$

donde:  $\nu$  = frecuencia de absorción en  $\text{cm}^{-1}$ .

$c$  = velocidad de la luz ( $3.0 \times 10^{10}$  cm/seg)

$k$  = constante de fuerza del enlace.

$m^*$  = masa reducida de dos átomos que constituyen el enlace; es decir,  $m^* =$

$(m_1 + m_2) / m_1 m_2$ , donde  $m_1$  y  $m_2$  son las masas de dos átomos.

La relación establece que la frecuencia de vibración es directamente proporcional a la raíz cuadrada de la constante de fuerza del enlace,  $k$ . La constante de fuerza es particular para un enlace dado, así como característico de él. Es otra constante física, por ejemplo, como el punto de fusión. En el modelo anterior, la constante de fuerza puede asemejarse al estiramiento y resistencia del resorte. Asimismo, la frecuencia es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la masa reducida,  $m^*$ , del sistema. Cuanto mayor sea la masa, menor será la frecuencia de absorción. Del mismo modo, cuanto más fuerte sea el enlace ( $k$ ), mayor será la frecuencia de absorción.

Ahora bien, la frecuencia del movimiento depende no sólo de la fuerza del enlace y de los átomos que intervienen, sino también del ambiente y de la molécula completa. Cuando llega la radiación

electromagnética, en la radiación IR, a un enlace, la amplitud de la vibración de este enlace aumenta; un enlace en una molécula se ve afectado (esto es, aumenta su nivel de energía) sólo cuando una radiación IR con cierta energía choca con el enlace. Dicho de otra manera, las energías asociadas con los enlaces están cuantizadas en la misma forma que lo están los electrones en los átomos; sólo ciertas energías afectan ciertos enlaces[46].

### *Espectroscopía Atómica.*

La mayoría de las sustancias se descomponen en átomos en fase gaseosa cuando se calientan a una temperatura suficientemente alta. A diferencia de los espectros ópticos de la materia condensada, los espectros de dichos átomos consisten en líneas muy estrechas. Cada elemento tiene su propio espectro característico. Como estas líneas son tan estrechas, normalmente hay poca superposición entre los espectros de los diferentes elementos en la misma muestra.

En la *espectroscopía atómica*, las muestras se vaporizan a muy altas temperaturas, y las concentraciones de átomos seleccionados se determinan midiendo la absorción o la emisión en sus longitudes de onda características. Debido a su alta sensibilidad y a la facilidad con la cual muchas muestras pueden analizarse, la espectroscopía atómica ha llegado a ser una de las principales herramientas de la química analítica. Es común determinar concentraciones de analito en niveles de partes por millón, y en algunos casos se determinan en niveles de partes por billón. Para el análisis de los constituyentes mayores de una muestra problema, éste suele diluirse a fin de reducir las concentraciones al nivel de partes por millón la espectroscopía atómica no es tan exacta como algunos métodos de vía húmeda, ya que raras veces su precisión es mayor de 1 a 2%.

Existen dos grandes limitaciones en la espectroscopía atómica:

- 1) Su limitada capacidad para distinguir entre estados de oxidación y ambientes químicos de los elementos del analito.
- 2) Su insensibilidad a los elementos no metálicos.

Esta última limitación se ha superado para ciertos no metales por medio de la modificación de los componentes ópticos para extender el intervalo de longitudes de onda utilizables más allá de la región del ultravioleta.

En la espectroscopía molecular ordinaria se mide la absorbancia de una muestra que se coloca en el haz de luz. Alternativamente, la muestra se radia, y su luminiscencia (fluorescencia o fosforescencia) se mide en una dirección perpendicular al haz incidente. Estos dos experimentos pueden efectuarse con vapor atómico. Además, a las altas temperaturas del vapor muchos átomos se encuentran en estados electrónicos térmicamente excitados. Pueden emitir fotones en forma

espontánea y regresar a estados de menor energía. Por lo tanto, la espectroscopía atómica comprende tres cales, designadas comúnmente de absorción, de fluorescencia y de emisión.

En la espectroscopía atómica de absorción, la muestra líquida se aspira hacia una flama (o llama) con temperatura de 2000 a 3000 K. La muestra se atomiza en la flama, la cual corresponde a la celda de la espectrofotometría ordinaria. El trayecto óptico de la flama suele ser de 10 cm. Para realizar esta técnica se utilizan curvas de calibración con objeto de relacionar correctamente la señal y la concentración.

### *Difracción de Rayos X.*

Cuando un átomo es excitado, por la remoción de un electrón perteneciente a un nivel energético interno, podrá regresar a su estado normal transfiriendo otro electrón de un nivel mas externo hasta el nivel energético interno vacante. La energía de esta transición puede aparecer como rayos X, o ser utilizada para sacar otro electrón de una órbita mas exterior. Si ocurre una emisión de rayos X, sus valores de longitud de onda serán característicos para dicho elemento y sus intensidades serán proporcionales al número de átomos excitados. De esta manera, se puede utilizar los métodos de emisión de rayos X para realizar determinaciones cualitativas y cuantitativas.

Uno de los métodos de análisis por rayos X que se utiliza ampliamente en la química analítica lo constituye la difracción de rayos X desde los planos de un cristal (análisis por difracción). Este método depende del carácter de onda de los rayos X y del espaciamiento regular que exista entre los planos de un cristal. No obstante que el método de difracción se utiliza con propósitos cuantitativos, también es ampliamente utilizado para la identificación cualitativa de las diferentes fases cristalinas.

### **3.1.3. Técnicas Electroquímicas.**

Los métodos analíticos basados en principios electroquímicos conforman una de las tres divisiones principales de la química analítica instrumental. Cada medición eléctrica básica de corriente, resistencia y voltaje se ha utilizado, sola o en combinación con fines analíticos. Si estas propiedades eléctricas se miden en función del tiempo, es posible disponer de muchos métodos electroanalíticos adicionales.

Los métodos electroanalíticos se dividen en dos categorías: de estado estacionario y de estado transitorio. Los métodos de estado estacionario, o estáticos, se apoyan firmemente en los conceptos básicos de equilibrio y acción de masas. Los métodos de estado estacionario comprenden mediciones de diferencia de potencial a corriente nula. El sistema definido por la interfase sólido-solución no se perturba y el equilibrio se conserva. El tiempo queda eliminado efectivamente como variable, y el equilibrio se asegura agitando vigorosamente la solución manteniendo estacionario el

variable, y el equilibrio se asegura agitando vigorosamente la solución manteniendo estacionario el electrodo indicador o viceversa. Cualesquiera gradientes de concentración en la interfase solución-electrodo se eliminan por completo o casi completamente. En tales casos, el potencial del electrodo indicador se relaciona con la concentración en el seno de la solución y en la superficie del electrodo. La corriente, o intensidad de corriente, integrada (intensidad multiplicada por el tiempo), o la carga eléctrica (en coulombs), es una medida de la cantidad total de materia convertida a otra forma.

### *Bases electroquímicas de corrosión.*

Cuando un metal se sumerge en un medio corrosivo, ocurren procesos de oxidación y reducción en su superficie. El metal se oxida (corroe) y el medio (electrolito) se reduce. El metal funciona tanto de ánodo como de cátodo; y ambas corrientes tanto anódica como catódica, ocurren en la superficie del metal. Cualquier proceso de corrosión es generalmente resultado de corrientes anódicas.

Cuando un metal está en contacto con un líquido corrosivo y éste no está conectado a ningún instrumento el metal asume un potencial (relativo a un electrodo de referencia) llamado potencial de corrosión,  $E_{\text{corr}}$  o potencial de reposo, el cual se ilustra en la figura (1):

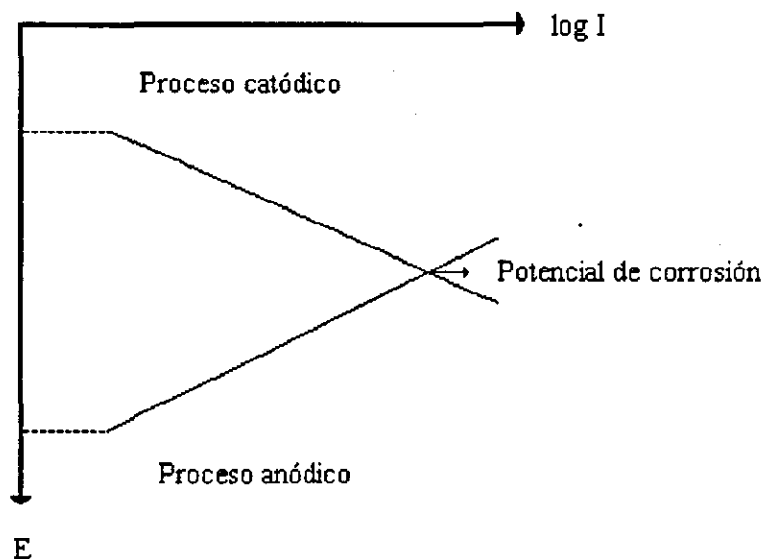


Figura (1). Gráfica del potencial de reposo

Un metal en su  $E_{\text{corr}}$  tiene ambas corrientes, anódica y catódica. Sin embargo, estas corrientes son exactamente iguales en su magnitud, por lo que la corriente neta es cero.  $E_{\text{corr}}$  se puede definir como el potencial en el cual la velocidad de oxidación es exactamente igual a la velocidad de reducción.

Este potencial podría indicar (conociendo el material y el medio) en qué parte de la gráfica de polarización anódica (figura 2) se encuentra el sistema, es decir, si se encuentra en la zona activa, pasiva, etc.

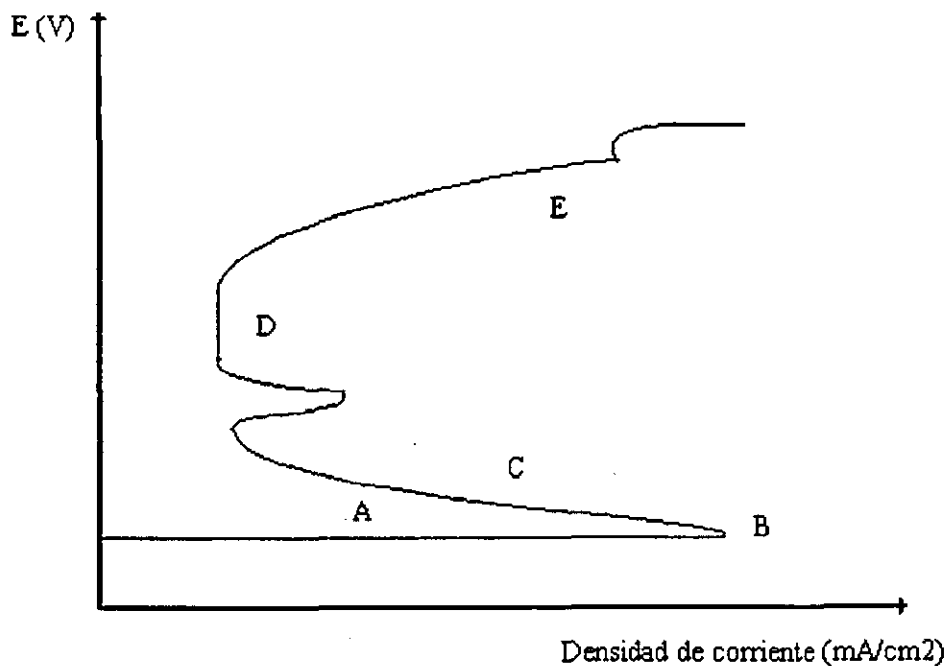


Figura (2). Diagrama de polarización anódica

Si el metal se está polarizando (ligeramente más positivo que el  $E_{\text{corr}}$ ), entonces la corriente anódica predomina hacia el gasto de la corriente catódica. Así como el potencial del metal se hace más positivo, el componente de corriente catódica se vuelve insignificante con respecto al componente anódico. Obviamente si el metal es polarizado en la dirección negativa la corriente catódica predomina y el componente anódico se vuelve insignificante.

La figura (2) muestra la gráfica de polarización anódica. El logaritmo de la corriente (abscisa) es graficado como función del potencial aplicado (ordenadas). Las zonas representadas en la figura (2) son:

- A. Región activa.
- B. Potencial primario pasivo ( $E_{pp}$ ).
- C. Principio de la pasivación.
- D. Región de pasivación.
- E. Región transpasiva.



En esta gráfica se pueden describir los siguientes procesos; la región A es la región activa en la cual el metal se corroe conforme el potencial aplicado se hace más positivo, en la zona B el aumento en la velocidad de corrosión (medida por la corriente) cesa cuando comienza el ataque de la pasivación.

La pérdida de reactividad química bajo ciertas condiciones se debe probablemente a la formación de una película en la superficie del metal, y se le conoce como pasivación del metal. Este paso se caracteriza por dos puntos: (1) el potencial primario de pasivación ( $E_{pp}$ ), (2) la densidad de corriente ( $i_c$ ).

En la región C la corriente disminuye rápidamente tal como la película se forma en el metal. Un pequeño pico se forma antes de la región D donde hay un pequeño cambio en la corriente cuando el potencial disminuye. La película pasivante empieza a decaer en la región E, la región transpasiva.

Una gráfica de polarización anódica puede generar información importante como:

- La habilidad del material a pasivarse espontáneamente en un medio particular.
- La región de potencial en la cual el metal permanece pasivo.
- La velocidad de corrosión en la región pasiva.

El proceso de corrosión ha sido descrito, como dos reacciones separadas que ocurren en dos sitios distintos sobre la misma superficie (figura 3). Estos dos sitios son conocidos como el ánodo, o sitio de la disolución del metal, y el cátodo o sitio que acompaña la reacción de reducción.

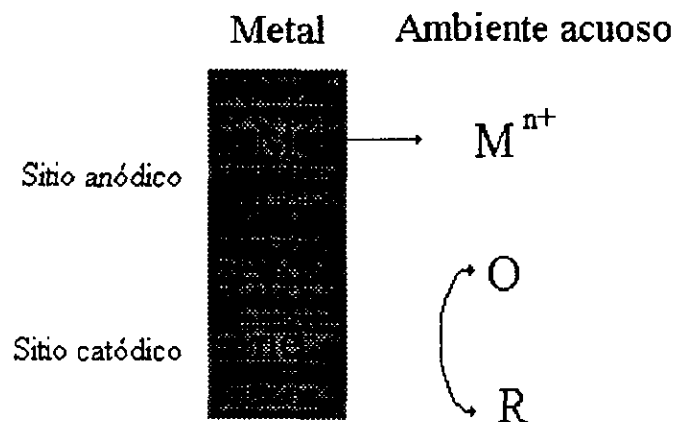


Figura (3). Esquema de un proceso de corrosión

Como se muestra en la figura (3), la corrosión del metal es equivalente a un circuito de celda que produce energía, en el cual dicha energía se disipa durante el consumo del agente catódico y la formación de los productos de corrosión. Para mantener el balance de masa, la cantidad de agente

catódico consumido deberá ser igual, en términos químicos y electroquímicos a la cantidad de producto de corrosión formado.

Debido a que algunos electrones son liberados por la reacción anódica y consumidos por la reacción catódica, la corrosión podrá ser expresada en términos de una corriente electroquímica. Expresando los requerimientos del balance de materia en términos electroquímicos, este podrá ser declarado como la corriente total que fluye hacia la reacción catódica, que deberá ser igual y de signo contrario a la corriente que fluye hacia afuera de la reacción anódica (figura 4).

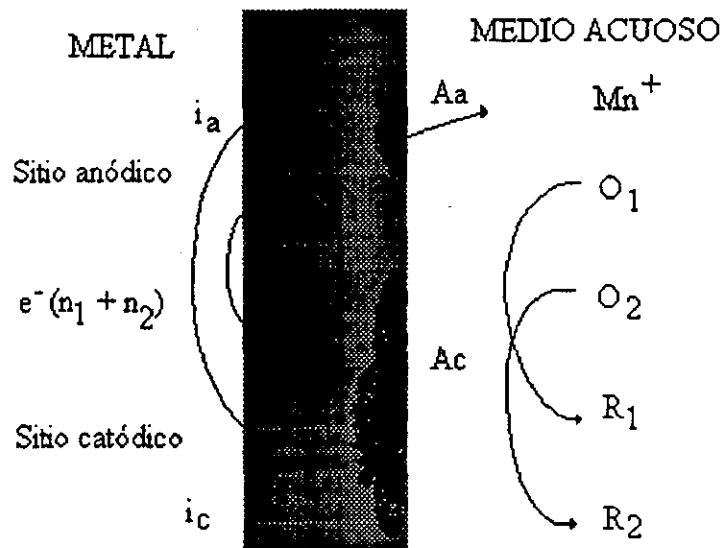


Figura (4). Esquema de un proceso de corrosión involucrando reacciones catódicas y anódicas

Si se mide esta corriente puede ser tomada como un parámetro de la velocidad del proceso de corrosión y por lo tanto la velocidad del desgaste del metal. La corriente conocida como corriente de corrosión,  $i_{corr}$  y la cantidad de metal corroido se describen por la ley de Faraday:

$$i_{corr} t = (nFW)/M$$

Donde;  $i_{corr}$  es expresada en amperes,  $t$  es el tiempo (en segundos) para el cual ha fluido una cantidad de corriente,  $nF$  es la cantidad de coulombs requeridos para convertir 1 mol de metal a producto de corrosión,  $n$  es el número de electrones envueltos en la disolución del metal, y  $F$  es la constante de Faraday (96486 C/eq),  $M$  es el peso molecular del metal y  $W$  es la masa corroida del metal en gramos.

Se pueden hacer dos observaciones adicionales a partir de la figura (4); primero, varias reacciones catódicas podrán mantener simultáneamente la corrosión del metal, por ejemplo, en soluciones

ácidas oxigenadas la corrosión del acero podrá ser conducida por la reacción del protón. Cuando se encuentran involucradas aleaciones complejas, el proceso del metal también podrá ser la suma de más de uno de los procesos de disolución.

La corriente de corrosión será igual a la suma de las corrientes parciales de los componentes:

$$i_{corr} = \sum ia = -\sum ic$$

Segundo, el área de los sitios anódicos y catódicos ( $A_a$  y  $A_c$ ) podrá ser muy diferente ( $A_a$  es más pequeña en comparación con  $A_c$  en la figura 4). Por lo tanto aunque las corrientes anódica y catódica sean iguales, las respectivas densidades de corriente no necesariamente lo serán:

$$ia = -ic \quad A_a \neq A_c$$

El término  $i/A$  es la densidad de corriente y será designada por  $I$ . Esta desigualdad traerá serias implicaciones; para una superficie de metal de un componente sencillo, los sitios anódico y catódico serán separados en cualquier instante, pero sólo a unos cuantos nanómetros; las áreas cambiarán con el tiempo, tanto que se alisará la superficie, de este modo se llevará a cabo la corrosión.

Sin embargo, muchas veces tal situación no se aplica, y la presencia de irregularidades en la superficie, como inclusión de impurezas, tensión residual y alta resistencia a la película de óxidos podrán a menudo dirigir la estabilización de los sitios anódicos y catódicos a sitios específicos y la corrosión no será generalizada sino localizada.

La combinación específica de pequeños ánodos y grandes cátodos, confina la disolución del metal a un pequeño número de áreas localizadas, cada disolución con una gran densidad de corriente.

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

- La composición y propiedades metalúrgicas del metal o la aleación.
- Las propiedades químicas (composición) y físicas (temperatura y conductividad) del ambiente.
- La presencia o ausencia de capas de superficie.
- Las propiedades de las películas superficiales como su resistividad, espesor, defectos de naturaleza, etc.

Los procesos completos podrán ser controlados por cualquiera de las reacciones mostradas en la Figura (5).

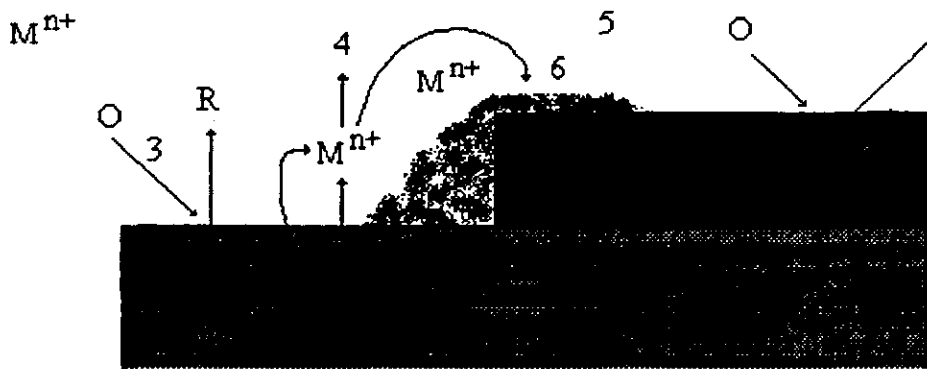


Figura (5). Representación de un proceso de corrosión mostrando los procesos de transferencia de carga, formación de película y transporte

Cada una de estas reacciones de transferencia de electrones (área 2), tanto la anódica como la catódica podrán ser controladas por su velocidad.

Por otra parte, si estas reacciones son rápidas y la concentración del agente catódico es baja, entonces la velocidad de transporte del agente O al sitio catódico (área 3), podrá limitar la velocidad.

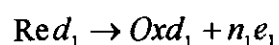
Si la reacción de disolución del metal es reversible, entonces la velocidad de transporte de  $M^{n+}$  siempre partirá del ánodo (área 4) pudiendo ser también un paso lento. La presencia de películas de productos de corrosión traerá otras complicaciones, si la concentración de cationes de metal disuelto cerca del electrodo alcanza un valor tal como el de los óxidos, hidróxidos o sales precipitadas del metal (área 5), entonces la corrosión podrá llegar a ser controlada por transporte de  $M^{n+}$  u O por medio de estos poros precipitados[48] (área 6).

#### *Extrapolación de Tafel.*

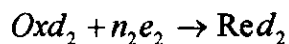
En este método se utiliza el concepto de potencial mixto, en el cual se postula que la reacción neta de corrosión es el resultado de dos o más reacciones electroquímicas parciales, las cuales son en principio independientes entre sí.

Esta teoría asume que las reacciones anódica y catódica ocurren en cualquier punto de la superficie en constante cambio con una distribución estadística de posición y tiempo, contrario a la teoría de ánodos y cátodos locales. Utilizando las relaciones de densidad de corriente y potencial (velocidad de reacción electroquímica y fuerza electromotriz), se puede describir la interacción que ocurre entre las reacciones de oxidación y reducción en el metal que se corroe.

En el par de reacciones electroquímicas:



Simultáneamente con:



La relación entre la corriente (I) y el potencial ( $\Psi$ ) se describe con las ecuaciones de Butler Völmer de la cinética electroquímica.

$$I_2 = I_{2a} + I_{2c} = I_{02} \left[ e^{\left( \frac{\Psi - \Psi_{02}}{b'2a} \right)} - e^{\left( \frac{-\Psi - \Psi_{02}}{b'2c} \right)} \right]$$

$$I_1 = I_{1a} + I_{1c} = I_{01} \left[ e^{\left( \frac{\Psi - \Psi_{01}}{b'1a} \right)} - e^{\left( \frac{-\Psi - \Psi_{01}}{b'1c} \right)} \right]$$

$$I_T = I_1 + I_2$$

$$I_T = I_{1a} + I_{1c} + I_{2a} + I_{2c}$$

Donde:

$I_{1a}, I_{2a}$  = Corrientes anódicas de los pares  $\text{Oxd}_1/\text{Red}_1$  y  $\text{Oxd}_2/\text{Red}_2$

$I_{1c}, I_{2c}$  = Corrientes catódicas de los pares  $\text{Oxd}_1/\text{Red}_1$  y  $\text{Oxd}_2/\text{Red}_2$

$I_T$  = Corriente total (se mide experimentalmente)

$\Psi_{01}, \Psi_{02}$  = Potencial de equilibrio  $\text{Oxd}/\text{Red}$

$I_{01}, I_{02}$  = Corriente de intercambio para el par  $\text{Oxd}/\text{Red}$  en su respectivo

$$b'1a = \frac{RT}{(1 - \alpha_1)n_1F}$$

$$b'1c = \frac{RT}{-\alpha_1 n_1 F}$$

$$b'2a = \frac{RT}{(1 - \alpha_2)n_2F}$$

$$b'2c = \frac{RT}{-\alpha_2 n_2 F}$$

Estas pendientes están relacionadas con las pendientes de Tafel (b) de la siguiente manera:

$$b = 2.203 b'$$

De estas pendientes depende el mecanismo de reacción. Haciendo el desarrollo matemático con las ecuaciones básicas de la cinética electroquímica se llega a la ecuación del proceso de corrosión. El

$\Psi_{corr}$  es un potencial mixto, por lo tanto debe estar situado entre los potenciales de equilibrio de las reacciones involucradas en el proceso de corrosión.

$$\Psi_{corr} = \text{Potencial mixto} \therefore \Psi_{01} < \Psi_{corr} < \Psi_{02}$$

En el valor de  $\Psi_{corr}$ , la corriente total es igual a cero.

$$I_{1a}(\Psi_{corr}) = |I_{2c}(\Psi_{corr})| = I_{corr}$$

$$I_T = I_{corr} \left[ e^{\left(\frac{\Psi - \Psi_{CORR}}{b'1a}\right)} - e^{\left(\frac{\Psi - \Psi_{CORR}}{b'2c}\right)} \right]$$

Cabe resaltar que esta ecuación matemática está basada en las siguientes hipótesis:

- Las ecuaciones de Butler-Völmer de cinética electroquímica son aplicables, por tanto existe control activacional.
- No se producen caídas óhmicas en el electrolito ni en capas superficiales del electrodo. No existe control resistivo.
- No hay polarización por concentración, por lo tanto no existe control por transporte.
- $|I_{1c}| = I_{2a} \cong 0$
- El metal funciona simultáneamente como ánodo y como cátodo.
- No ocurren reacciones electroquímicas secundarias.

Esta ecuación tiene como objetivo determinar la  $I_{corr}$  por el método de extrapolación de Tafel, para ello se representa el desarrollo matemático de forma gráfica mediante el diagrama de Evans.

El diagrama de Evans ( $\Psi$  vs.  $\log I$ ) linealiza los comportamientos exponenciales de la ecuación ( $I_T$ ), sin embargo, en la práctica el comportamiento lineal sólo se observa cuando una de las componentes de la  $I_T$  predomina sobre el otro y solo existe control activacional por transferencia de electrones. A la zona lineal se le conoce como recta de Tafel en la rama anódica y catódica respectivamente. Para determinar la  $I_{corr}$ , se grafica un diagrama de Evans, se ajustan a la curva las pendientes de Tafel en la rama anódica y catódica, en el punto de cruce con la línea de potencial de corrosión, se traza una línea hacia el eje X ( $\log I$ ), dicho valor es el que nos interesa.

Por último el valor de velocidad de corrosión se determina mediante[49]:

$$V_{CORR} = 0.13 \frac{P.E.}{d} I_{CORR}$$

Donde:

$V_{corr}$  = velocidad de corrosión (reportada en milipulgadas por año)

P.E. = peso equivalente de la sustancia que se corroe en gramos.

d = densidad de la especie (g/cm<sup>3</sup>)

I<sub>corr</sub> = densidad de corriente de corrosión (A/cm<sup>2</sup>)

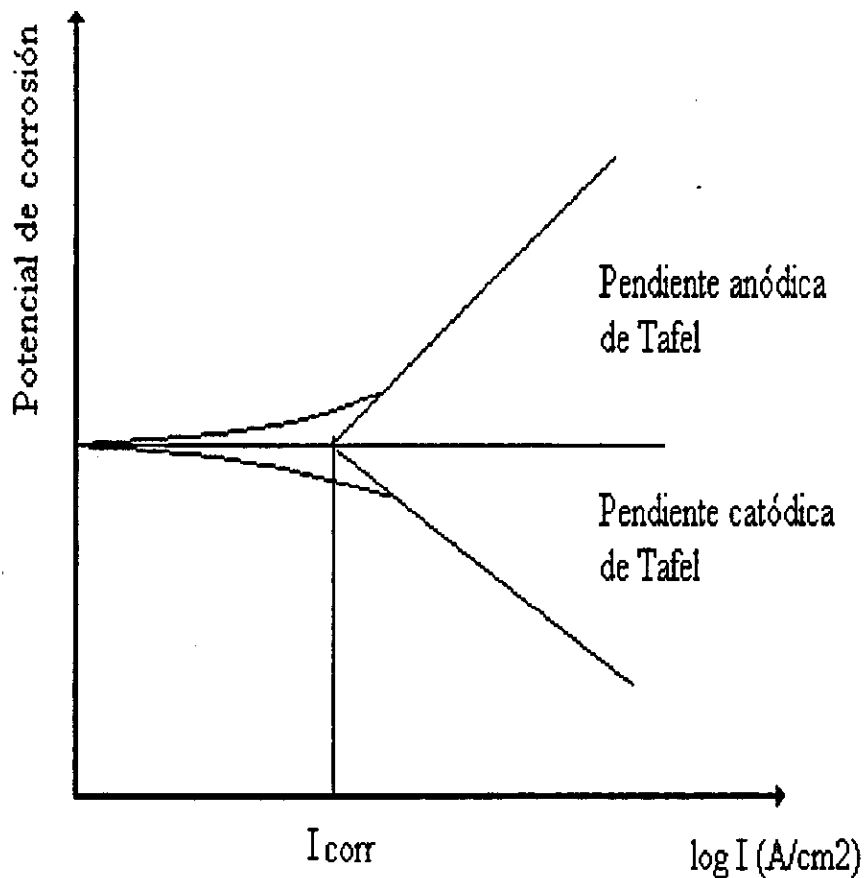


Figura (6). Representación gráfica de Tafel

#### *Espectroscopia por Impedancia Electroquímica*[50]

La técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) es hoy en día bien conocida como una técnica muy poderosa para la investigación de procesos electroquímicos y de corrosión. La ventaja de la técnica EIS radica en el hecho de que es esencialmente una técnica de estado estable que es capaz de investigar fenómenos de relajación, cuyo tiempo de relajación varía sobre varios ordenes de magnitud. El carácter de estado estable permite el uso de métodos de señales promedio dentro de un experimento sencillo para conseguir el nivel deseado de precisión, y el gran intervalo de frecuencias (10<sup>6</sup> -10<sup>-4</sup> Hz)[51] que es posible obtener con analizadores de función de

transferencia (o de frecuencias) permite el estudio de varios procesos interfaciales hoy en día. Estas características generalmente sobrepasan las características de operación de las técnicas del dominio del tiempo[52], por lo que la técnica EIS ha sido desarrollada como uno de los métodos principales de investigación en los mecanismos de reacción interfaciales[53].

Las técnicas conocidas como potencioestáticas, potenciodinámicas y  $R_p$  tienen sus limitaciones, una de ellas es que para obtener un valor confiable, se tiene que evitar al máximo la aparición de componentes no faradáicos en el experimento. Esto obliga a utilizar velocidades de barrido muy lentas. Además, existen otros puntos, como los efectos de difusión, que no están contemplados en la ecuación a que obedecen estas técnicas, de Stern and Geary, que ocasionan histéresis en las curvas de polarización y  $R_p$ , por lo que los resultados son de mediana confiabilidad. Estos son algunos motivos por los cuales siempre es recomendable usar otras técnicas para validar los datos que se estén obteniendo.

Cada método electroquímico tiene sus ventajas y sus desventajas si se considera individualmente. Todos ellos se basan en la ley de Faraday, en la cual existen correlaciones entre parámetros de transferencia de carga, flujo de masa y densidad de corriente. Las perturbaciones más o menos irreversibles que pueden provocar polarización en presencia de efectos como adsorción o desorción en lugares activos de la superficie, o en los posibles procesos redox superpuestos al de corrosión, son mayores en la medida en que sea mayor la amplitud de la señal, por eso los datos cuantitativos obtenidos del método de intersección o de las curvas de polarización deben ser analizados con mucho cuidado[54]. En este sentido, la técnica de impedancia permite limitar en el tiempo la perturbación (impulsos cortos) y su aplicación a bajas frecuencias facilita el análisis de los procesos faradáicos ya que deja en evidencia los fenómenos de transporte que puedan estar interfiriendo o sobrepuestos a los que interesan.

La técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) se usó en varios momentos durante la realización de experimentos para la caracterización electroquímica de los electrodos de titanio para obtener información mecanística. La técnica EIS surge precisamente como consecuencia de que las reacciones electródicas no son solo de carácter resistivo, sino que tienen componentes capacitivos que deben considerarse[55]. Un ejemplo de la combinación de la acción de estos dos tipos de componentes y reacciones es la combinación de una reacción de disolución y una componente atribuible a la doble capa. La reacción de disolución puede ser representada por un resistor. La doble capa es creada por el doble hecho de que la superficie del metal en contacto con cualquier agente oxidante, como agua u oxígeno, es por sí misma un óxido o hidróxido. El hidróxido tiende a disociarse en agua, de tal manera que la superficie del metal queda cargada[56]. Los iones de carga opuesta se colocan en la capa líquida adyacente para balancear la capa



superficial. Un arreglo de esta manera responde igual que un capacitor frente a una señal de corriente alterna[57].

Para explicar los diferentes aspectos de esta técnica, hay que empezar por establecer los fundamentos que la rigen:

**Fundamentos.** La respuesta de cualquier sistema lineal a una perturbación de forma arbitraria puede ser descrita como una función de transferencia:

$$H(s) = \frac{\bar{V}(s)}{\bar{I}(s)} \dots\dots\dots(1)$$

donde  $s$  es la "frecuencia" de Laplace, y  $\bar{V}(s)$  e  $\bar{I}(s)$  son las transformadas del voltaje y la corriente dependientes del tiempo, respectivamente[58]. En términos del dominio de frecuencia sinusoidal en estado estable, la función de transferencia se convierte en:

$$H(j\omega) = \frac{F\{V(t)\}}{F\{I(t)\}} = \frac{V(j\omega)}{I(j\omega)} \dots\dots\dots(2)$$

donde  $F$  es la transformada de Fourier, y  $V(j\omega)$  e  $I(j\omega)$  son el voltaje y la corriente sinusoidal. Si sabemos que el sistema es lineal y causal y la interfase es estable sobre el tiempo de prueba, la función de transferencia puede ser identificada como la impedancia,  $Z(j\omega)$ . Debido a que son vectores de cantidad,  $H(j\omega)$  y  $Z(j\omega)$  son números complejos conteniendo ambos magnitud e información de fase. Desde un punto de vista teórico, la impedancia (o generalmente dicho, la función de transferencia) es una de la magnitudes más importantes que pueden ser medidas en electroquímica y en la ciencia de corrosión. Esto es porque, si la impedancia se realiza sobre un intervalo infinito de frecuencias, esta contiene toda la información acerca del sistema de estudio en un significado puramente eléctrico.

Si sabemos que la Impedancia es un número complejo, entonces es común que se represente de la forma:

$$Z(j\omega) = Z' - jZ'' \dots\dots\dots(3)$$

donde  $j = \sqrt{-1}$ , y  $Z'$  y  $Z''$  son números real e imaginario que dependen de la frecuencia, los cuales están relacionados con la magnitud de la Impedancia y el ángulo de fase como:

$$|Z(j\omega)| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \dots\dots\dots(4)$$

$$\tan \phi = -\frac{Z''}{Z'} \dots\dots\dots(5)$$

El parámetro  $\phi$  es el ángulo de fase. Alternativamente, la impedancia compleja puede ser expresada como:

$$Z(j\omega) = |Z| e^{j\phi} \dots\dots\dots(6)$$

donde  $|Z|$  es el módulo de la impedancia. La forma matemática equivalente de la impedancia compleja dada en las ecuaciones (3) y (6) lleva directamente a dos de las expresiones más comunes para representar los datos de impedancia, como lo son:  $-Z''$  vs.  $Z'$  (diagrama de Nyquist o plano complejo) y  $\log|Z|$  y  $\phi$  vs.  $\log \omega$  (diagrama de Bode). Cada uno ofrece ventajas específicas. El plano complejo frecuentemente es más útil para análisis mecanístico, porque el número de relajaciones y su implicación mecanística (por ejemplo, difusión planar vs. difusión en el poro) son por lo regular los más aparentes. Por otro lado, el diagrama de Bode emplea a la frecuencia como variable independiente, así es que existe una comparación precisa entre lo experimental y el espectro de impedancia.

a)Diagrama de Nyquist.

En la figura (7), se aprecia este diagrama conocido como plano complejo o diagrama de Nyquist para un proceso de disolución típico de un metal.

Se observa que para las frecuencias altas, la impedancia está representada por la resistencia de la solución,  $R_s$ . Estas frecuencias alcanzan su límite máximo en el plano complejo en la parte izquierda del semicírculo, donde éste intersecta el eje real o "x". El límite máximo en bajas frecuencias se obtiene en el extremo derecho del semicírculo formado por el espectro, en donde se tiene un elemento resistivo que es la suma de las resistencias ( $R_s+R_p$ ) de la solución y del elemento de estudio,  $R_p$ . La ventaja principal del diagrama de Nyquist, como se enunció anteriormente, es que permite ver fácilmente los efectos de los elementos de resistencia,  $R_s$  y  $R_p$  (análisis mecanístico). Por consiguiente se pueden comparar los resultados de dos experimentos por separado que sólo difieren en la posición del electrodo de referencia, ER. Otra ventaja es que permite ver mejor los componentes del circuito que están en serie. Entre sus desventajas está el hecho de que la frecuencia no aparece explícitamente y ello dificulta el cálculo del valor de la capacitancia. Sin embargo, este obstáculo puede ser vencido con la adquisición de un software y equipo que permita la lectura de la frecuencia en cada punto en el diagrama de Nyquist.

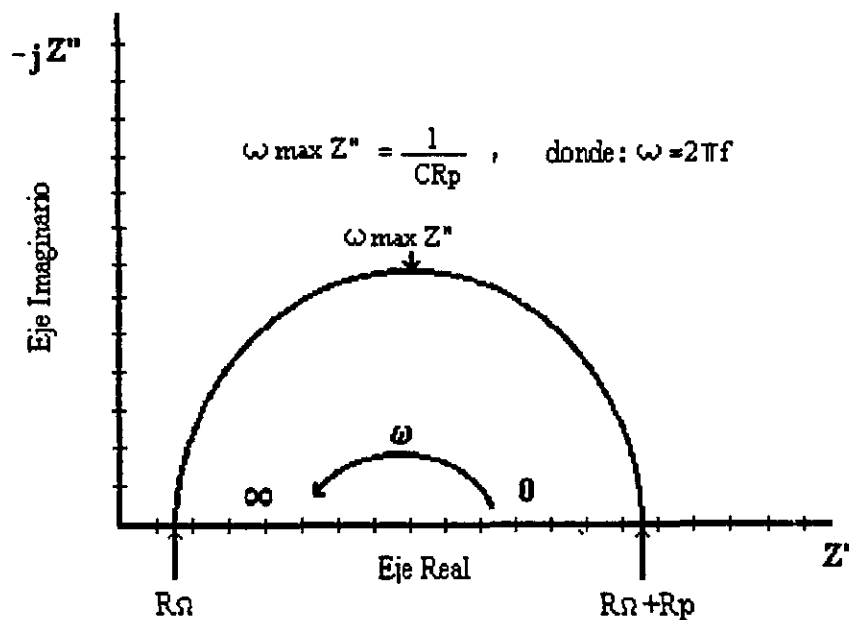


Figura (7). Diagrama típico de Nyquist para un sistema electroquímico sencillo.

b) Diagrama de Bode.

Este diagrama se ilustra en la figura (8), con los mismos parámetros con los que se construyó el diagrama de Nyquist, permitiendo ver la magnitud de la impedancia  $|Z|$ , y el ángulo de fase,  $\phi$ , en función de la frecuencia. Tiene ventajas diferentes en comparación con el de Nyquist, siendo una de ellas que la frecuencia aparece explícitamente y esto permite observar cómo varía la impedancia con respecto a una variable experimental como lo es la frecuencia. Se pueden leer los valores de  $R_s$  y  $R_p$  a bajas, altas y frecuencias medias, la extrapolación de la línea recta de pendiente  $-1$  con el eje "y" provee el valor del capacitor de la doble capa formada en el sistema electroquímico.

Sin embargo, aunque existan 2 espectros de Impedancia, un sistema electroquímico o de corrosión tiene que ser estudiado con ambas representaciones para aprovechar las ventajas que ofrece cada una.

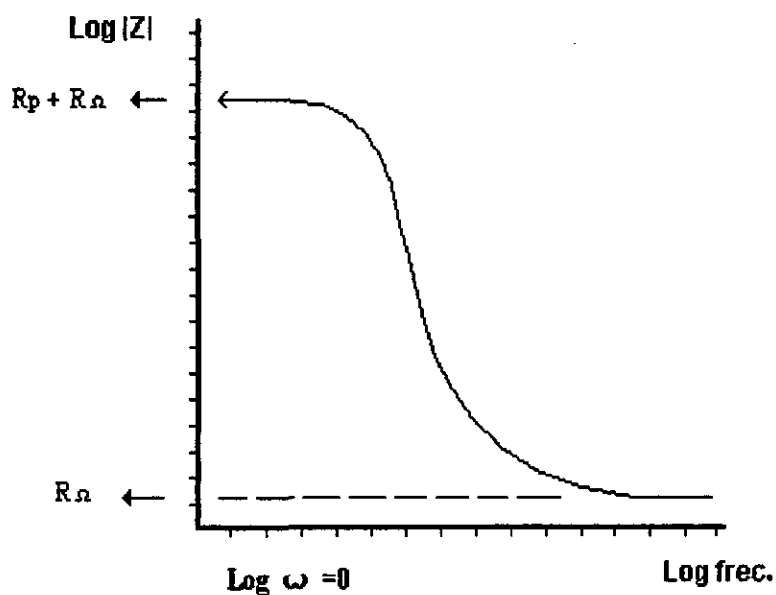


Figura (8). Diagrama de Bode para un sistema electroquímico sencillo.

### c) Efecto de la difusión.

La velocidad de una reacción electroquímica puede estar influenciada muy fuertemente por la difusión de alguna especie hacia el interior o del producto hacia el exterior de la superficie del electrodo en estudio. Esta situación ocurre más a menudo cuando la superficie del electrodo está cubierta con productos de la reacción, componentes de la solución que se absorben o recubrimientos preparados. A la impedancia que controla los efectos de la difusión se le ha denominado elemento Warburg, el cual no tiene una analogía con un elemento eléctrico, y su interpretación física es fundamentada como un fenómeno de transporte.

En una reacción electroquímica controlada por difusión, la corriente está desfasada  $45^\circ$  del potencial[59]. Este desplazamiento hace que las componentes real e imaginaria del vector de impedancia sean iguales a cada frecuencia, lo cual, en términos de circuitos equivalentes sencillos, equivale a la mitad de un resistor ( $\theta=0^\circ$ ) y un capacitor ( $\theta=90^\circ$ ).

El diagrama de Randles es útil para determinar si la impedancia de Warburg es un componente significativo del sistema en estudio. El hecho de poder identificar un componente de este tipo en un sistema, ayuda mucho a explicar los mecanismos de reacción que están llevándose a cabo. En la porción lineal de un diagrama de Bode se puede identificar la presencia de una impedancia Warburg si su pendiente es de un valor de  $(-1/2)$ .

El diagrama de Randles grafica  $Z'$  vs.  $\sqrt{\omega}$  para un sistema controlado por difusión. Esto se puede observar en la figura (9). En este caso  $Z'$  y  $Z''$  son iguales y son función lineal de  $\sqrt{\omega}$ . Para un sistema completamente reversible controlado únicamente por difusión, la transferencia de masa dada por la impedancia de Warburg,  $Z_w$  que esta dada por:

$$Z_w = \frac{s\sqrt{2}}{\sqrt{\omega}} \dots\dots\dots(7)$$

donde  $s$  es el coeficiente de Warburg.

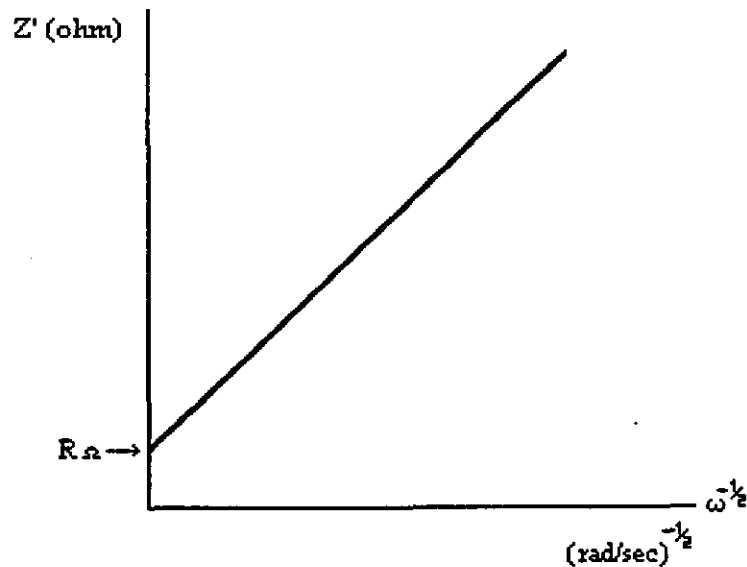


Figura (9). Diagrama de Randles para un sistema electroquímico sencillo[59].

Elemento de fase constante. Un elemento muy general, relacionado con la difusión es el elemento de fase constante (EPC). Este se encuentra frecuentemente en sistemas de estado sólido, sin embargo aún no se le ha dado interpretación física, sin embargo la representación del elemento de fase constante se expresa en términos de admitancia de la siguiente forma:

$$Y^*(\omega) = Y_0 (j\omega)^n$$

Donde  $Y_0$  es la admitancia,  $\omega$  es la frecuencia y  $n$  es el coeficiente que transforma al elemento de fase constante en elementos eléctricos, obedeciendo lo siguiente:

- para  $n=0$  entonces EPC es una resistencia,
- para  $n=1$  entonces EPC es un capacitor,
- para  $n=0.5$  entonces EPC es un elemento Warburg,
- para  $n=-1$  entonces EPC es un inductor.

Es conveniente mencionar y analizar la estructura de los envases de hojalata, entre los materiales básicos que se utilizan para la fabricación de este tipo de envases se encuentran:

- 1) Acero estañado como componente estructural.
- 2) Aleación de soldadura o adhesivos para unir las costuras laterales del bote.
- 3) Material para juntas asegurando la unión hermética entre el cuerpo y las tapas.
- 4) Esmalte interior, el cual mejora el comportamiento de la hojalata frente a la corrosión.
- 5) Esmalte para decoración y protección exterior.

De los materiales mencionados, el esmalte interior y el acero estañado fueron los principales objetos de estudio para el desarrollo del proyecto.

Ahora bien, el deslacado interno de la lata debe ser previo al desestañado ya que éste interfiere entre el electrolito de ataque y el estaño. El acero ya desestañado junto con el barniz exterior se pueden ir directamente al horno, ya que el barniz se desintegrará con las altas temperaturas y solo se obtendrá el acero ya reciclado.

### **3.2 Procedimiento Experimental.**

#### *Ataque químico del barniz*

Antes de realizar el análisis electroquímico del estaño, se procedió a eliminar el barniz interno presente mediante ataques químicos con ácidos y bases fuertes en función de la temperatura, así como con diversos disolventes orgánicos.

La selección de los compuestos químicos para realizar el ataque del barniz, así como la manera de realizar las mediciones están basadas en la norma ANSI/ASTM B 504-70.

Una vez lograda la remoción del barniz se procede a su caracterización mediante la técnica de espectroscopía en el infrarrojo.

#### *Estudio electroquímico del estaño.*

Para poder realizar un estudio electroquímico adecuado es primordial contar con un buen diseño de la celda electroquímica.

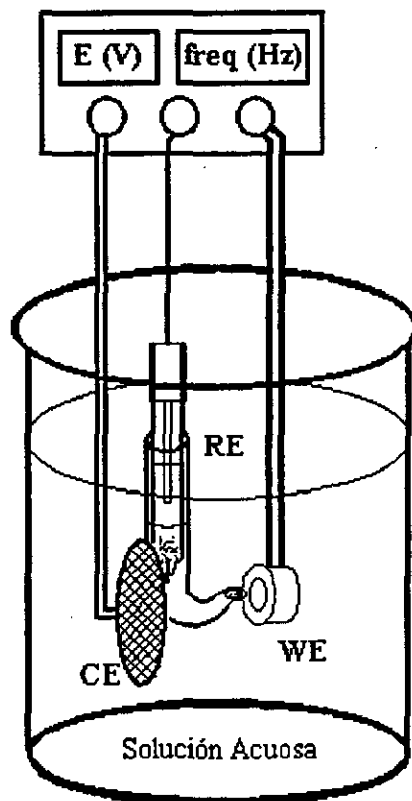
En la mayoría de los estudios electroquímicos se utiliza la configuración basada en 3 electrodos: el electrodo de trabajo, el contraelectrodo y el electrodo de referencia.

La colocación del electrodo de trabajo con respecto al contraelectrodo está regida por 3 factores:

- 1) La necesidad de establecer un campo eléctrico simétrico (E) en el electrodo de trabajo.
- 2) La resistencia de la celda deberá mantenerse lo más baja posible, particularmente cuando se trabaja con soluciones poco conductoras, o bien, cuando se utilizan corrientes altas. Una baja resistencia en la celda asegura que la caída de voltaje a través de la celda no exceda la capacidad de los circuitos.
- 3) Para evitar la contaminación de la solución en la vecindad del electrodo de trabajo mediante productos de reacción que se llevan a cabo en el contraelectrodo.

El electrodo de referencia generalmente se coloca en un compartimiento por separado, éste se conecta eléctricamente al electrodo de trabajo mediante un capilar de Luggin, dicho capilar ayuda a minimizar la caída de potencial IR existente entre el electrodo de trabajo y el "sensing point". Es necesario señalar que si dicho capilar se coloca demasiado cerca al electrodo de trabajo, éste puede crear una especie de escudo sobre la superficie y por lo tanto producir una inhomogeneidad en la distribución de la corriente y el potencial.

La figura (10) muestra el diseño de la celda electrolítica utilizada.



**Figura 10. Diseño de la celda electroquímica**

Las especificaciones de los electrodos utilizados, así como de las soluciones utilizadas para llevar a cabo el estudio electroquímico del estaño se dan a continuación:

1. Electrodo de trabajo. Electrodo de estaño con un 99.96% de pureza, éste presenta una superficie circular,  $A=1\text{cm}^2$ , se encuentra montado sobre una resina la cual se coloca en una especie de pipa de teflón logrando así establecer el contacto eléctrico entre la solución, el estaño y el equipo utilizado, el electrodo cumple con la condición de que su área deberá ser representativa y constante.
2. Contraelectrodo. Electrodo de malla de acero inoxidable 304 con una superficie circular,  $A=10\text{ cm}^2$ , la elección de este material estuvo con base en que el acero inoxidable presenta una corriente de intercambio baja ( $i_0$ ) garantizando que las líneas de flujo magnético sean homogéneas, el área del mismo es una justificación más sobre este punto, este material es muy resistente a los medios utilizados además de ser relativamente económico.



3. Electrodo de referencia. Electrodo de calomel saturado [Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Cl<sup>-</sup>], el cual se encuentra soportado mediante un capilar de Luggin con el fin de disminuir la caída óhmica, logrando el contacto eléctrico entre la solución, los electrodos presentes en el sistema y el equipo utilizado.
4. Los electrolitos utilizados fueron:
  - Medios ácidos: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con unas concentraciones de 0.5, 1, 2 y 3 M
  - HCl con unas concentraciones de 0.5, 1, 2 y 3 M
  - Medio básico: NaOH con unas concentraciones de 0.5, 1, 2 y 3 M
5. Electrolito soporte: solución de KCl con una concentración de 1M.

El estudio electroquímico constó de dos partes:

- A. Trazo de las curvas de Polarización potenciodinámicas tanto en medios ácidos como en el medio básico para las concentraciones mencionadas a diferentes velocidades de barrido (100, 300, 600 y 900 mV/min), el rango de potencial fue de -2 a 2 V. Para realizar estas curvas se utilizó un equipo AUTOTAFEL, CMS y los datos obtenidos fueron capturados mediante una computadora personal para su posterior análisis.
- B. Obtención de las curvas mediante la técnica de Espectroscopía por Impedancia Electroquímica, por medio de un equipo AUTOAC, CMS; con un barrido de frecuencia de 5 kHz a 10 mHz, una factor de integración medio, una amplitud de 10 mV y 10 ciclos de integración, para diferentes potenciales de acuerdo a las curvas de polarización obtenidas en los diferentes medios a las concentraciones mencionadas. El equipo se encuentra conectado a una computadora personal para la adquisición de datos y su posterior análisis.

## CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES.

### *4.1 ATAQUE QUÍMICO Y CARACTERIZACIÓN DEL BARNIZ PRESENTE EN LA HOJALATA.*

Para fines del apartado, se considera que un barniz es una mezcla transparente homogénea de aceite secante, resina, secante y disolvente, tratada por calor y que aplicada como película delgada, pierde el disolvente por evaporación, se oxida o se polimeriza y forma revestimiento duro, transparente y continuo.

Como ya se dijo en el capítulo anterior, el barniz representa un obstáculo importante para llegar hasta el estaño y poder disolverlo, así, el ataque del barniz se llevó a cabo basándonos en la Norma ASTM Parte 35 D543, en la cual se proponen una serie de disolventes orgánicos. Las mediciones se llevan a cabo sobre el espesor de la película y para este fin se utilizó el KOCOUR 6000, así como sobre el peso de la lámina, aclarándose que el objeto de estudio es la propia lámina de hojalata, de la cual se cortaron pequeñas laminillas con un  $A=4\text{cm}^2$ , dichas laminillas se cortaron de un solo tipo de lata, tratando de que la muestra fuera lo más homogénea posible.

Los diferentes solventes orgánicos que se proponen en la norma fueron probados en su mayoría tales como: DMS, THF, Nitrobenceno, Éter de petróleo, Tolueno, Xileno, Benceno, Eter dietílico, Alcohol dietílico, Alcohol metílico, Peróxido de hidrógeno (comercial), Dimetilformamida, metil-etil cetona, metil-fenil cetona, Fenol al 5%, Isooctano (2,2,4-trimetil pentano), Dicloroetileno, Heptano, Anilina, Acetona. Cabe mencionar que al realizar el ataque químico del barniz mediante los diferentes solventes mencionados no se observa cambio alguno ni en el peso de la lámina ni en el espesor de la película del barniz, por esto es que se considera inútil poner los datos obtenidos, además un punto importante es que dichas pruebas se realizaron tanto a temperatura ambiente como a la temperatura de ebullición de cada uno de los disolventes no habiendo diferencia entre ambas.

Dentro de la misma norma se propone además el uso de álcalis y ácidos fuertes, de los cuales se usaron el HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a diferentes concentraciones y NaOH, KOH al 20% p/v, tanto a temperatura ambiente como a temperatura de ebullición de cada uno de los reactivos mencionados.

Las tablas que se muestran a continuación contienen los valores obtenidos para este fin.

*Acido Clorhídrico 0.5M. T=20°C. Area de la lámina = 4 cm<sup>2</sup>.*

Tiempo. (min)	n	X <sub>espesor</sub> ( $\mu$ m)	$\sigma_n$	Int. Conf.	X <sub>peso</sub> (gr)	$\sigma_n$	Int. Conf.
0	5	61.0	1.0954	$\pm 1.3599$	0.2947	0.0027	$\pm 0.0034$
1	5	59.6	0.4899	$\pm 0.6082$	0.2947	0.0027	$\pm 0.0034$
2	5	60.2	0.4000	$\pm 0.4966$	0.2947	0.0027	$\pm 0.0034$
3	5	60.4	0.4899	$\pm 0.6082$	0.2947	0.0027	$\pm 0.0034$
4	5	60.6	0.4899	$\pm 0.6082$	0.2947	0.0027	$\pm 0.0034$
5	5	60.6	0.4899	$\pm 0.6082$	0.2947	0.0027	$\pm 0.0034$

*Acido Clorhídrico 1M. T=20°C. Area de la lámina = 4 cm<sup>2</sup>.*

Tiempo. (min)	n	X <sub>espesor</sub> ( $\mu$ m)	$\sigma_n$	Int. Conf.	X <sub>peso</sub> (gr)	$\sigma_n$	Int. Conf.
0	5	61.4	0.4899	$\pm 0.6082$	0.2970	0.0007	$\pm 0.0009$
1	5	60.8	0.7483	$\pm 0.9289$	0.2970	0.0007	$\pm 0.0009$
2	5	60.4	0.4899	$\pm 0.6082$	0.2970	0.0007	$\pm 0.0009$
3	5	60.6	0.8000	$\pm 0.9932$	0.2970	0.0007	$\pm 0.0009$
4	5	60.8	0.7483	$\pm 0.9289$	0.2970	0.0007	$\pm 0.0009$
5	5	61.2	0.7483	$\pm 0.9289$	0.2971	0.0007	$\pm 0.0009$

*Acido Clorhídrico 2M. T=20°C. Area de la lámina = 4 cm<sup>2</sup>.*

Tiempo. (min)	n	X <sub>espesor</sub> ( $\mu$ m)	$\sigma_n$	Int. Conf.	X <sub>peso</sub> (gr)	$\sigma_n$	Int. Conf.
0	5	59.6	0.8000	$\pm 0.9932$	0.2974	0.0012	$\pm 0.0015$
1	5	60.4	0.8000	$\pm 0.9932$	0.2974	0.0012	$\pm 0.0015$
2	5	60.0	1.0954	$\pm 1.3599$	0.2974	0.0012	$\pm 0.0015$
3	5	60.6	0.8000	$\pm 0.9932$	0.2973	0.0012	$\pm 0.0015$

4	5	60.0	0.6325	±0.7852	0.2974	0.0012	±0.0015
5	5	60.0	0.8944	±1.1104	0.2974	0.0012	±0.0015

*Acido Clorhídrico 3M. T=20°C. Area de la lámina = 4 cm<sup>2</sup>.*

Tiempo. (min)	n	X <sub>espesor</sub> (μm)	σ <sub>n</sub>	Int. Conf.	X <sub>peso</sub> (gr)	σ <sub>n</sub>	Int. Conf.
0	5	60.0	0.8944	±1.1104	0.2888	0.0008	±0.0009
1	5	60.0	0.8944	±1.1104	0.2888	0.0009	±0.0011
2	5	60.0	0.8944	±1.1104	0.2888	0.0009	±0.0011
3	5	60.4	1.0198	±1.2660	0.2888	0.0008	±0.0009
4	5	60.8	1.1662	±1.4478	0.2888	0.0008	±0.0009
5	5	60.0	0.6325	±0.7852	0.2887	0.0009	±0.0011

*Acido Clorhídrico 0.5M. T=92°C. Area de la lámina = 4 cm<sup>2</sup>.*

Tiempo. (min)	n	X <sub>espesor</sub> (μm)	σ <sub>n</sub>	Int. Conf.	X <sub>peso</sub> (gr)	σ <sub>n</sub>	Int. Conf.
0	5	59.8	0.4000	±0.4966	0.2667	0.0011	±0.0014
1	5	59.2	0.7483	±0.9289	0.2667	0.0003	±0.0004
2	5	60.6	0.4899	±0.6082	0.2667	0.0011	±0.0014
3	5	60.4	0.4899	±0.6082	0.2667	0.0011	±0.0014
4	5	60.8	0.4000	±0.4966	0.2667	0.0011	±0.0014
5	5	60.6	0.4899	±0.6082	0.2667	0.0012	±0.0015

*Acido Clorhídrico 1M. T=91°C. Area de la lámina = 4 cm<sup>2</sup>.*

Tiempo. (min)	n	X <sub>espesor</sub> (μm)	σ <sub>n</sub>	Int. Conf.	X <sub>peso</sub> (gr)	σ <sub>n</sub>	Int. Conf.
0	5	59.8	0.4000	±0.4966	0.2769	0.0016	±0.0019

1	5	59.2	0.7483	±0.9289	0.2769	0.0016	±0.0019
2	5	60.8	0.4000	±0.4966	0.2769	0.0016	±0.0019
3	5	60.4	0.4899	±0.6082	0.2768	0.0016	±0.0019
4	5	60.8	0.4000	±0.4966	0.2767	0.0017	±0.0021
5	5	60.6	0.4899	±0.6082	0.2767	0.0016	±0.0019

*Acido Clorhídrico 2M. T=89.5C. Area de la lámina = 4 cm<sup>2</sup>.*

Tiempo. (min)	n	X <sub>espesor</sub> ( $\mu$ m)	$\sigma_n$	Int. Conf.	X <sub>peso</sub> (gr)	$\sigma_n$	Int. Conf.
0	5	61.0	0.3625	±0.4500	0.2759	0.0145	±0.0180
1	5	60.2	0.4000	±0.4966	0.2367	0.0031	±0.0038
2	5	61.0	0.8944	±1.1104	0.2065	0.0029	±0.0036
3	5	61.2	1.1662	±1.4478	0.1762	0.0028	±0.0035
4	5	60.8	1.1662	±1.4478	0.1459	0.0028	±0.0035

*Acido Clorhídrico 3M. T=88C. Area de la lámina = 4 cm<sup>2</sup>.*

Tiempo. (min)	n	X <sub>espesor</sub> ( $\mu$ m)	$\sigma_n$	Int. Conf.	X <sub>peso</sub> (gr)	$\sigma_n$	Int. Conf.
0	5	61.0	0.8944	±1.1104	0.2870	0.0010	±0.0012
1	5	60.8	0.4000	±0.4966	0.2668	0.0011	±0.0014
2	5	61.0	1.0954	±1.3599	0.2466	0.0012	±0.0015
3	5	60.8	0.7483	±0.9289	0.2264	0.0013	±0.0016

Nota: Para las concentraciones de HCl 2 y 3 M sólo se tienen datos hasta 4 y 3 minutos respectivamente, ya que el barniz no se logra desprender, pero la lata se ataca considerablemente

*Acido Sulfúrico 0.5M. T=20°C. Area de la lámina = 4 cm<sup>2</sup>.*

Tiempo. (min)	n	X <sub>espesor</sub> ( $\mu$ m)	$\sigma_n$	Int. Conf.	X <sub>peso</sub> (gr)	$\sigma_n$	Int. Conf.
0	5	60.8	0.4000	$\pm 0.4966$	0.3010	0.0004	$\pm 0.0005$
1	5	60.4	0.5477	$\pm 0.6799$	0.3009	0.0005	$\pm 0.0006$
2	5	60.6	0.4899	$\pm 0.6082$	0.3009	0.0005	$\pm 0.0006$
3	5	61.0	0.6324	$\pm 0.7851$	0.3008	0.0005	$\pm 0.0006$
4	5	60.8	0.7483	$\pm 0.9289$	0.3009	0.0005	$\pm 0.0006$
5	5	61.0	0.8944	$\pm 1.1104$	0.3008	0.0005	$\pm 0.0006$

*Acido Sulfúrico 1M. T=20°C. Area de la lámina = 4 cm<sup>2</sup>.*

Tiempo. (min)	n	X <sub>espesor</sub> ( $\mu$ m)	$\sigma_n$	Int. Conf.	X <sub>peso</sub> (gr)	$\sigma_n$	Int. Conf.
0	5	60.4	0.4899	$\pm 0.6082$	0.2921	0.00005	$\pm 0.00006$
1	5	60.8	1.3266	$\pm 1.6469$	0.2921	0.0001	$\pm 0.00010$
2	5	60.6	1.0198	$\pm 1.2660$	0.2920	0.00005	$\pm 0.00006$
3	5	60.2	1.1662	$\pm 1.4478$	0.2921	0.00005	$\pm 0.00006$
4	5	60.8	0.7483	$\pm 0.9289$	0.2921	0.00005	$\pm 0.00006$
5	5	60.2	0.7483	$\pm 0.9289$	0.2921	0.00005	$\pm 0.00006$

*Acido Sulfúrico 2M. T=20°C. Area de la lámina = 4 cm<sup>2</sup>.*

Tiempo. (min)	n	X <sub>espesor</sub> ( $\mu$ m)	$\sigma_n$	Int. Conf.	X <sub>peso</sub> (gr)	$\sigma_n$	Int. Conf.
0	5	60.6	0.4899	$\pm 0.6082$	0.3087	0.0003	$\pm 0.0004$
1	5	61.0	0.8944	$\pm 1.1104$	0.3087	0.0004	$\pm 0.0005$
2	5	60.8	0.7483	$\pm 0.9289$	0.3087	0.0004	$\pm 0.0005$
3	5	60.4	0.8000	$\pm 0.9932$	0.3086	0.0004	$\pm 0.0005$

4	5	60.4	1.0198	±1.2660	0.3086	0.0004	±0.0005
5	5	60.2	0.4000	±0.4966	0.3086	0.0004	±0.0005

*Acido Sulfúrico 3M. T=20°C. Area de la lámina = 4 cm<sup>2</sup>.*

Tiempo. (min)	n	X <sub>espesor</sub> ( $\mu$ m)	$\sigma_n$	Int. Conf.	X <sub>peso</sub> (gr)	$\sigma_n$	Int. Conf.
0	5	60.0	1.0954	±1.3599	0.3070	0.0013	±0.0016
1	5	60.8	0.7483	±0.9289	0.3070	0.0013	±0.0016
2	5	61.4	1.0198	±1.2660	0.3070	0.0013	±0.0016
3	5	60.6	0.8000	±0.9932	0.3070	0.0013	±0.0016
4	5	60.8	1.3266	±1.6469	0.3070	0.0013	±0.0016
5	5	60.2	0.7483	±0.9289	0.3070	0.0013	±0.0016

*Acido Sulfúrico 0.5M. T=94°C. Area de la lámina = 4 cm<sup>2</sup>.*

Tiempo. (min)	n	X <sub>espesor</sub> ( $\mu$ m)	$\sigma_n$	Int. Conf.	X <sub>peso</sub> (gr)	$\sigma_n$	Int. Conf.
0	5	60.6	1.3565	±1.6840	0.3087	0.0004	±0.0005
1	5	60.8	1.1662	±1.4478	0.2667	0.0003	±0.0004
2	5	61.0	0.6324	±0.7851	0.2376	0.0003	±0.0004
3	5	60.6	1.6248	±2.0171	0.2065	0.0003	±0.0004
4	5	60.8	0.9798	±1.2164	0.1592	0.0004	±0.0005
5	5	60.0	0.8944	±1.1104	0.0988	0.0003	±0.0004

Nota: No se pudieron obtener datos a concentraciones más altas de 0.5M, debido a que la lata se disuelve inmediatamente después de que se pone en contacto con el ácido caliente. El peso del barniz con una A=4cm<sup>2</sup> es de 0.0012g.

*Acido Nítrico T=20°C. Area de la lámina = 4 cm<sup>2</sup>.*

Concentración (M)	0.5	1	2	3
Tiempo (min)	0-1	0-1	0-1	0-1
n	5	5	5	5
X <sub>espesor</sub> ( $\mu\text{m}$ )	61.2	60.8	60.2	60.2
$\sigma_n$	1.1662	1.4697	0.9798	1.3437
Int. de Confianza	$\pm 1.4478$	$\pm 1.8246$	$\pm 1.2164$	$\pm 1.6682$
X <sub>peso</sub> (gr)	0.2995	0.2993	0.2991	0.2947
$\sigma_n$	0.0002	0.0003	0.0002	0.0025
Int. De Confianza	$\pm 0.0002$	$\pm 0.0004$	$\pm 0.0002$	$\pm 0.0031$

Como sabemos el ácido nítrico diluido disuelve al estaño sin evolución de gases, mientras que, conforme la concentración aumenta ocurre una reacción vigorosa produciéndose un sólido blanco.

Por lo anterior, las pruebas son pocas ya que poco después del minuto de que la hojalata estuviera en contacto con el ácido a las diferentes concentraciones de trabajo, la lata se encontraba ya disuelta y no se pudo realizar ninguna medición de espesor.

Nota: Al calentar las soluciones, la reacción entre la hojalata y el ácido es muy violenta, por lo que se sólo se pudo realizar la experimentación con al ac. nítrico 0.5M y se consideró de alto riesgo el manejo de estas soluciones calientes, por lo tanto no existen mediciones en ácido nítrico caliente. La temperatura del ácido nítrico 0.5M caliente es de 91°C, el peso del barniz desprendido es de 0.0012g.

*Hidróxido de Potasio 20% (p/v). T=20°C. Area de la lámina = 4 cm<sup>2</sup>.*

Tiempo. (min)	n	X <sub>espesor</sub> ( $\mu\text{m}$ )	$\sigma_n$	Int. Conf.	X <sub>peso</sub> (gr)	$\sigma_n$	Int. Conf.
0	5	60.4	1.0198	$\pm 1.2660$	0.2973	0.0028	$\pm 0.0035$
1	5	60.4	1.9596	$\pm 2.4328$	0.2973	0.0029	$\pm 0.0036$
2	5	61.0	0.6325	$\pm 0.7852$	0.2973	0.0028	$\pm 0.0035$
3	5	60.6	0.8000	$\pm 0.9932$	0.2972	0.0028	$\pm 0.0035$
4	5	60.0	0.6325	$\pm 0.7852$	0.2973	0.0028	$\pm 0.0035$
5	5	61.0	0.6325	$\pm 0.7852$	0.2972	0.0028	$\pm 0.0035$



*Hidróxido de Potasio 20% (p/v). T=95°C. Area de la lámina = 4 cm<sup>2</sup>.*

Tiempo. (min)	n	X <sub>espesor</sub> ( $\mu\text{m}$ )	$\sigma_n$	Int. Conf.	X <sub>peso</sub> (gr)	$\sigma_n$	Int. Conf.
0	5	61.0	0.6325	$\pm 0.7852$	0.2985	0.0003	$\pm 0.0004$
1	5	60.8	0.3266	$\pm 0.4055$	0.2986	0.0003	$\pm 0.0004$
2	5	60.2	0.7483	$\pm 0.9289$	0.2986	0.0004	$\pm 0.0005$

Nota: A los dos minutos de contacto entre la hojalata y la solución caliente de potasa se observa el desprendimiento del barniz, el peso del mismo es de 0.0012g.

*Hidróxido de Sodio 20% (p/v). T=20°C. Area de la lámina = 4 cm<sup>2</sup>.*

Tiempo. (min)	n	X <sub>espesor</sub> ( $\mu\text{m}$ )	$\sigma_n$	Int. Conf.	X <sub>peso</sub> (gr)	$\sigma_n$	Int. Conf.
0	5	61.0	0.6325	$\pm 0.7852$	0.2974	0.0002	$\pm 0.0002$
1	5	60.6	0.4899	$\pm 0.6082$	0.2974	0.0002	$\pm 0.0002$
2	5	60.6	0.8000	$\pm 0.9932$	0.2974	0.0002	$\pm 0.0002$
3	5	60.2	0.4000	$\pm 0.4966$	0.2973	0.0003	$\pm 0.0004$
4	5	60.6	0.4899	$\pm 0.6082$	0.2974	0.0002	$\pm 0.0002$
5	5	60.6	0.4899	$\pm 0.6082$	0.2974	0.0002	$\pm 0.0002$

*Hidróxido de Potasio 20% (p/v). T=95°C. Area de la lámina = 4 cm<sup>2</sup>.*

Tiempo. (min)	n	X <sub>espesor</sub> ( $\mu\text{m}$ )	$\sigma_n$	Int. Conf.	X <sub>peso</sub> (gr)	$\sigma_n$	Int. Conf.
0	5	60.8	0.7483	$\pm 0.9289$	0.2986	0.0027	$\pm 0.0034$
1	5	60.2	0.7483	$\pm 0.9289$	0.2987	0.0028	$\pm 0.0035$
2	5	60.6	1.3565	$\pm 1.6840$	0.2986	0.0027	$\pm 0.0034$
3	5	60.6	1.0198	$\pm 1.2660$	0.2986	0.0027	$\pm 0.0034$
4	5	60.4	0.4899	$\pm 0.6082$	0.2986	0.0027	$\pm 0.0034$

Nota: A los cuatro minutos de contacto entre la hojalata y la solución caliente de potasa se observa el desprendimiento del barniz, el peso del mismo es de 0.0012g.

Si observamos detenidamente los resultados, podemos ver que el KOH al 20% p/v a 95°C, es la solución más adecuada para la eliminación del barniz.

Una vez eliminado el barniz en forma de película, ésta se lleva a analizar mediante IR para su caracterización.

En la página (70) se muestra el espectro de IR obtenido para la resina.

Observando la información obtenida en el espectro y de acuerdo a la literatura[59], la resina presente en el barniz es de tipo fenólico, específicamente se trata del compuesto fenólico p-tert-Amilfenol.

## ***4.2 ESTUDIO DE LA DISOLUCIÓN DEL ESTAÑO EN DIFERENTES MEDIOS.***

### **4.2.1 Trazo de las curvas de Polarización potenciodinámicas del estaño.**

Antes de poder hacer el estudio de la disolución del estaño mediante la técnica de E.I.S. se realizaron las curvas de polarización potenciodinámicas para poder establecer el potencial al cual se van a obtener los diferentes espectros E.I.S.

A partir de la página (71) en adelante se muestran las curvas de Polarización obtenidas para el estaño en NaOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y HCl a diferentes concentraciones para diferentes velocidades de barrido. La Temperatura de trabajo fue de 20°C.

De las curvas de Polarización se obtiene la siguiente información tomando en consideración que el área del electrodo de trabajo fue de 1cm<sup>2</sup>:

HCl = 0.5M

LPR (ohms)	2.06e1
Ba (mV)	356.8
Bc (mV)	544.2
I corrosión (mA)	4.55e00
Vel. Corrosión* (mi/año)	4.75e03
Intersección Ba (mA)	8.0e00
Intersección Bc (mA)	1.4e-02
I corrosión (mA)	4.01e00
Vel. Corrosión+ (mi/año)	4.19e03

HCl = 1M

LPR (ohms)	5.98e0
Ba (mV)	458.6
Bc (mV)	320.1
I corrosión (mA)	1.37e01
Vel. Corrosión* (mi/año)	1.43e04
Intersección Ba (mA)	1.9e01
Intersección Bc (mA)	1.8e-02
I corrosión (mA)	9.51e00
Vel. Corrosión+ (mi/año)	9.93e03

HCl = 2M

LPR (ohms)	5.32e0
Ba (mV)	379.0
Bc (mV)	446.3
I corrosión (mA)	1.67e01
Vel. Corrosión* (mi/año)	1.74e04
Intersección Ba (mA)	2.3e01

Intersección Bc (mA)	1.15e01
I corrosión (mA)	1.15e01
Vel. Corrosión+ (mi/año)	1.2e04

HCl = 3M

LPR (ohms)	3.7e0
Ba (mV)	324.7
Bc (mV)	196.2
I corrosión (mA)	1.44e01
Vel. Corrosión* (mi/año)	1.5e04
Intersección Ba (mA)	1.0e02
Intersección Bc (mA)	2.4e01
I corrosión (mA)	6.2e01
Vel. Corrosión+ (mi/año)	6.47e04

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 0.5M

LPR (ohms)	5.62e0
Ba (mV)	485.1
Bc (mV)	509.4
I corrosión (mA)	1.92e01
Vel. Corrosión* (mi/año)	2.0e04
Intersección Ba (mA)	4.1e01
Intersección Bc (mA)	7.0e-01
I corrosión (mA)	2.09e01
Vel. Corrosión+ (mi/año)	2.18e04

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 1M

LPR (ohms)	7.2e0
Ba (mV)	460.2
Bc (mV)	140.3
I corrosión (mA)	6.49e00
Vel. Corrosión* (mi/año)	6.78e03
Intersección Ba (mA)	1.3e01
Intersección Bc (mA)	1.9e-02
I corrosión (mA)	6.51e00
Vel. Corrosión+ (mi/año)	6.8e03

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 2M

LPR (ohms)	6.88e0
Ba (mV)	457.7
Bc (mV)	724.7
I corrosión (mA)	1.77e01
Vel. Corrosión* (mi/año)	1.85e04
Intersección Ba (mA)	5.9e01
Intersección Bc (mA)	2.0e00
I corrosión (mA)	3.05e01
Vel. Corrosión+ (mi/año)	3.18e04

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 3M

LPR (ohms)	6.8e0
Ba (mV)	202.8
Bc (mV)	757.2
I corrosión (mA)	1.02e01
Vel. Corrosión* (mi/año)	1.07e04
Intersección Ba (mA)	2.6e001

Intersección Bc (mA)	9.0e-01
I corrosión (mA)	1.34e01
Vel. Corrosión+ (mi/año)	1.4e04

NaOH = 0.5M

LPR (ohms)	1.82e1
Ba (mV)	120
Bc (mV)	504.4
I corrosión (mA)	2.32e00
Vel. Corrosión* (mi/año)	242e03
Intersección Ba (mA)	0.0e00
Intersección Bc (mA)	7.1e-02
I corrosión (mA)	3.55e-02
Vel. Corrosión+ (mi/año)	3.71e01

NaOH = 1M

LPR (ohms)	1.28e0
Ba (mV)	288.6
Bc (mV)	665.2
I corrosión (mA)	6.84e01
Vel. Corrosión* (mi/año)	7.14e04
Intersección Ba (mA)	1.1e01
Intersección Bc (mA)	3.7e-01
I corrosión (mA)	5.68e00
Vel. Corrosión+ (mi/año)	5.93e03

NaOH = 2M

LPR (ohms)	4.41e-1
Ba (mV)	441.7
Bc (mV)	771.5
I corrosión (mA)	2.77e02
Vel. Corrosión* (mi/año)	2.89e05
Intersección Ba (mA)	2.1e01
Intersección Bc (mA)	7.0e-02
I corrosión (mA)	1.05e01
Vel. Corrosión+ (mi/año)	1.1e04

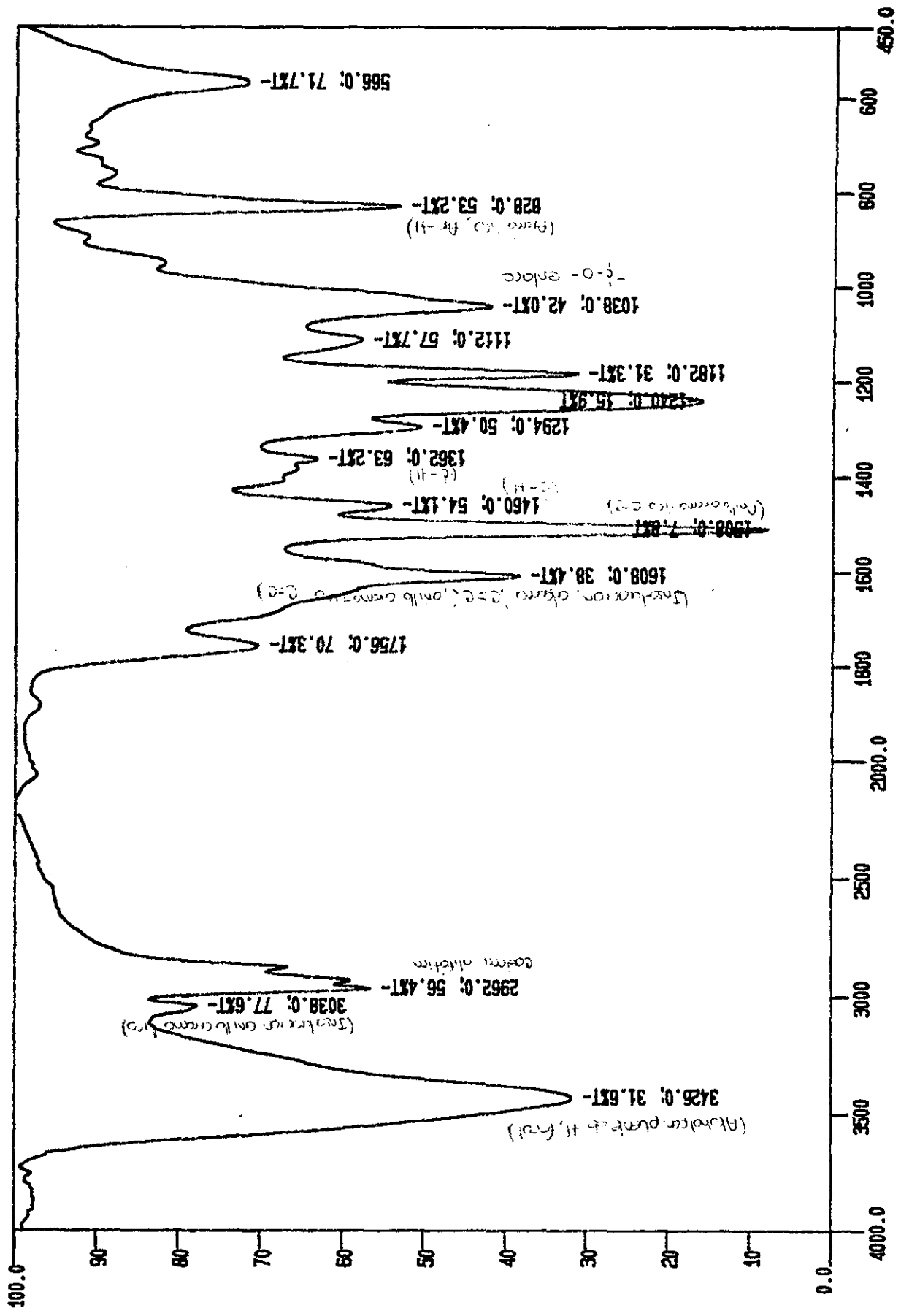
NaOH = 3M

LPR (ohms)	6.76e-1
Ba (mV)	460.8
Bc (mV)	793.8
I corrosión (mA)	1.88e02
Vel. Corrosión* (mi/año)	1.96e05
Intersección Ba (mA)	3.5e01
Intersección Bc (mA)	1.0e00
I corrosión (mA)	1.8e01
Vel. Corrosión+ (mi/año)	1.88e04

\* Velocidad de Corrosión calculada utilizando la ecuación de Stern y Geary.

+ Velocidad de Corrosión calculada a partir de las intersecciones.

Resina Fenólica sust. en pasta

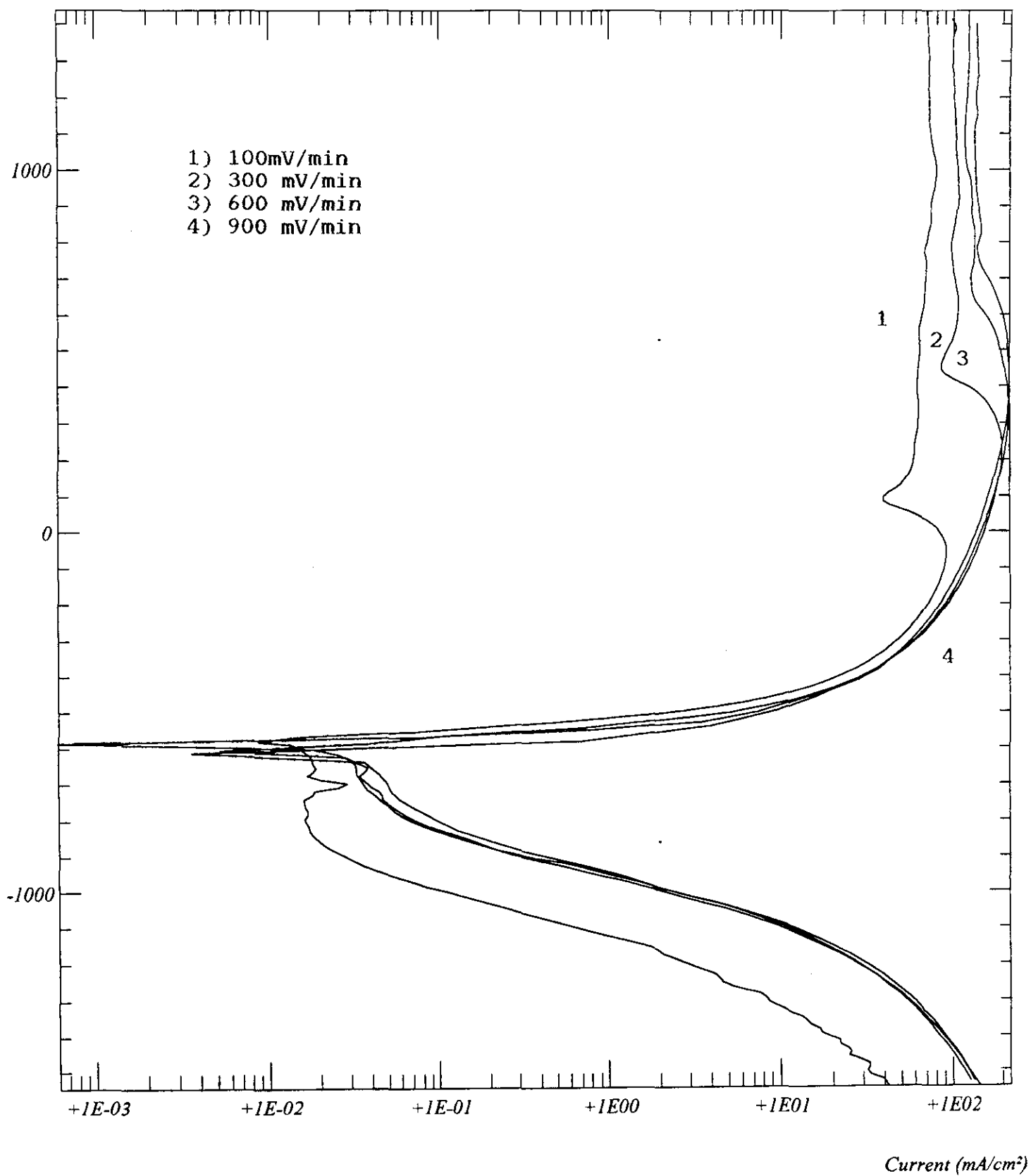


CM-1

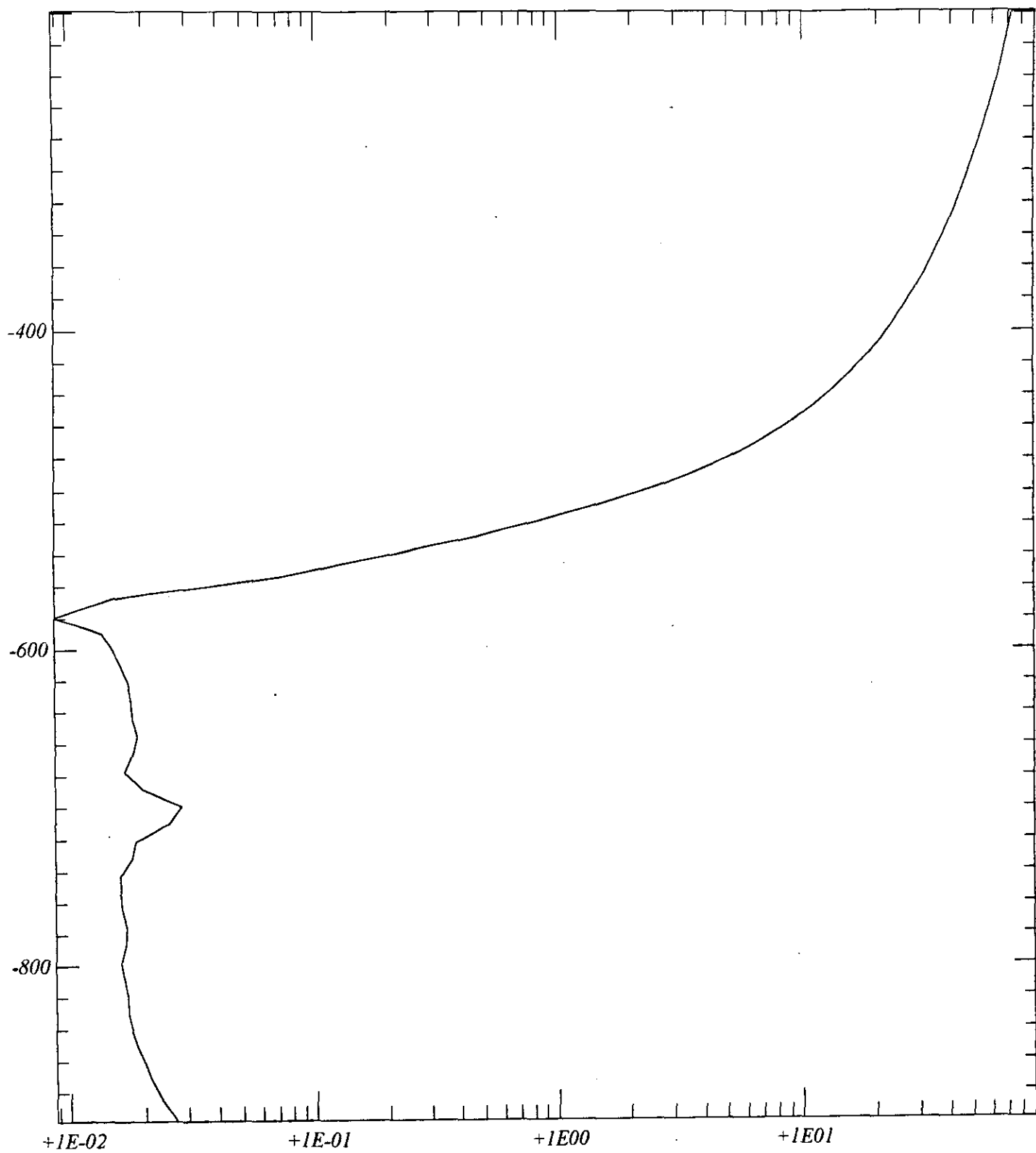
L



Potential Wrt. (mV)

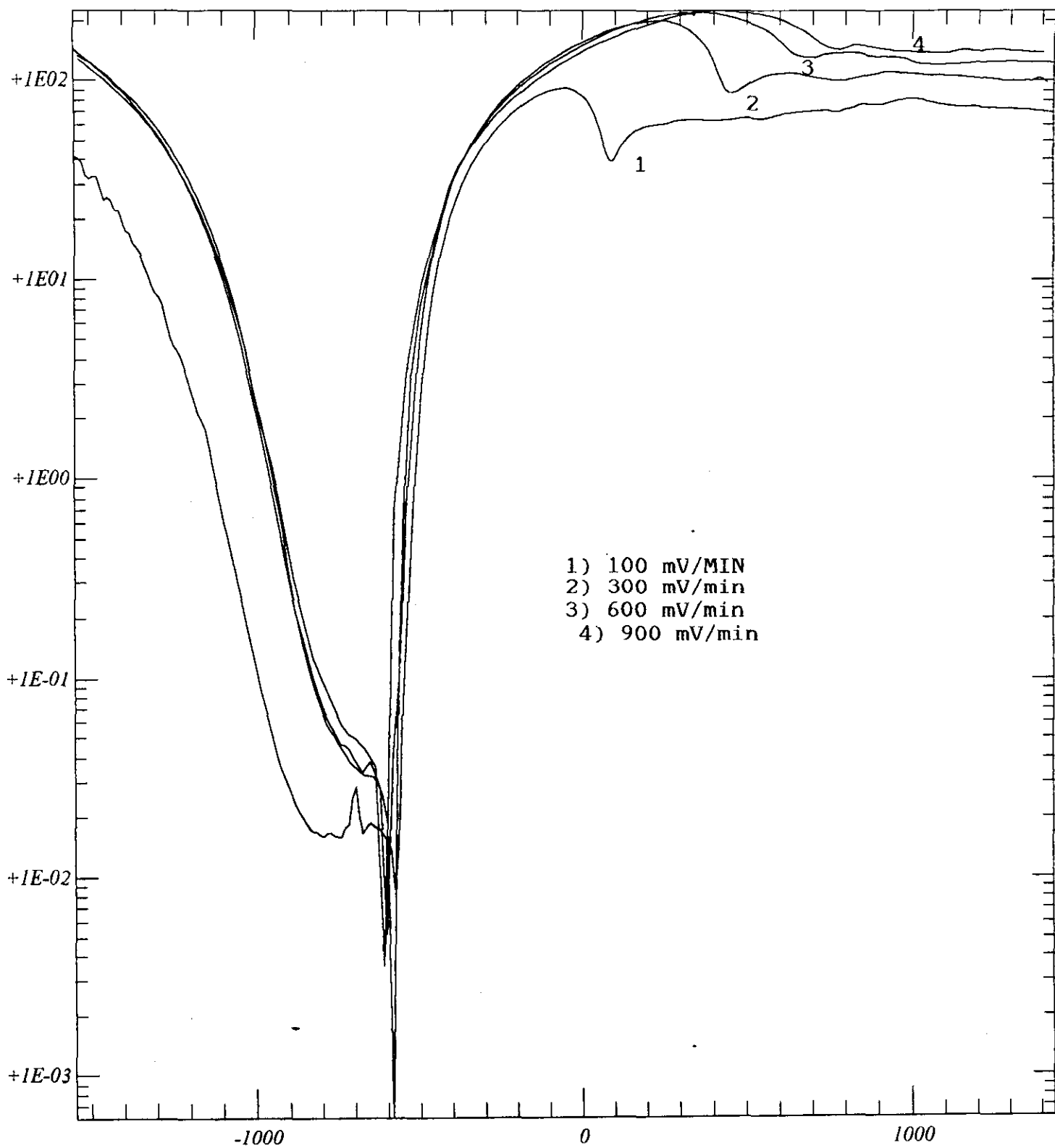


Potential Wrt. (mV)



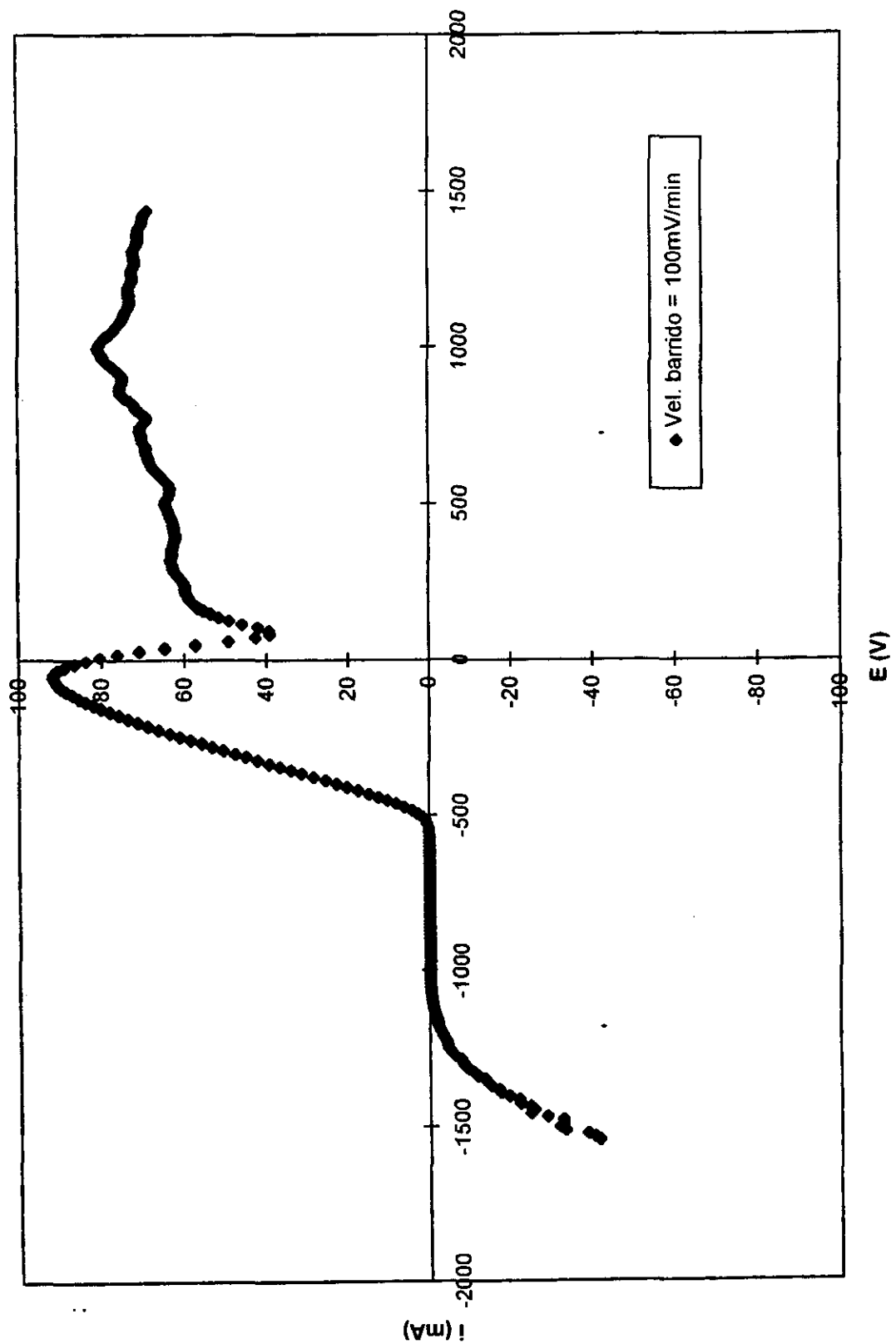
Current (mA/cm²)

Current (mA/cm<sup>2</sup>)

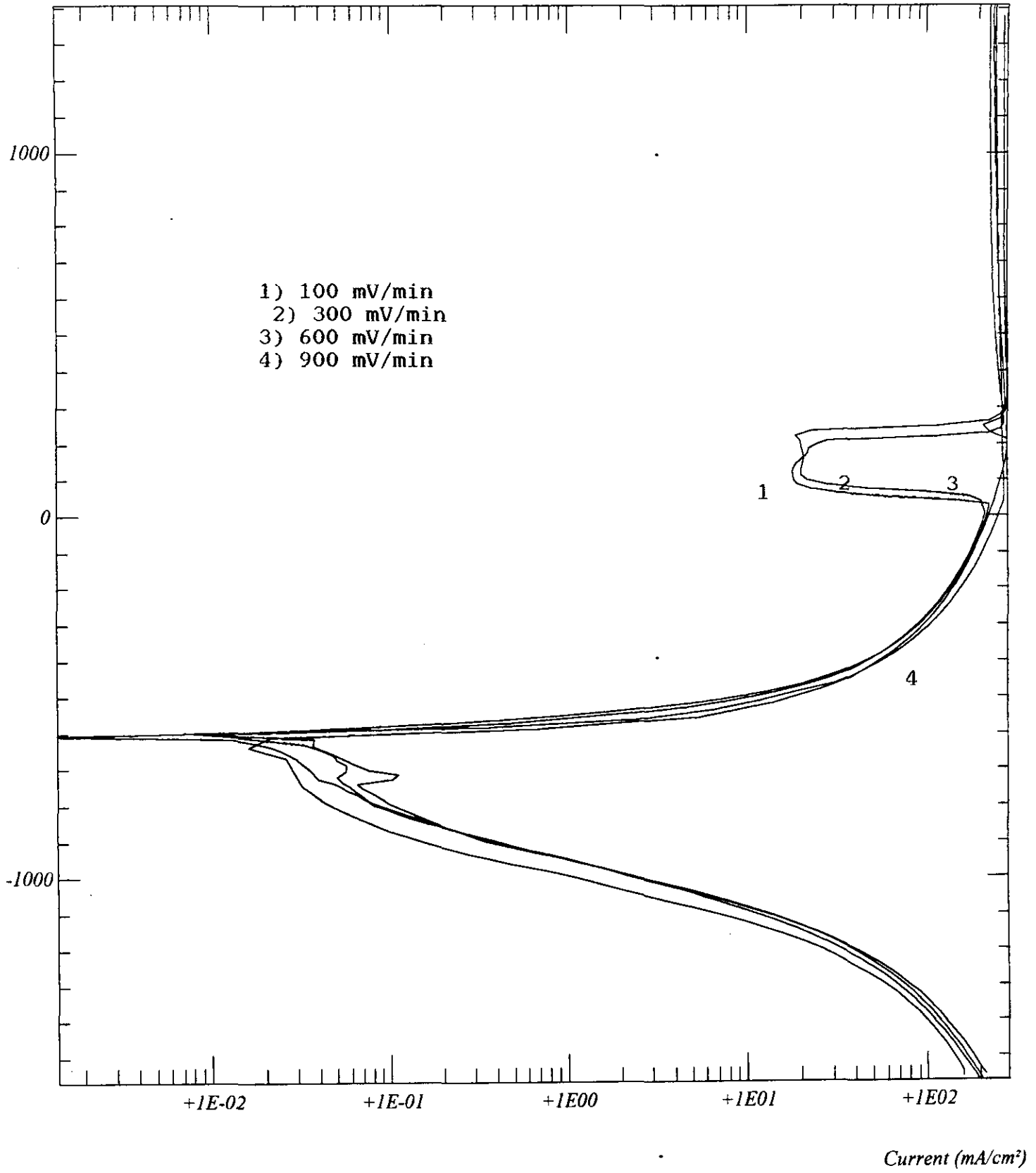


Potential Wrt. (mV)

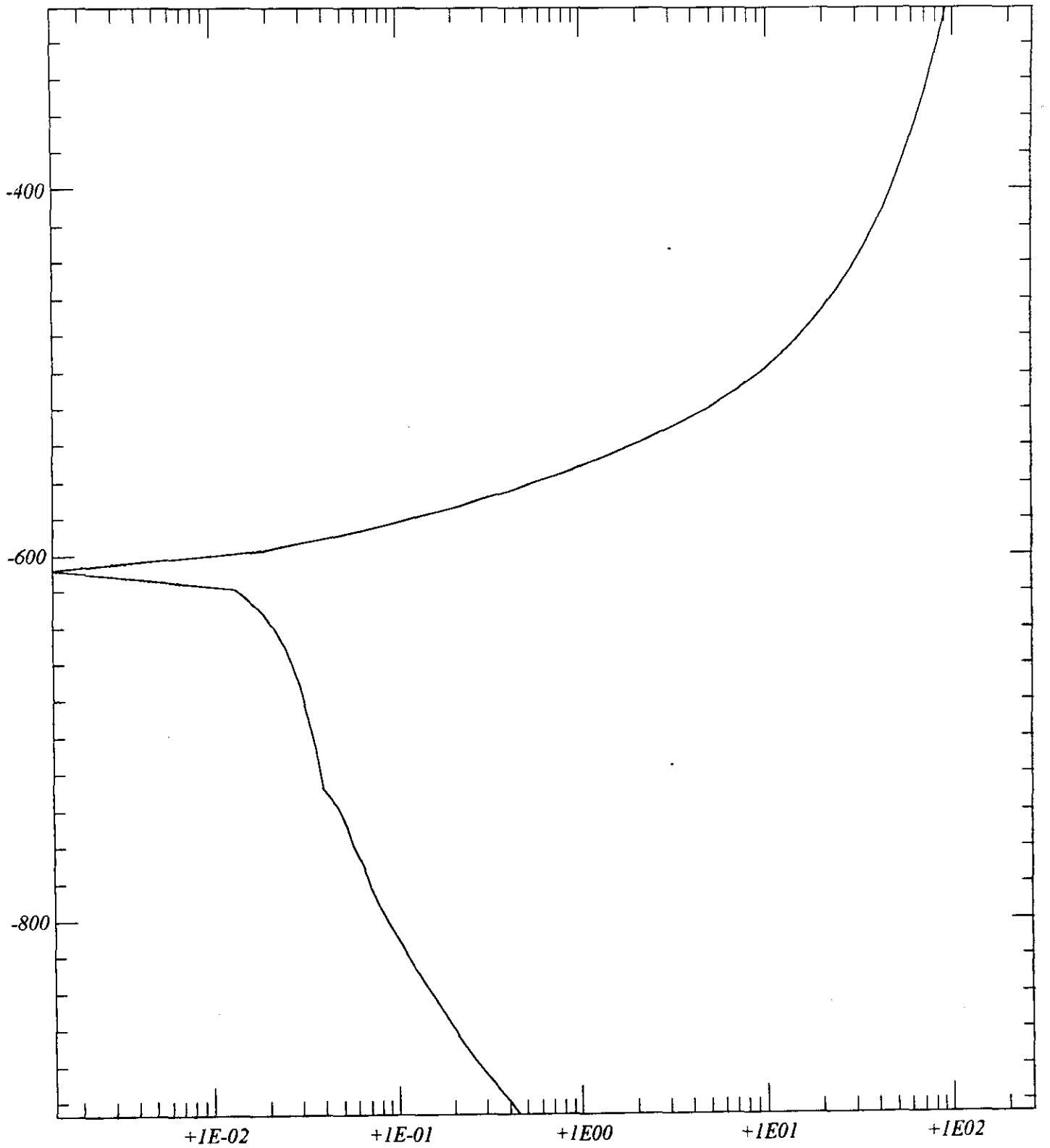
Curva de Polarización Sn en HCl = 0.5M



Potential Wrt. (mV)

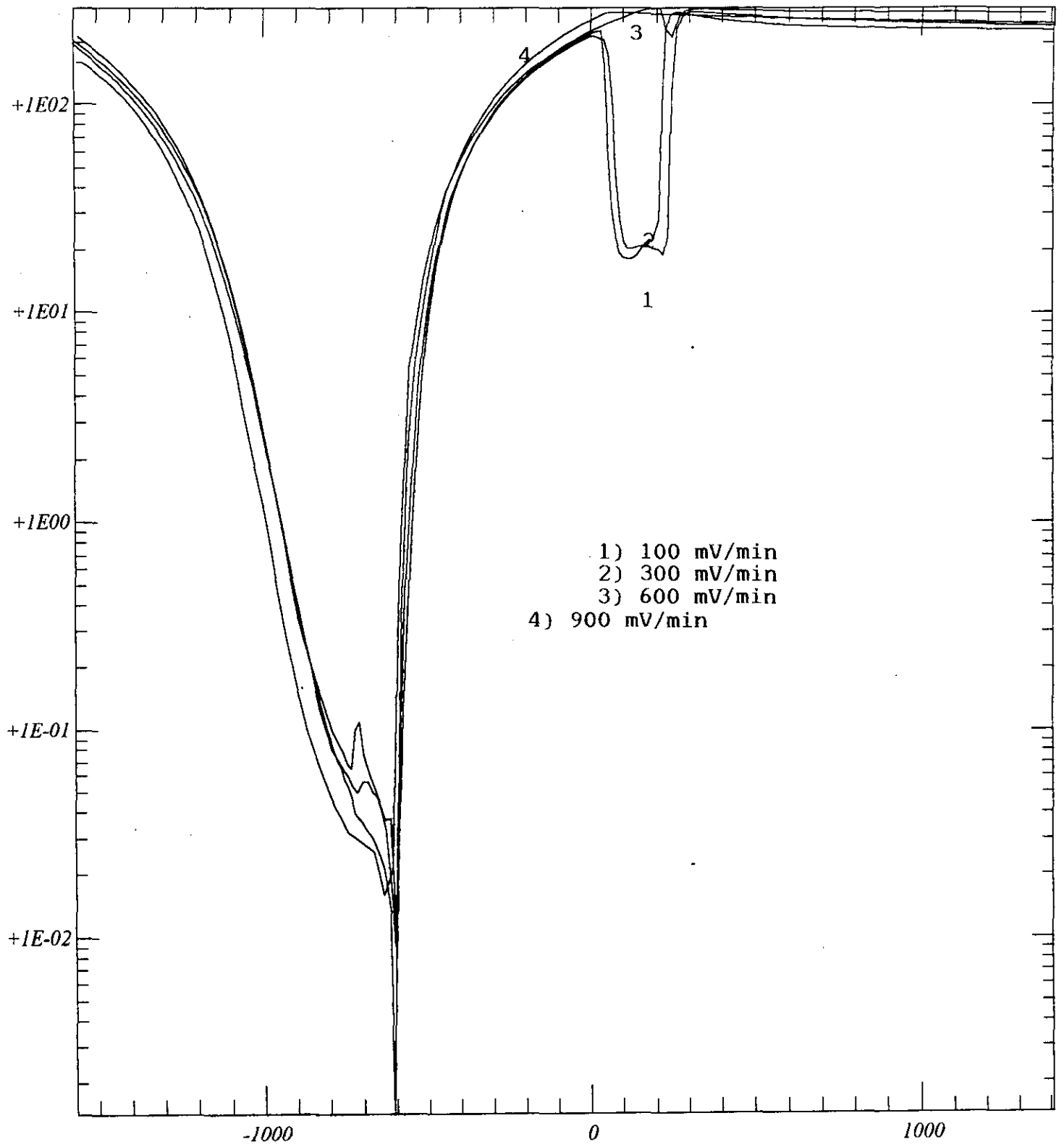


Potential Wrt. (mV)



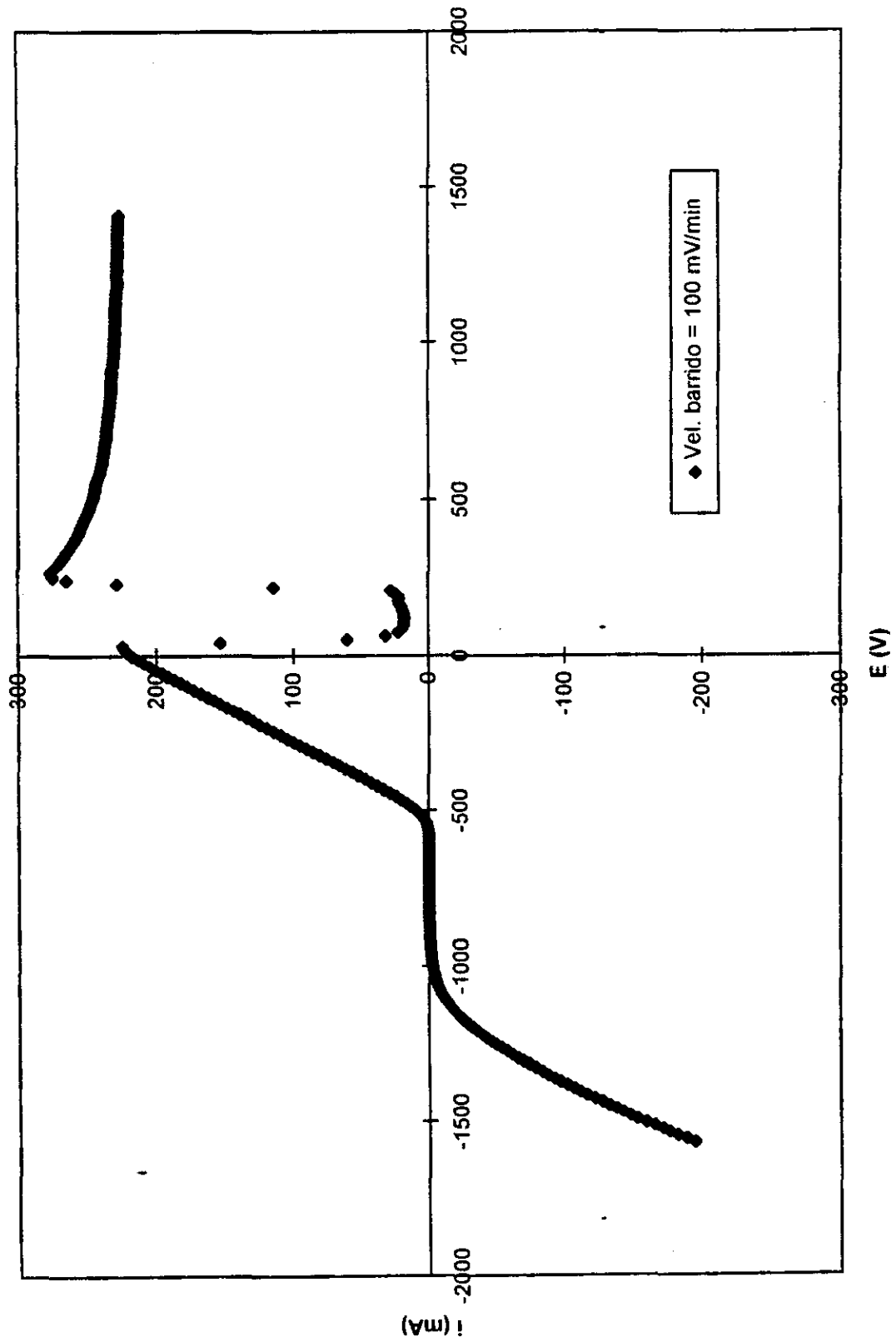
Current (mA/cm<sup>2</sup>)

Current (mA/cm<sup>2</sup>)



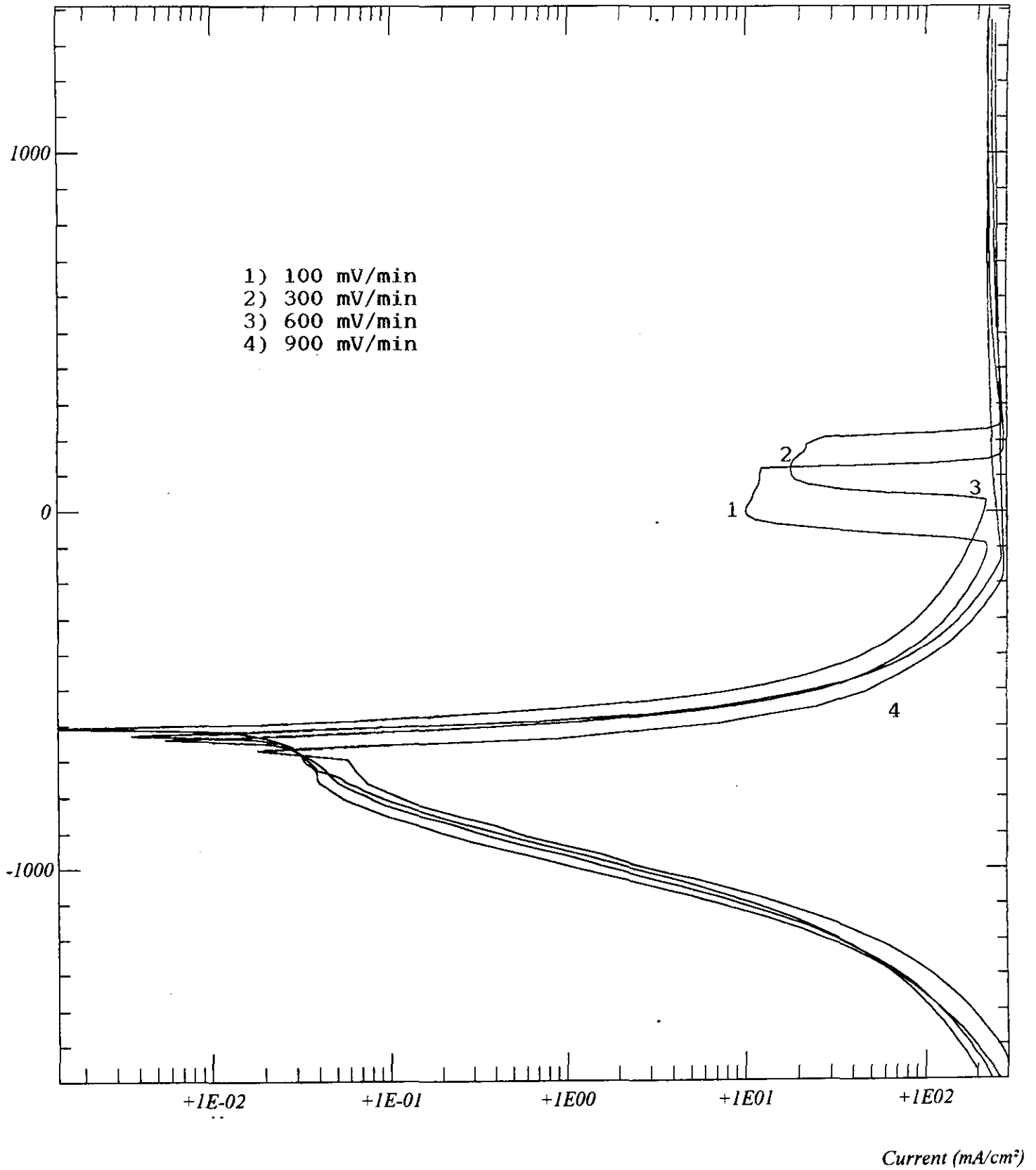
Potential Wrt. (mV)

Curva de Polarización Sn en HCl = 1M

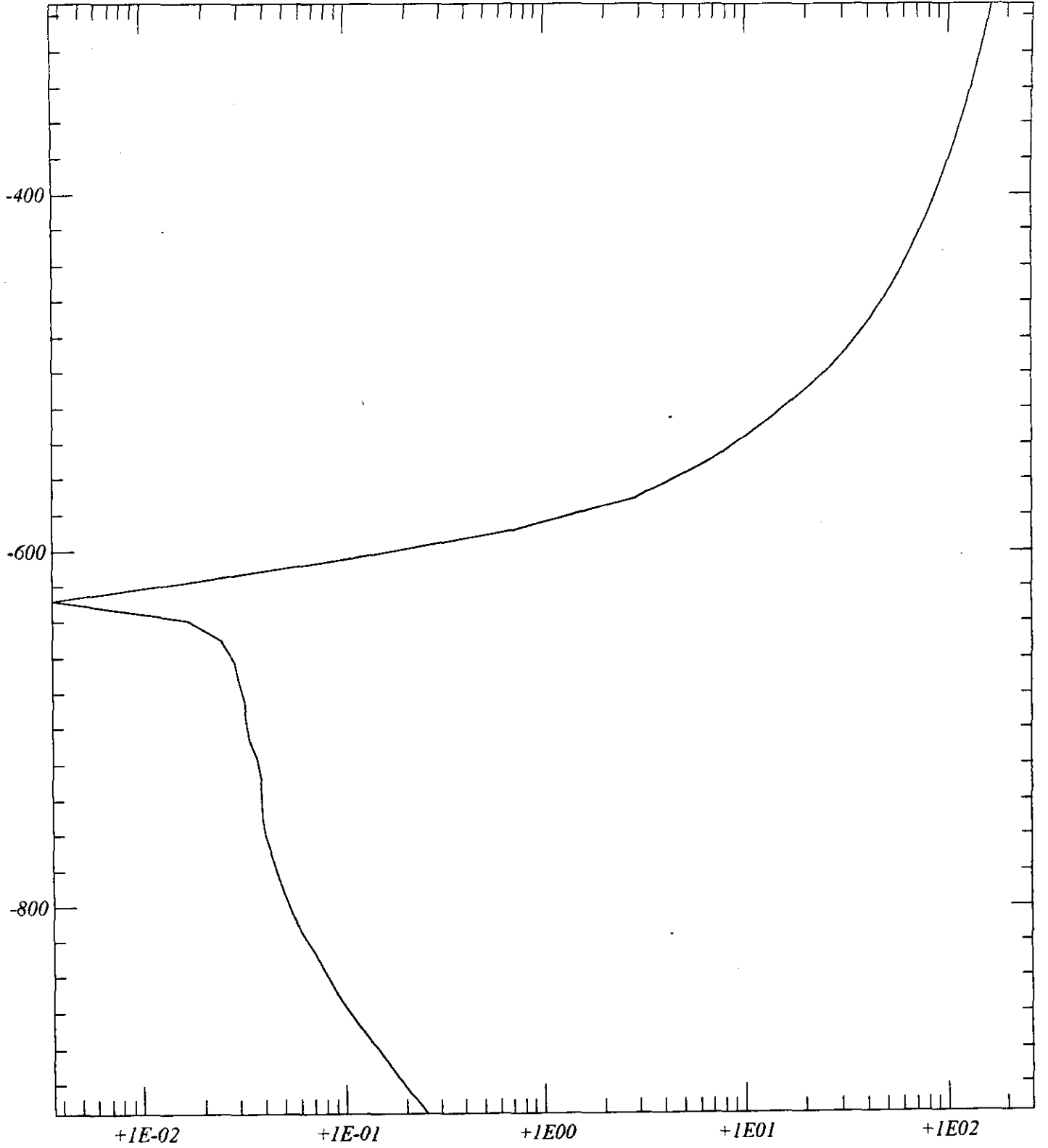




Potential Wrt. (mV)

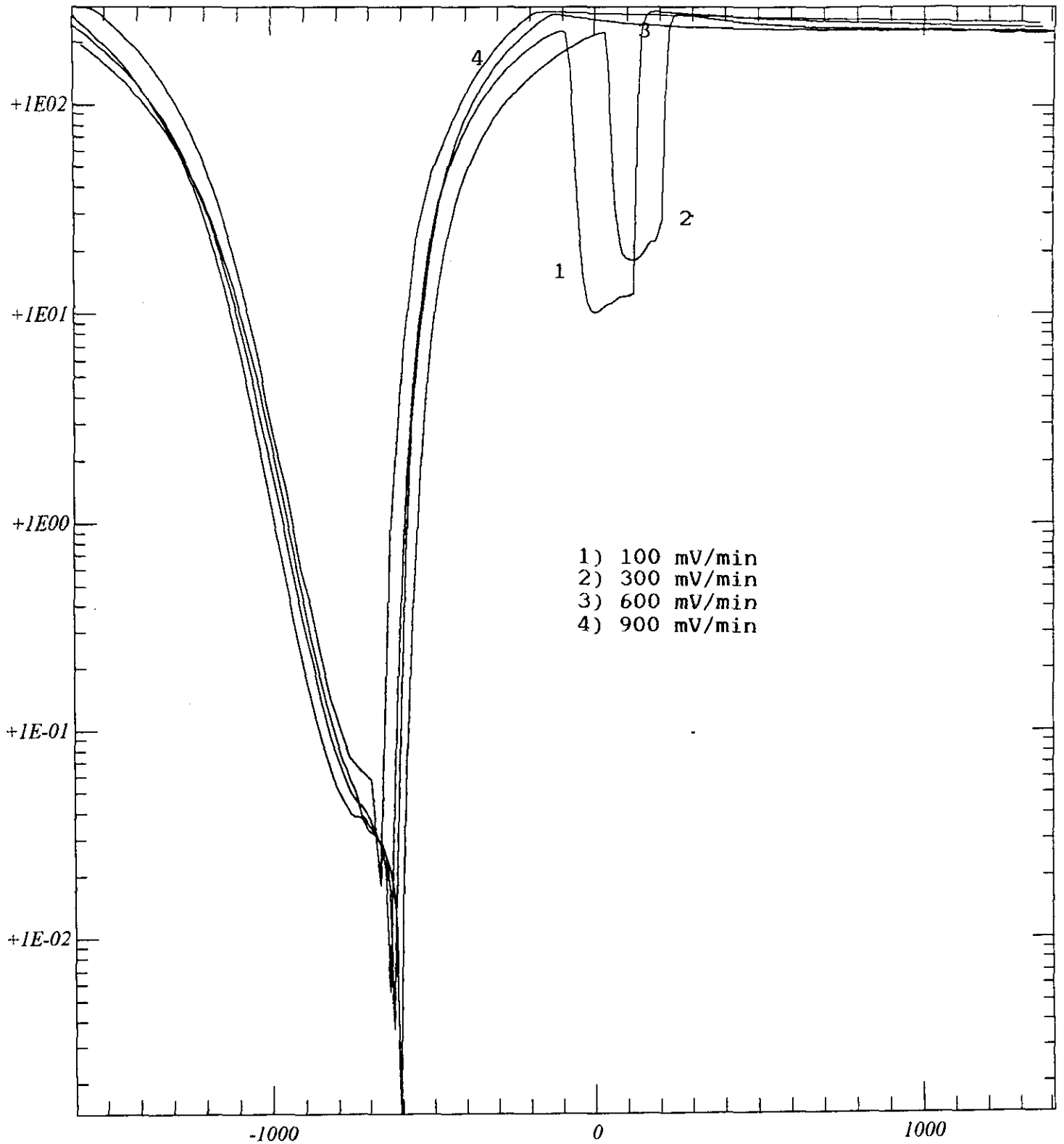


Potential Wrt. (mV)



Current (mA/cm²)

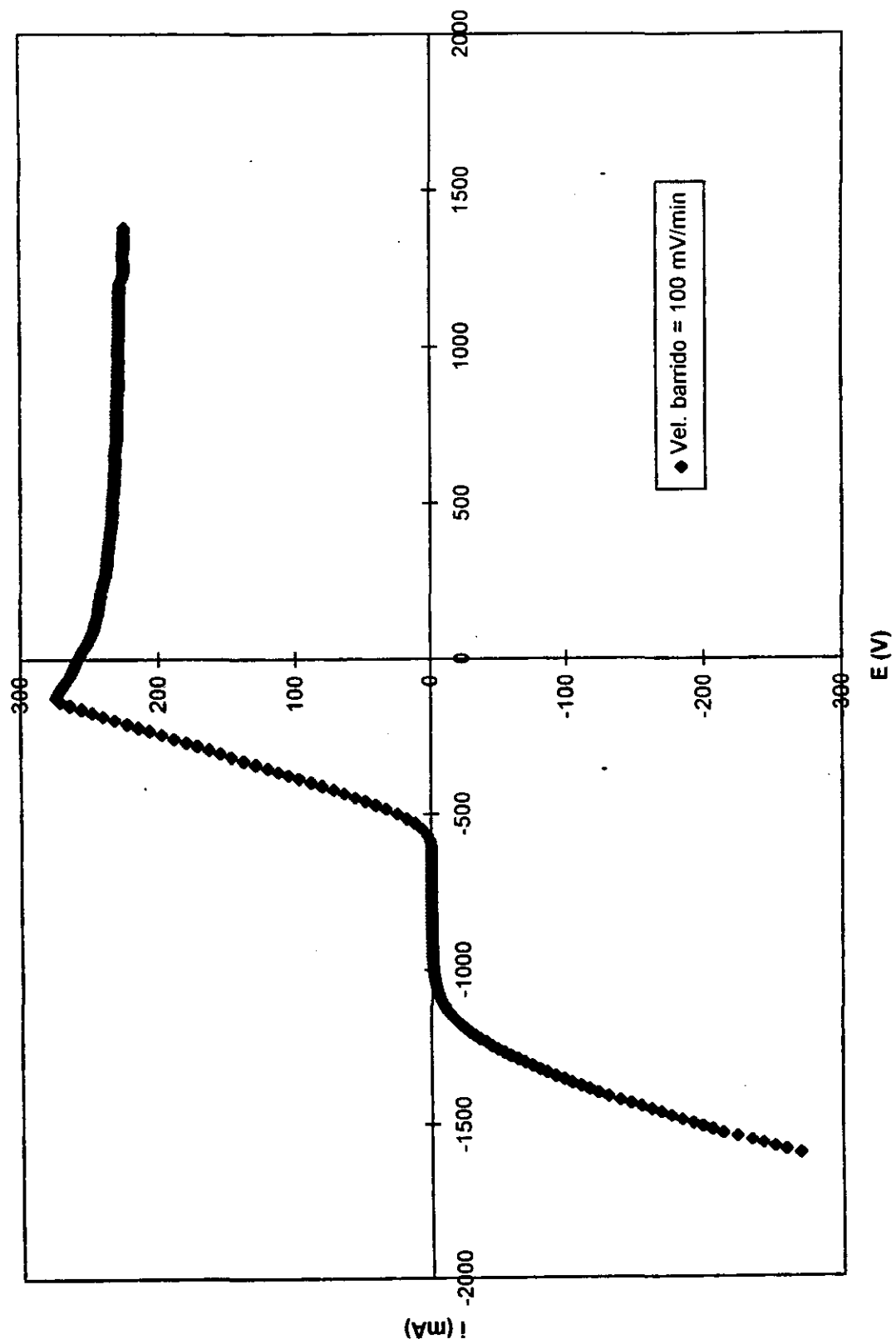
Current (mA/cm<sup>2</sup>)



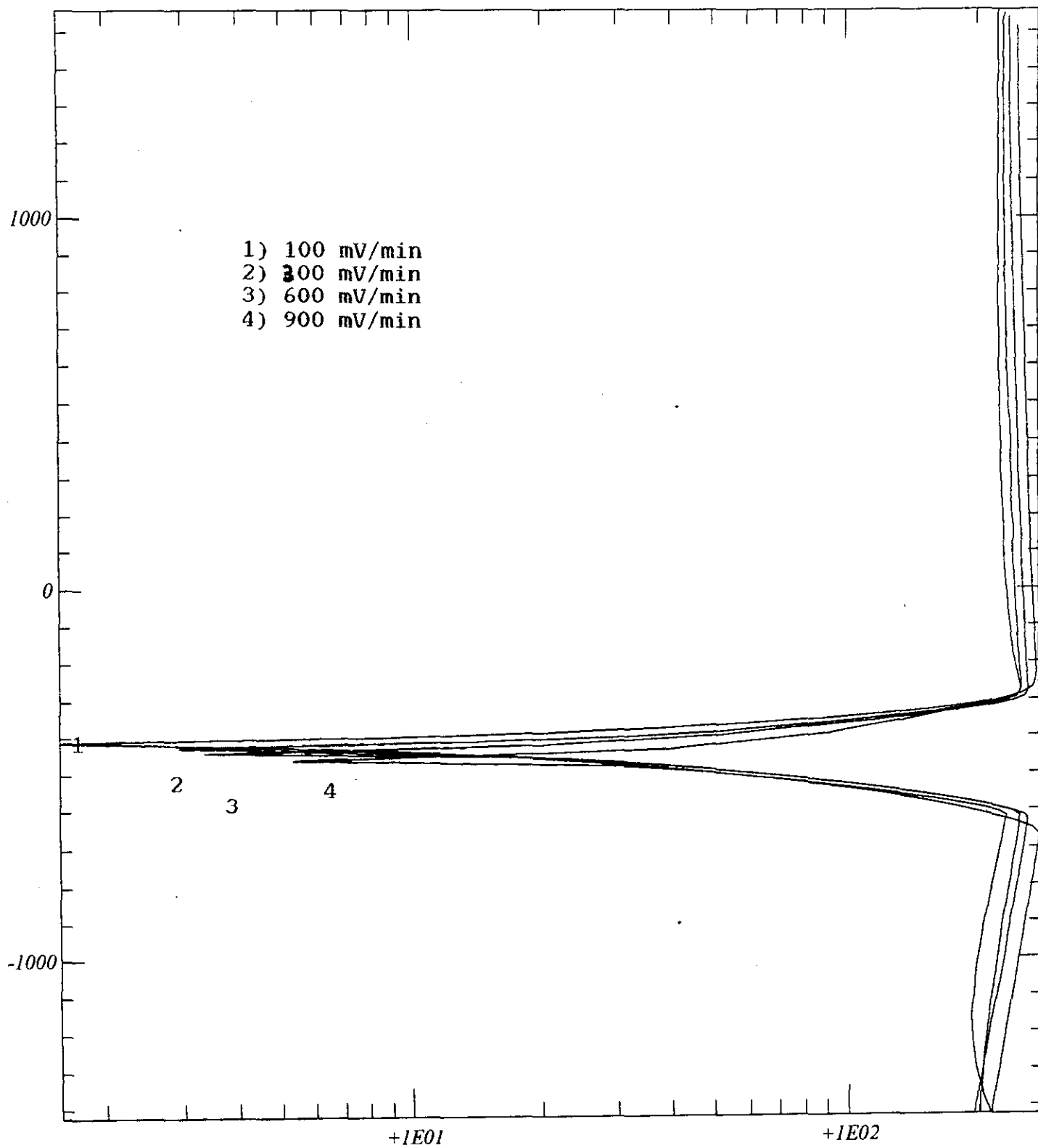
- 1) 100 mV/min
- 2) 300 mV/min
- 3) 600 mV/min
- 4) 900 mV/min

Potential Wrt. (mV)

Curva de Polarización Sn en HCl = 2M

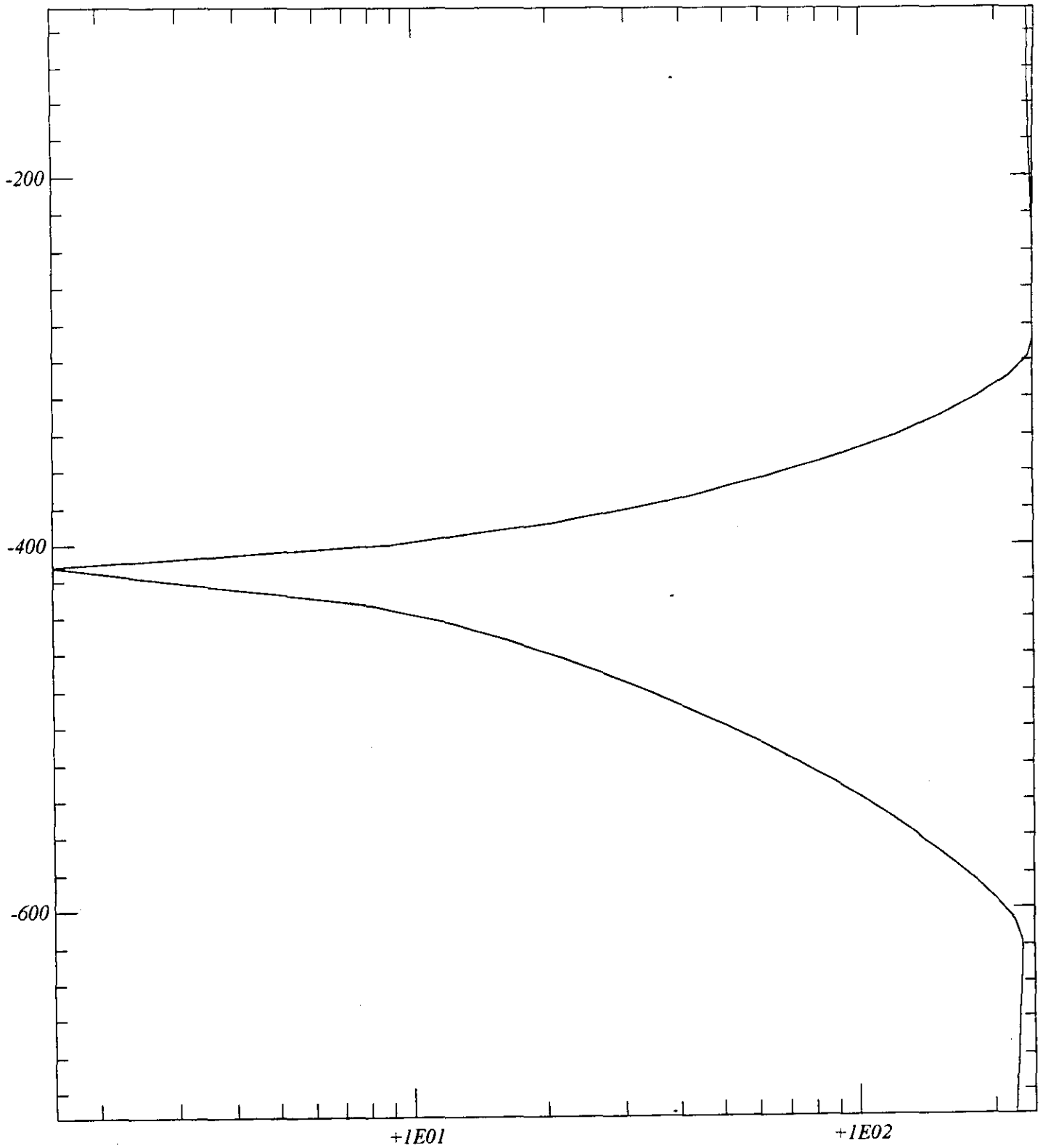


Potential Wrt. (mV)



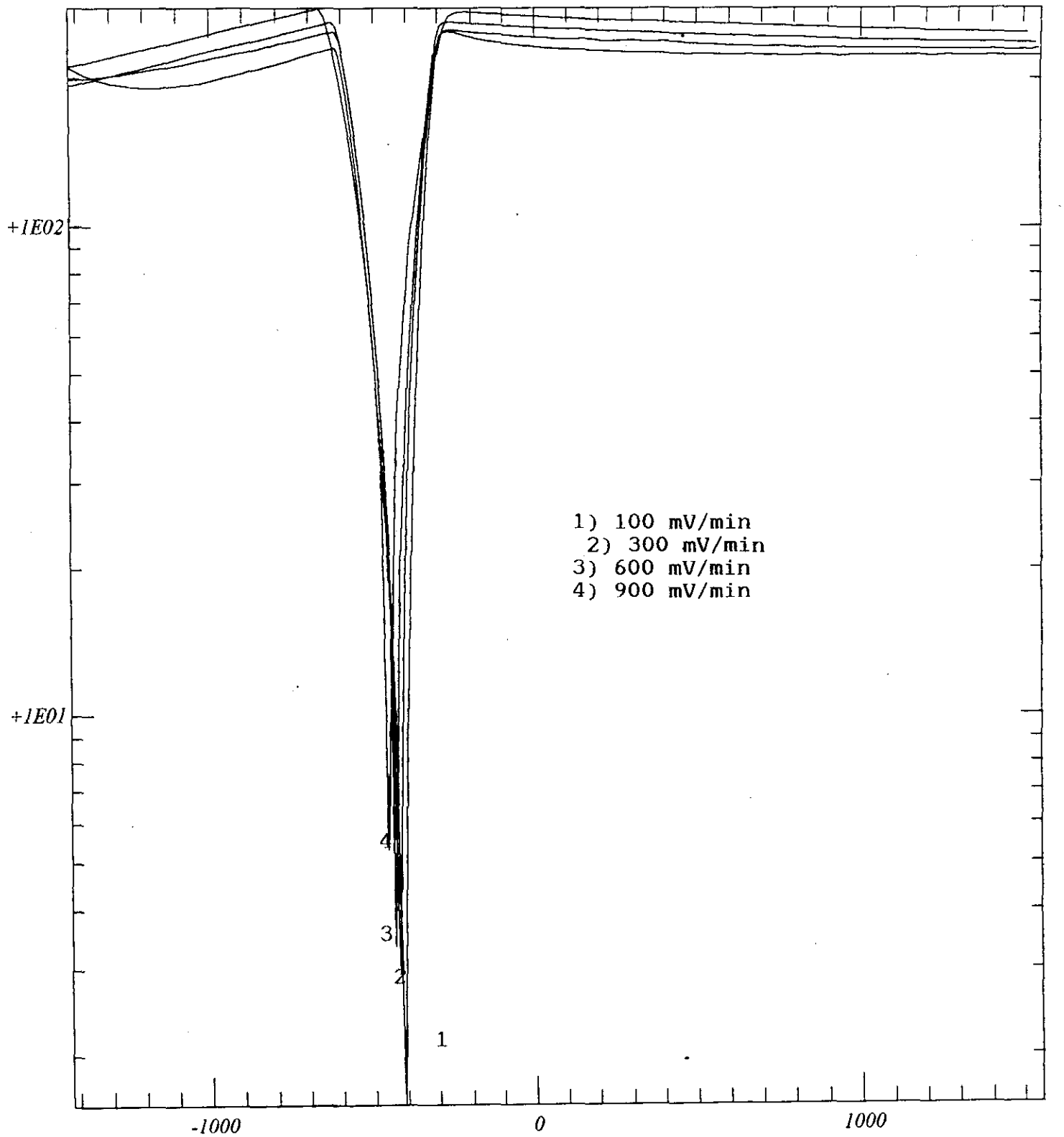
Current (mA/cm<sup>2</sup>)

Potential Wrt. (mV)



Current (mA/cm²)

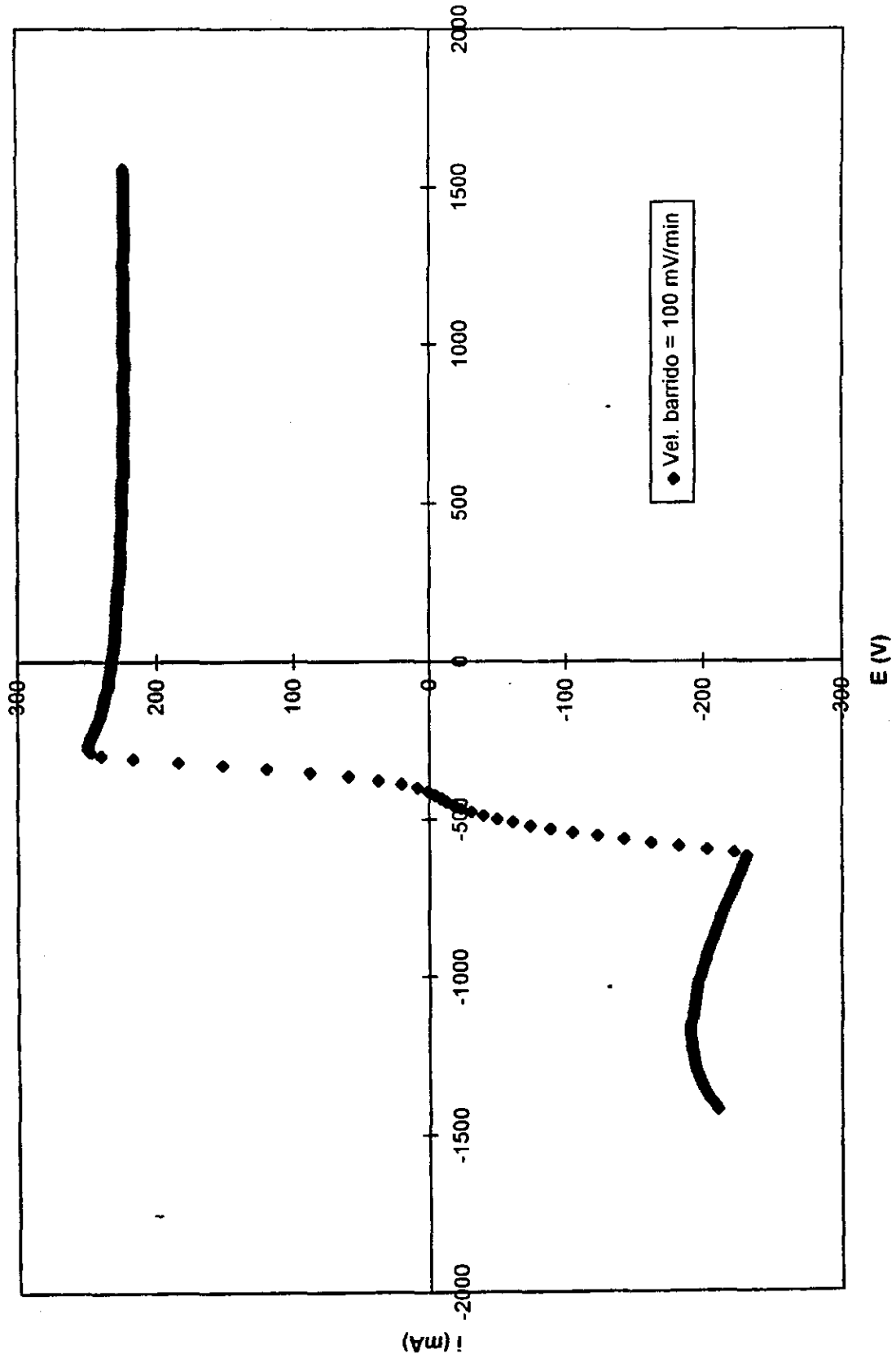
Current (mA/cm<sup>2</sup>)



- 1) 100 mV/min
- 2) 300 mV/min
- 3) 600 mV/min
- 4) 900 mV/min

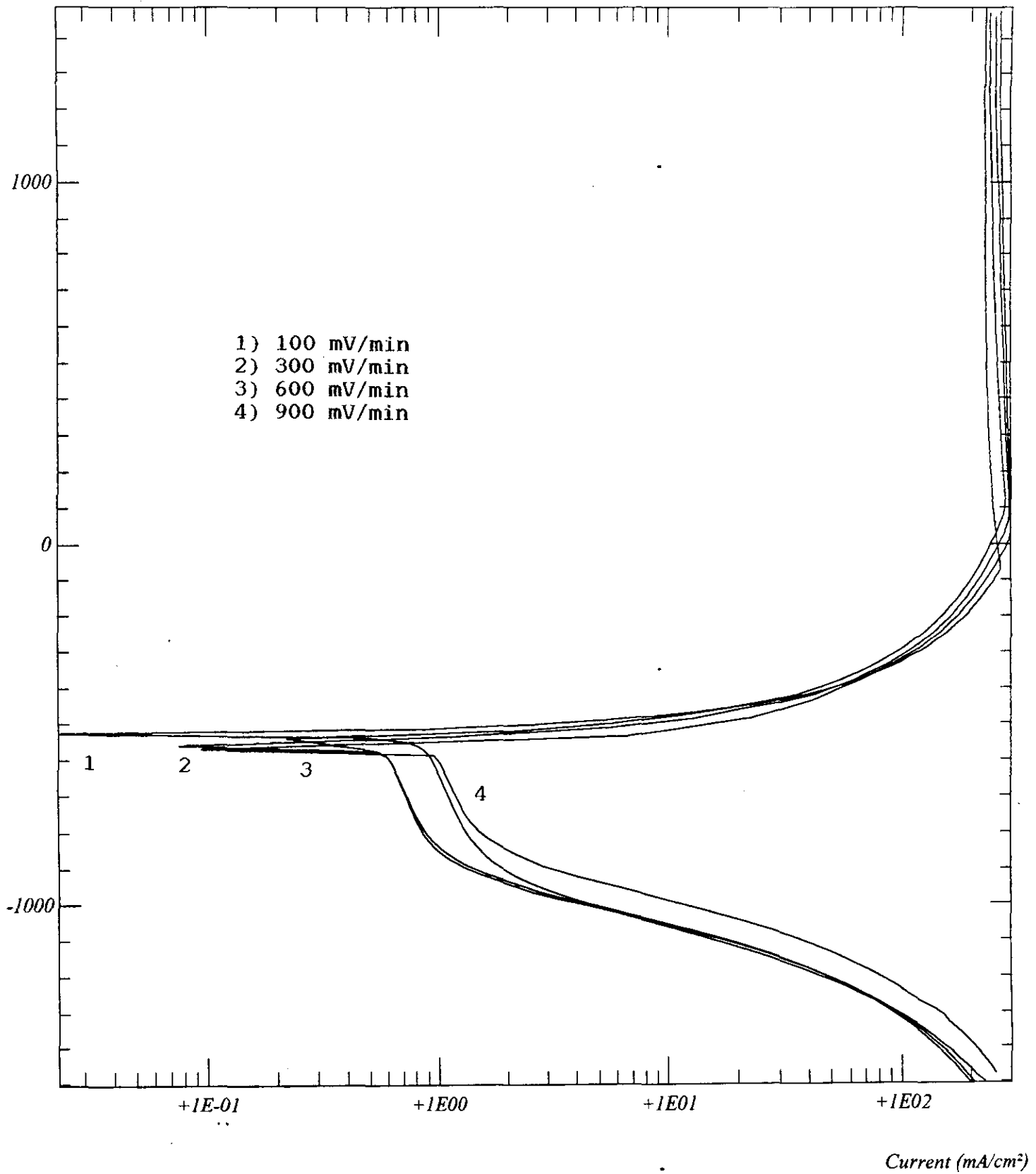
Potential Wrt. (mV)

Curva de Polarización Sn en HCl = 3M

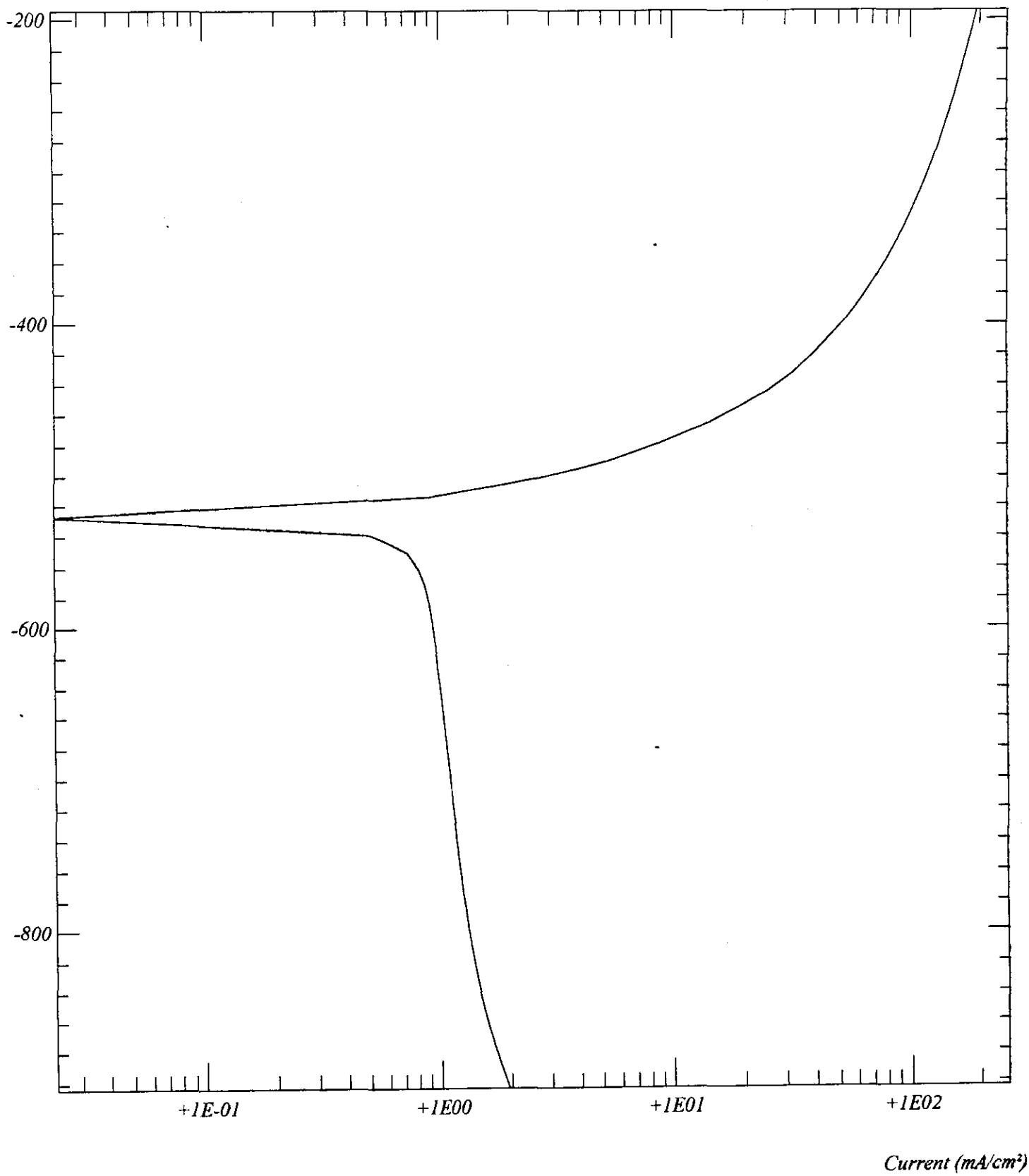




Potential Wrt. (mV)

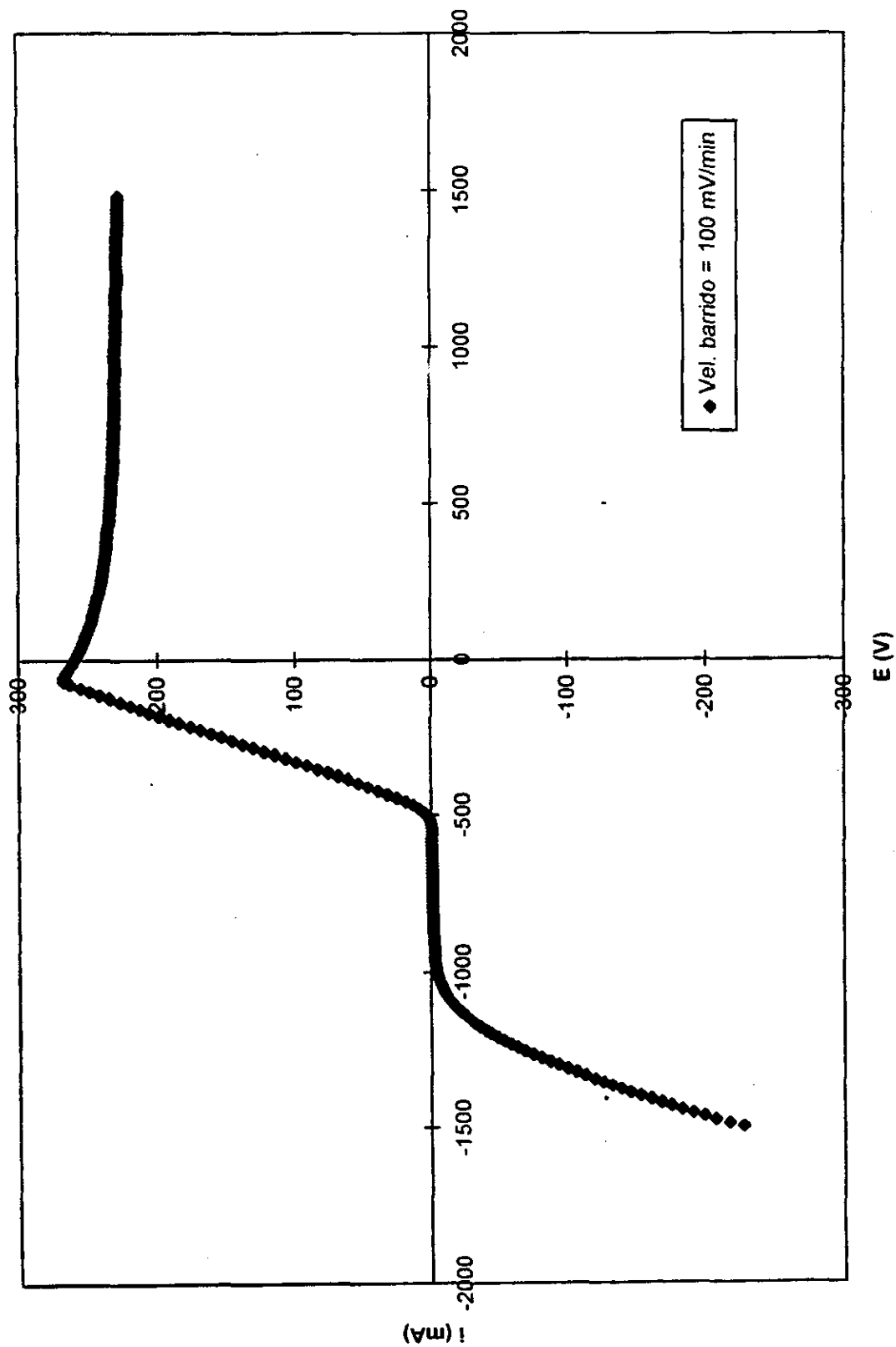


Potential Wrt. (mV)

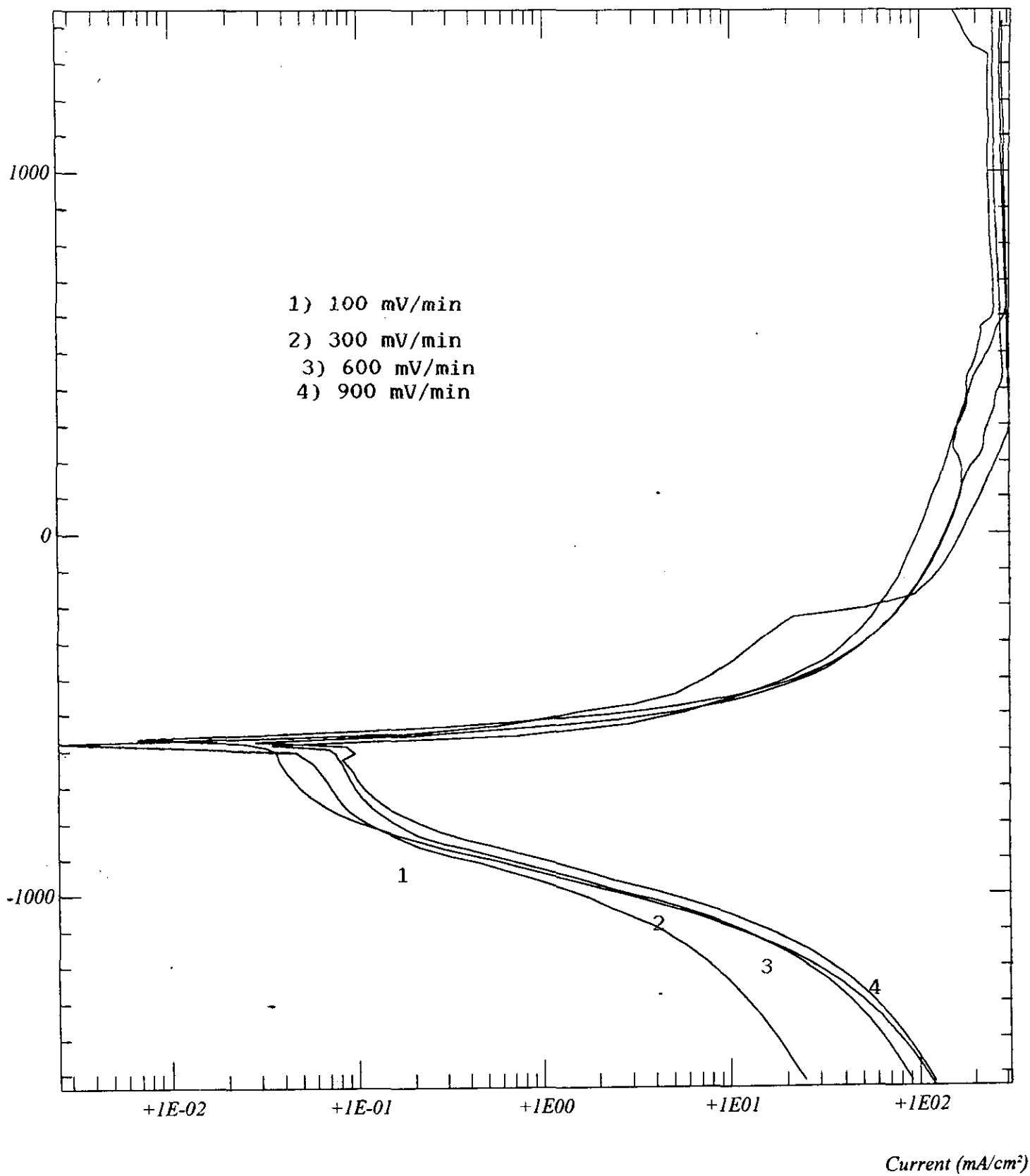




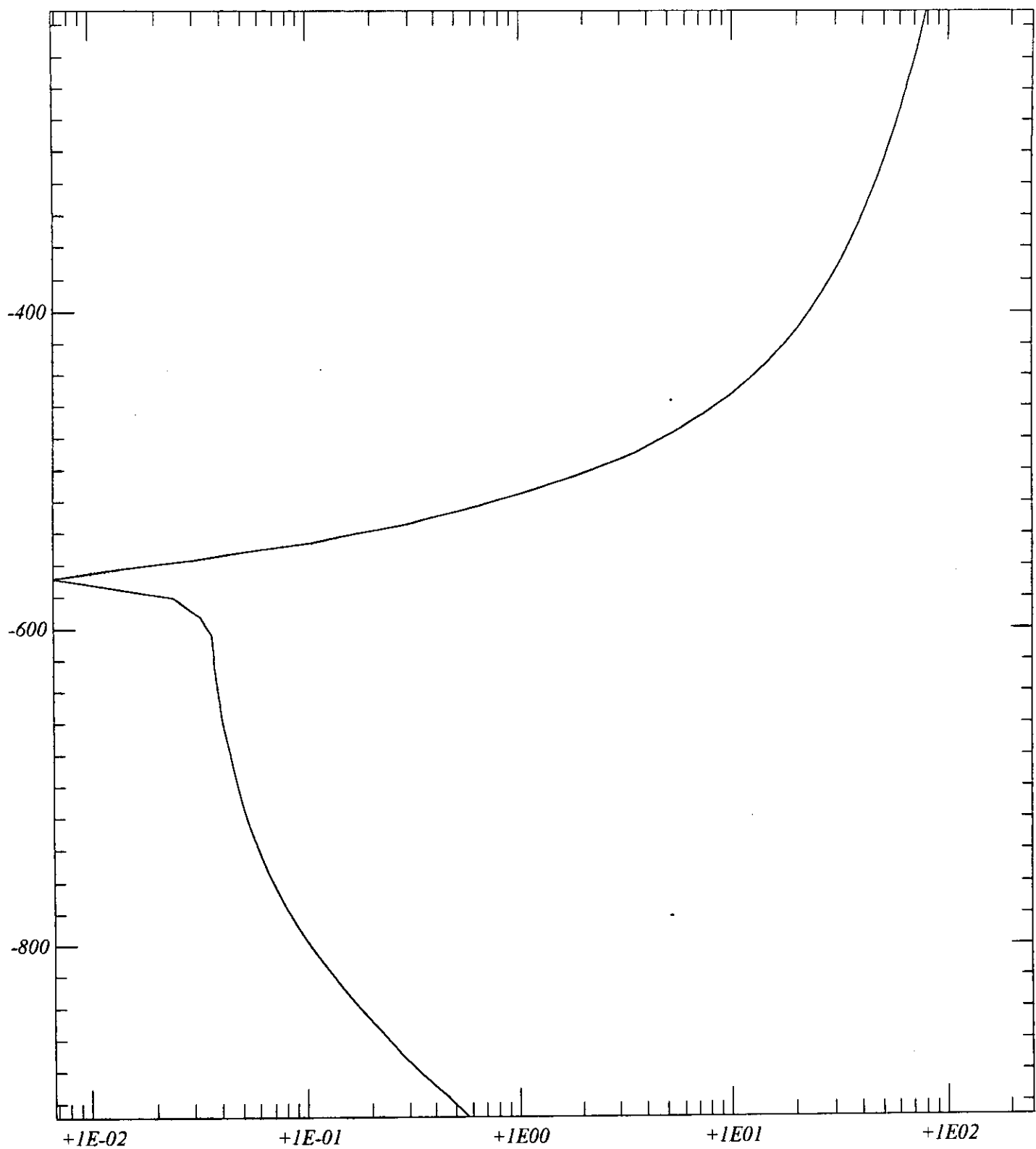
Curva de Polarización Sn en  $H_2SO_4 = 0.5M$



Potential Wrt. (mV)

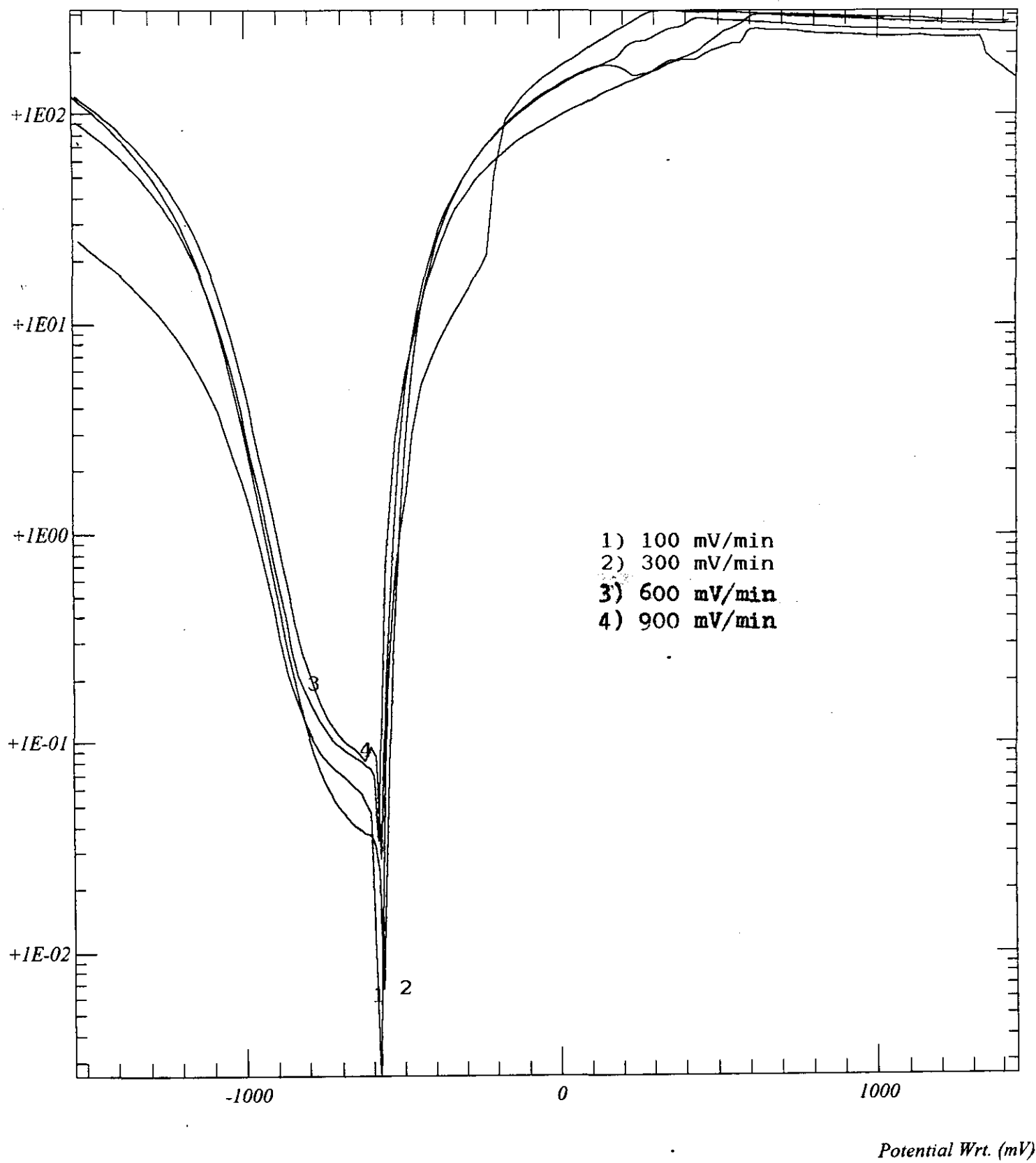


Potential Wrt. (mV)

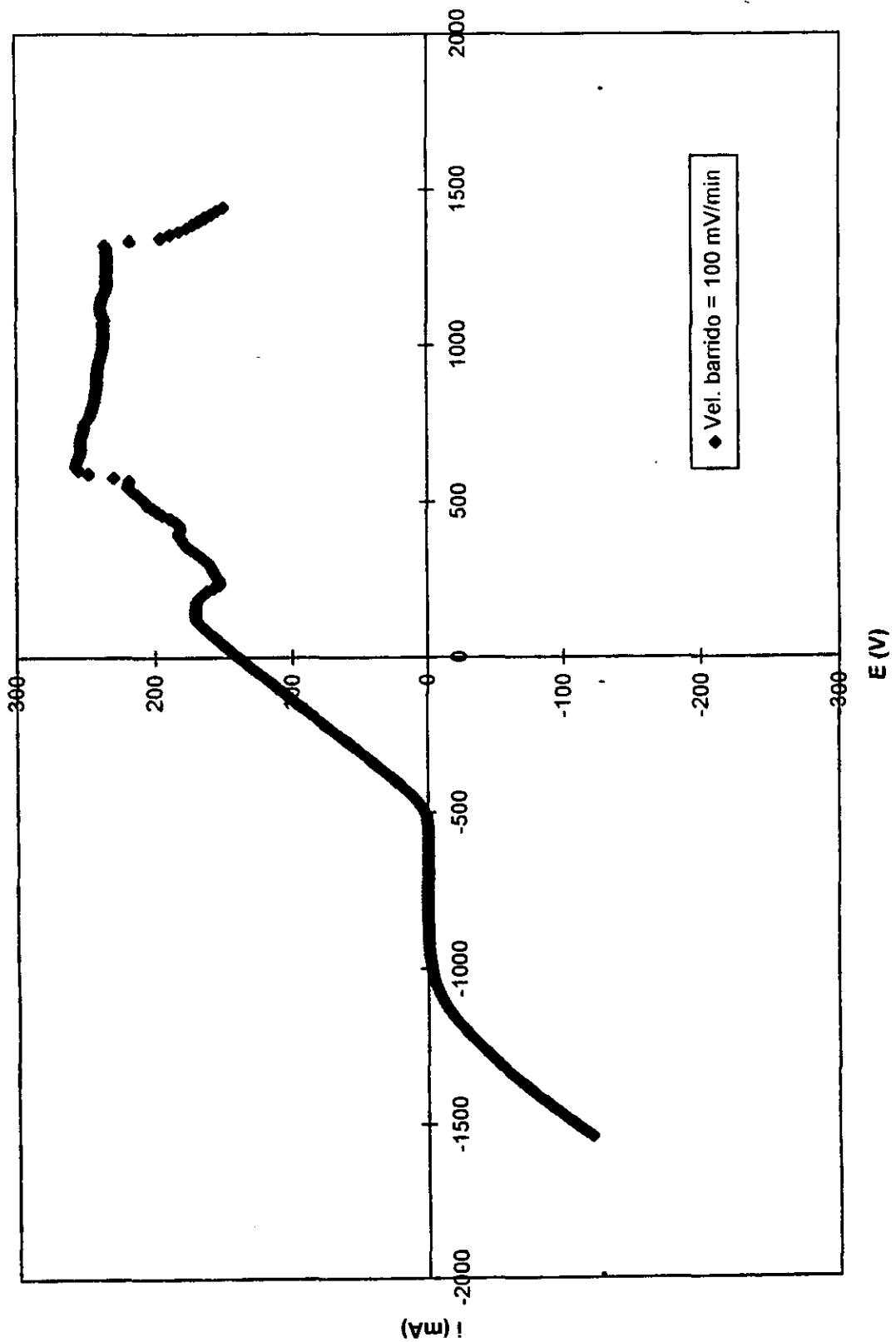


Current (mA/cm²)

Current (mA/cm<sup>2</sup>)

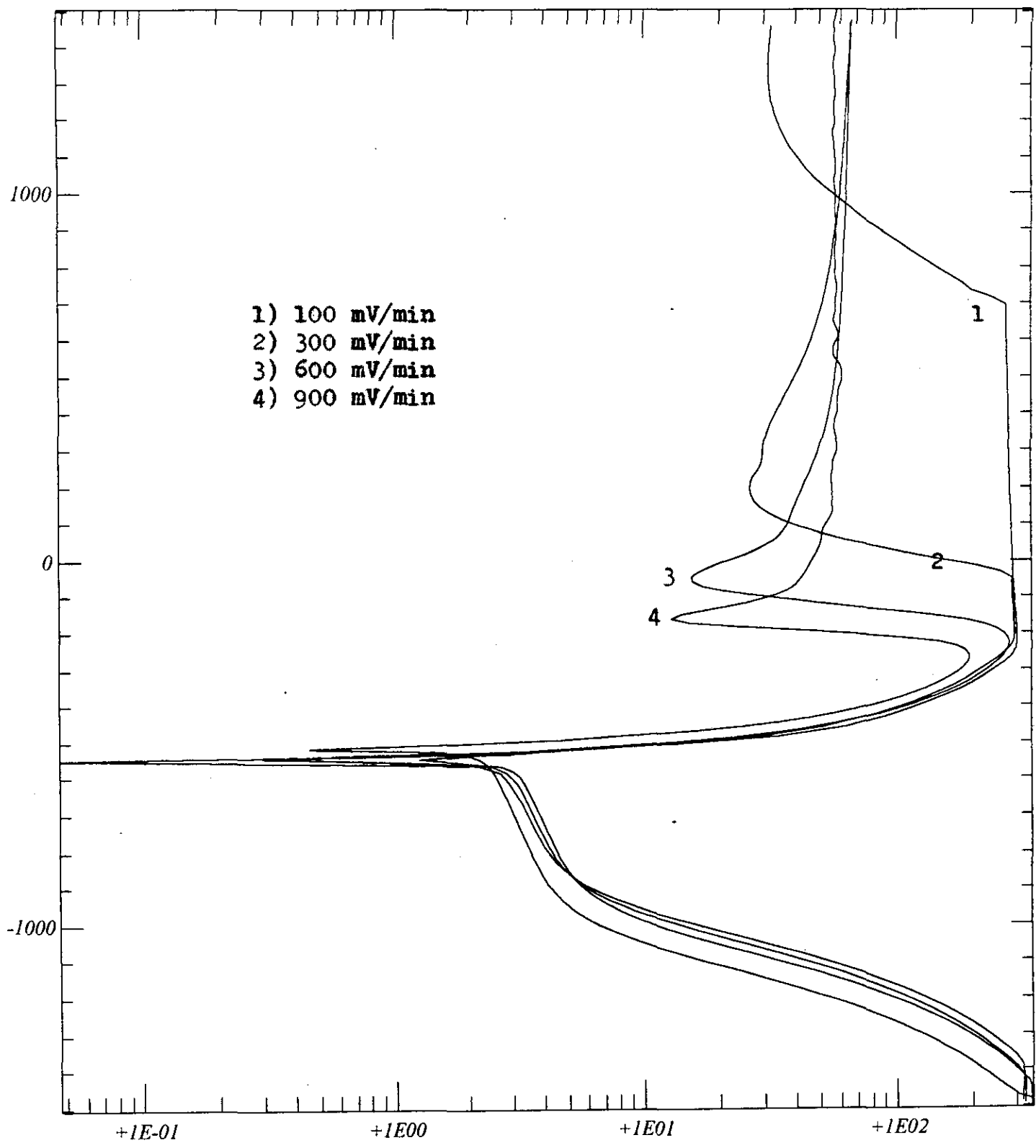


Curva de Polarización Sn en  $H_2SO_4 = 1M$



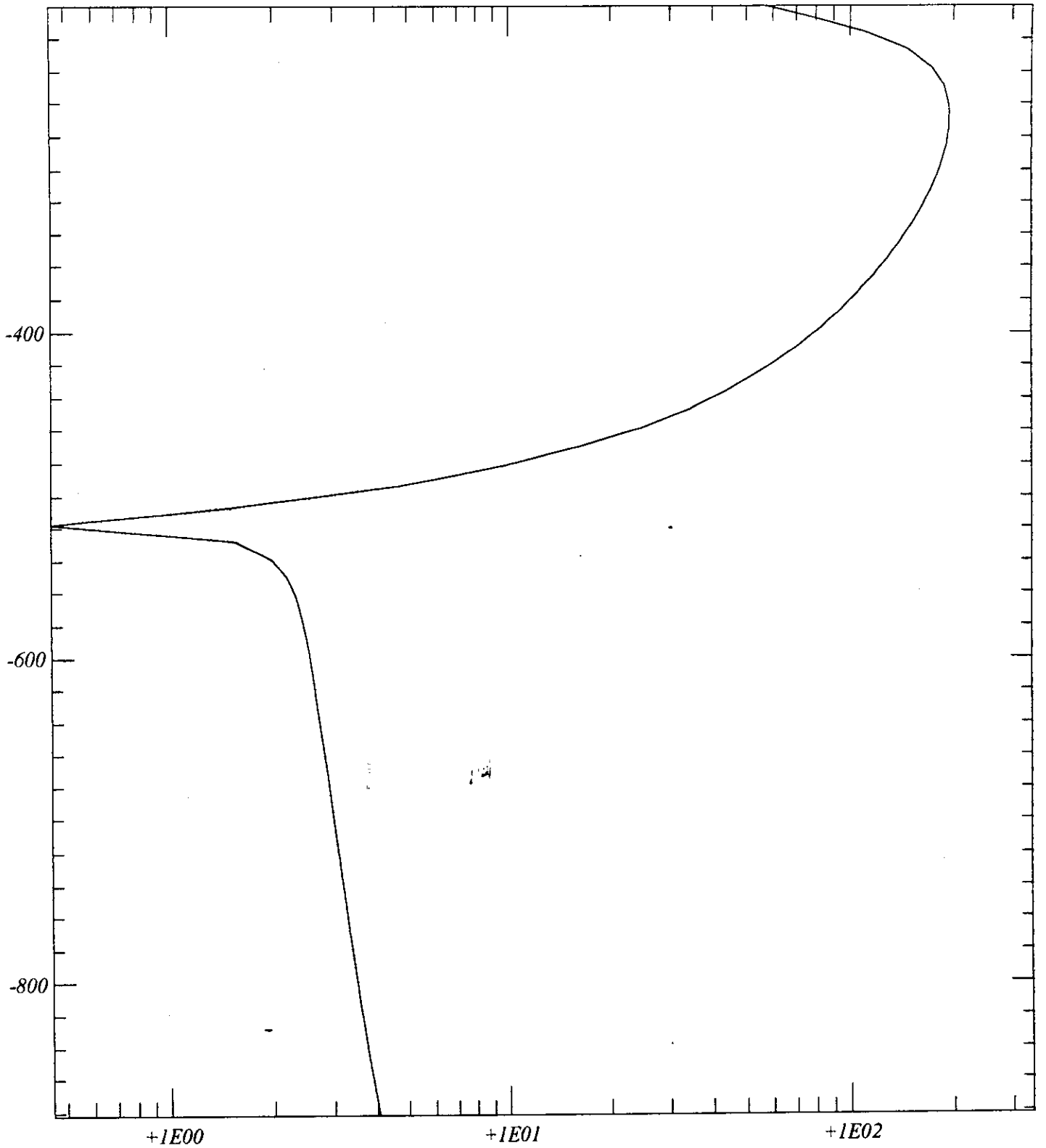


Potential Wrt. (mV)



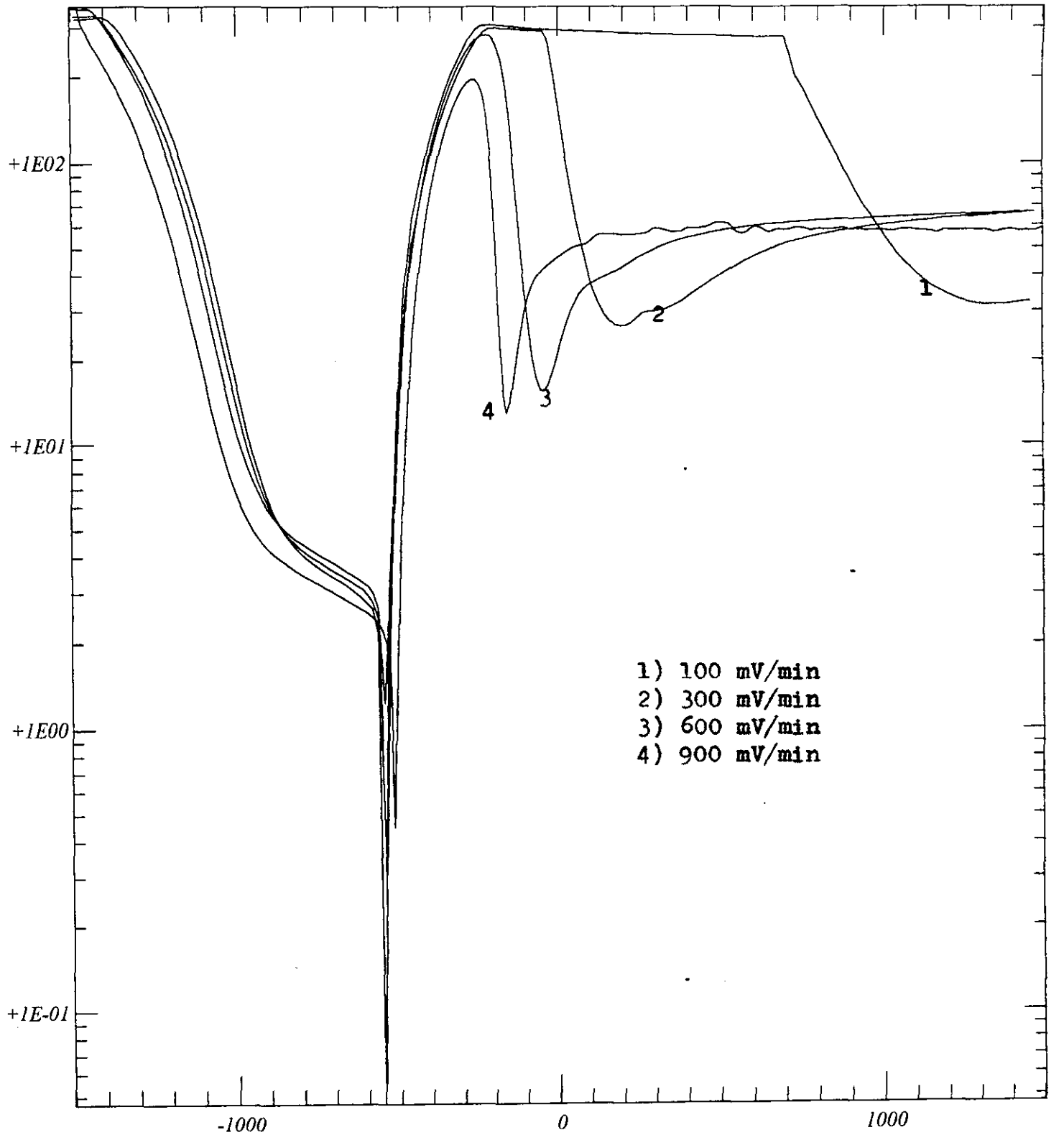
Current (mA/cm<sup>2</sup>)

Potential Wrt. (mV)



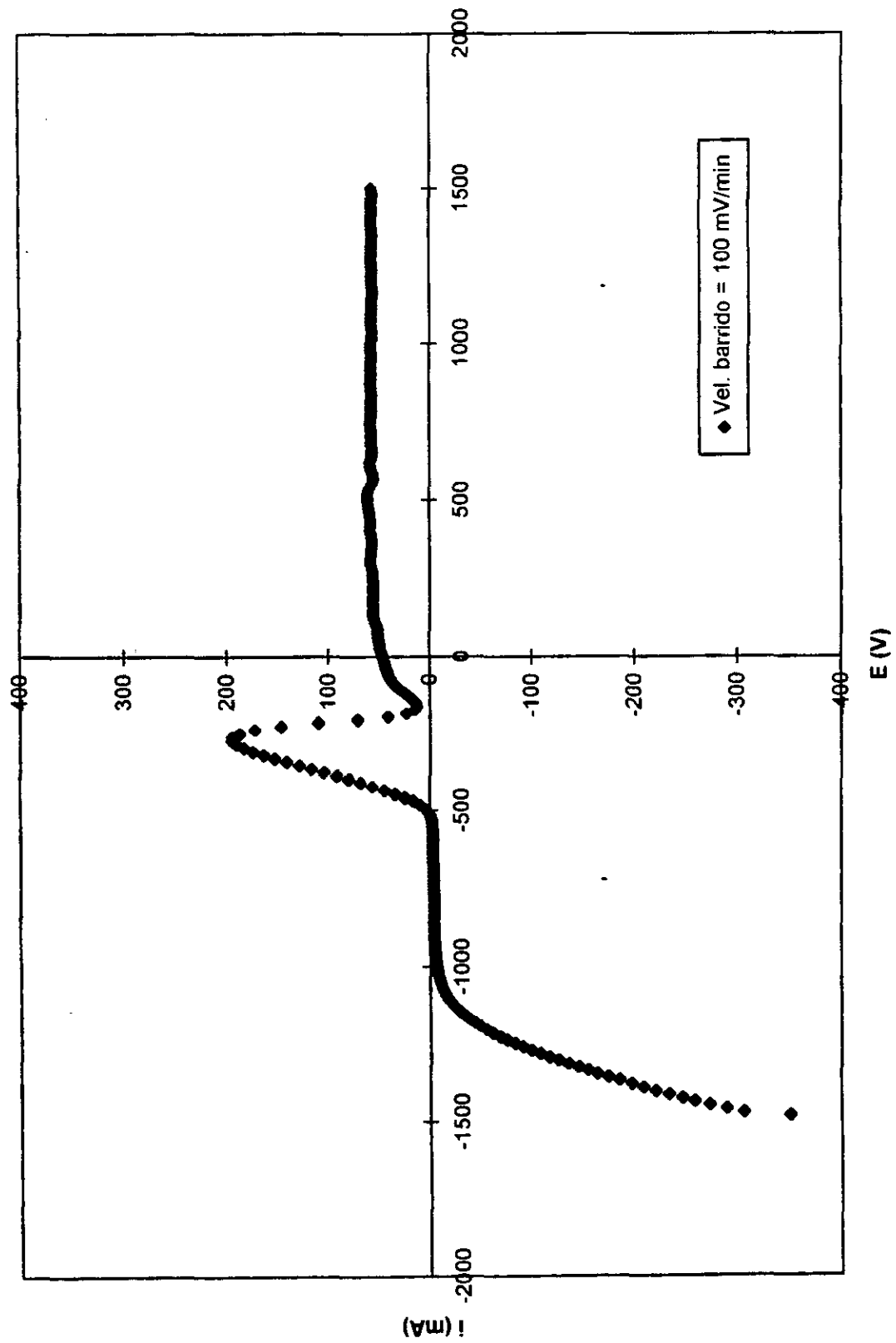
Current (mA/cm<sup>2</sup>)

Current (mA/cm<sup>2</sup>)

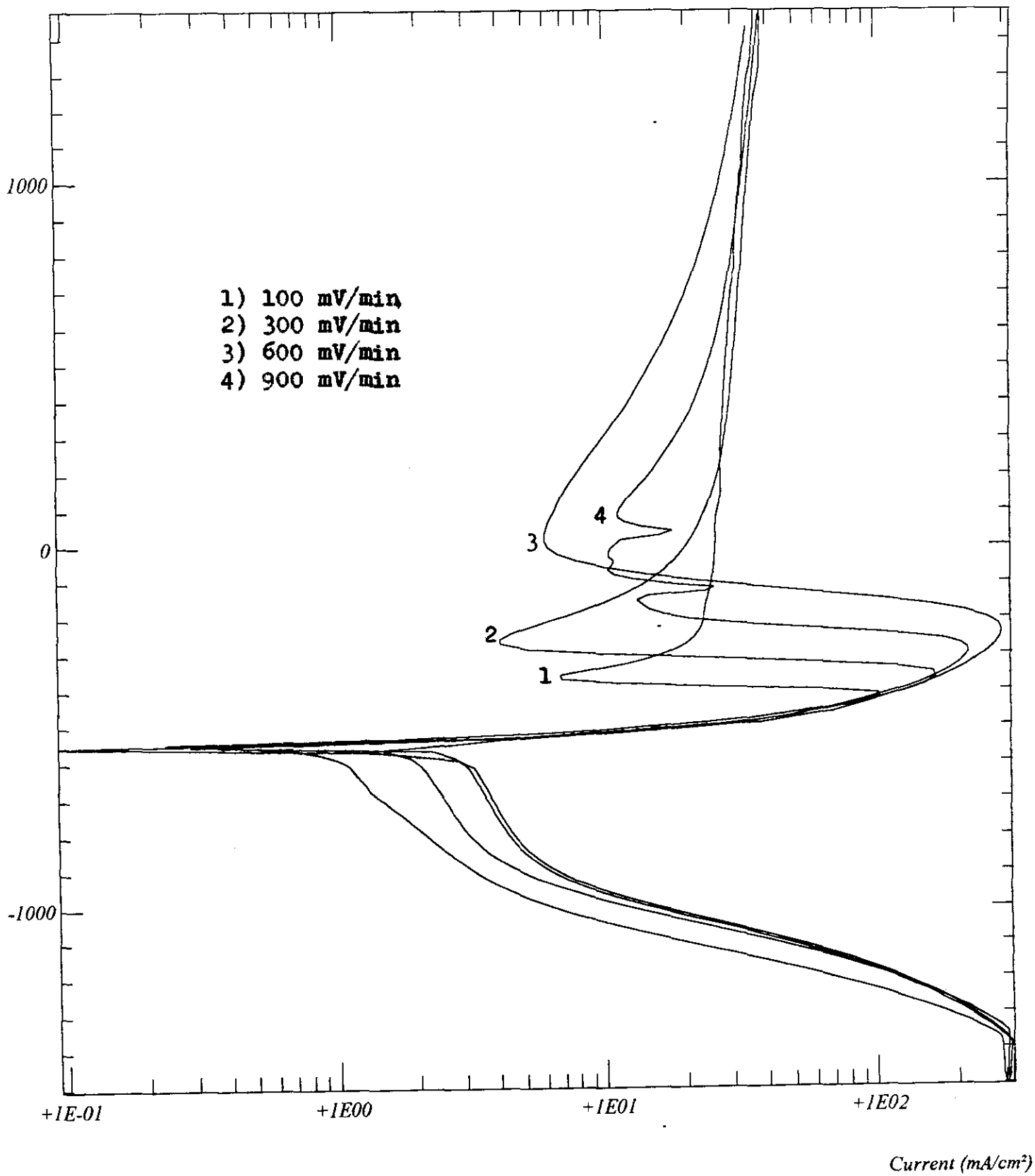


Potential Wrt. (mV)

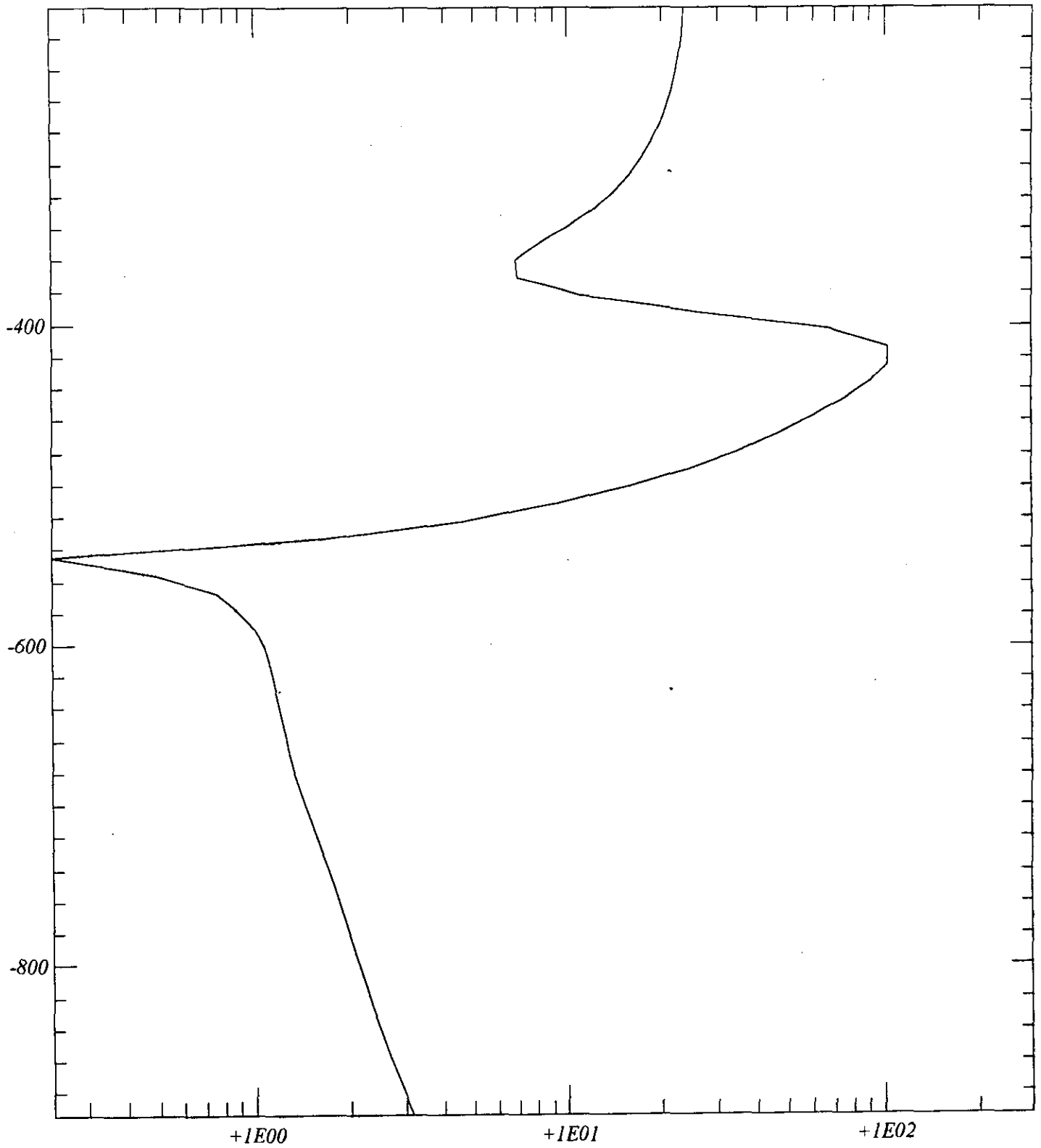
Curva de Polarización Sn en  $H_2SO_4 = 2M$



Potential Wrt. (mV)

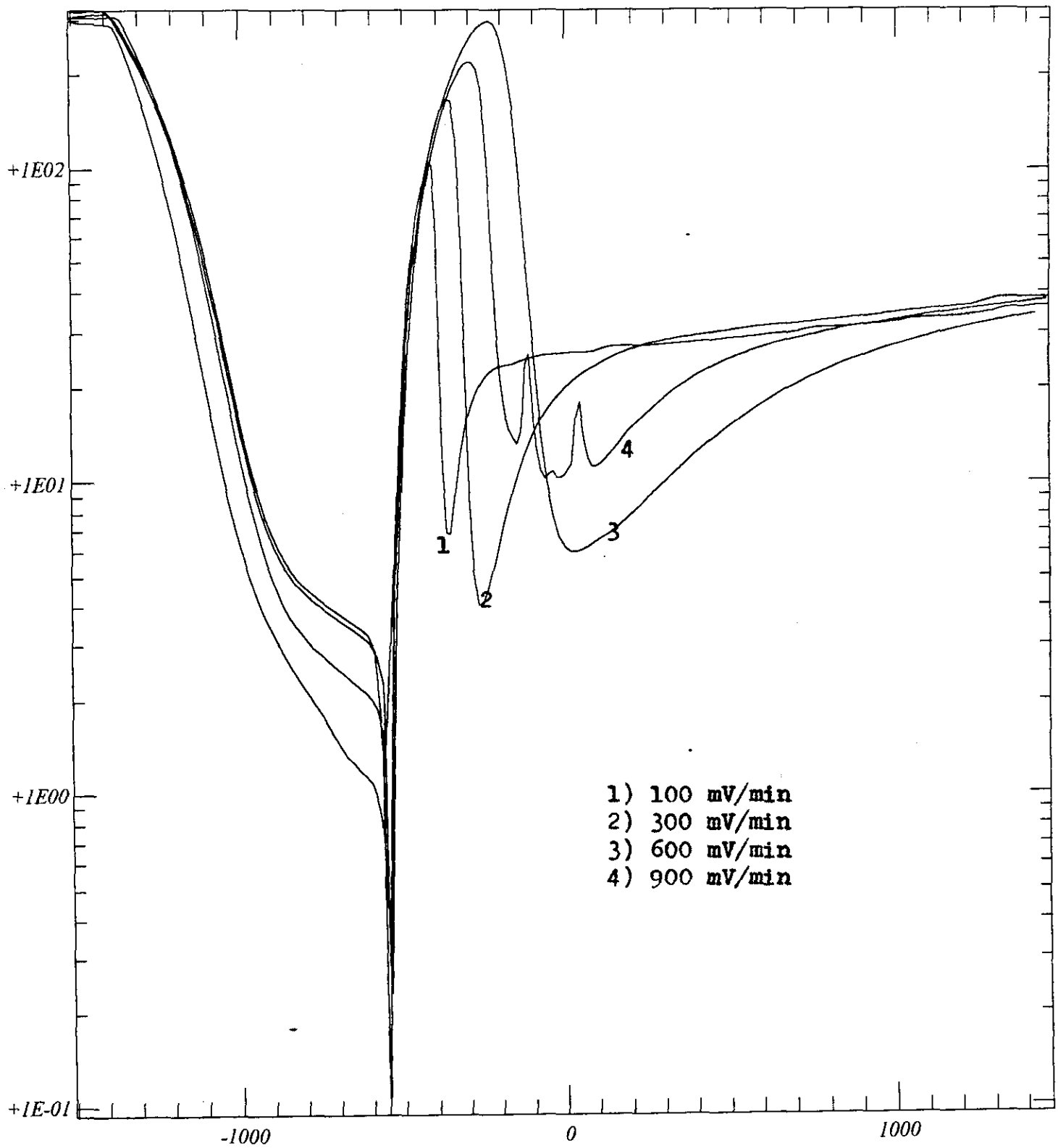


Potential Wrt. (mV)



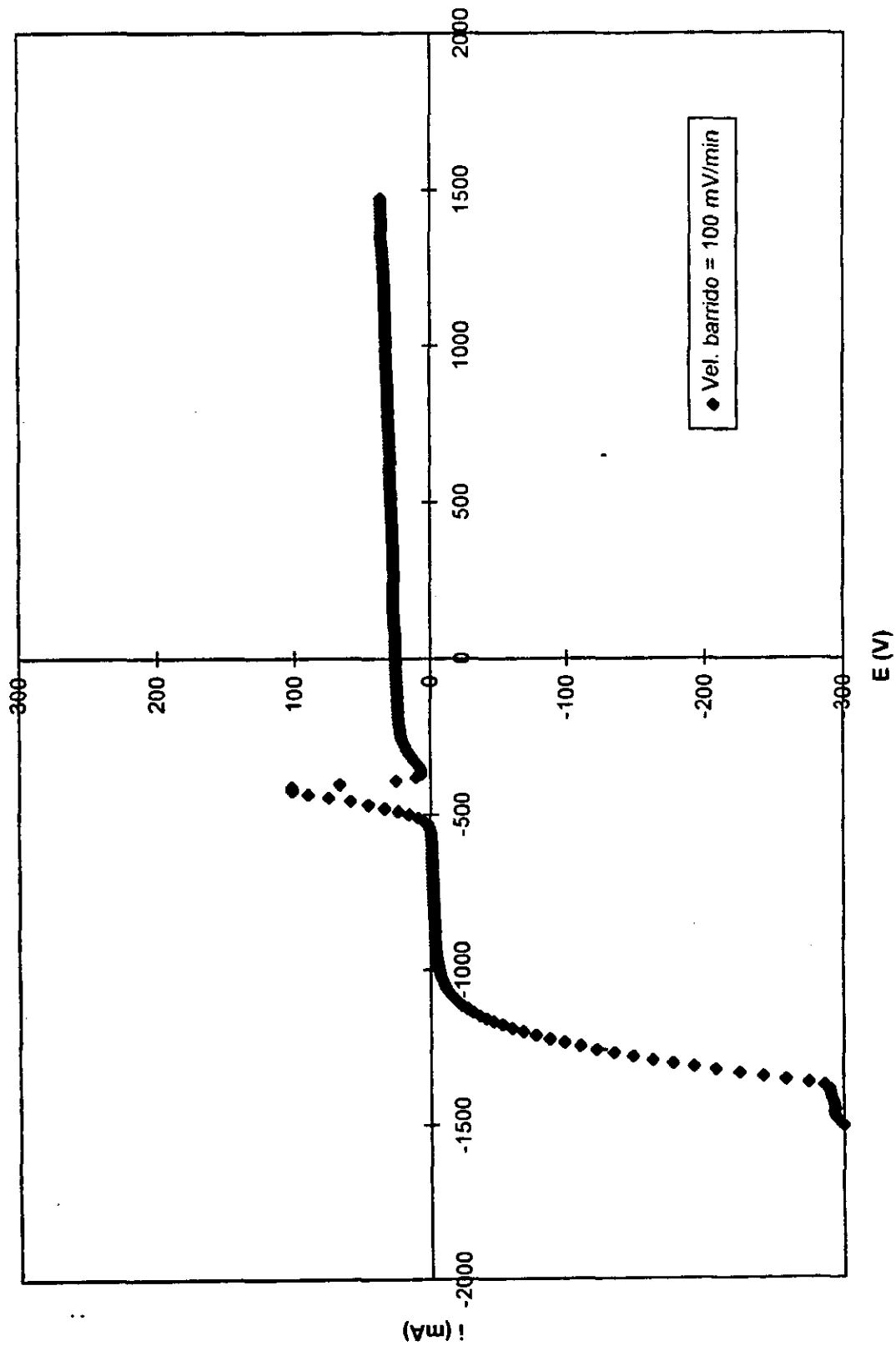
Current (mA/cm²)

Current (mA/cm<sup>2</sup>)



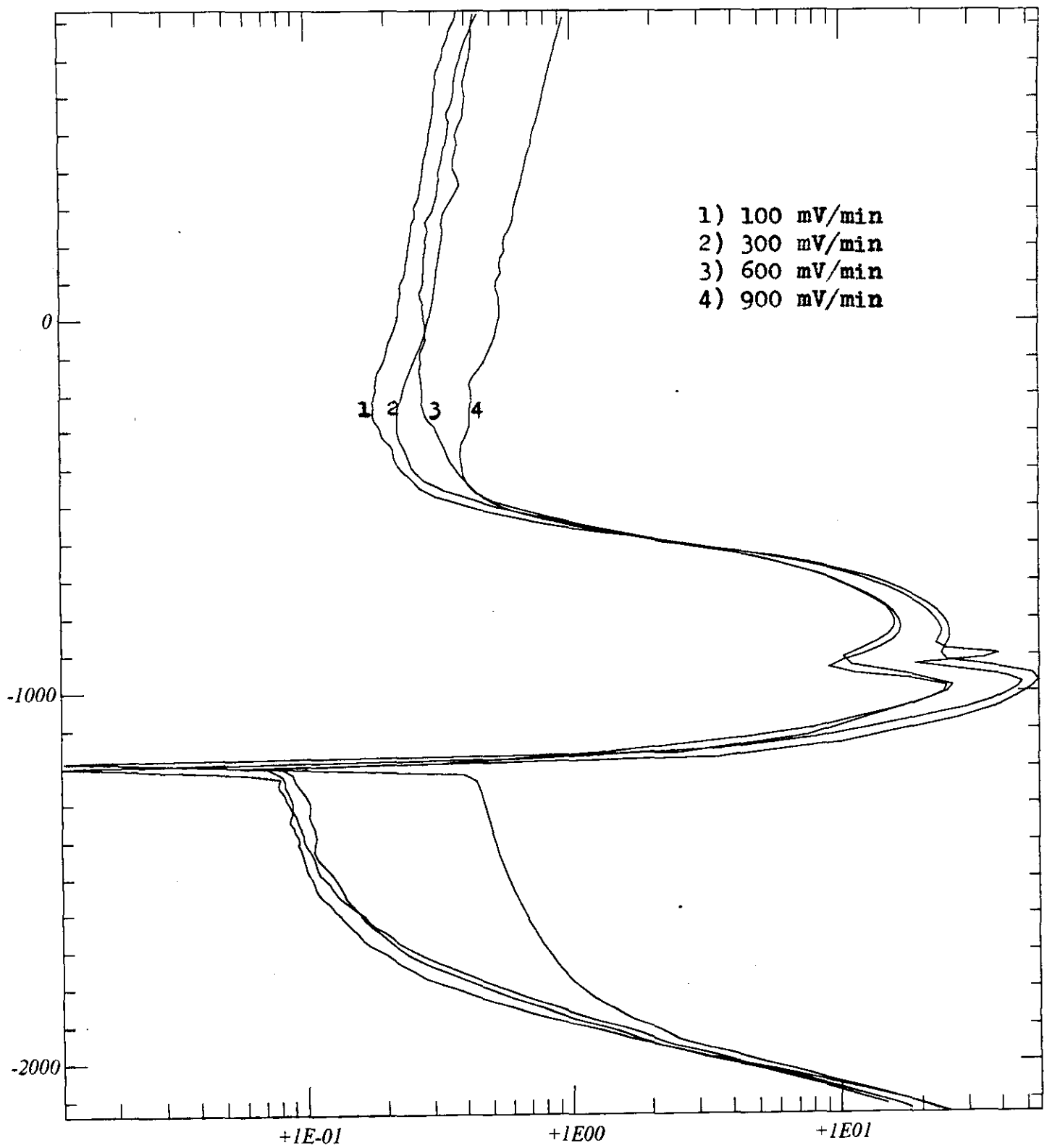
Potential Wrt. (mV)

Curva de Polarización Sn en  $H_2SO_4 = 3M$



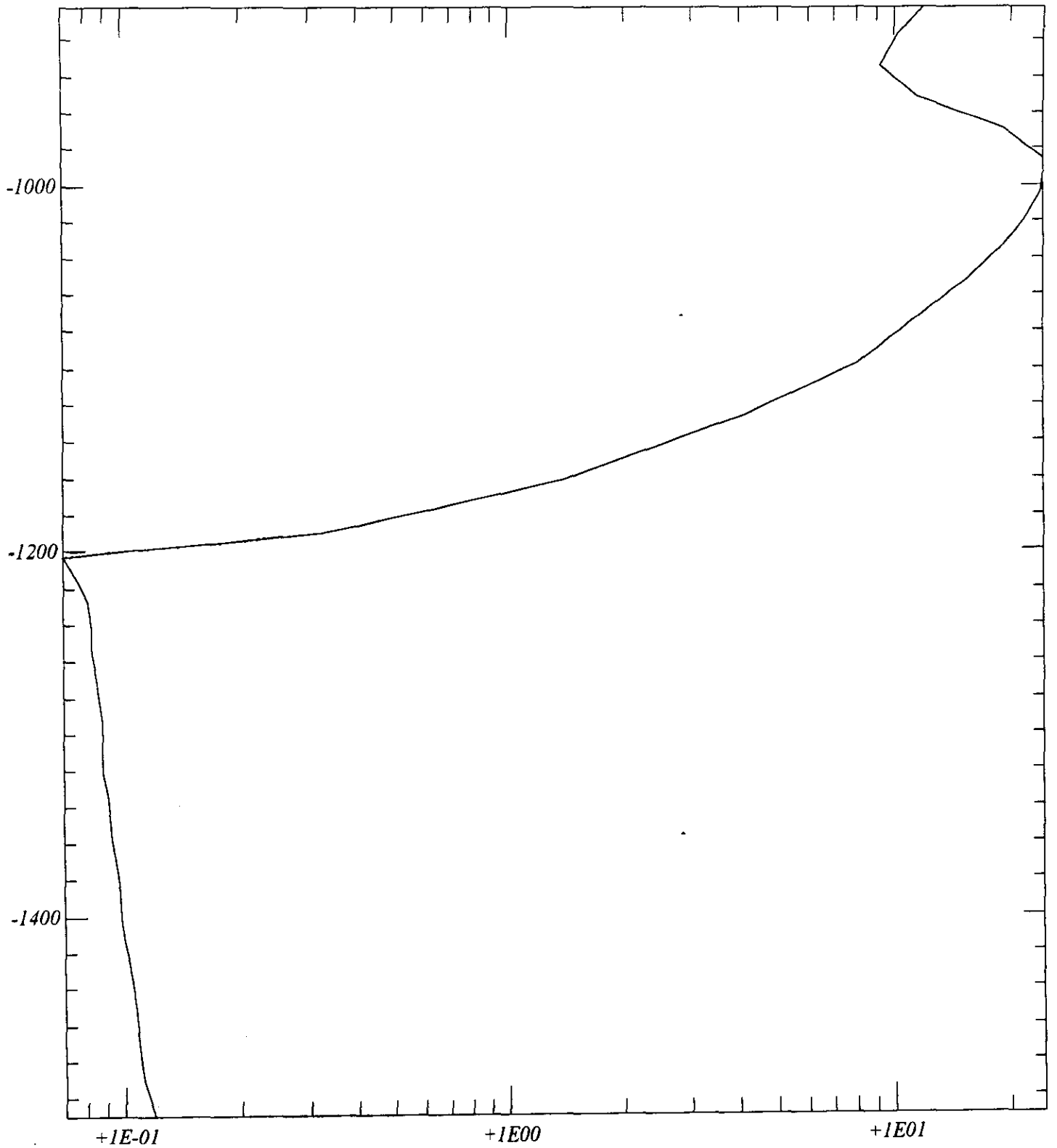


Potential Wrt. (mV)



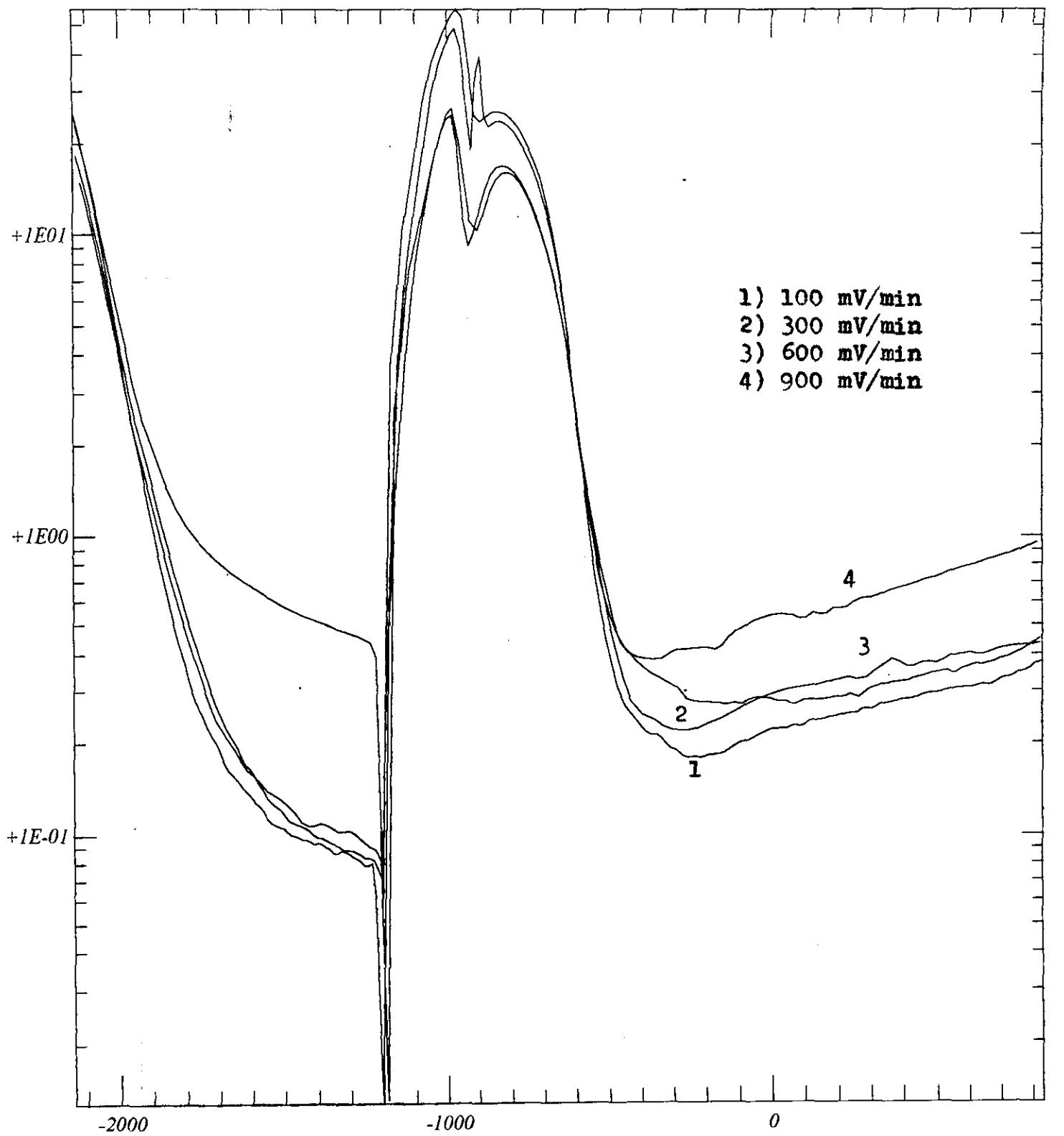
Current (mA/cm²)

Potential Wrt. (mV)



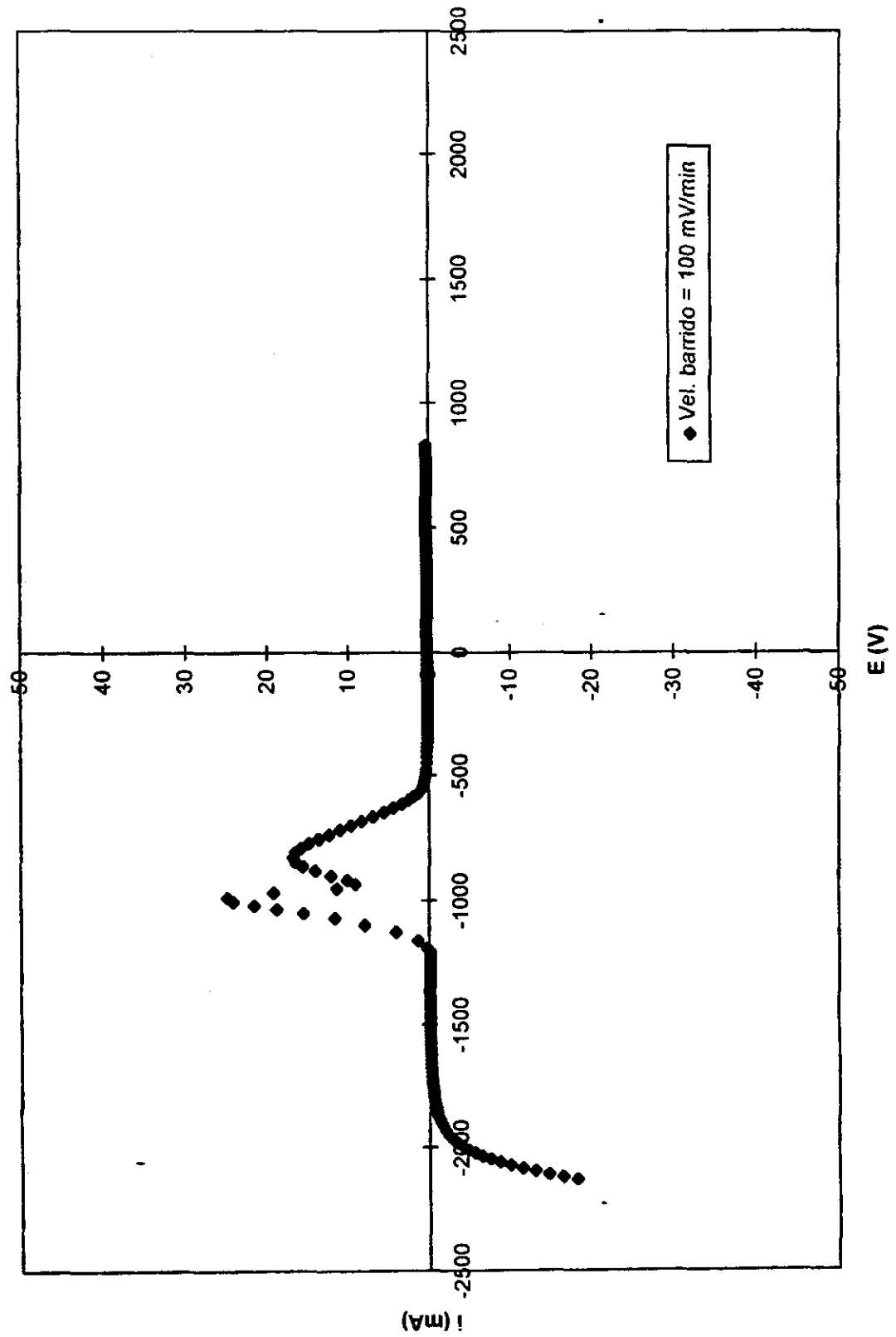
Current (mA/cm²)

Current (mA/cm<sup>2</sup>)

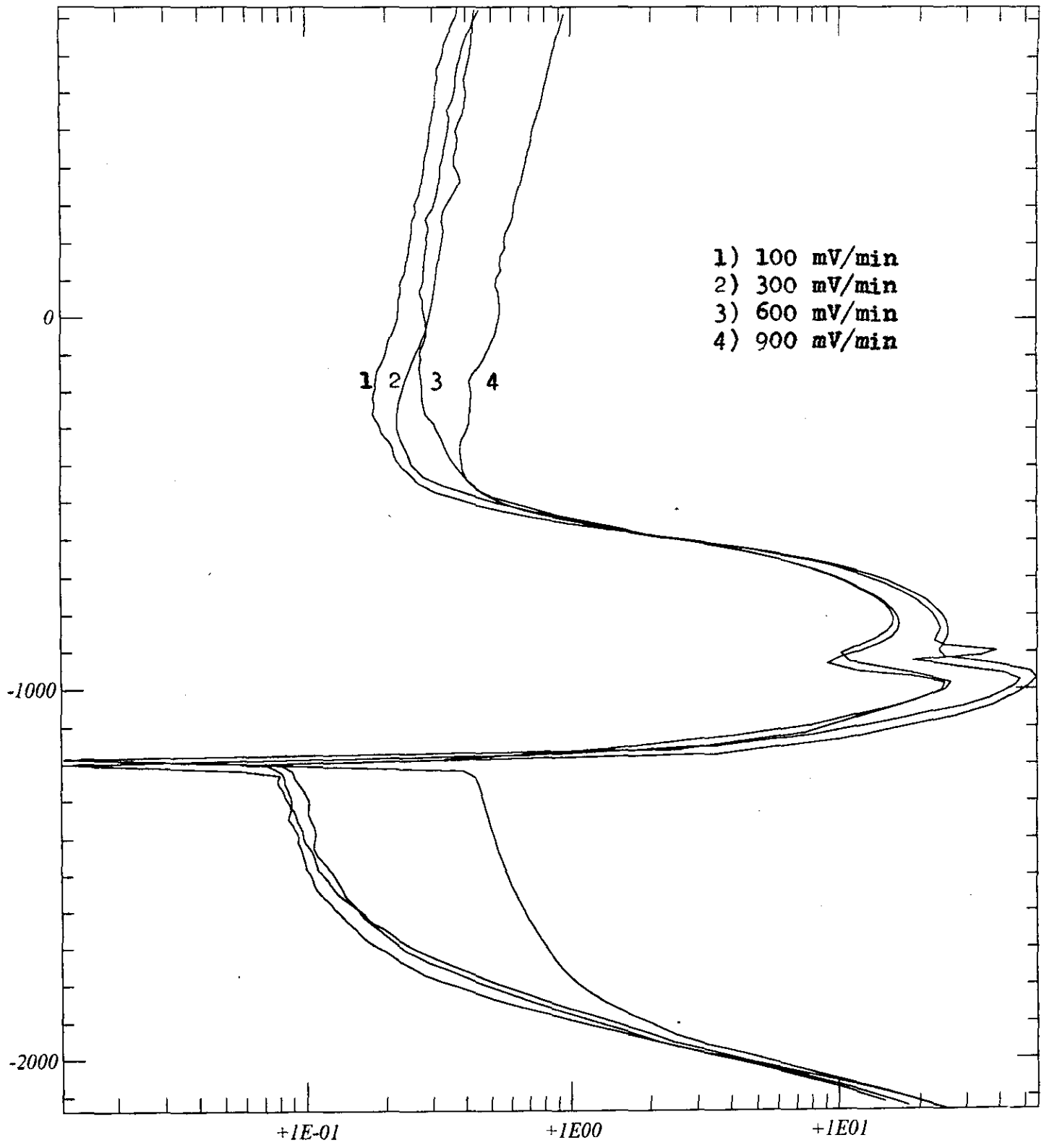


Potential Wrt. (mV)

Curva de Polarización Sn en NaOH = 0.5M



Potential Wrt. (mV)

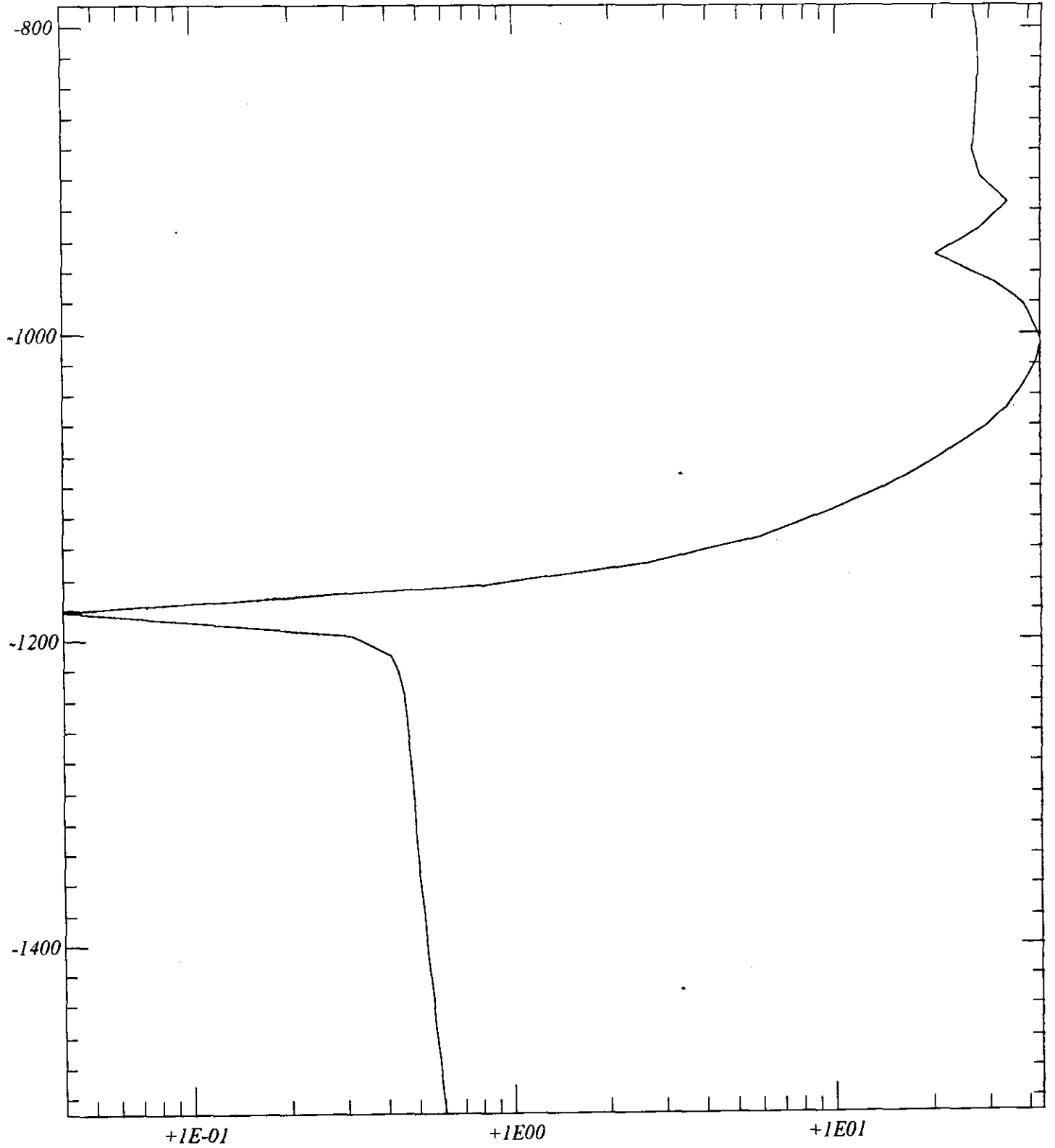


- 1) 100 mV/min
- 2) 300 mV/min
- 3) 600 mV/min
- 4) 900 mV/min

1 2 3 4

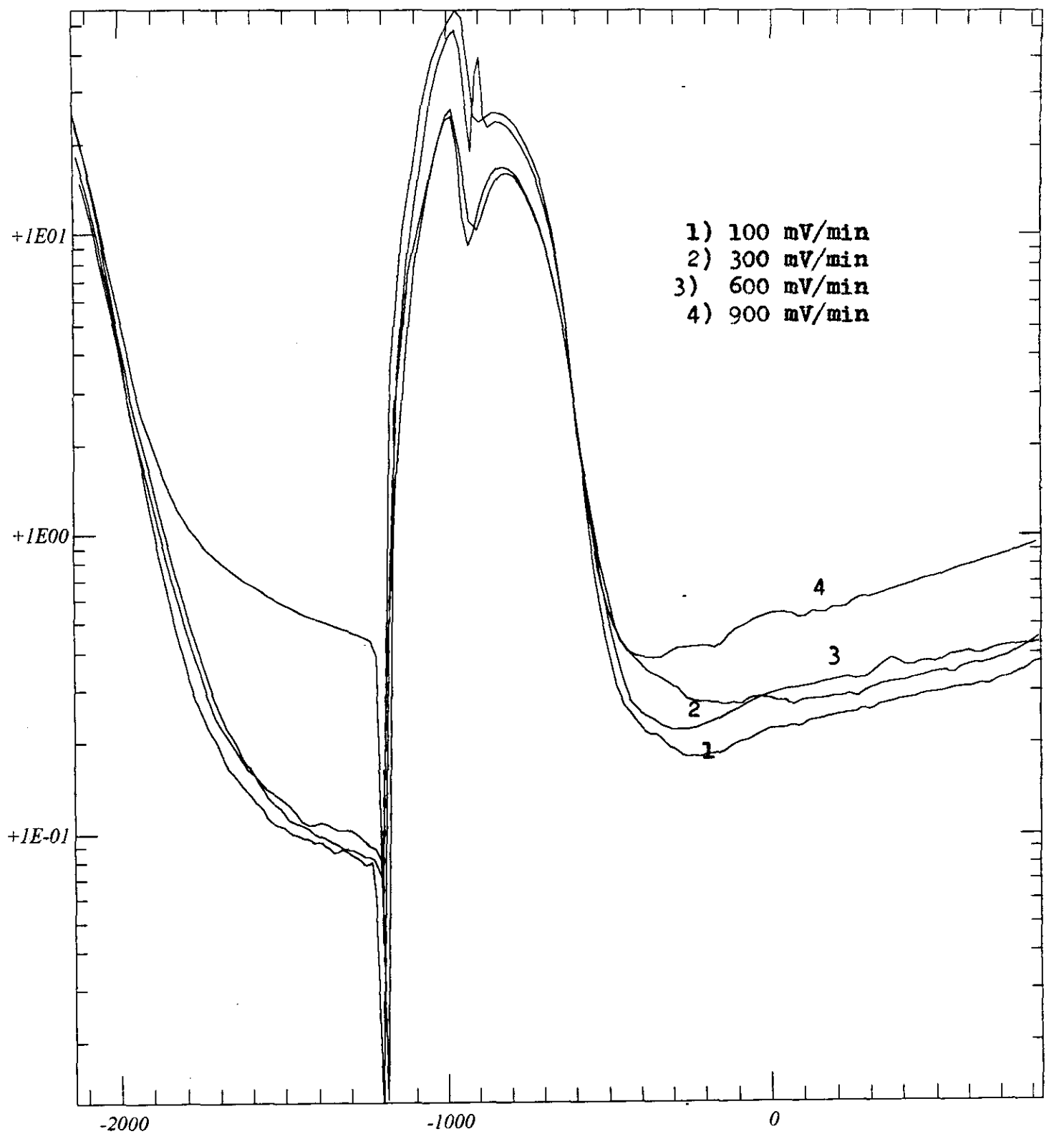
Current (mA/cm²)

Potential Wrt. (mV)



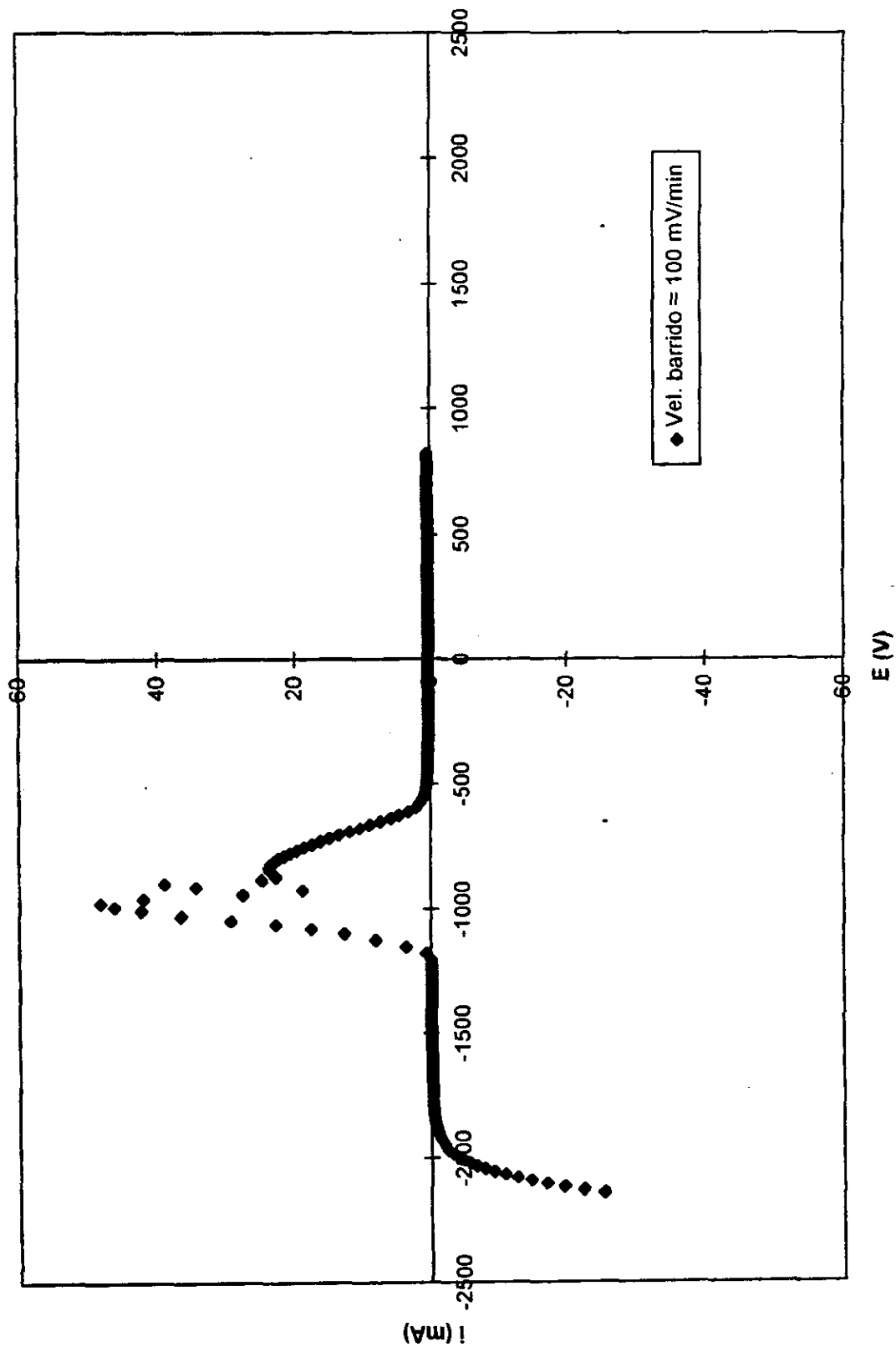
Current (mA/cm<sup>2</sup>)

Current (mA/cm<sup>2</sup>)



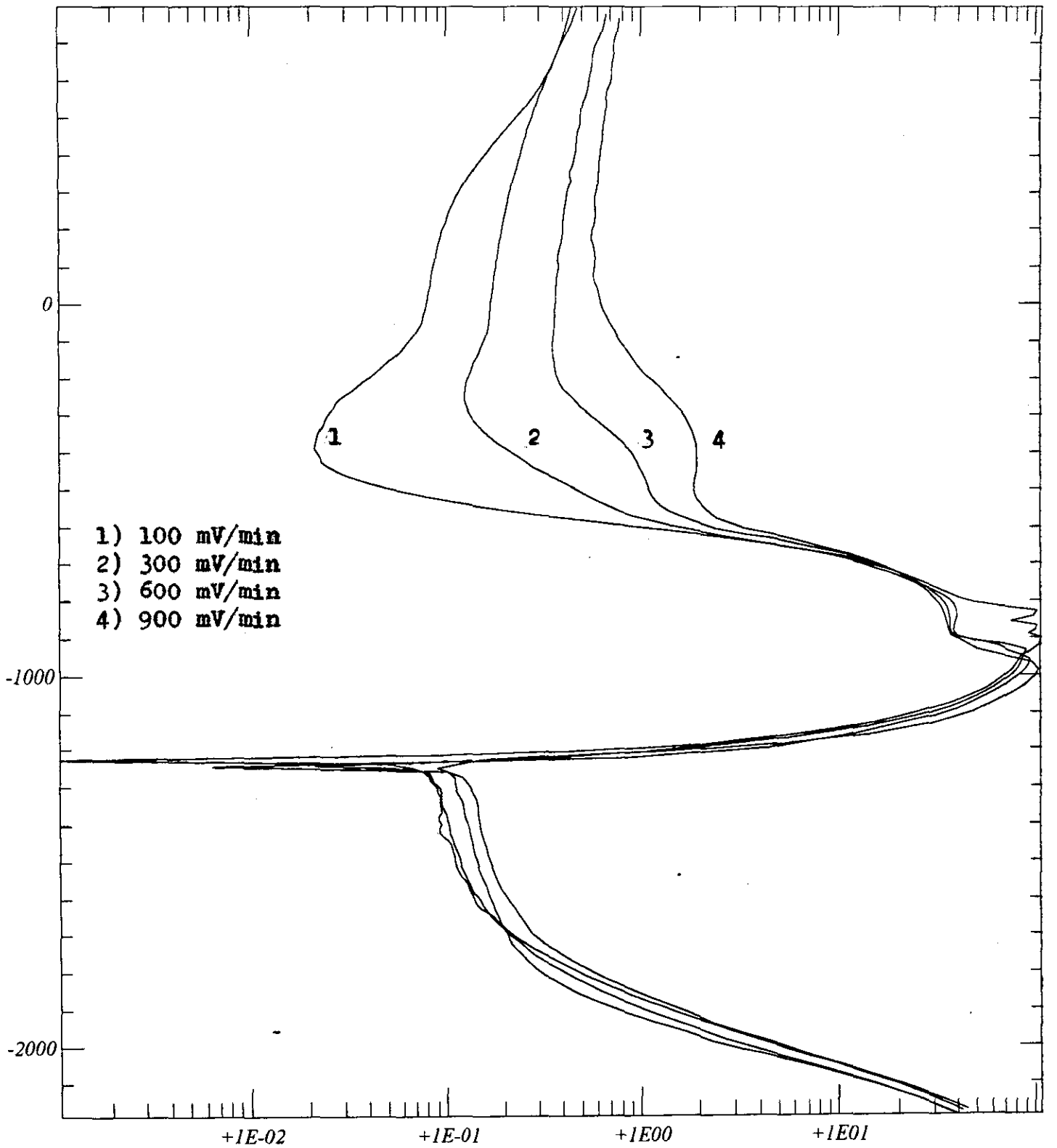
Potential Wrt. (mV)

Curva de Polarización Sn en NaOH = 1M



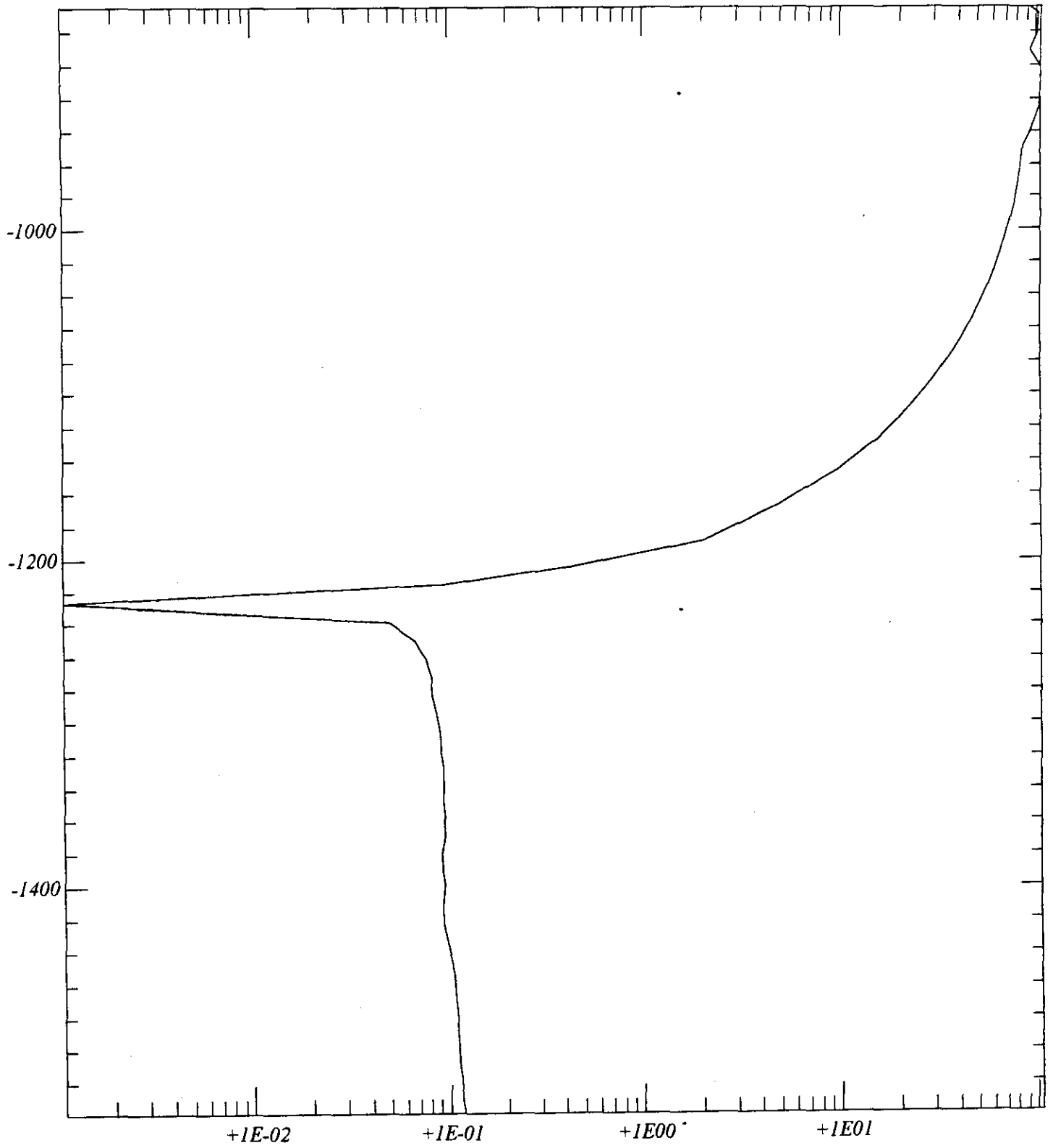


Potential Wrt. (mV)



Current (mA/cm<sup>2</sup>)

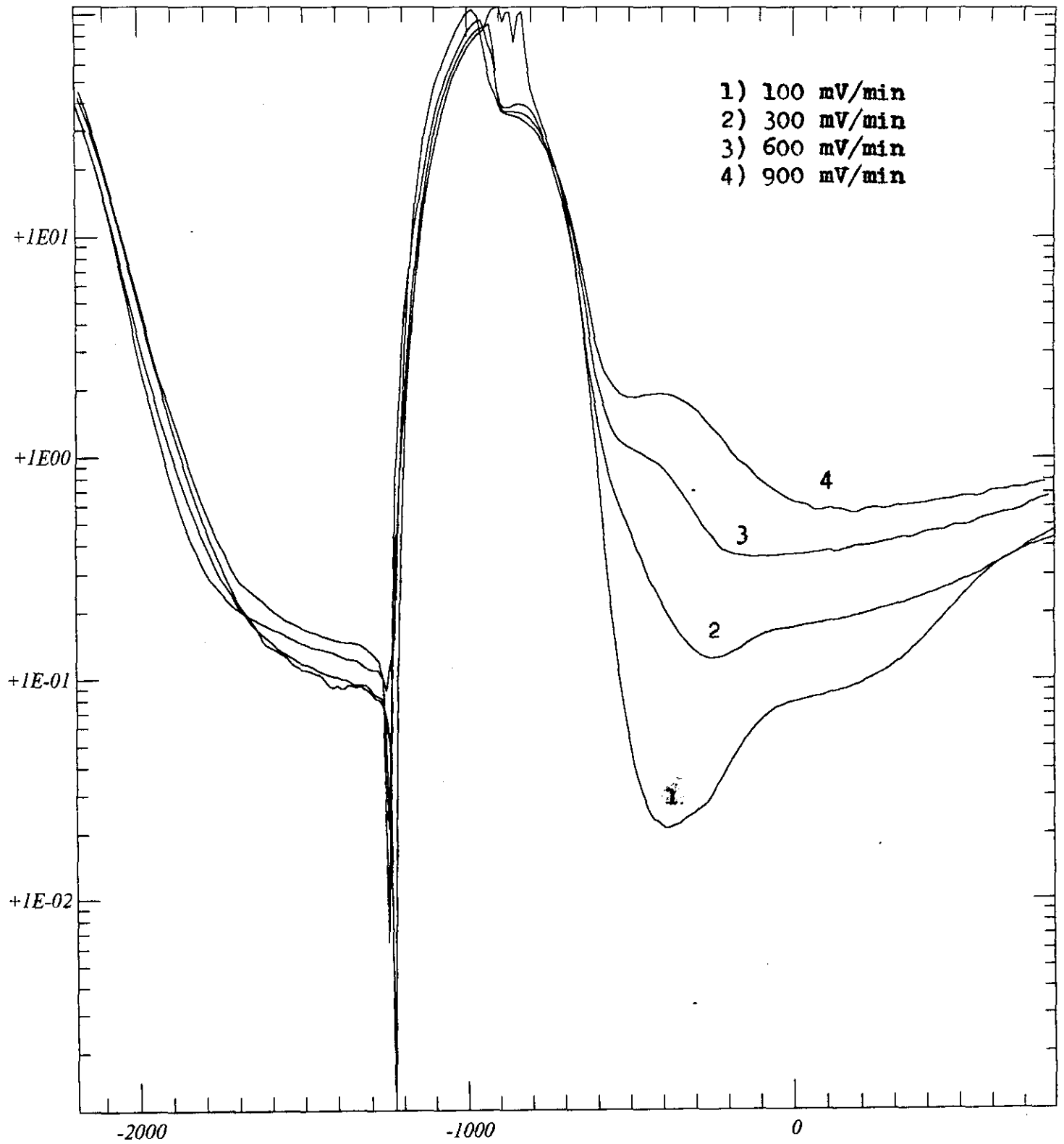
Potential Wrt. (mV)



Current (mA/cm²)

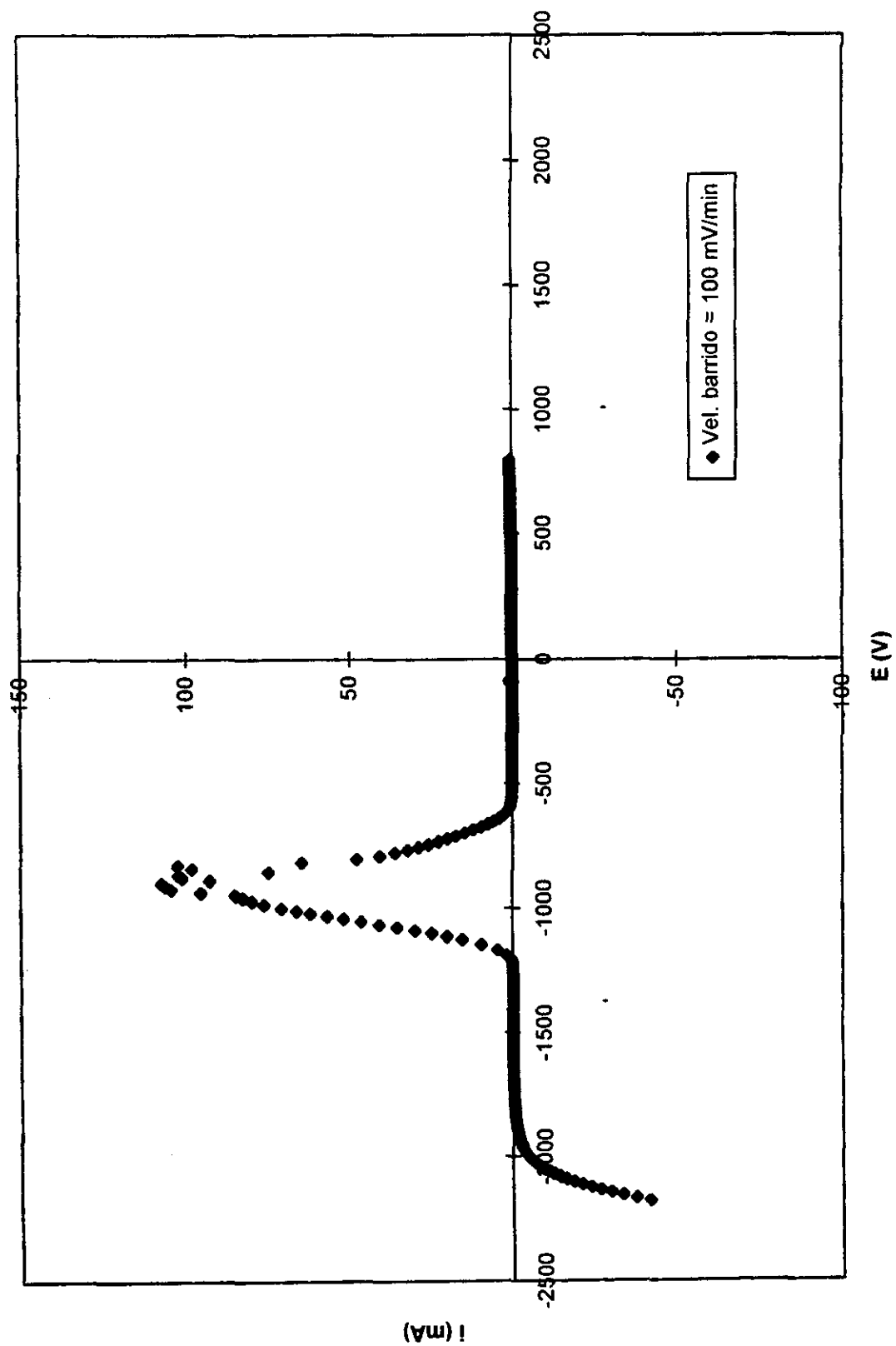
Current (mA/cm<sup>2</sup>)

- 1) 100 mV/min
- 2) 300 mV/min
- 3) 600 mV/min
- 4) 900 mV/min

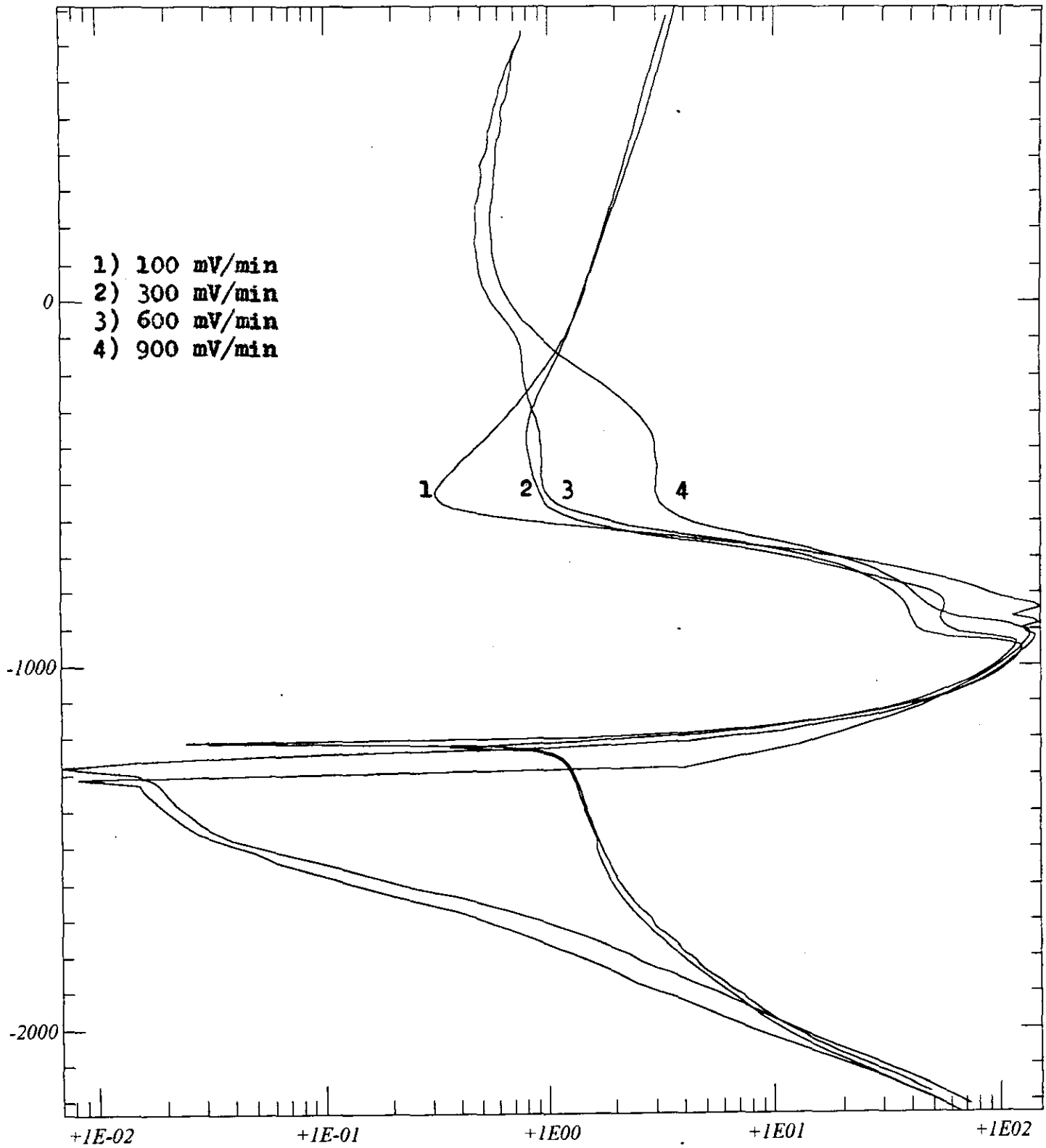


Potential Wrt. (mV)

Curva de Polarización Sn en NaOH = 2M

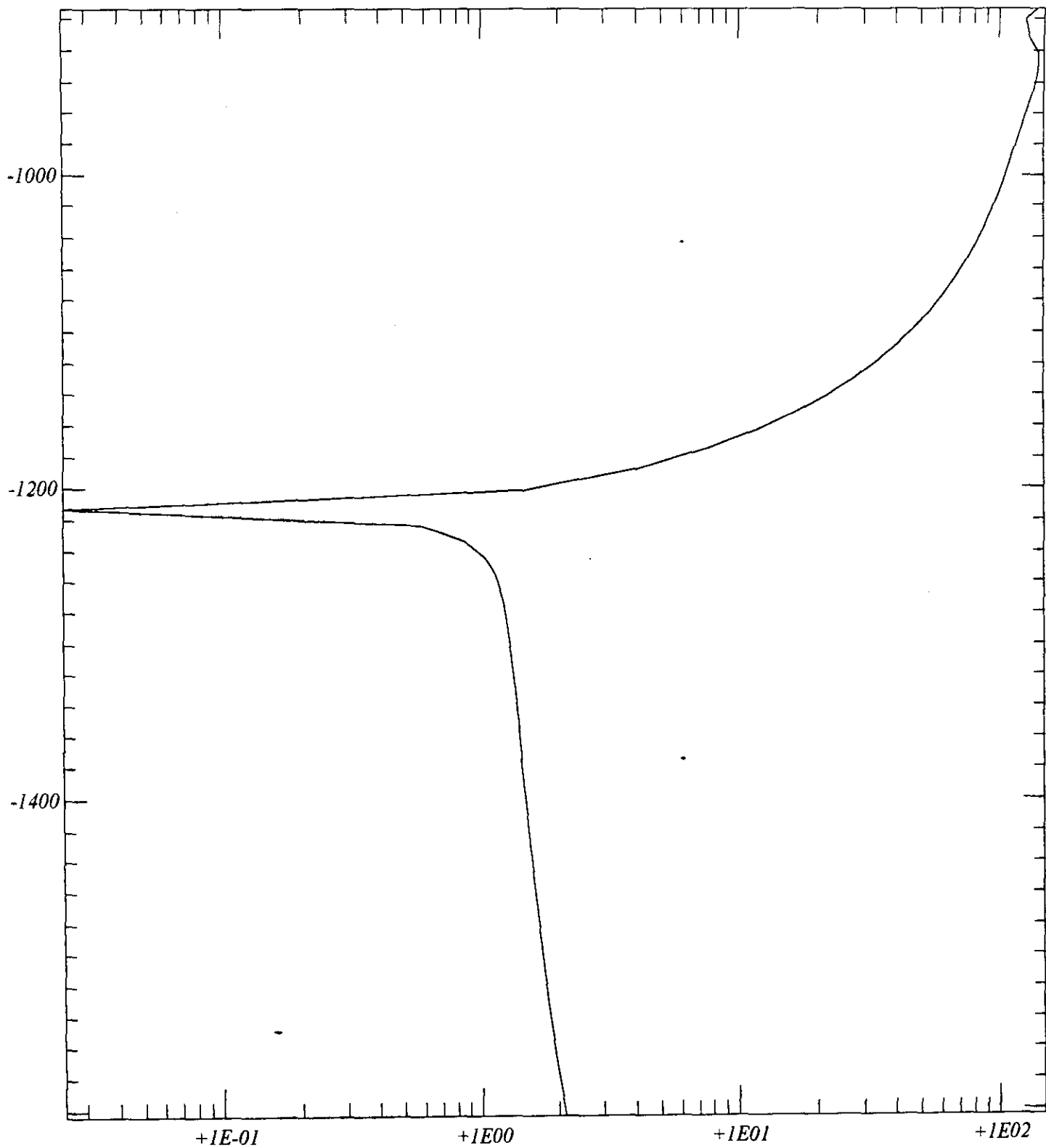


Potential Wrt. (mV)



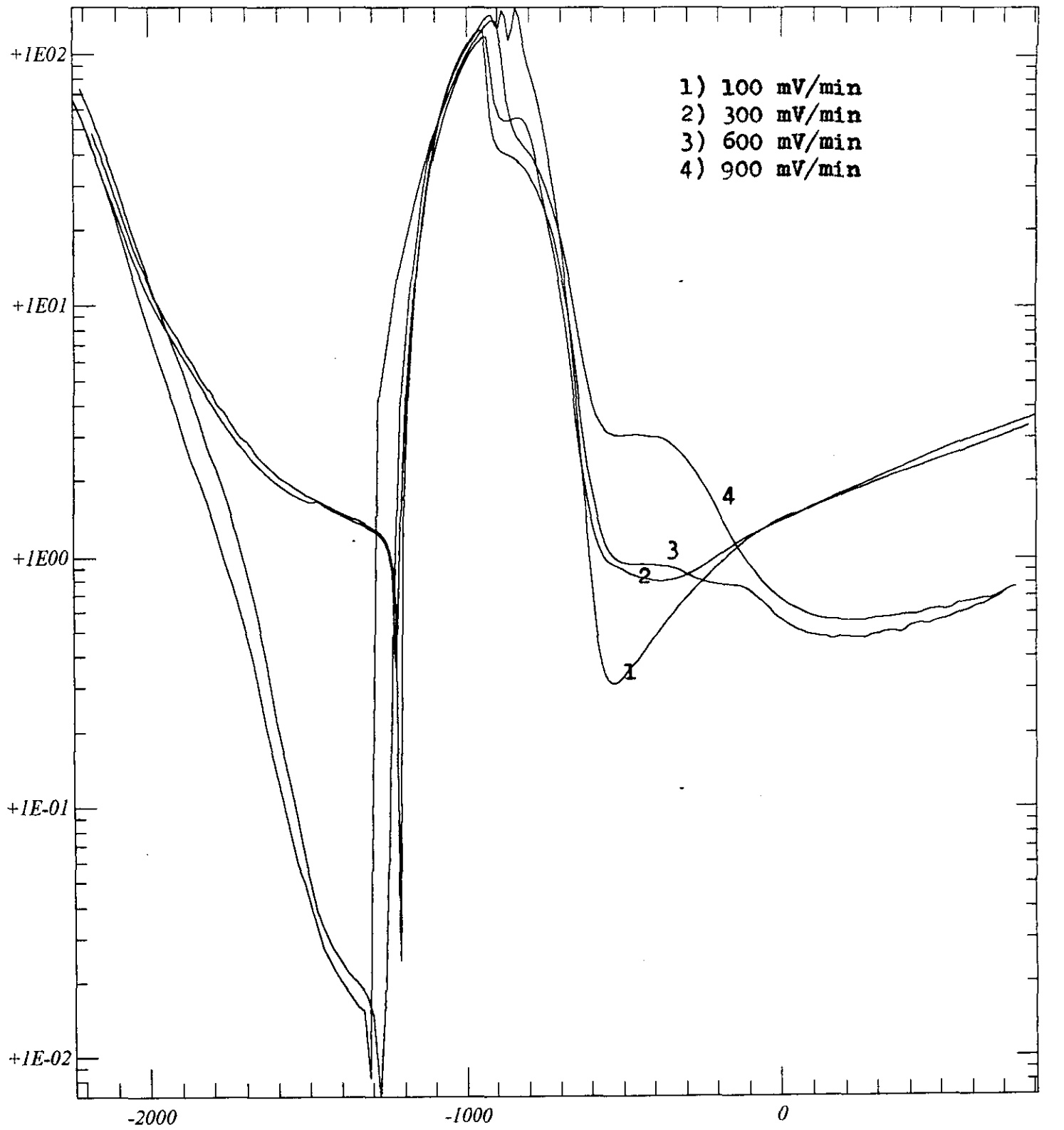
Current (mA/cm<sup>2</sup>)

Potential Wrt. (mV)



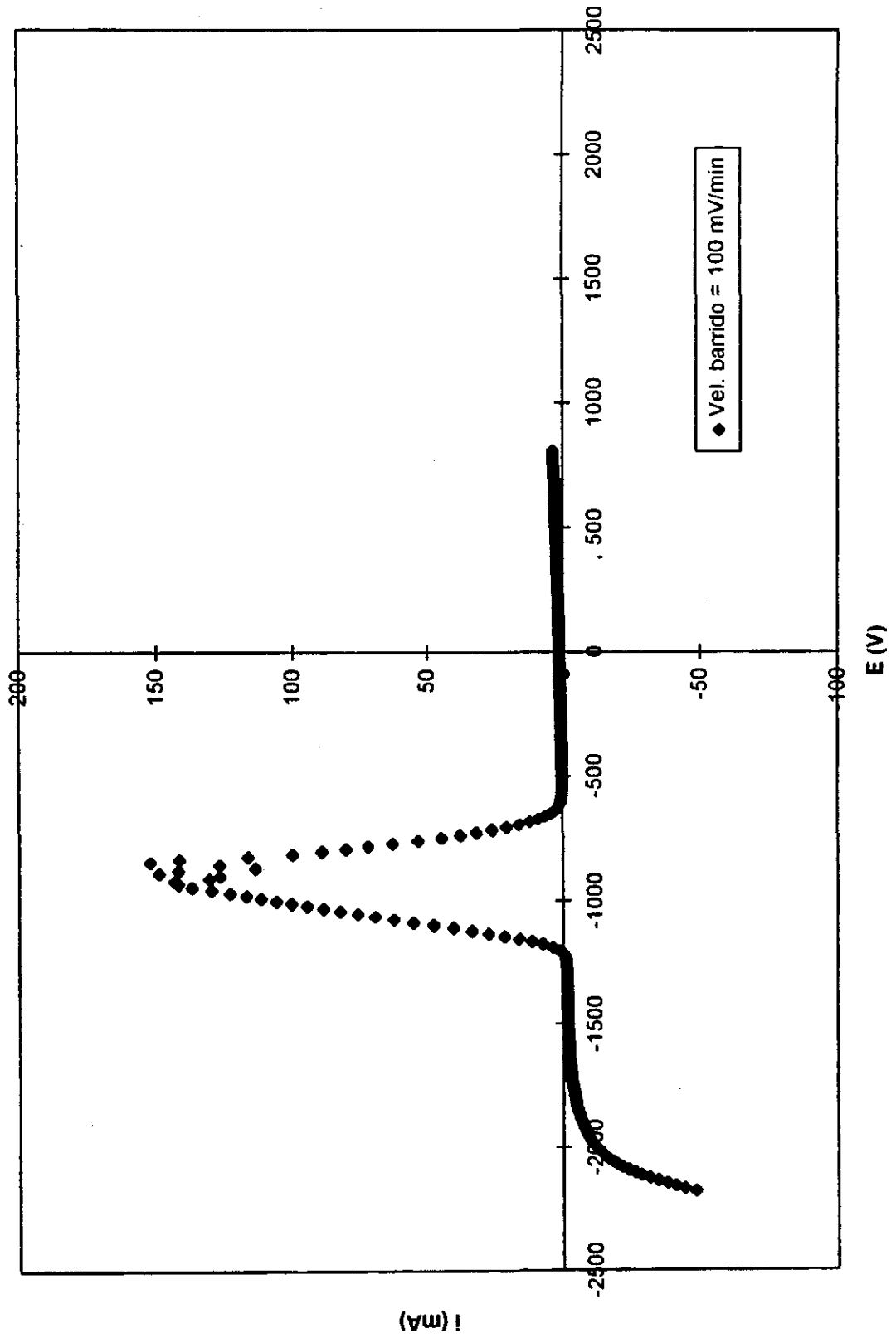
Current (mA/cm<sup>2</sup>)

Current (mA/cm<sup>2</sup>)



Potential Wrt. (mV)

Curva de Polarización Sn en NaOH = 3M





#### 4.2.2 Trazo de los espectros E.I.S. para el estaño.

Una vez obtenidas las curvas de Polarización del estaño en los diferentes medios a las concentraciones propuestas, se establecieron los potenciales para los cuales se obtienen los espectros E.I.S. A partir de la página (158) se muestran los espectros obtenidos mediante ésta técnica. Cabe mencionar .que se muestran el Diagrama de Nyquist y de Bode para cada uno de los sistemas descritos a diferentes potenciales.

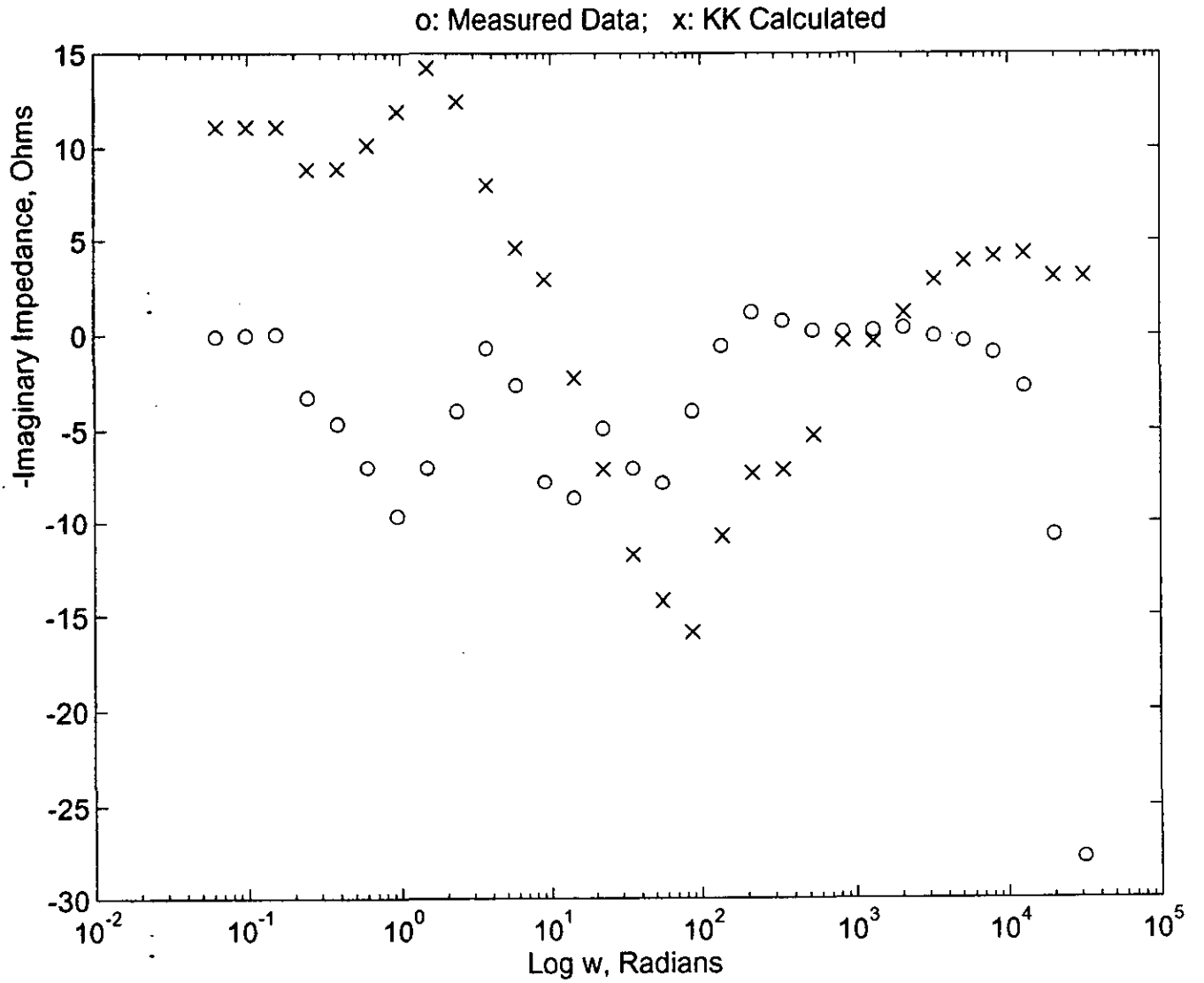
#### 4.2.3 Análisis de los espectros E.I.S.

##### *Análisis mediante las transformadas de Kramers-Kronig.*

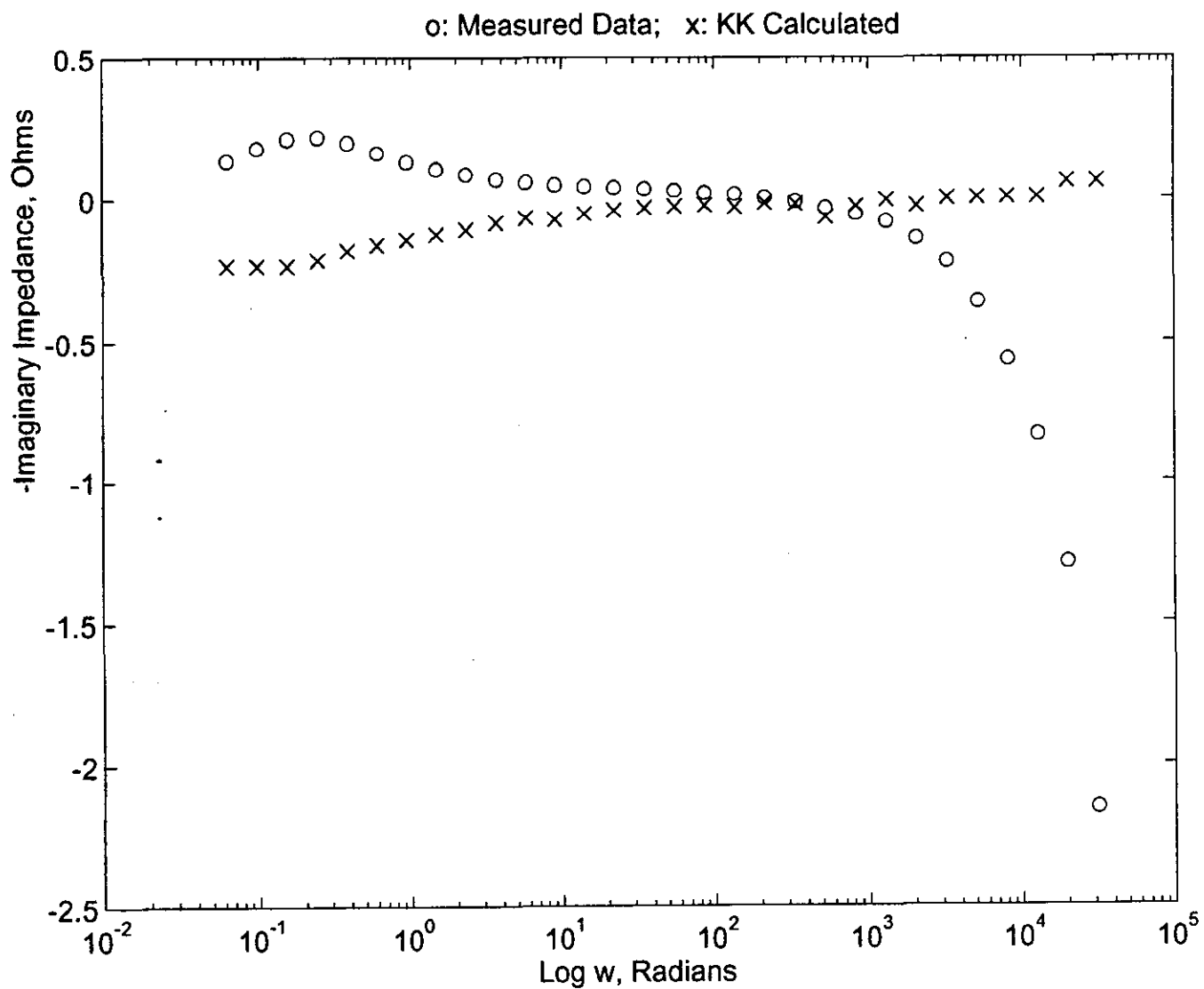
Una vez obtenidos los espectros E.I.S., siempre cabe la duda de que tan validos o no son los datos experimentales obtenidos. Para despejar esta duda y saber además el diseño de celda empleado es el correcto, se hace uso de un programa de computo el cual sea capaz de calcular las transformadas de Kramers-Kronig. Los fundamentos de dichas transformadas se encuentran descritos en la parte A del Anexo al final de este documento. Las gráficas obtenidas mediante el programa citado se muestran a partir de la página(120), valorando así los datos experimentales obtenidos.

Debe aclararse que no se presentan todas las gráficas obtenidas ya que es demasiado material, solo se presentan las más representativas desde el punto de vista del comportamiento, ya que si se observa algunas presentan un buen comportamiento a bajas o a altas frecuencias, mientras que otras presentan un comportamiento entre los datos teóricos y los experimentales aceptable; existen otras que presentan un comportamiento experimental exactamente contrario al teórico.+

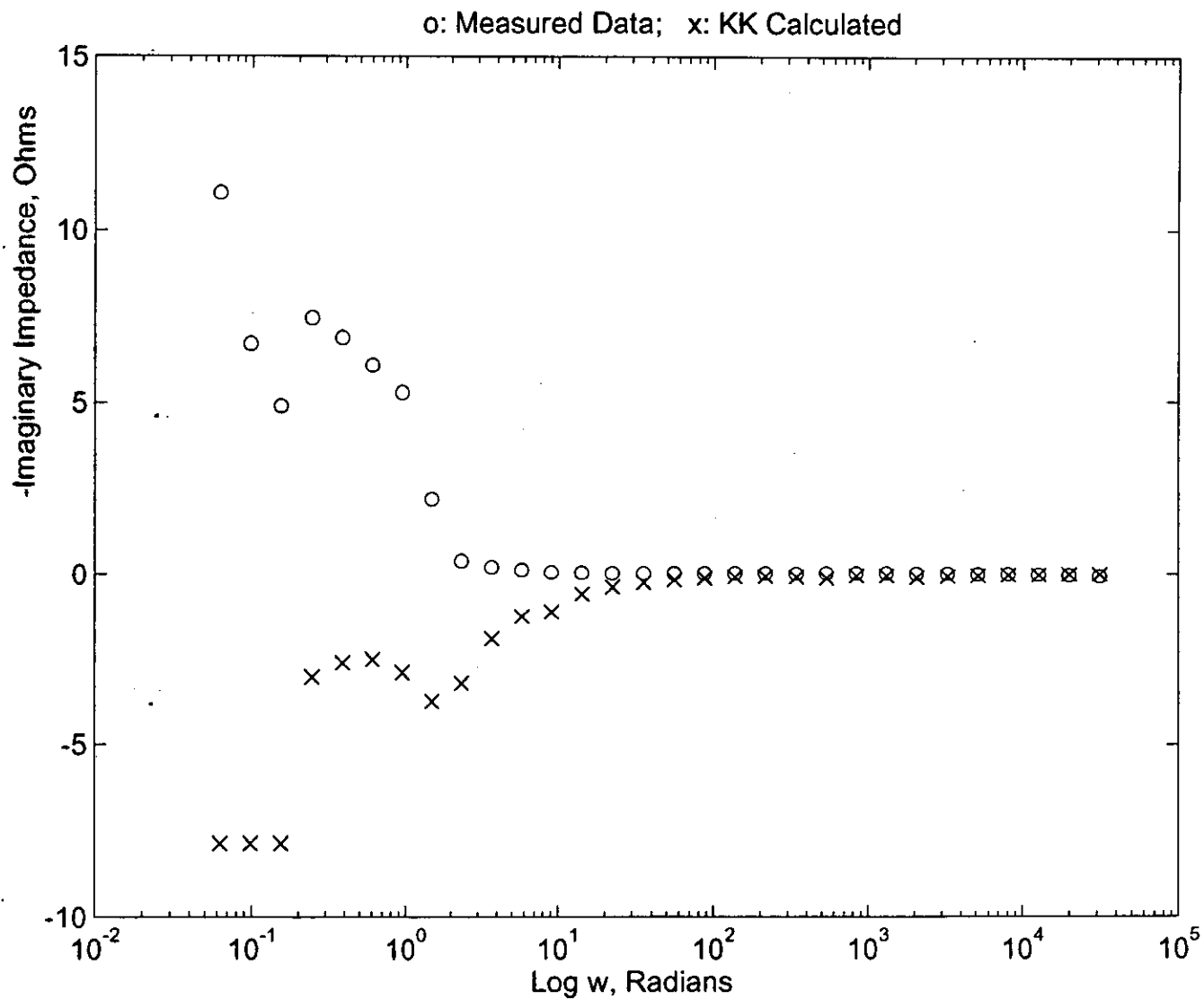
*ESTAÑO EN HCl=3M, Eanódico = 500mV*



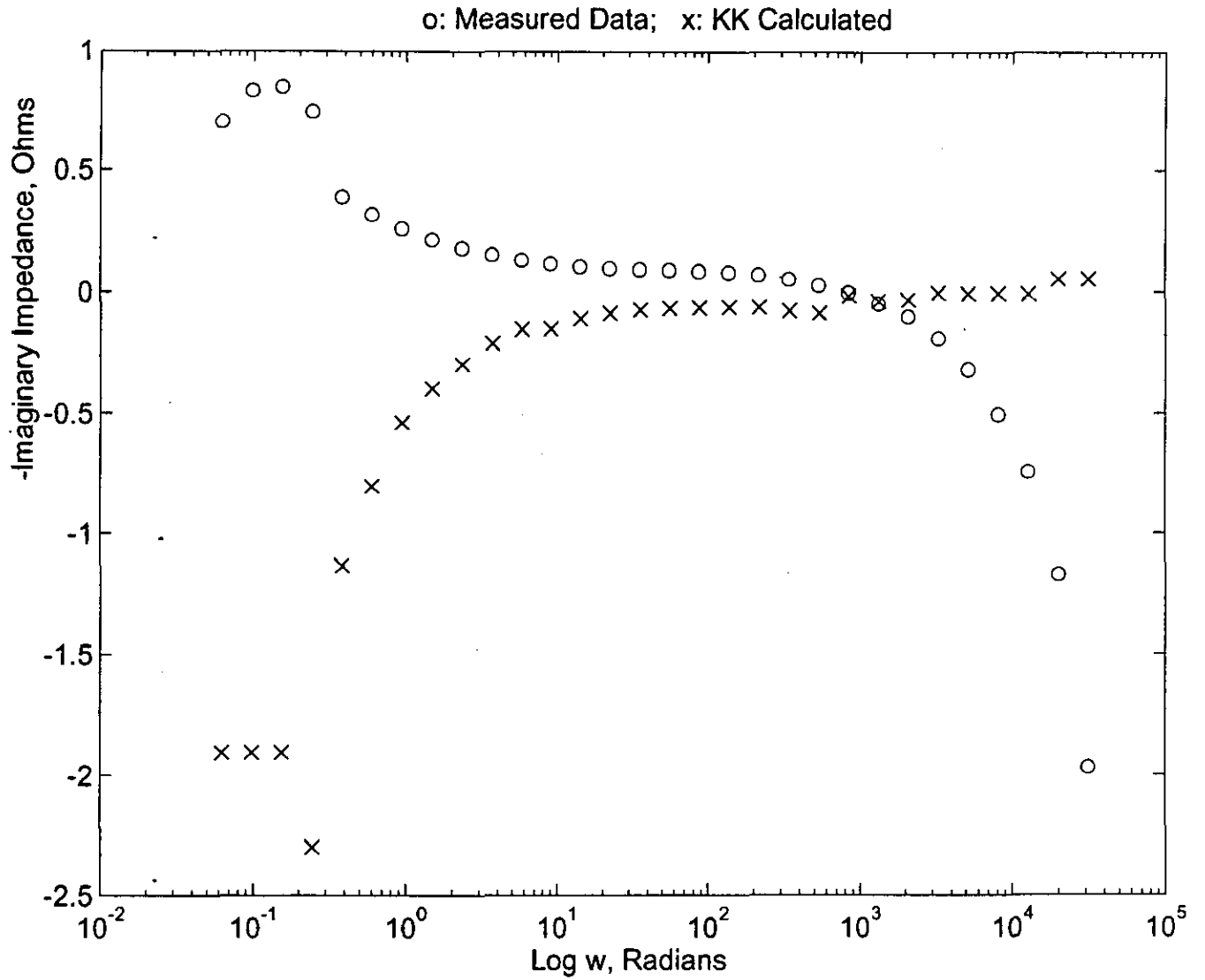
ESTAÑO EN HCl=2M, Eanódico = -500mV



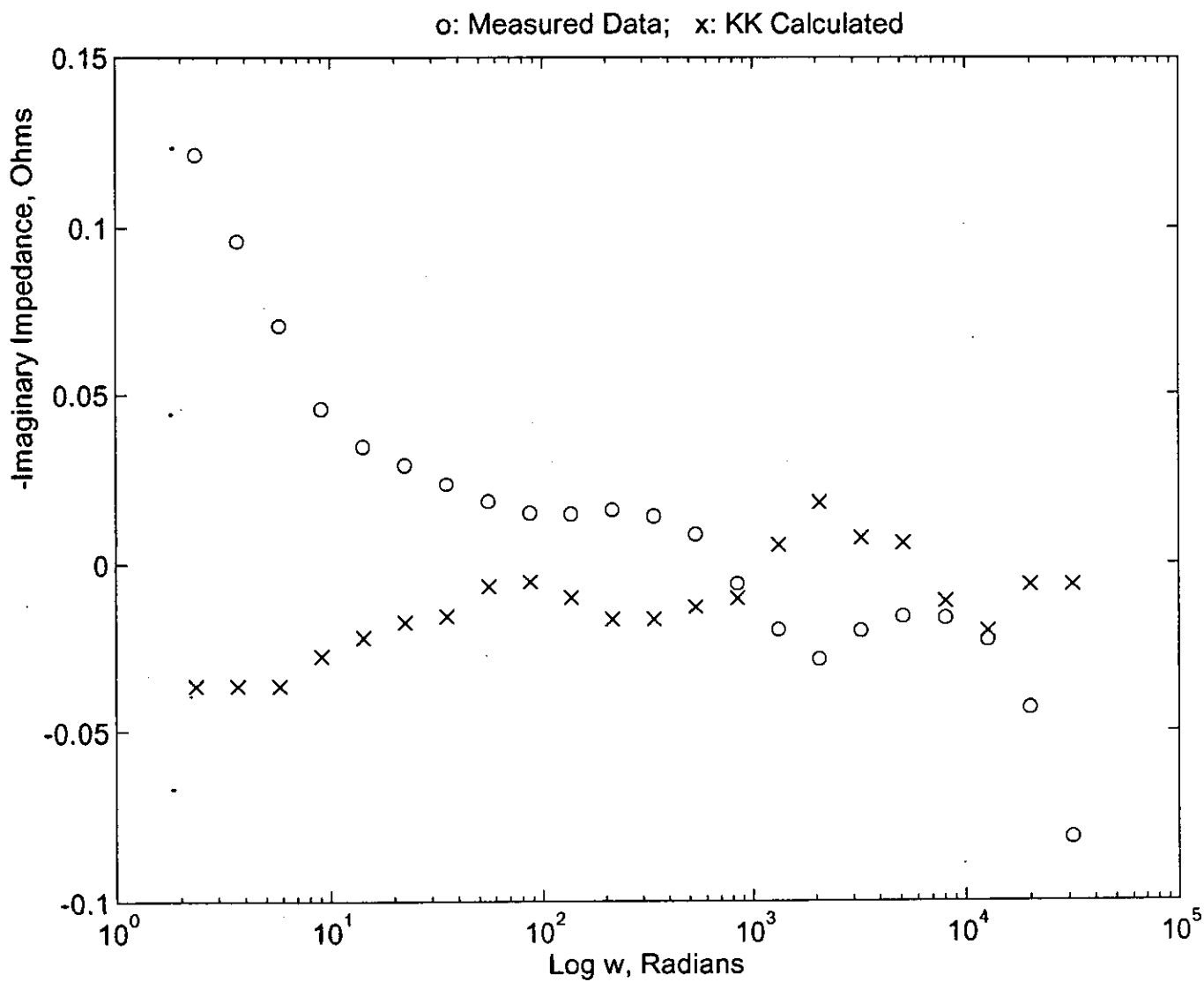
ESTAÑO EN HCl=1M, Eanódico = 230mV



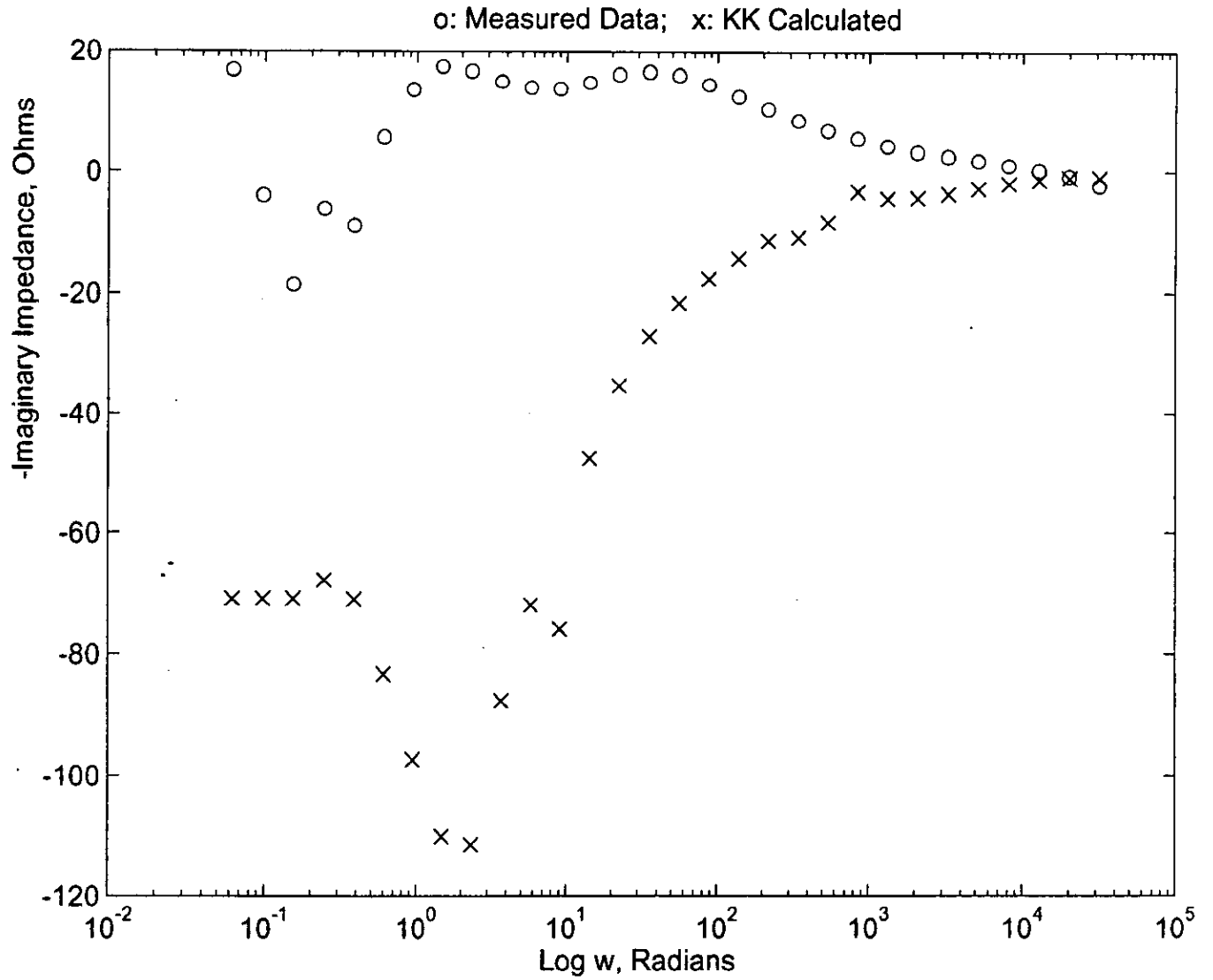
ESTAÑO EN HCl=1M, Eanódico = -500mV



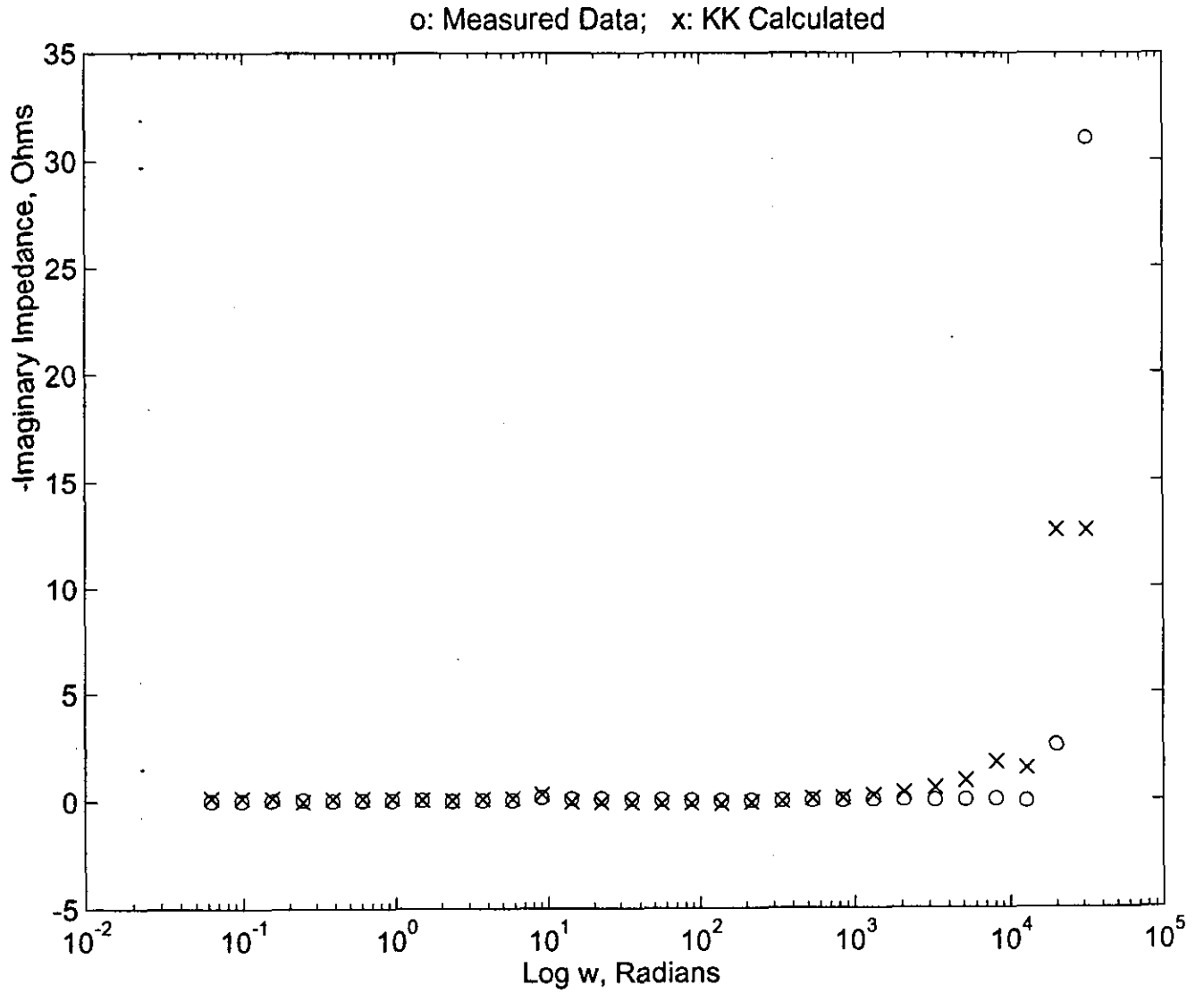
*ESTAÑO EN HCl=0.5M, Eanódico = -200mV*



ESTAÑO EN  $H_2SO_4=0.5M$ , Eanódico =  $-500mV$

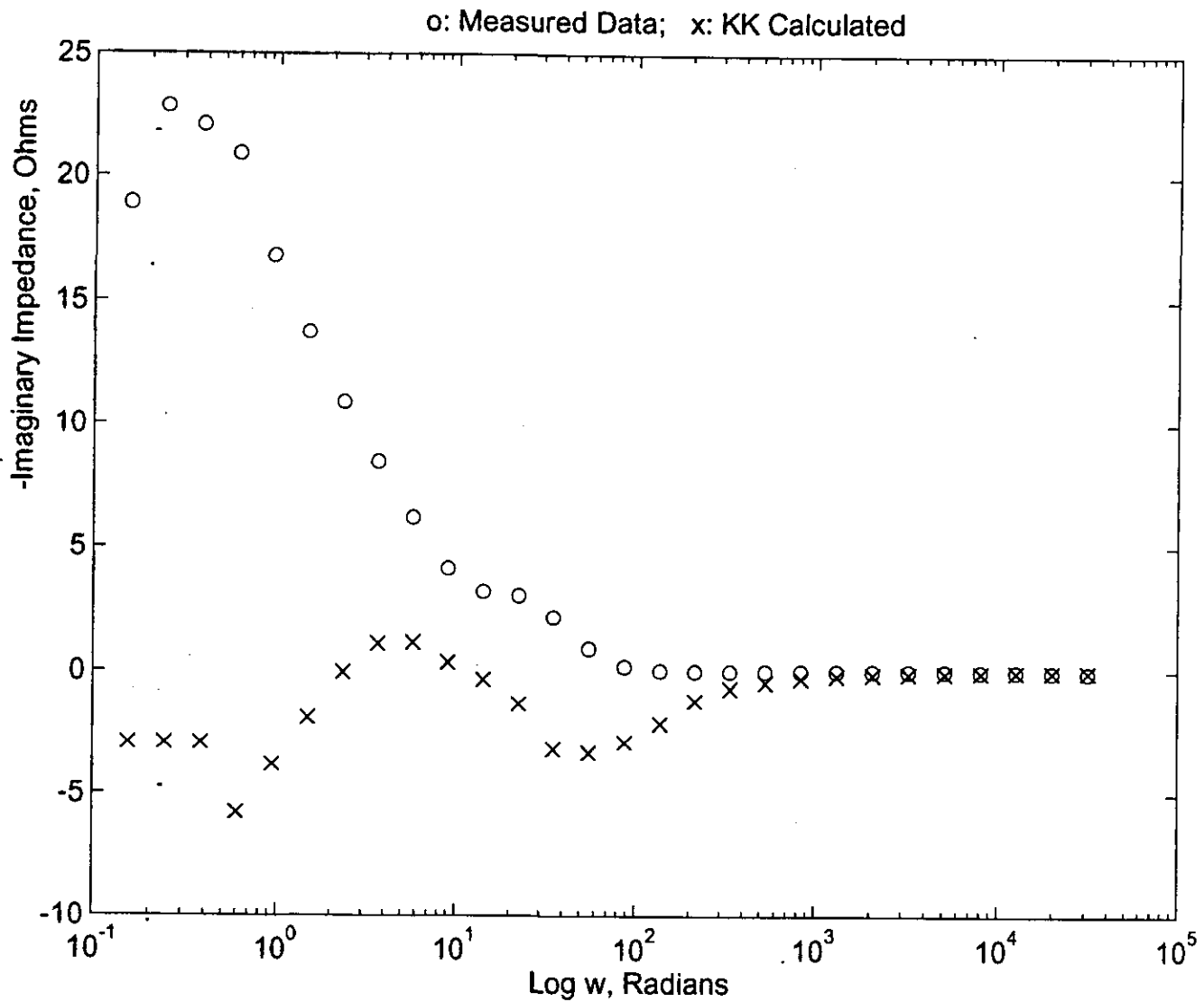


ESTAÑO EN  $H_2SO_4=0.5M$ ,  $E_{\text{reposo}} = -488.7mV$

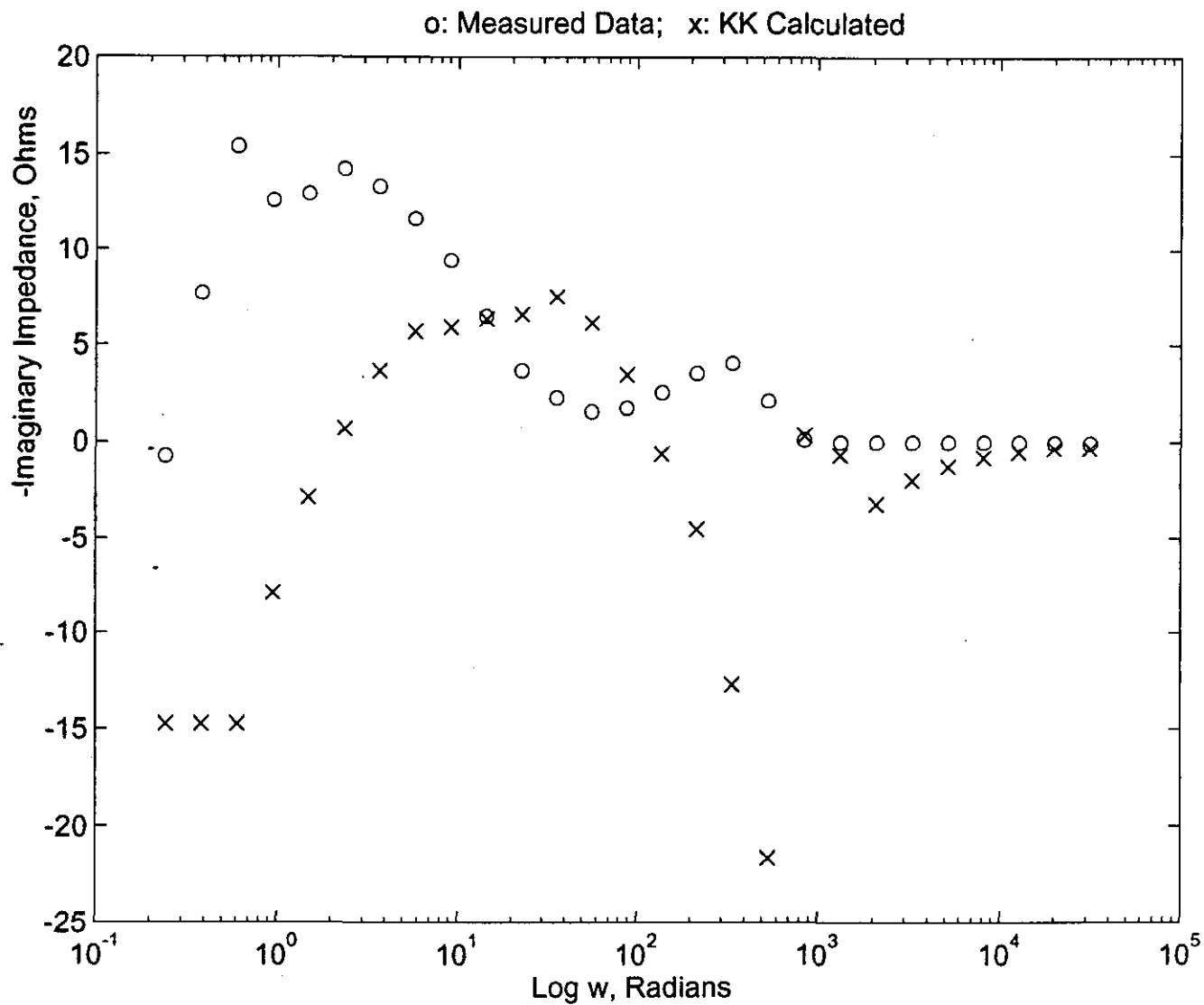




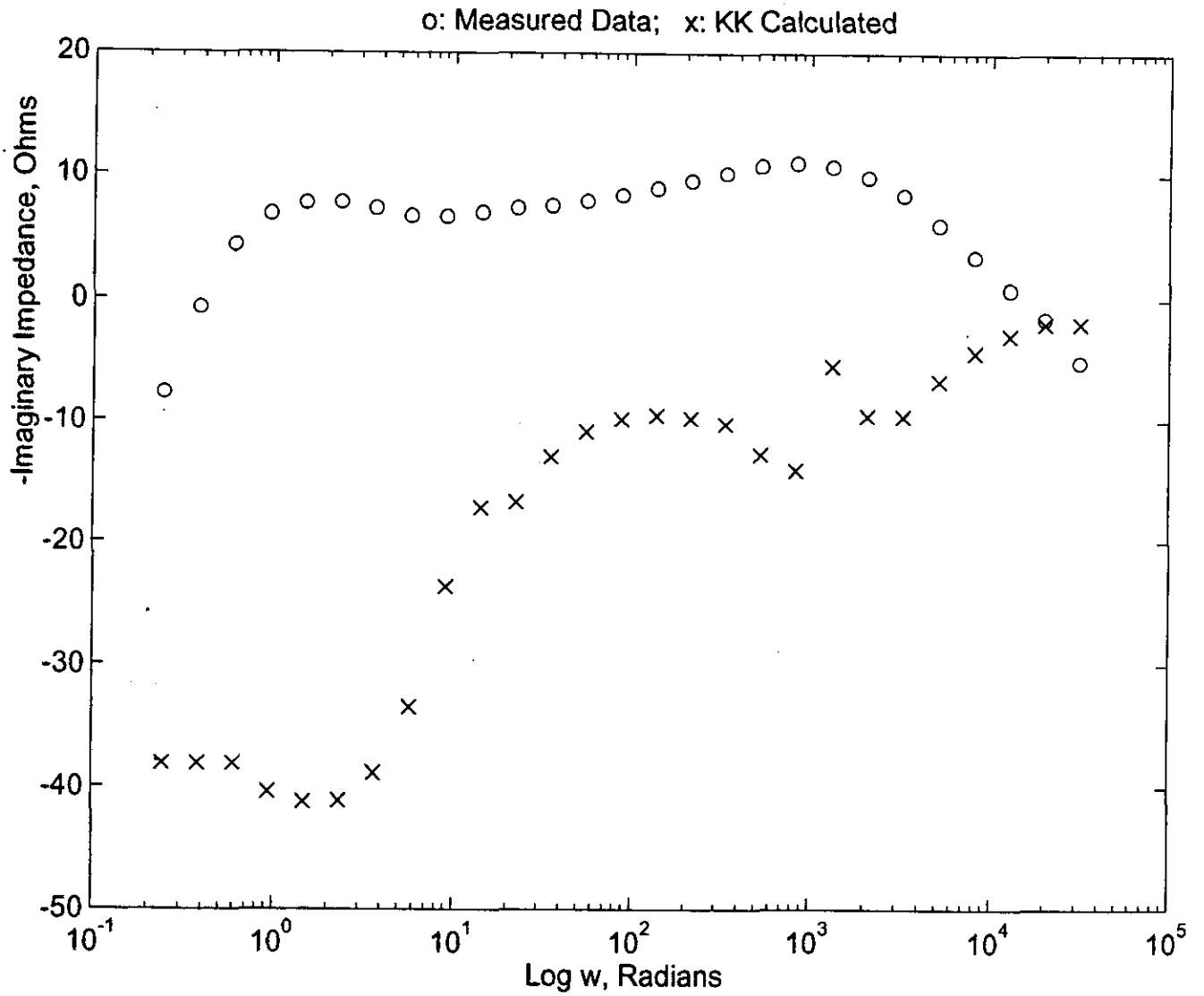
ESTAÑO EN  $H_2SO_4=2M$ ,  $E_{anódico} = -100mV$



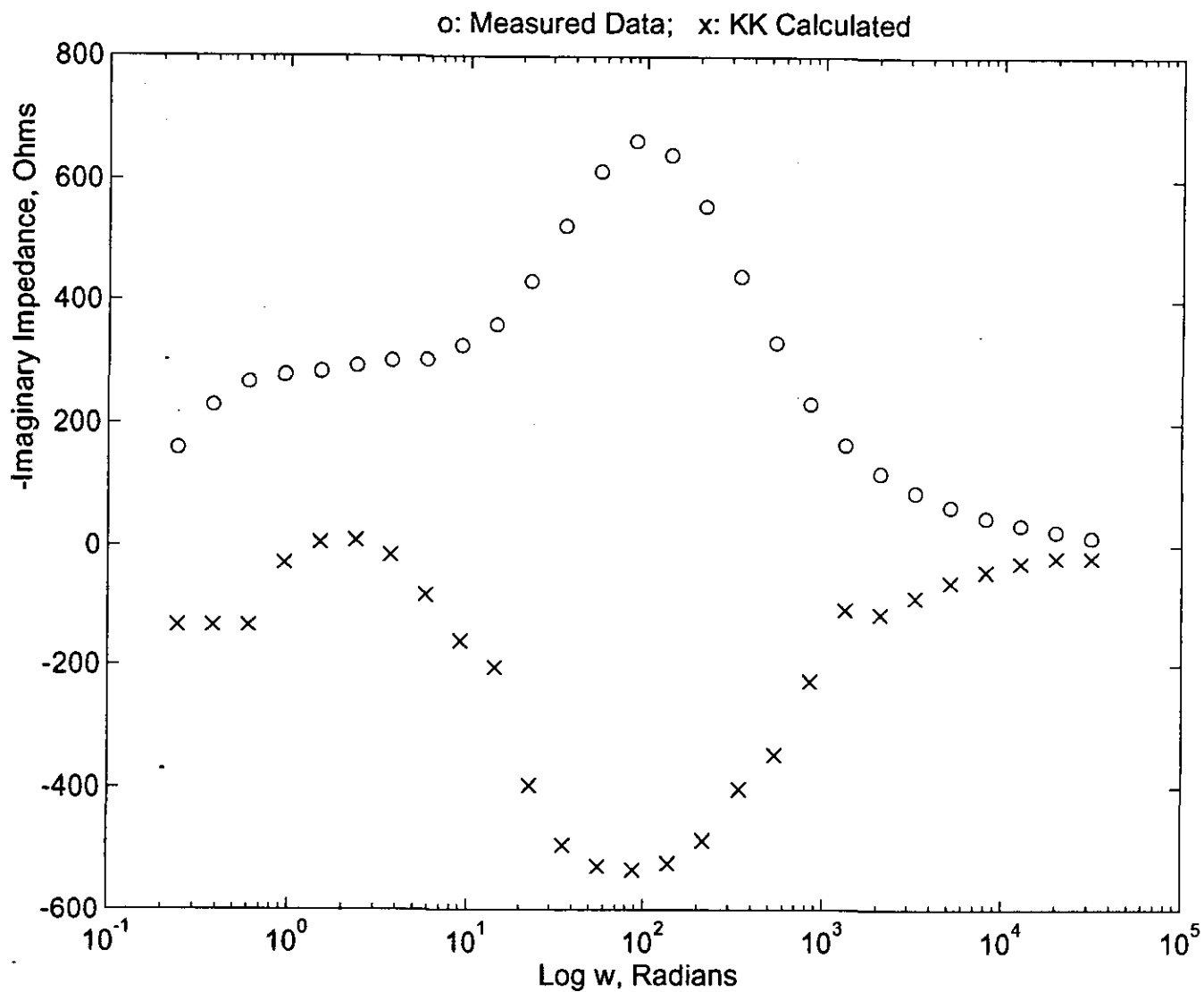
ESTAÑO EN  $H_2SO_4=3M$ ,  $E_{anódico} = -300mV$



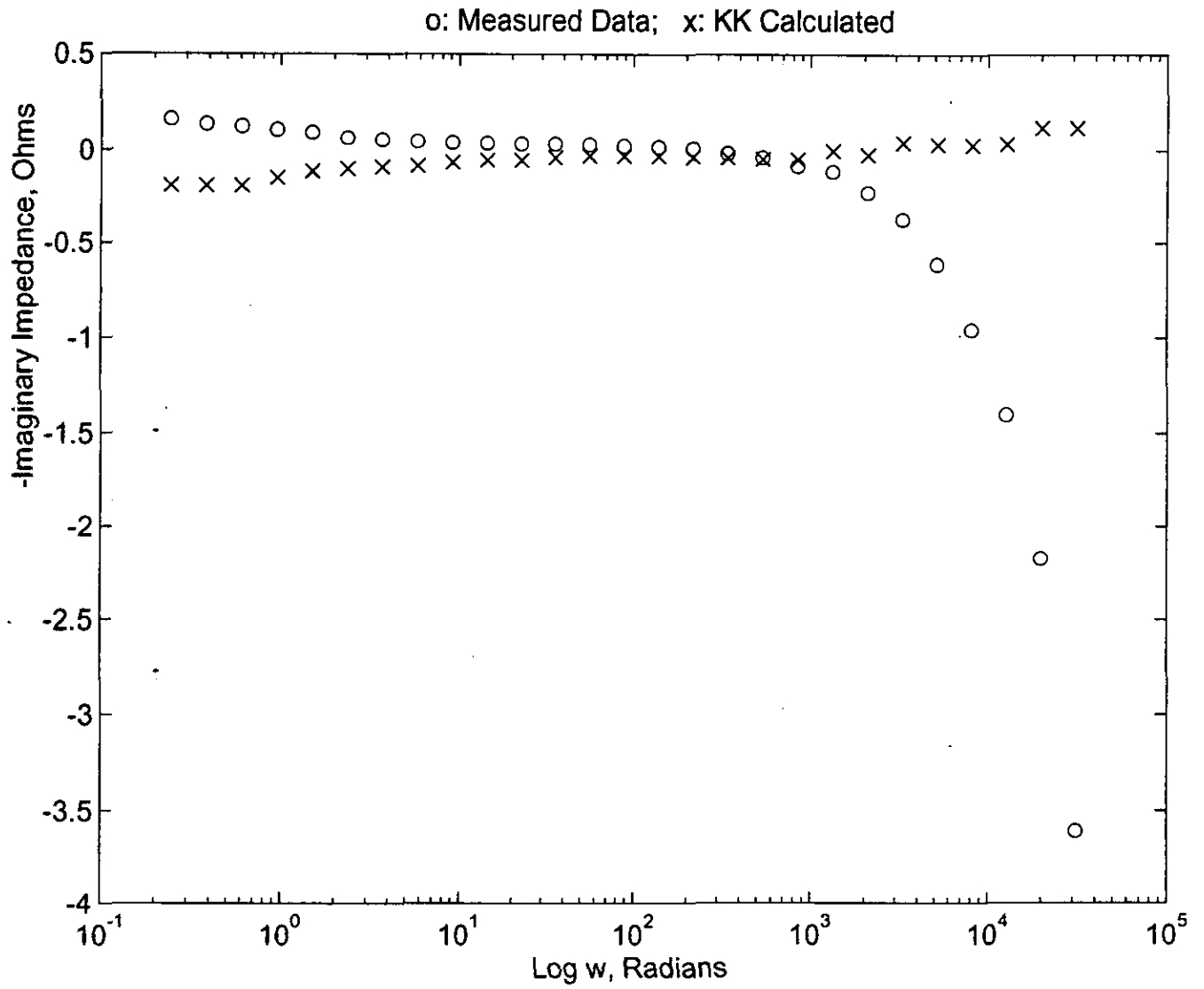
ESTAÑO EN NaOH=0.5M, Eanódico = -1100mV



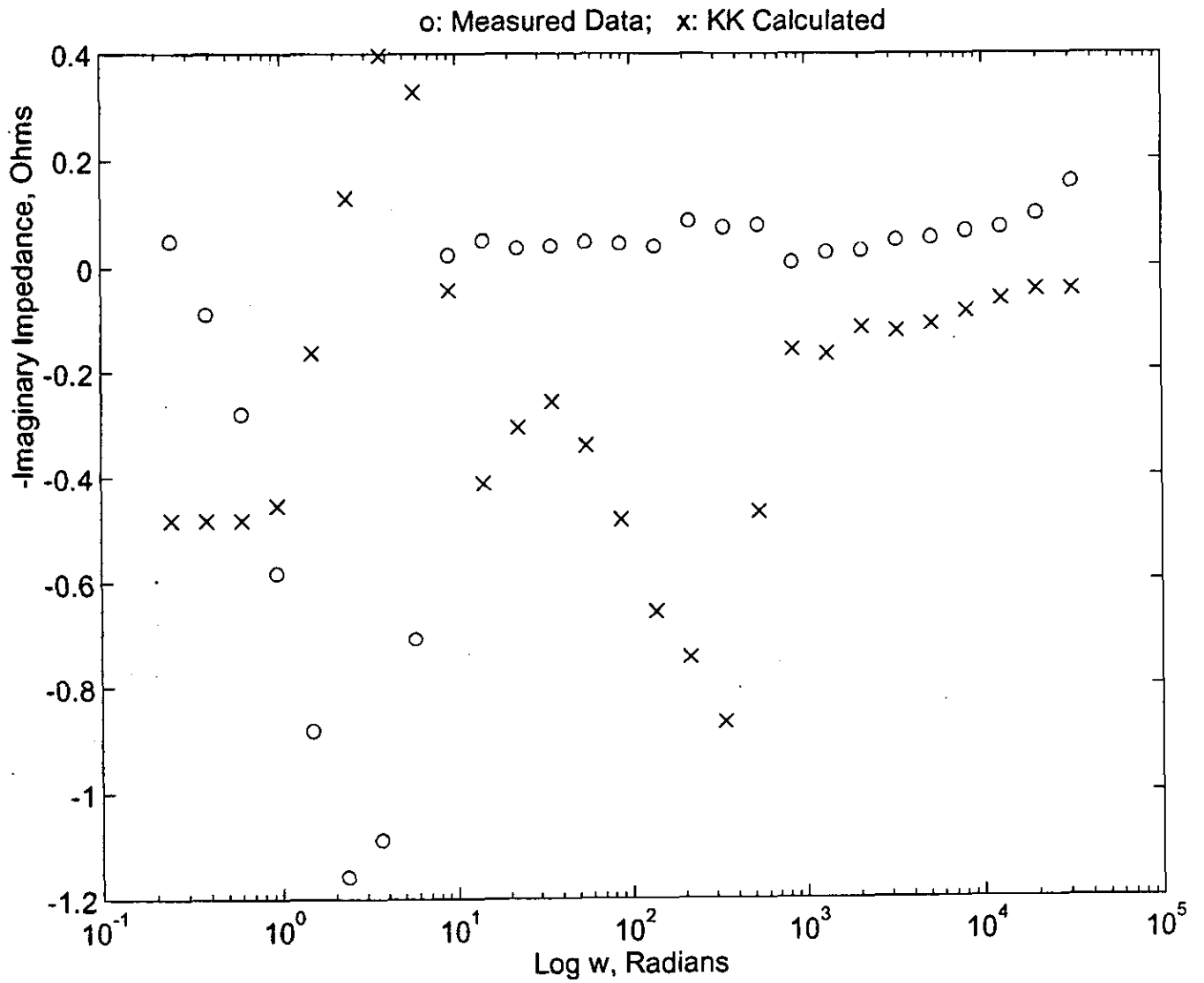
*ESTAÑO EN NaOH=0.5M, Eanódico = 500mV*



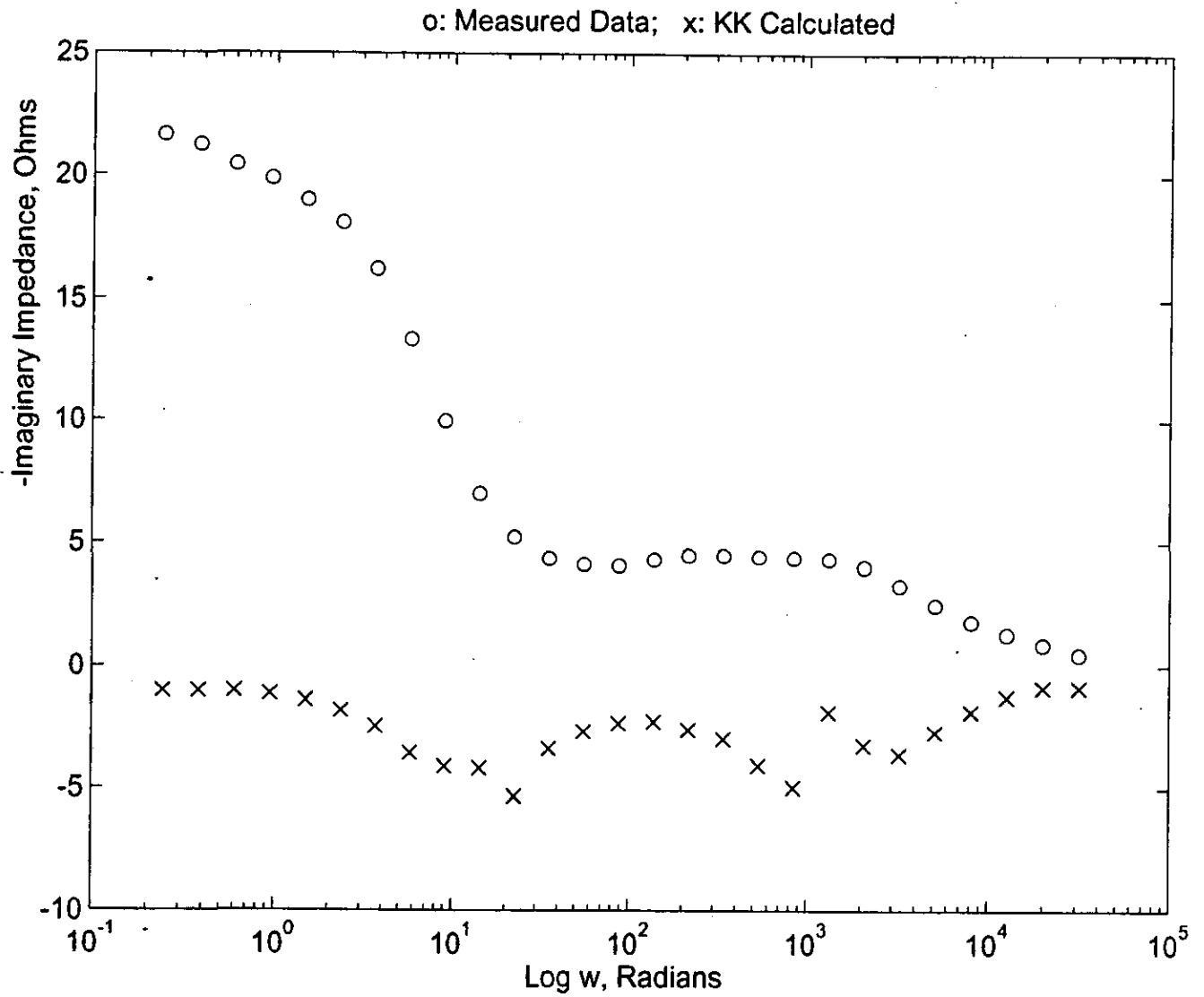
ESTAÑO EN NaOH=2M, Eanódico = -1000mV



ESTAÑO EN NaOH=2M, Eanódico = -800mV



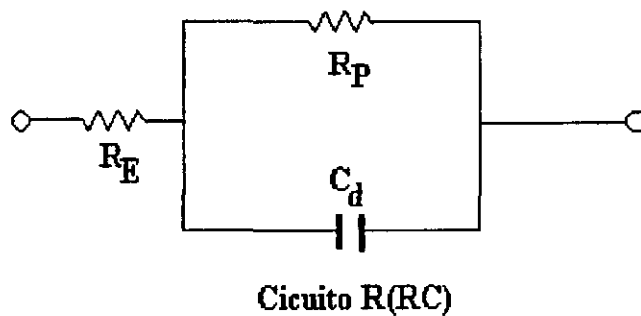
ESTAÑO EN NaOH=3M, Eanódico = -530mV



### *Análisis mediante el concepto de circuito equivalente.*

A continuación se realizará el análisis de los espectros de E.I.S. obtenidos para los potenciales que se mostraron, dicho análisis también abarcará la interpretación de las gráficas de Tafel, las cuales son parte esencial del mismo.

Para interpretar la variación de la impedancia de una celda electroquímica con la frecuencia resulta conveniente considerar un circuito equivalente, una combinación de elementos de un circuito eléctrico que se comportan de una manera similar a la corrosión de un electrodo. Este circuito equivalente fue propuesto por Randles Figura (1) y se ha encontrado que tiene aplicación en algunos sistemas electroquímicos.



**Figura(1). Circuito equivalente simple tipo Randles.**

Donde  $R_E$  representa la resistencia del electrolito y la película de productos de corrosión, la combinación en paralelo del resistor  $R_p$  y el capacitor  $C_d$ , representan la corrosión en la intercara,  $C_d$  es la doble capa electroquímica, resultado de la capacidad de absorber iones o moléculas de agua, y  $R_p$  es la resistencia a la transferencia de carga.

Esta última cantidad determina la velocidad de corrosión y es una medida de la transferencia de electrones que atraviesan la superficie.

En un sistema controlado por activación, la cantidad medida por la técnica lineal de resistencia a la polarización  $R_t$  es entonces equivalente a  $R_p$ , la resistencia a la polarización lineal.

Esto puede ser usado en la ecuación de Stern-Geary para calcular la densidad de corriente de corrosión  $i_{corr}$ .

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c)} * \frac{1}{R_p}$$

En la práctica  $R_p$  y  $C_d$  son elementos no lineales, sus valores numéricos dependen de la magnitud del voltaje aplicado. Esta limitación puede ser superada considerando la respuesta de una celda a un voltaje senoidal de una frecuencia única  $\omega$ , y de una amplitud bastante pequeña para que la no-linealidad de la respuesta de la celda sea despreciable.



Los resultados de los estudios de impedancia AC pueden ser también interpretados en base al modelo formal de un proceso simple de pasivación presentado por Epelboin et.al.[61]. De acuerdo con este modelo la corriente que pasa a través de una interfase pasivada es función del potencial y el parámetro  $X$  que representa la influencia de la pasivación sobre la cinética de la reacción:

$$i = f(E, X)$$

$X$  puede ser en general el espesor de la capa pasivante, la cobertura fraccional de la superficie por especies adsorbidas, etc. La impedancia faradaica de un electrodo pasivado está dada por:

$$1/Z_F = 1/R_t + f_E' b / (j\omega + a)$$

donde:  $R_t$  = resistencia a la transferencia de carga;  $b = (\partial(dx/dt)/\partial E)_X$ ;  $a = (\partial(dx/dt)/\partial X)_E = -1/\tau_X$ ;  $\tau_X$  = tiempo constante relacionado con la variación  $X$ ;  $\omega = 2\pi f$  = frecuencia angular de la corriente alterna (voltaje);  $f$  = frecuencia;  $j$  = unidad imaginaria;  $f_E' = (\partial f/\partial X)_E$ , el cambio en la variación de la corriente sobre la variación de  $X$  a un potencial determinado.

A frecuencias suficientemente altas puede observarse que el cambio en la corriente con respecto a una perturbación en el potencial se encuentra gobernado por la transferencia de electrones, por lo que tenemos:

$$(1/Z_f)_{f \rightarrow \infty} = 1/R_t$$

A bajas frecuencias, por otra parte, la corriente varía a lo largo de una curva de polarización realizada en estado estacionario, por lo que tenemos:

$$(1/Z_f)_{f \rightarrow 0} = 1/R_p = 1/R_t + 1/\rho$$

donde:  $R_p$  = resistencia a la polarización, que es la pendiente de la curva de polarización realizada en estado estacionario;  $\rho = -a/(bf_E')$ . El circuito equivalente del electrodo está dado por la figura (2):

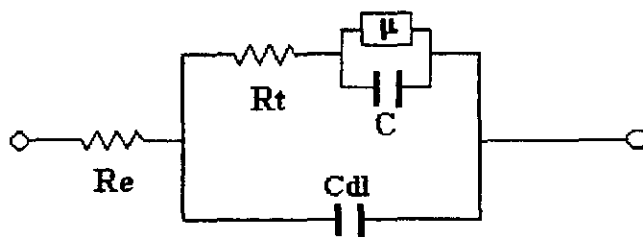
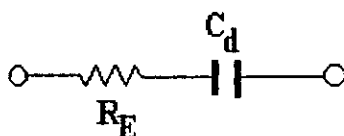


Figura (2). Circuito equivalente de un sistema electroquímico que ha experimentado un proceso de pasivación simple[61].  $R_e$ = resistencia del electrolito,  $C_{dl}$ = capacitancia de la doble capa,  $R_t$ = resistencia a la transferencia de carga,  $\mu = -(R_t)^2/(R_t + \rho)$ ,  $C = \rho\tau_X/(R_t)^2$ .

- **Ácido Clorhídrico.**

En la curva de Polarización para el Sn en HCl=3M, observamos que el potencial de reposo (potencial de corrosión) tiene un valor de -605mV vs. ESC, a partir de este valor se polarizó el estaño n sentido anódico, con el propósito de observar su comportamiento a condiciones de carga impuesta (polarización) y poder entonces observar las zonas que controlan dicho sistema bajo un esquema de control potencioestático. En el potencial de reposo observamos en el diagrama de Nyquist (figura 16) un comportamiento característico de un circuito RC Figura (3), en donde tendremos una resistencia en serie con un capacitor, la primera resistencia será el valor de la resistencia del electrolito, el valor del capacitor estará relacionado con la capa de pasivación que se forma en la superficie metálica.



**Figura (3). Circuito RC**

Sobre la misma curva de polarización, cuando polarizamos a un valor de  $E=-400\text{mV vs. SCE}$  (sobre la rama anódica) tenemos una pequeña activación sobre la superficie del metal, donde el mecanismo controlante es la transferencia de carga en la interface metal-electrolito. Este mecanismo puede manifestarse como una respuesta en el diagrama de Nyquist correspondiente (figura 16) donde la respuesta imaginaria tiende a descomponerse de una línea vertical a una respuesta con una curvatura, promoviendo así una constante de tiempo (la cual es una respuesta a un comportamiento de una línea vertical a un semicírculo con una resistencia finita o un diámetro definido), lo cual propone un comportamiento capacitivo o de una resistencia en serie con una resistencia y un capacitor (Circuito R(RC)), mostrándose en la figura (4), donde el valor de la resistencia R será el valor de la resistencia que ofrece el electrolito y el valor del capacitor será el valor equivalente al de la capa de óxido o hidróxido que se está formando en la superficie del metal y el valor de la segunda resistencia será la magnitud de la resistencia al mecanismo de transferencia de carga. Adicionalmente podemos decir que, esta pequeña respuesta debido a una posible zona de activación puede corroborarse en el diagrama de Bode-fase (figura 18), donde tendremos un mínimo (o máximo) que tiende a un valor definido de 90 grados en el diagrama ángulo de fase vs. frecuencia, este valor es característico de una reactancia capacitiva eléctrica como elemento pasivo en un circuito eléctrico manifestando la presencia de un capacitor en el circuito equivalente.

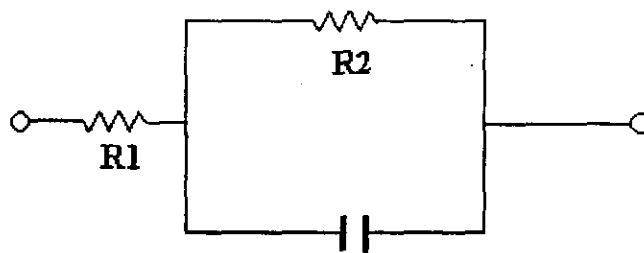


Figura (4) Circuito R(RC)

Siguiendo sobre la misma curva de polarización, al polarizar a un  $E = -350\text{mV}$  vs. SCE, observando el diagrama de Nyquist correspondiente (figura 16), vemos una línea recta vertical la cual propone un comportamiento capacitivo en serie con una resistencia (circuito Figura 3), siendo este un circuito RC, donde el valor de la resistencia que ofrece el electrolito y el valor del capacitor será el valor de la capa de óxido o hidróxido que se este formando sobre la superficie metálica.

Al continuar polarizando anódicamente se puede distinguir un comportamiento pasivo en la superficie metálica, manifestándose una corriente límite o de pasivación la cual permanece constante a partir de  $E = -280\text{mV}$  hasta valores muy positivos de potencial anódico.

Lo cual propone un circuito equivalente donde el mecanismo controlante es la transferencia de masa, Circuito RC (figura 3), donde el valor de la resistencia R será el valor de la resistencia que ofrece el electrolito y el valor del capacitor será el valor equivalente al de la capa de óxido o hidróxido que se forma en la superficie del metal.

Observando la curva de Polarización del estaño en  $\text{HCl} = 2\text{M}$ , en el potencial de reposo el cual tiene un valor de  $-623.4\text{mV}$  vs. SCE, observamos en el diagrama de Nyquist correspondiente (figura 13) un comportamiento característico de un circuito RC (figura 3), en donde tendremos una resistencia en serie con un capacitor, la primera resistencia será el valor de la resistencia del electrolito, el valor del capacitor estará relacionado con la capa de pasivación que se forma en el metal.

Cuando polarizamos a un  $E = -550\text{mV}$  vs. SCE sobre la rama anódica, nos encontramos en una región donde existe una posible activación de la capa que originalmente tienen una pasivación espontánea (en el potencial a circuito abierto), en el diagrama de Nyquist correspondiente (figura 13) tenemos una línea que comienza a formar una curva hacia un semicírculo, proponiendo una formación de una constante de tiempo y por lo tanto un circuito R(RC) (figura 4), donde el valor de la resistencia R será el valor de la resistencia que ofrece el electrolito y el valor del capacitor será el valor equivalente al de la capa de óxido o hidróxido que se está formando en el metal, el valor de la segunda resistencia será la magnitud de la resistencia al mecanismo de transferencia de carga. La constante de tiempo se

manifiesta de igual manera en el diagrama de Bode-módulo (figura 14) de la impedancia al tener una pendiente definida la cual muestra la magnitud del capacitor formado, así también el diagrama de Bode-fase (figura 15) muestra un mínimo o máximo que se acerca a un valor de 90 grados.

Cuando se polariza a un  $E = -500\text{mV vs. SCE}$  sobre la rama anódica, el diagrama de Nyquist (figura 13) correspondiente muestra una línea recta vertical proponiendo así un comportamiento capacitivo en serie con una resistencia siendo este un circuito RC (figura 3), donde el valor de la resistencia  $R$  será el valor de la resistencia que ofrece el electrolito y el valor del capacitor será el valor equivalente al de la capa de óxido o hidróxido que se está formando en el metal.

Continuando con la polarización anódica del Sn en  $\text{HCl} = 2\text{M}$ , podemos distinguir un comportamiento pasivo en la superficie del metal, manifestándose por una corriente límite o de pasivación, la cual permanece constante a partir del valor de  $E = -250\text{mV}$  y siguiendo con ésta misma respuesta a lo largo de los potenciales anódicos estudiados. Proponiéndose así un circuito equivalente donde el mecanismo controlante es la transferencia de masa, siendo éste un circuito RC (figura 3), donde una vez más el valor de la resistencia  $R$  será el valor de la resistencia que ofrece el electrolito y el valor del capacitor será el valor equivalente al de la capa de óxido o hidróxido que se está formando sobre el metal.

Ahora bien, en la curva de polarización de estaño en  $\text{HCl} = 1\text{M}$ , en el potencial de reposo el cual tiene un valor de  $E = -553.4\text{mV vs. SCE}$  en su diagrama de Nyquist correspondiente (figura 10) se muestra un comportamiento característico de un circuito R(RC) (figura 4), donde el valor de la resistencia que ofrece el electrolito y el valor del capacitor será el valor equivalente al de la capa de óxido o hidróxido que se está formando en la superficie del metal, y el valor de la segunda resistencia será la magnitud de la resistencia al mecanismo de transferencia de carga.

Cuando polarizamos a un  $E = -550\text{mV vs. SCE}$  sobre la rama anódica de la curva de polarización, podemos observar que se tienen una activación en la superficie metálica donde el mecanismo controlante es la transferencia de carga en la interface metal-electrolito. Este mecanismo se manifiesta en el diagrama de Nyquist (figura 10) como una respuesta imaginaria la cual tiende a descomponerse de una línea vertical a una respuesta con una curvatura en semicírculo con un máximo, promoviendo así una constante de tiempo, la cual es una respuesta de un comportamiento de una línea vertical a un semicírculo con una resistencia finita o un diámetro definido, esto propone un comportamiento capacitivo o de una resistencia en serie con una resistencia y un capacitor lo cual es un circuito R(RC) (figura 4), donde el valor de la resistencia  $R$  será el valor de la resistencia que ofrece el electrolito y manifestando la presencia de un capacitor en el circuito equivalente. el valor del

capacitor será el valor equivalente al de la capa de óxido o hidróxido que se está formando en la superficie del metal, el valor de la segunda resistencia será la magnitud de la resistencia al mecanismo de transferencia de carga. Adicionalmente podemos decir que, esta pequeña respuesta debido a una posible zona de activación puede corroborarse en el diagrama de Bode-fase (figura 12), donde tendremos un mínimo o máximo que tiende a un valor definido de 90 grados en el diagrama ángulo de fase vs. frecuencia, este valor es característico de una reactancia capacitiva eléctrica como elemento pasivo en un circuito eléctrico manifestando la presencia de un capacitor en el circuito equivalente.

Sobre la misma curva de polarización, cuando se polariza anódicamente a un  $E=-400\text{mV}$  vs. SCE el diagrama de Nyquist correspondiente (figura 10) muestra una línea recta vertical la cual propone un comportamiento capacitivo, es decir un comportamiento de un capacitor en serie con una resistencia, siendo un circuito RC (figura 3), donde el valor del capacitor será el valor equivalente al de la capa de óxido o hidróxido que se forma en la superficie metálica.

Para un potencial sobre la rama anódica de  $E=-130\text{mV}$  vs. SCE se tiene un estado de transición, donde una región muestra un potencial de repasivación o pasivación seguido de una corriente crítica y un potencial primario de pasivación manifestandose un cambio de estado de transición de una especie a otra, es decir, un mecanismo de transporte de carga puede estar controlando el proceso, pero al darse un posible cambio de especies en la interfase, este mecanismo puede cambiar a uno en el cual gobierne el transporte de carga. Aquí, el diagrama de Nyquist muestra una línea recta que trata de formar un semicírculo, sin embargo este semicírculo no se alcanza a definir y vuelve a regresar a una línea recta, por lo que se propone un circuito equivalente indefinido debido a que la transición de activa a pasiva puede estar siendo un cambio en la interfase y en las propiedades de un circuito equivalente que se proponga.

Finalmente para el potencial  $E=250\text{mV}$  vs. SCE en la rama anódica, se muestra una transición activo-pasiva teniendo el origen de una corriente límite para las polarizaciones posteriores a partir de este potencial, teniendo por lo tanto un circuito equivalente característico de un mecanismo controlante por transporte de masa en donde no existe alguna constante de tiempo teniendo así un circuito para una pasivación espontánea circuito RC (figura 3), donde el valor de la resistencia R será el valor de la resistencia que ofrece el electrolito y el valor del capacitor será el valor equivalente al de la capa de óxido o hidróxido que se está formando en la superficie del metal.

El análisis para las últimas concentraciones tienen el mismo sentido. El circuito equivalente propuesto para las demás concentraciones del ácido basados en los potenciales obtenidos en la curva de Polarización son los siguientes:

Ácido clorhídrico 0.5M (figura 7, 8, 9)

Potencial (mV)	Tipo de circuito
-529.4	R(RC)
-500	R(RC)
-200	R(WRC)
100	R(WRC)
1500	(RC) sin manifestarse una constante de tiempo.

Aunados a los resultados obtenidos mediante E.I.S. y las curvas de polarización, se realizaron mediciones con Absorción atómica, la cual nos da información acerca de la cantidad de estaño presente en cada uno de los potenciales a los cuales se llevaron a cabo los experimentos de E.I.S. Los resultados obtenidos para Sn en ácido clorhídrico son: El estándar de Sn se preparó en una solución de ácido clorhídrico 2M obteniéndose:

Concentración (ppm)	Absorbancia
0	0
50	0.081
100	0.154
150	0.224
200	0.289
250	0.351
300	0.403

Los datos de la correlación obtenida para los datos presentados son:

$$a = 1.2714 \text{ E } -02$$

$$b = 1.3457 \text{ E } -03$$

$$r = 0.9979$$

Las concentraciones obtenidas para cada uno de los potenciales a las diferentes concentraciones son:

HCl = 0.5M

Potencial (mV)	Concentración (ppm)
-529.4	503.5
-500	593.2
-400	1130.73
-300	2180.05
-200	2961.67
-50	pp. blanco
100	pp. blanco

Concentración total = 7369.15ppm

Cabe aclarar que en este medio a esta concentración y a un  $E=400\text{mV}$  sobre la rama anódica se obtuvo un producto de corrosión el cual se analizó mediante Rayos X y se determinó que era estaño de una alta pureza, la cantidad obtenida fue de 0.031g

HCl = 1M

Potencial (mV)	Concentración (ppm)
-553.4	455.08
-550	470.25
-500	613.37
-400	829.85
-300	940.51
-200	1007.68
-100	1085.19
0	1175.63

Concentración total = 20902.3ppm

Una vez más en este medio a esta concentración, se obtuvo Sn como producto de corrosión, las cantidades obtenidas en los diferentes potenciales son:

Potencial (mV)	Cantidad (g)
50	0.057
130	0.1145
230	0.2535
250	0.3603
700	0.1897

HCl = 2M

Potencial (mV)	Concentración (ppm)
-623.4	626.68
-550	860.6
-500	938.84
-400	1408.26
-250	2231.95
-150	2550.8
0	3286.6
500	5951.87

Concentración total = 17855.6ppm

A diferencias de las demás concentraciones, en este no se obtienen Sn como producto de corrosión.

HCl = 3M

Potencial (mV)	Concentración (ppm)
-605	1192.06
-400	5057.32
-350	7321.65
-280	11715.57

Concentración total = 25286.6ppm



Una vez más en este medio a esta concentración, se obtuvo Sn como producto de corrosión, las cantidades obtenidas en los diferentes potenciales son:

Potencial (mV)	Cantidad (g)
0	0.0886
500	1.2371

Para concluir con el análisis de esta parte del trabajo se tomaron S.E.M. de la superficie del electrodo de estaño en este medio, haciendo la aclaración que para esto se tomo la concentración más alta (3M) y se tomo el electrodo que estuvo mayor tiempo en contacto con la solución electrolítica al momento de realizar las curvas de polarización (vel. de barrido = 100mV/min). Las fotografías correspondientes a esta parte se muestran al final de este apartado. Así como también se mostrará un espectro de Rayos X del producto de corrosión el cual se obtuvo en el contra electrodo (página 195).

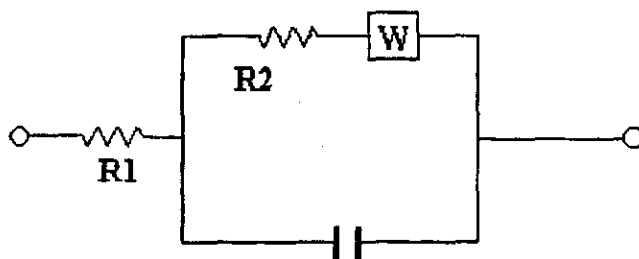
- **Ácido Sulfúrico.**

En la gráfica de Tafel para el estaño en ácido sulfúrico 2M observamos que el potencial de reposo o de corrosión tiene un valor de -495.2mV vs. ESC, a partir del cual se obtiene la rama anódica de la Curva de Polarización con el propósito de observar las zonas que controlan al sistema bajo un esquema potencioestático. Para el potencial de reposo observamos en la gráfica de Nyquist (figura 25) correspondiente al ácido sulfúrico 2M un comportamiento característico de un circuito R(RC), o un circuito Randles Figura (4), en donde tendremos una resistencia en serie con un capacitor y una resistencia que a su vez se encuentran en paralelo. El valor de la primera resistencia será el valor de la resistencia del electrolito, el valor del capacitor estará relacionado, con la capa que forma la superficie metálica; dicho capacitor se encuentra en paralelo con la resistencia debido a que la superficie metálica se disuelve a una velocidad característica del metal en el medio de exposición, siendo nuestro caso estaño en ácido sulfúrico.

Siguiendo la misma curva de polarización (Sn en ácido sulfúrico 2M), observamos que cuando polarizamos a un potencial de  $E = -250\text{mV vs. ESC}$  (sobre la rama anódica), estamos en la región de activación donde el mecanismo controlante es la transferencia de carga en la interface metal-electrolito. Este mecanismo es corroborado mediante el diagrama de Nyquist (figura 15) correspondiente a dicho potencial para el medio mencionado. Dicho gráfica muestra un semicírculo

en este diagrama complejo proponiendo así un comportamiento capacitivo o de una resistencia en serie con una resistencia y un capacitor, circuito R(RC) semejante al de la figura (4). El valor de la resistencia R para este caso, será el valor de la resistencia que ofrece el electrolito, el valor del capacitor será el valor equivalente al de la capa de óxido u hidróxido que se esté formando en la superficie del metal, el valor de la segunda resistencia será la magnitud de la resistencia al mecanismo de transferencia de carga.

Sobre la misma curva de polarización, a un potencial de  $E = -150\text{mV vs. SCE}$  en la rama anódica, nos encontramos en la región de pasivación primaria Epp, donde existe una zona de transición activo-pasivo en la cual el mecanismo controlante puede estar cambiando de un sistema por transferencia de carga a un sistema por transferencia de masa. Este mecanismo es corroborado en la figura (5), la cual basada en el circuito R(WRC) muestra un semicírculo que no reporta un valor finito de la segunda resistencia, por lo que podemos establecer que en esta región se encuentra un mecanismo controlante por activación-masa.



**Figura 5. Circuito propuesto para el comportamiento activo-pasivo incluyendo un elemento Warburg.**

Continuando sobre la misma curva de polarización, cuando se polariza a un  $E = -100\text{mV vs. SCE}$  sobre la rama anódica, nos encontramos en la región donde existe una corriente límite, aquí comienza la zona de pasivación en donde el mecanismo controlante es la transferencia de masa, éste mecanismo es corroborado en el diagrama de Nyquist (figura 25) para este medio a esta concentración, el cual se basa en un circuito R(RC) mostrando un semicírculo que una vez más no reporta un valor finito de la segunda resistencia, por lo que éste diagrama de Nyquist (figura 25) muestra una línea recta vertical proponiendo así un comportamiento capacitivo o de un capacitor en serie con una resistencia, donde el valor de la resistencia R será el valor de la resistencia que ofrece el electrolito y el valor del capacitor será el valor equivalente al de la capa de óxido o hidróxido que se forma en la superficie del metal.

Al continuar polarizando, sobre la rama anódica a un potencial  $E = 500\text{mV}$  vs. SCE nos encontramos en la región donde existe la zona de pasivación, donde el mecanismo controlante es la transferencia de masa, éste mecanismo se corrobora en el diagrama de Nyquist (figura 25) para este medio a esta concentración, ya que se basa en una línea vertical la cual propone un comportamiento capacitivo o de un capacitor con una resistencia, teniendo así un circuito del tipo RC, figura (3), donde el valor de la resistencia R será el valor de la resistencia que ofrece el electrolito y el valor del capacitor será el valor equivalente al de la capa de óxido o hidróxido que se esta formando en la superficie del metal.

El análisis para las demás concentraciones tienen el mismo sentido, lo que cambiará serán los potenciales elegidos sobre las diferentes curvas de Tafel obtenidas en los medios. De la misma forma, el comportamiento en las demás concentraciones es el mismo en las regiones de activo pasivo pero la zona de activación y pasivación cambia conforme se disminuye en concentración, en otras palabras: La región de pasivación será mayor conforme aumentamos la concentración, la corriente límite será menor conforme aumentamos la concentración, pero el potencial de reposo disminuye conforme aumentamos la concentración, lo cual nos indica que el metal se hace más noble.

El circuito equivalente propuesto para las demás concentraciones del ácido basados en los potenciales obtenidos en la curva de Polarización son los siguientes:

Ácido sulfúrico 1M (figura 22, 23, 24)

<i>Potencial (mV)</i>	<i>Tipo de circuito</i>
-529	R(RC)
-300	R(RC)
-100	R(WRC)
0	(RC)
250	(RC)
600	(RC)

Ácido sulfúrico 0.5M (figura 19,20,21)

<i>Potencial (mV)</i>	<i>Tipo de circuito</i>
-488.7	R(RC)
-300	R(RC)
-100	R(WRC)
0	(RC)

200	(RC)
500	(RC)

Nota: Cabe aclarar que para la concentración 3M sólo en el potencial de reposo se obtiene una respuesta satisfactoria, en éste potencial el mecanismo que gobierna está representado mediante un circuito del tipo (RC), ya que éste sistema en los demás potenciales que no cumple con las características necesarias para realizar un análisis de este tipo, esto basado en los diagramas de Nyquist obtenidos, además de los resultados en las transformadas de Kramers-Kronig concluyendo que, en este sistema no se puede tener información mediante ésta técnica a dicha concentración.

Ahora bien, aunados a los resultados obtenidos mediante E.I.S. y las curvas de polarización, se realizaron mediciones con Absorción atómica, la cual nos da información acerca de la cantidad de estaño presente en cada uno de los potenciales a los cuales se llevaron a cabo los experimentos de E.I.S. Los resultados obtenidos para Sn en ácido sulfúrico son: El estándar de Sn se preparó en una solución de ácido sulfúrico 2M obteniéndose:

Concentración (ppm)	Absorbancia
0	0
50	0.071
100	0.140
150	0.208
200	0.272
250	0.338
300	0.398

Los datos de la correlación obtenida para los datos presentados son:

$$a = 4.5714 \text{ E } -03$$

$$b = 1.3286 \text{ E } -03$$

$$r = 0.9997$$

Las concentraciones obtenidas para cada uno de los potenciales a las diferentes concentraciones son:

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 1M

Potencial (mV)	Concentración (ppm)
-529	455.08
-500	470.25
-400	613.37
-300	829.85
-200	940.51
-100	1007.68
0	1085.19
100	1175.63
250	1582.65
400	1767.83
600	1963.77
800	2215.69

Concentración total = 14107.5ppm

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 2M

Potencial (mV)	Concentración (ppm)
-495.2	455.08
-500	470.25
-400	613.37
-250	829.85
-200	940.51
-100	1007.68
0	1085.19
250	1175.63
500	1582.65

Concentración total = 7935.5ppm

$H_2SO_4 = 3M$

Potencial (mV)	Concentración (ppm)
-565.7	13.95
-500	15.02
-420	25.06
-350	29.53
-300	32.41
-200	36.23
400	43.04

Concentración total = 195.27ppm

Cabe aclarar que en la concentración 0.5M del ácido se obtiene un precipitado amarillo en cada potencial analizado, razón por la cual no se presentan datos de absorción atómica.

Para concluir con el análisis de esta parte del trabajo se tomaron S.E.M. de la superficie del electrodo de estaño en este medio, haciendo la aclaración que para esto se tomo la concentración más alta (3M) y se tomo el electrodo que estuvo mayor tiempo en contacto con la solución electrolítica al momento de realizar las curvas de polarización (vel. de barrido = 100mV/min). Las fotografías correspondientes a esta parte se muestran al final de este apartado.

- **Hidróxido de Sodio.**

En la curva de polarización para el estaño en NaOH=3M observamos que para el potencial de reposo, el cual tiene un valor de -1191.8mV vs. ESC a partir de este potencial, la muestra se polarizó en sentido anódico con el propósito de observar el comportamiento del estaño en condiciones de carga impuesta o de polarización y así observar las zonas que controlan el sistema bajo un esquema de control potencioestático. El diagrama de Nyquist correspondiente (figura 40) a este potencial presenta un comportamiento característico de un circuito R(RC) (figura 4), proponiendo así un comportamiento capacitivo o de una resistencia en serie con una resistencia y un capacitor, la primera resistencia será el valor de la resistencia del electrolito, el valor del capacitor estará relacionado con la doble capa en la interface superficie metálica-electrolito, y el valor de la segunda resistencia estará asociada con la resistencia a la transferencia de carga en la interface metal-

electrolito, el diagrama de Nyquist (figura 40) para el potencial de reposo muestra además una constante de tiempo tal que pudiera ser un valor infinito para  $R_2$  donde el semicírculo no alcanzara a formarse, pero también podemos establecer un comportamiento de transferencia de masa que estaría representado por una pendiente definida tras el inicio del semicírculo. El diagrama de Bode-modulo (figura 41) confirma lo anterior ya que se tienen una pendiente pequeña -con un valor de 1Hz. Esto se puede relacionar con el trabajo de Bodensteiner et.al. quien encontró que el estaño se disuelve a una concentración de 3.76M, incluyendo la disolución del recubrimiento de la lata sin tener presente la disolución del acero. Con esto se confirma que el estaño formará una capa de pasivación con una velocidad de disolución tal que no es estable para entonces permitir la disolución del mismo, sin embargo la pasivación en este medio si se promueve.

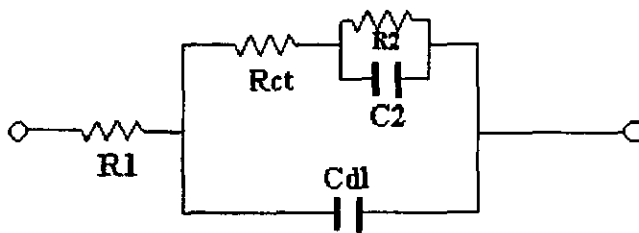
Sobre la misma curva de polarización se distingue un comportamiento pasivo en la superficie metálica que se manifiesta por una corriente límite o de pasivación, la cual permanece constante a partir del valor de  $E=-500\text{mV}$  y continua así a lo largo de todos los demás potenciales estudiados sobre la rama anódica.

Cuando seguimos polarizando y estamos en un  $E=-400\text{mV}$  vs. SCE nos encontramos en la zona de pasivación, es decir en la zona donde se tiene una corriente de pasivación  $I_{pas}$ , para la cual en el diagrama de Nyquist correspondiente (figura 40) se muestra un inicio de un semicírculo seguido por una línea recta la cual tiene una pendiente menor a 45 grados proponiendo así un mecanismo de transporte de masa, en donde tendremos un tamaño de poro característico que aumenta conforme polarizamos anódicamente ya que el ángulo es menor conforme imponemos un potencial más anódico (más positivo). El diagrama de Nyquist (figura 40) propone un circuito eléctrico equivalente característico de un mecanismo de transporte de masa o propiamente dicho una impedancia Warburg, circuito  $R(WRC)$  (figura5) donde el valor de  $R_1$  se asocia a la impedancia de la resistencia del electrolito,  $R_2$  la resistencia a la transferencia de carga en la interface metal-electrolito,  $C$  es la capacitancia de la doble capa electrodo-electrolito y  $W$  es el elemento Warburg que describe el comportamiento en el transporte de masa del sistema de estaño en  $\text{NaOH}=3\text{M}$ .

Ahora bien continuando con la polarización anódica, cuando estamos a un  $E=0\text{mV}$  vs. SCE, nos encontramos en una zona de pasivación, en donde el diagrama de Nyquist correspondiente (figura 40) muestra el inicio de un semicírculo seguido por una línea recta con una pendiente menor a 45 grados proponiendo así un mecanismo de transporte de masa, en donde tendremos un tamaño de poro característico que aumenta comparándolo con el de  $E=-400\text{mV}$  ya que el ángulo disminuye conforme el potencial se hace más positivo. El diagrama de Nyquist propone un circuito eléctrico equivalente

característico de un mecanismo de transporte de masa o propiamente dicho una impedancia Warburg, circuito R(WRC), (figura 5), donde el valor de  $R_1$  se asocia a la impedancia de la resistencia del electrolito,  $R_2$  es la resistencia a la transferencia de carga en la interface metal-electrolito,  $C$  es la capacitancia de la doble capa electrodo-electrolito y  $W$  es el elemento Warburg.

Polarizando a un potencial de  $E=500\text{mV vs. SCE}$  sobre la rama anódica, nos encontramos en la zona de pasivación, en donde el diagrama correspondiente de Nyquist (figura 40) muestra el inicio de un semicírculo seguido por un segundo semicírculo proponiendo así dos valores de constantes de tiempo, este diagrama de Nyquist (figura 40) propone un circuito eléctrico equivalente característico de una capa de pasivación tal que refleja una segunda capacitancia, en donde el mecanismo de transporte en el sistema es el de masa y el circuito equivalente propuesto es  $R_1CdlRct(R_2C_2)$ , (figura 6), donde  $R_1$  se asocia a la resistencia del electrolito,  $R_{ct}$  a la transferencia de carga entre el electrodo y el electrolito,  $Cdl$  es el valor de la capacitancia de la interface electrodo-electrolito,  $R_2$  y  $C_2$  son los valores de la resistencia a la transferencia de carga y capacitancia respectivamente para la capa que se forma en la superficie metálica.



**Figura 6. Circuito  $R_1((R_{ct}(R_2C_2)C_{dl}))$**

En la curva de polarización de Sn en  $\text{NaOH}=2\text{M}$  tenemos que el potencial de reposo es de  $1229.9\text{mV vs. SCE}$ , para el cual observamos en el diagrama de Nyquist correspondiente un comportamiento que puede ser interpretado como un circuito R(RC) (figura 4) o como un circuito R(WRC) (figura 5), proponiendo para el primer circuito un comportamiento capacitivo o de una resistencia en serie con una resistencia y un capacitor, este diagrama de Nyquist (figura 37) muestra un comportamiento capacitivo con una constante de tiempo de un valor infinito para  $R_2$  en donde el semicírculo no alcanza a formarse, pero analizando el segundo circuito propuesto tenemos un comportamiento de transferencia de masa definido por una línea con una pendiente definida (en este caso casi de cero grados), tras un inicio de un semicírculo, el diagrama de Bode-modulo (figura 38) por su parte confirma esto ya que se tienen una pequeña pendiente de entre 1 y 0.1 Hz.



Continuando sobre esta curva de polarización, a un  $E=-1000\text{mV}$  vs. SCE observamos que nos encontramos en la zona de activación o dentro de la línea con pendiente definida en el diagrama de Tafel, donde el proceso es controlado por transferencia de carga. Corroborando este proceso el diagrama de Nyquist correspondiente (figura 37) muestra un comportamiento característico de un circuito R(RC) (figura 4), proponiendo entonces un comportamiento capacitivo o de una resistencia en serie con una resistencia y un capacitor, la primera resistencia será el valor de la resistencia del electrolito, el valor del capacitor estará relacionado con la doble capa en la interface superficie metálica-electrolito y el valor de la segunda resistencia estará asociada con la resistencia a la transferencia de carga en la interface metal-electrolito, este diagrama de Nyquist (figura 37) muestra un comportamiento para el potencial de reposo mostrando una constante de tiempo además de un valor finito para la resistencia 2 el cual es un valor característico de la transferencia de carga en la interface metal-electrolito.

Sobre la misma curva de polarización observamos que a un potencial de  $E=-400\text{mV}$  vs. SCE nos encontramos en la zona de pasivación donde alcanzamos el valor de la corriente de pasivación en el diagrama de Tafel, este punto expresa un mecanismo de transporte regido por el transporte de masa de las especies en el electrolito hacia la interface metal-electrolito. El diagrama de Impedancia manifiesta este comportamiento en la interface de manera que su respuesta en el diagrama de Nyquist correspondiente (figura 37) refleja un comportamiento característico de un semicirculo al inicio en altas frecuencias para que a media frecuencias exista un máximo (llamada constante de tiempo perteneciente a un elemento pasivo o capacitor) en el diagrama complejo. Conforme la frecuencia es menor (tendiendo al valor mínimo) tendremos una línea recta con una pendiente característica, atribuyéndola a un elemento pasivo no definido eléctricamente, pero que si tiene una interpretación electroquímica, ya que al no existir un valor finito para la menor frecuencia en la impedancia real es entonces un valor infinito por lo tanto también tendremos un valor a la transferencia de carga infinito y por ende se tiene un mecanismo de transporte regido por diferencia de concentración en vez de por diferencia de cargas eléctricas. El circuito que puede describir este fenómeno es ilustrado en la figura (5), el cual corresponde a un circuito característico para una impedancia Warburg, donde el elemento W se refiere a dicho fenómeno el cual es de transporte de masa y esta relacionado con los coeficientes de difusión. Finalmente observamos que la línea recta tiene una pendiente menor a 45 grados con respecto al eje real, esta respuesta es atribuida a las condiciones superficiales de la interface como lo puede ser un tamaño de poro y la geometría del mismo[55].

Continuando con la polarización anódica en el mismo medio, podemos distinguir un comportamiento fluctuante pasivo-activo en la superficie metálica, manifestado por una corriente límite o de pasivación y una línea con una pendiente que define un proceso de transferencia de carga pudiendo atribuir este fenómeno a una zona de transpasivación, la cual se define a un valor de  $E=100\text{mV}$  y continua presentando este mismo comportamiento a lo largo de los potenciales estudiados anódicamente. A partir del diagrama de Nyquist correspondiente (figura 37) a este potencial tenemos que se ilustra un comportamiento capacitivo mostrando un inicio del semicírculo que no alcanza a cerrarse (una resistencia finita), sin embargo podemos extrapolar dicho valor si enunciarnos un circuito  $R(RC)$  (figura 4), donde la primera resistencia será el valor de la resistencia del electrolito, el valor del capacitor es el de la doble capa en la interface entre la superficie metálica y el electrolito, el valor de la segunda resistencia se relaciona con la resistencia a la transferencia de carga en la interface metal-electrolito.

Finalmente sobre la curva de polarización para el estaño en  $\text{NaOH}=2\text{M}$  a un potencial de  $E=400\text{mV}$  se muestra una región de una posible transpasivación, en el diagrama de Nyquist correspondiente (figura 37) se ilustra un espectro que tiene una posible constante de tiempo (o elemento pasivo) a frecuencias medias además de un valor finito de la resistencia a la transferencia de carga en la interface electrodo-electrolito conforme la frecuencia tiende a un valor de cero (mínima frecuencia en el espectro e impedancia). A partir del diagrama de Nyquist (figura 37) se propone un circuito eléctrico equivalente tal que nos pueda describir la interface electroquímica del sistema, teniendo así un circuito  $R(RC)$  (figura 4), donde el valor de la resistencia  $R$  será el valor de la resistencia que ofrece el electrolito y el valor del capacitor será el valor equivalente al de la capa de óxido o hidróxido que se está formando en la superficie del metal, el valor de la segunda resistencia será la magnitud de la resistencia al mecanismo de transferencia de carga de la reacción electroquímica predominante (evolución de oxígeno).

En la curva de polarización de  $\text{Sn}$  en  $\text{NaOH}=1\text{M}$  tenemos que el potencial de reposo es de  $-1194.5\text{mV}$  vs. SCE aquí observamos que tenemos una activación en la superficie metálica donde el mecanismo controlante es la transferencia de carga en la interface metal-electrolito. Este mecanismo puede manifestarse según el diagrama de Nyquist correspondiente (figura 34) como una respuesta imaginaria donde se tiende a formar una línea con una pendiente de cerogrados a bajas frecuencias con lo cual tendremos una resistencia finita, promoviendo así una constante de tiempo que es un máximo en el diagrama de Nyquist (figura 34) manifestado por un elemento pasivo en este caso un capacitor formado en la interface electrodo-electrolito, proponiendo entonces un comportamiento

capacitivo o de una resistencia en serie con una resistencia y un capacitor siendo el circuito R(RC) (figura 4), donde el valor de la resistencia R será el valor de la resistencia que ofrece el electrolito y el valor del capacitor será el valor equivalente al de la doble capa formada en la superficie del metal, el valor de la segunda resistencia será la magnitud de la resistencia al mecanismo de transferencia de carga. Esta pequeña respuesta debido a una posible zona de activación puede corroborarse en el diagrama de Bode-fase (figura 36), donde tendremos un mínimo (o máximo) que tiende a un valor definido de 90 grados en el diagrama ángulo de fase vs. frecuencia, este valor es característico de una reactancia capacitiva eléctrica como elemento pasivo en un circuito eléctrico manifestando la presencia de un capacitor en el circuito equivalente.

Sobre esta curva de polarización a un potencial de  $E=-1100\text{mV}$  vs. SCE sobre la rama anódica nos encontramos en la zona de activación lo que significa que el proceso controlante es la transferencia de carga en la interface, en el diagrama de Nyquist (figura 36) se ilustra un espectro característico de un semicírculo en donde conforme bajamos la magnitud de la frecuencia se tiene un valor finito, pero el espectro no muestra un valor que pueda ser leído, sin embargo si observamos el diagrama de Bode-modulo (figura 35) tendremos una línea horizontal o con una pendiente cercana a cero en bajas frecuencias tal que nos indique el valor finito de la impedancia, proponiendo así un comportamiento capacitivo o de un capacitor en serie con una resistencia que es un circuito R(RC) (figura 4).

Para un potencial de  $E=-600\text{mV}$  vs. SCE sobre la misma curva de polarización tenemos un comportamiento de transición, donde una región muestra un potencial de pasivación primaria teniendo un proceso controlado por transporte de masa. Aquí el diagrama de Nyquist (figura 34) muestra un semicírculo a altas frecuencias para encontrar un máximo general y posteriormente a frecuencias bajas se tiene una línea recta con una pendiente menor a 45 grados. Por lo que se propone un circuito equivalente característico de un elemento Warburg R(WRC) (figura 5).

Para el potencial de  $E=0\text{mV}$  vs. SCE sobre la rama anódica tenemos un comportamiento característico de una zona de pasivación, teniendo el origen de una corriente límite para las polarizaciones posteriores a partir de esta magnitud de potencial, teniendo así un circuito equivalente característico de un mecanismo controlado por transporte de masa en donde no existe alguna constante de tiempo teniendo así un circuito para una pasivación espontánea del tipo R(WRC) (figura 5).

Finalmente el potencial  $E=400\text{mV}$  vs. SCE sobre la curva de polarización que se analiza muestra un comportamiento característico de una zona de pasivación que presenta una corriente límite, por lo

que tenemos un circuito equivalente característico de un mecanismo controlado por transporte de masa proponiéndose por lo tanto el circuito equivalente R(WRC) (figura 5).

El análisis para el estaño en NaOH=0.5M tiene el mismo sentido. Pero se debe aclarar que esta concentración en particular no cumple con las características necesarias para hacerse un análisis por EIS., esto con base en los diagramas de Nyquist y por lo resultados obtenidos mediante KK. El circuito equivalente propuesto para esta concentración del álcali basados en los potenciales obtenidos en la curva de Polarización y una vez hecha la aclaración pertinente son los siguientes:

Hidróxido de sodio 0.5M (figura 31, 32, 33)

<i>Potencial (mV)</i>	<i>Tipo de circuito</i>
-1167.8	R(RC)
-1020	R(RC)
-980	R(WRC)
+ -700	De R(RC) a R(WRC)
* -120	De R(WRC) a R(RC)
500	R(RC)

+ Esta es una región de pasivación primaria con un cambio de una activación a un mecanismo controlado por transporte de masa por lo que tenemos un semicírculo que empieza a formar una línea recta con un ángulo de cero grados por lo que el circuito necesariamente cambia al ya propuesto.

\* Esta es una región de transpasivación en Tafel, es decir es una transición de un mecanismo controlado por transporte de masa a una activación teniendo un semicírculo con una impedancia finita pero de gran magnitud, por lo que el circuito es inverso al propuesto para el potencial anterior.

Aunados a los resultados obtenidos mediante E.I.S. y las curvas de polarización, se realizaron mediciones con Absorción atómica, la cual nos da información acerca de la cantidad de estaño presente en cada uno de los potenciales a los cuales se llevaron a cabo los experimentos de E.I.S. Los resultados obtenidos para Sn en hidróxido de sodio son: El estándar de Sn se preparó en una solución de hidróxido de sodio 2M obteniéndose:

Concentración (ppm)	Absorbancia
0	0
50	0.067
100	0.135
150	0.196
200	0.264
250	0.316
300	0.371

Los datos de la correlación obtenida para los datos presentados son:

$$a = 1.9754 \text{ E } -02$$

$$b = 1.1007 \text{ E } -03$$

$$r = 0.9871$$

Las concentraciones obtenidas para cada uno de los potenciales a las diferentes concentraciones son:

NaOH = 0.5M

Potencial (mV)	Concentración (ppm)
-1167.8	2.58
-1100	2.69
-980	2.82
-900	3.12
-700	3.45
-600	3.88
-550	4.43
-450	5.17
-300	5.76
-120	6.20
0	9.66
500	12.25

Concentración total = 62.01ppm

NaOH = 1M

Potencial (mV)	Concentración (ppm)
-1194.5	1.06
-1100	1.11
-1000	1.17
-950	1.24
-900	1.32
-800	1.41
-600	1.51
-550	1.62
-400	1.76
-300	1.92
-150	2.11
0	2.35
400	4.65

Concentración total = 23.23ppm

NaOH = 2M

Potencial (mV)	Concentración (ppm)
-1229.9	6.27
-1200	7.01
-1100	7.37
-1000	7.78
-900	8.24
-850	8.76
-800	9.34
-600	10.01
-400	10.78
-300	11.63

-50	12.10
100	15.45
400	25.40

Concentración total = 140.14ppm

NaOH = 3M

Potencial (mV)	Concentración (ppm)
-1191.8	10.69
-1150	11.23
-1100	11.82
-1000	12.48
-900	14.04
-850	14.97
-800	16.05
-700	17.28
-600	18.27
-530	19.42
-400	20.46
0	23.96
500	33.52

Concentración total = 224.64ppm

Para concluir con el análisis de esta parte del trabajo se tomaron S.E.M. de la superficie del electrodo de estaño en este medio, haciendo la aclaración que para esto se tomo la concentración más alta (3M) y se tomo el electrodo que estuvo mayor tiempo en contacto con la solución electrolítica al momento de realizar las curvas de polarización (vel. de barrido = 100mV/min). Las fotografías correspondientes a esta parte se muestran al final de este apartado.

**Diagrama Nyquist. HCl=0.5M**

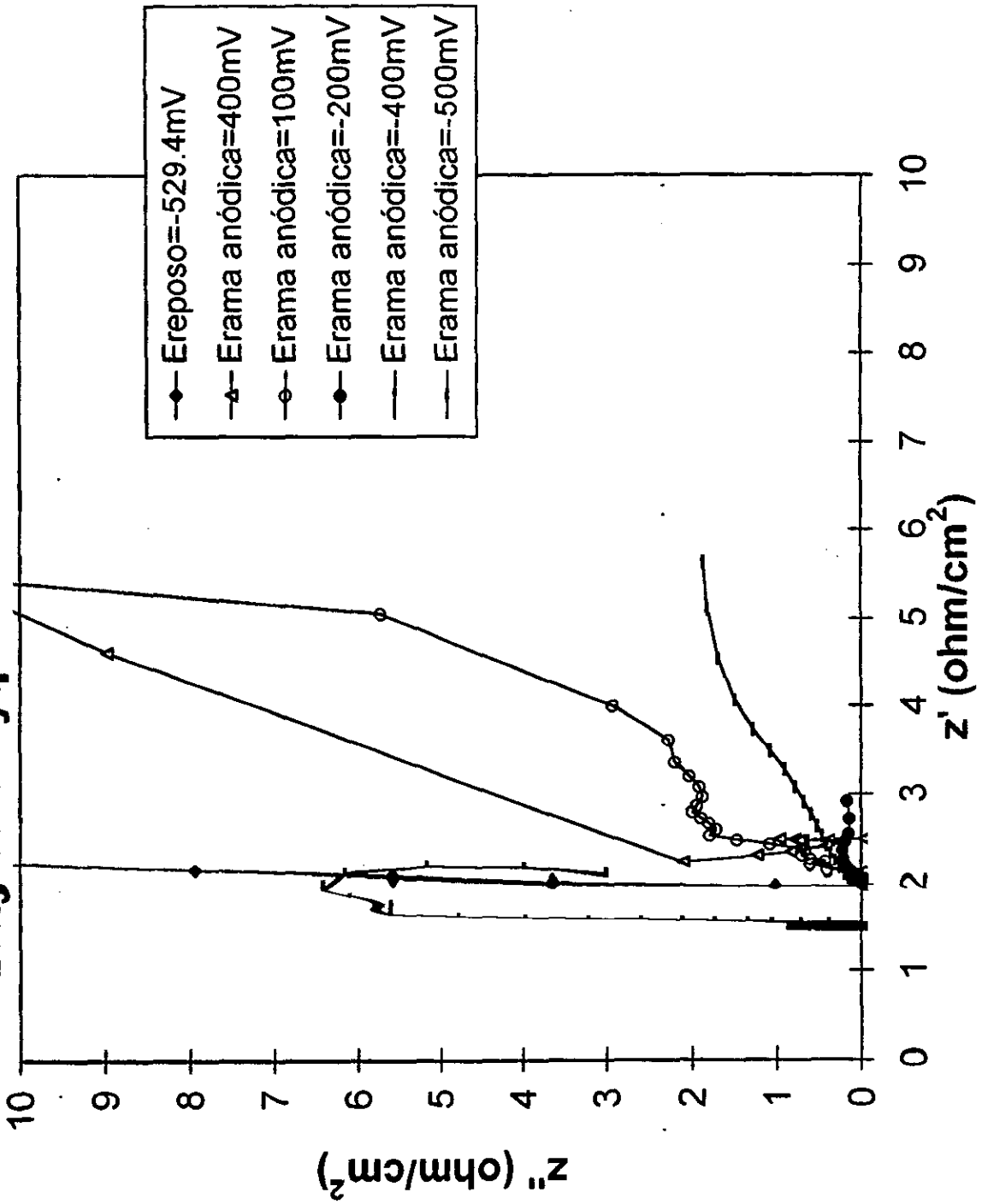


FIGURA (7)



# Diagrama Bode. HCl=0.5M

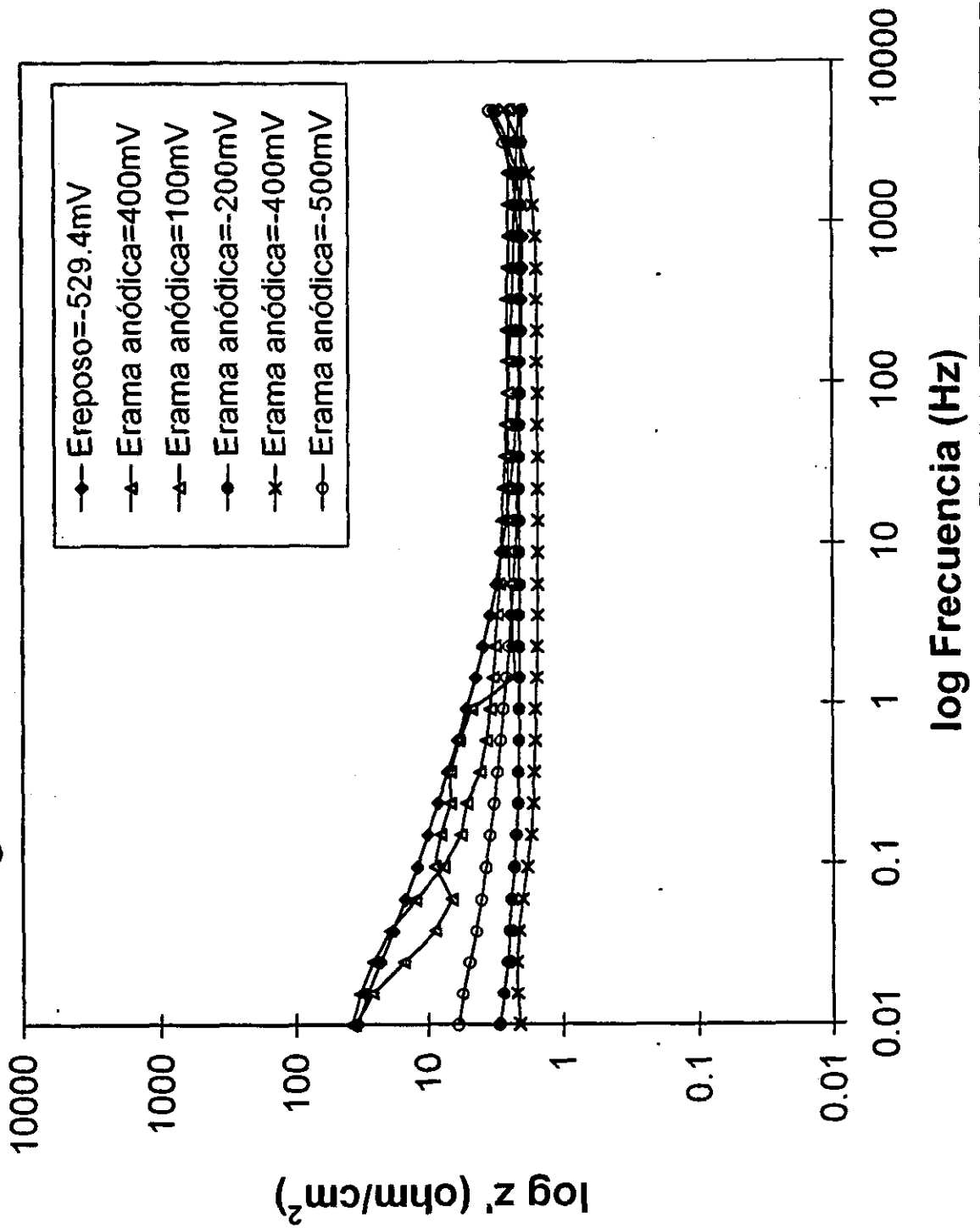


FIGURA (8)

# Diagrama Ángulo de fase. HCl=0.5M

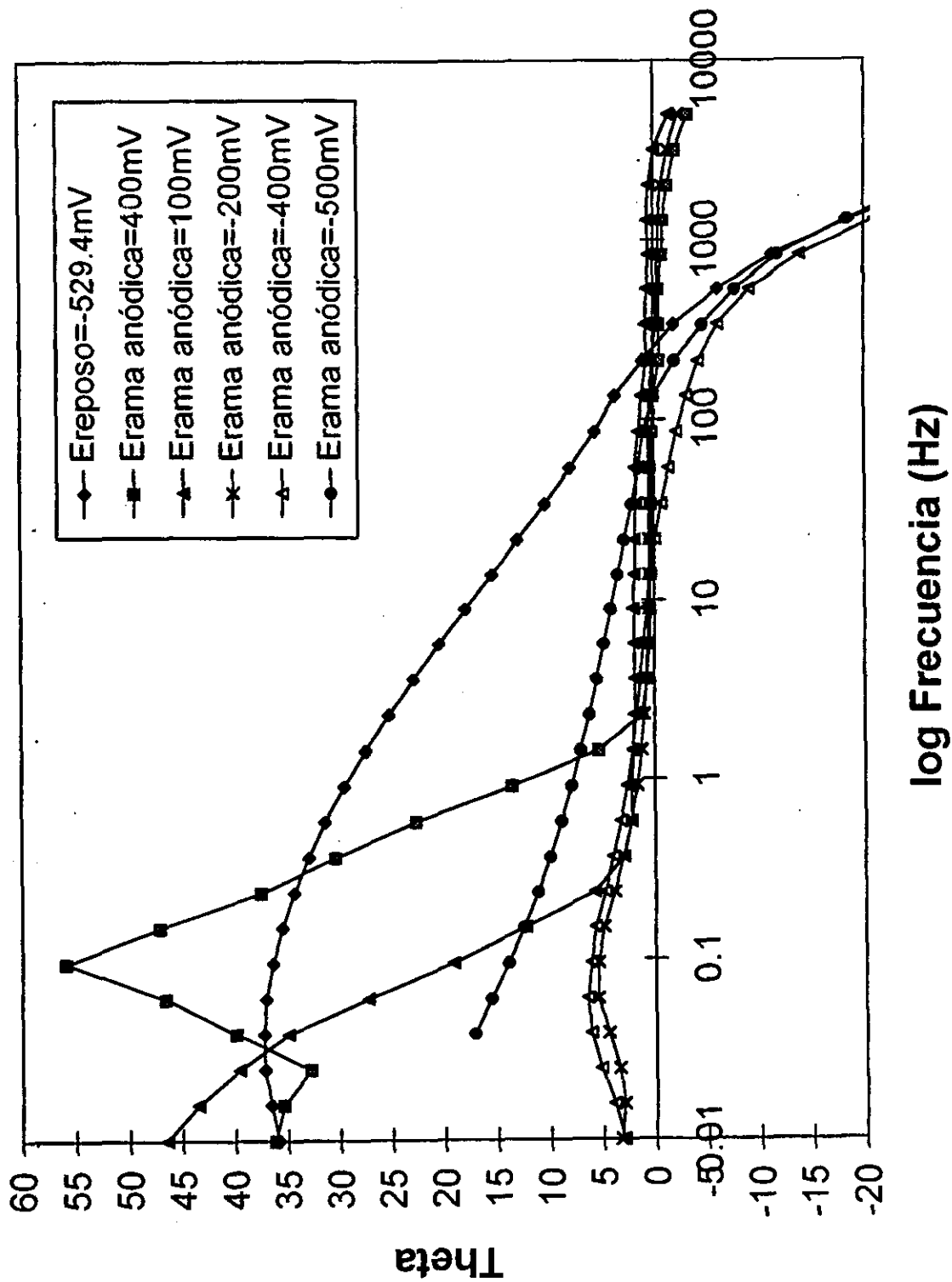


FIGURA (9)

# Diagrama Nyquist. HCl=1M

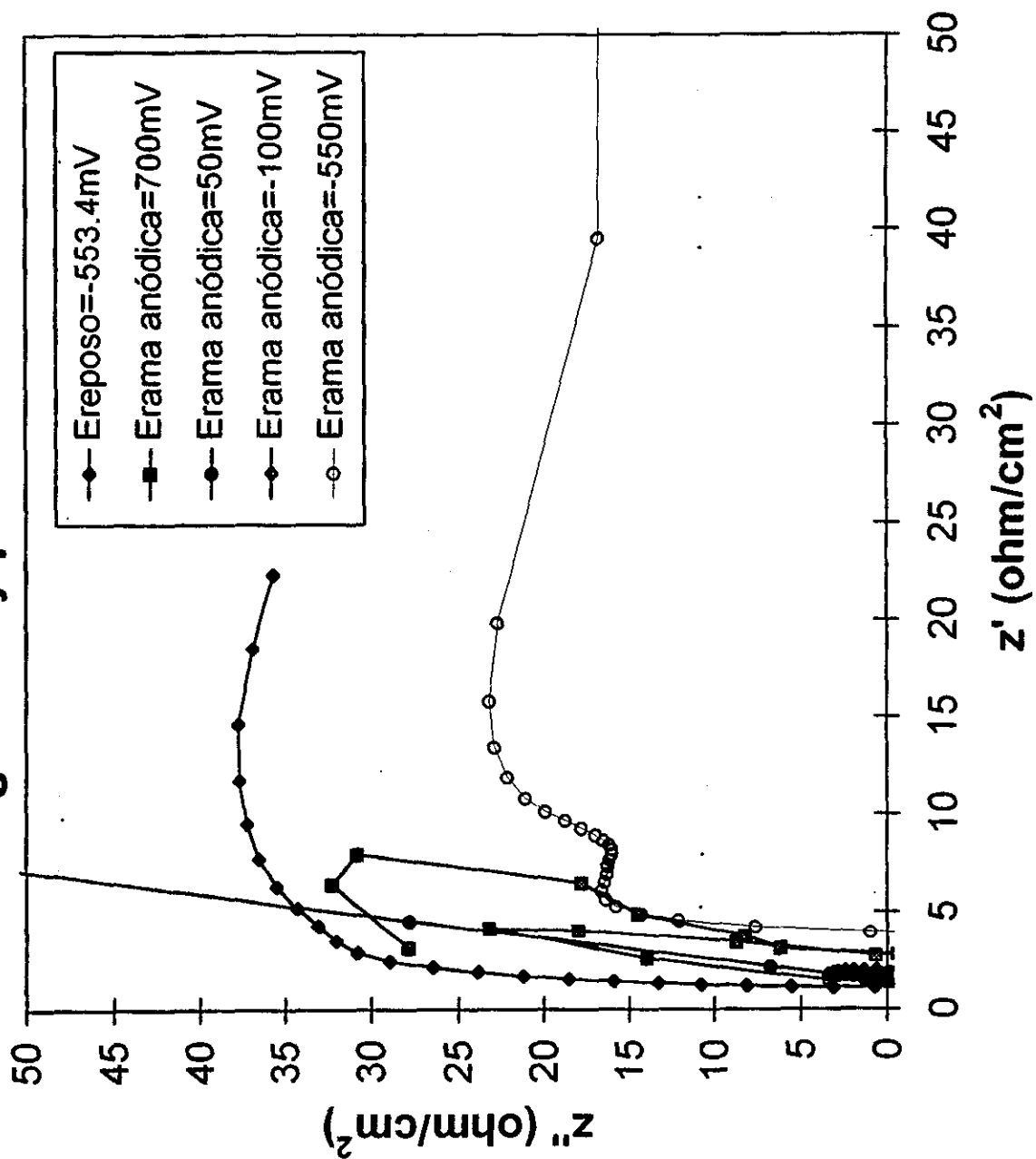


FIGURA (10)

# Diagrama Bode. HCl=1M

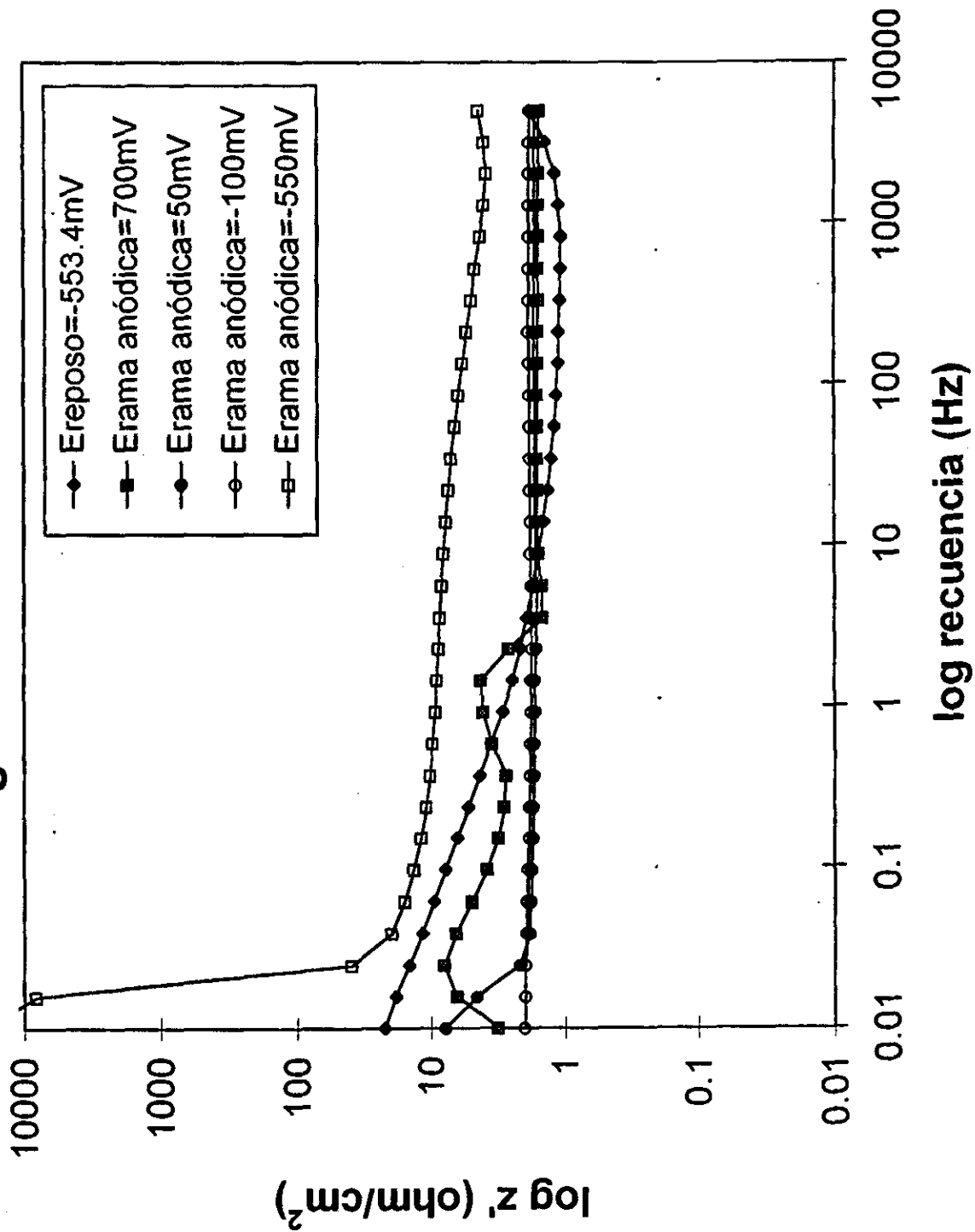


FIGURA (11)

# Diagrama Ángulo de fase. HCl=1M

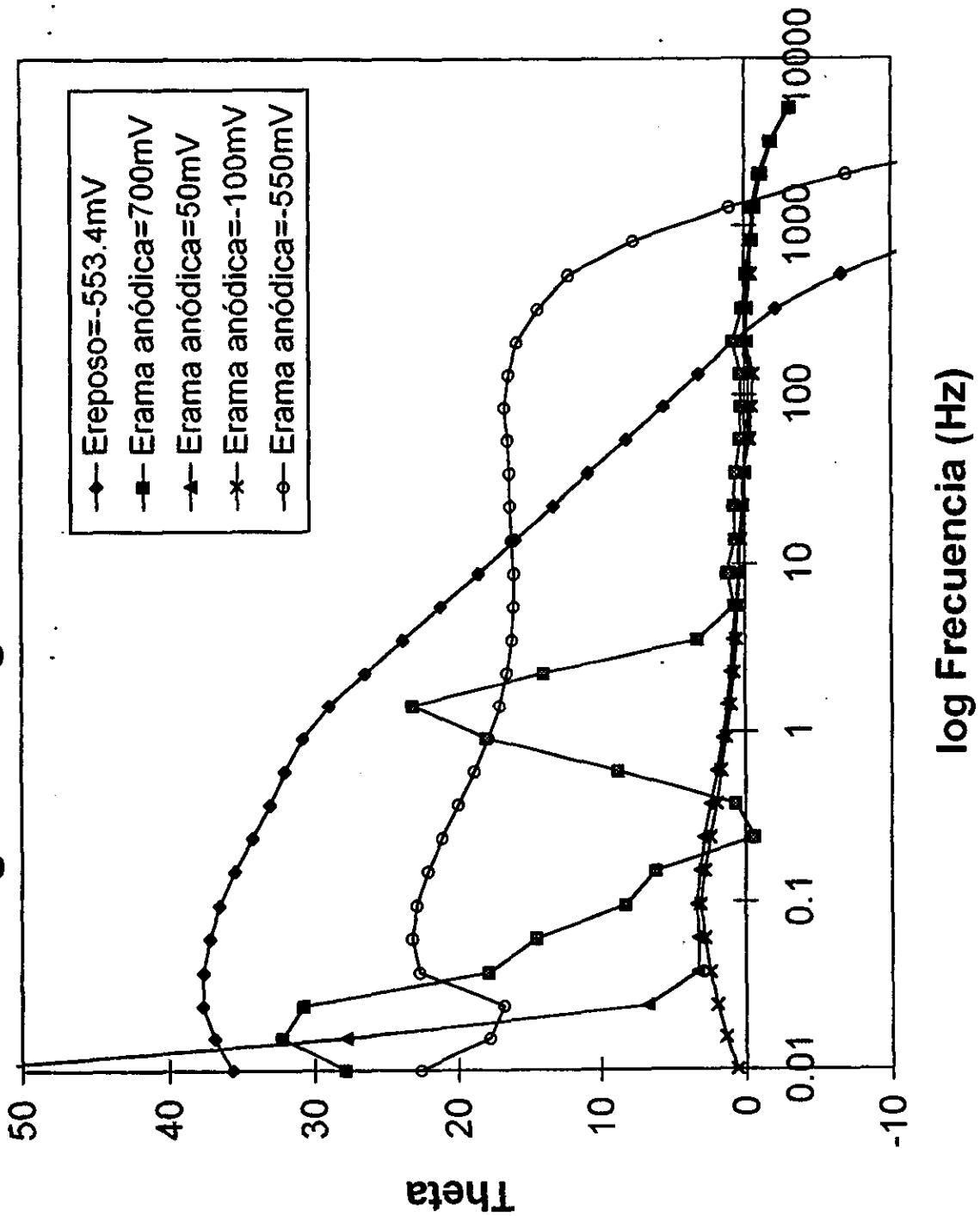


FIGURA (12)

# Diagrama Nyquist. HCl=2M

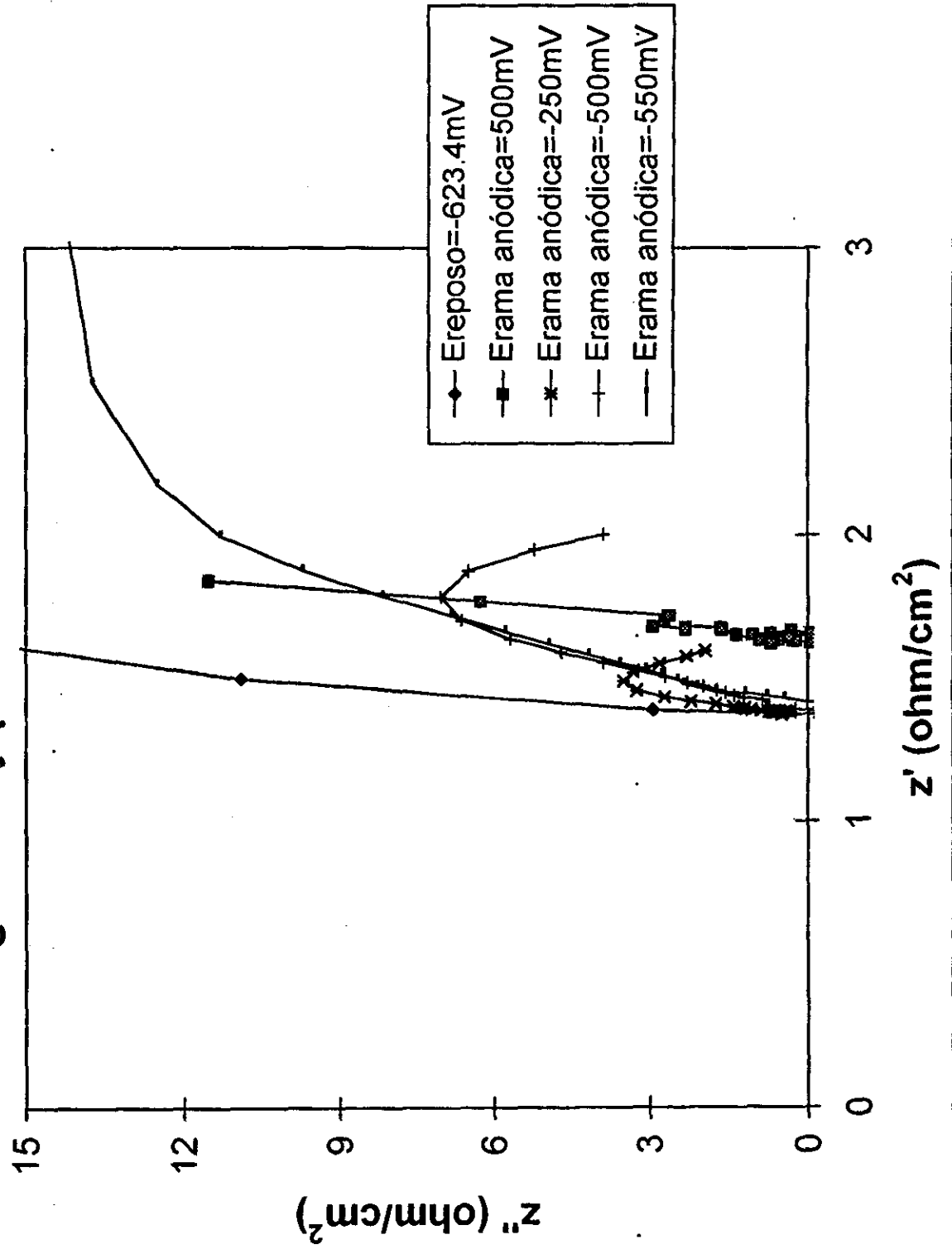


FIGURA (13)

# Diagrama Bode. HCl=2M

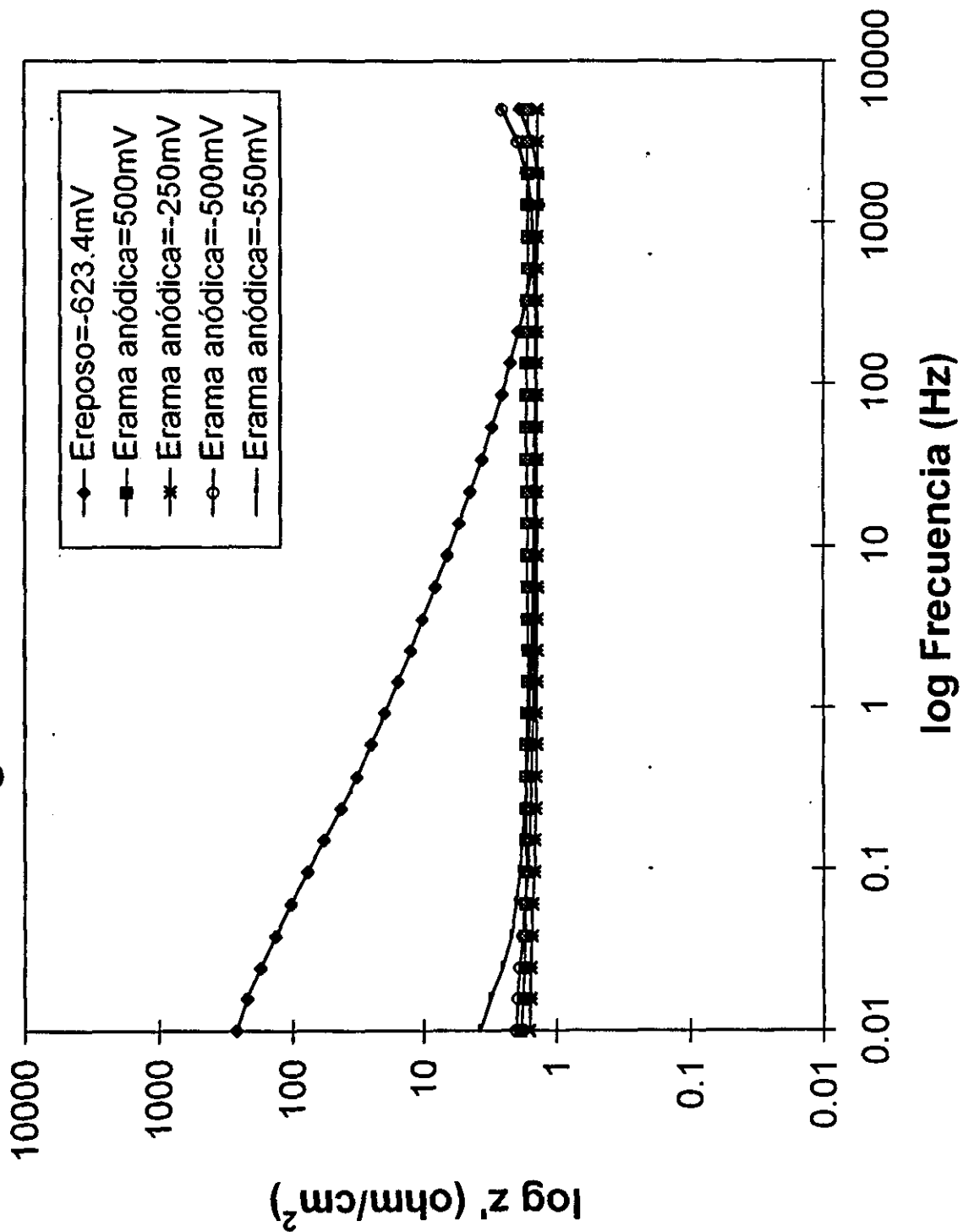


FIGURA (14)

# Diagrama Ángulo de fase. HCl=2M

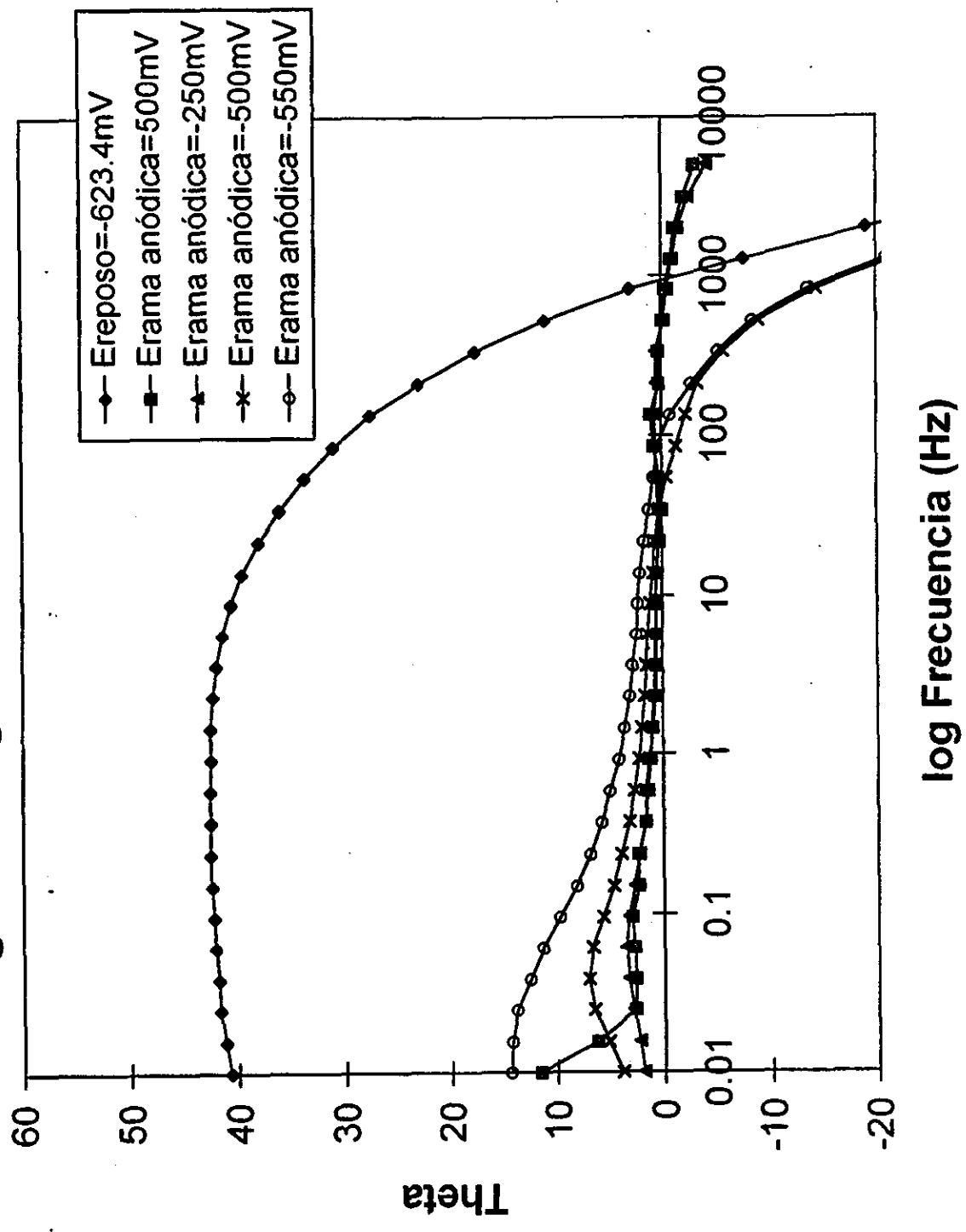


FIGURA (15)



# Diagrama Nyquist. HCl=3M

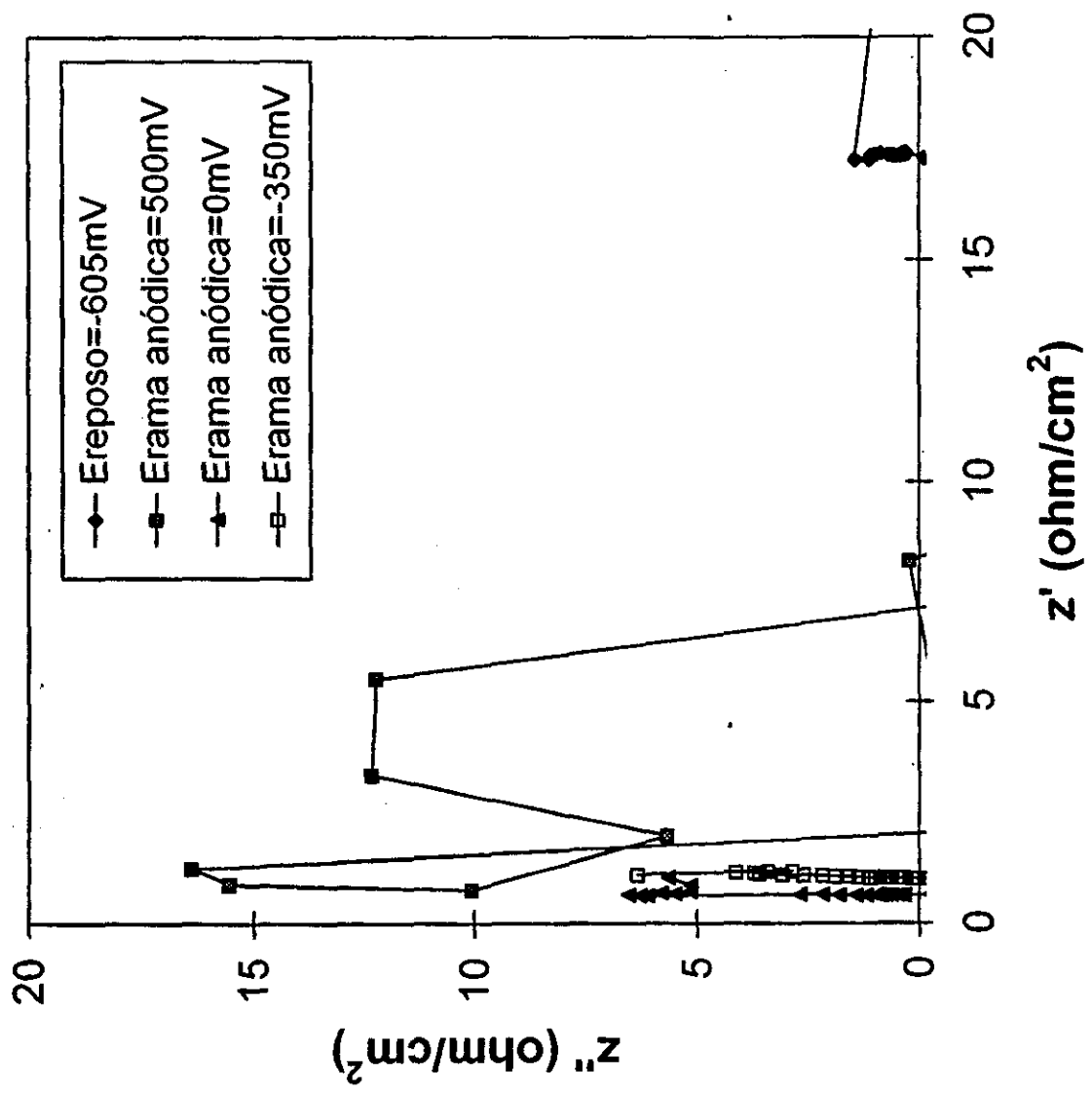


FIGURA (16)

# Diagrama Bode. HCl=3M

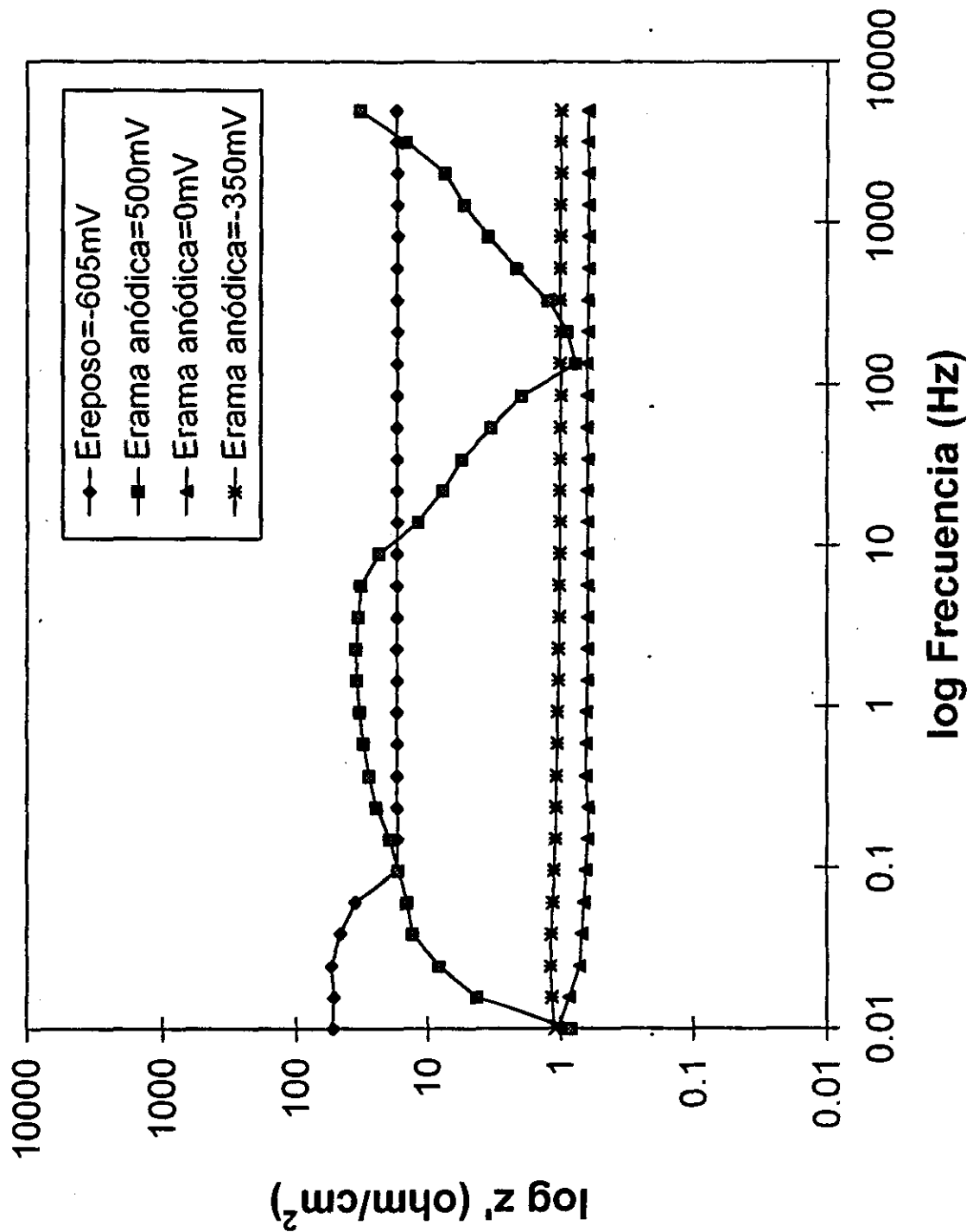


FIGURA (17)

# Diagrama Ángulo de fase. HCl=3M

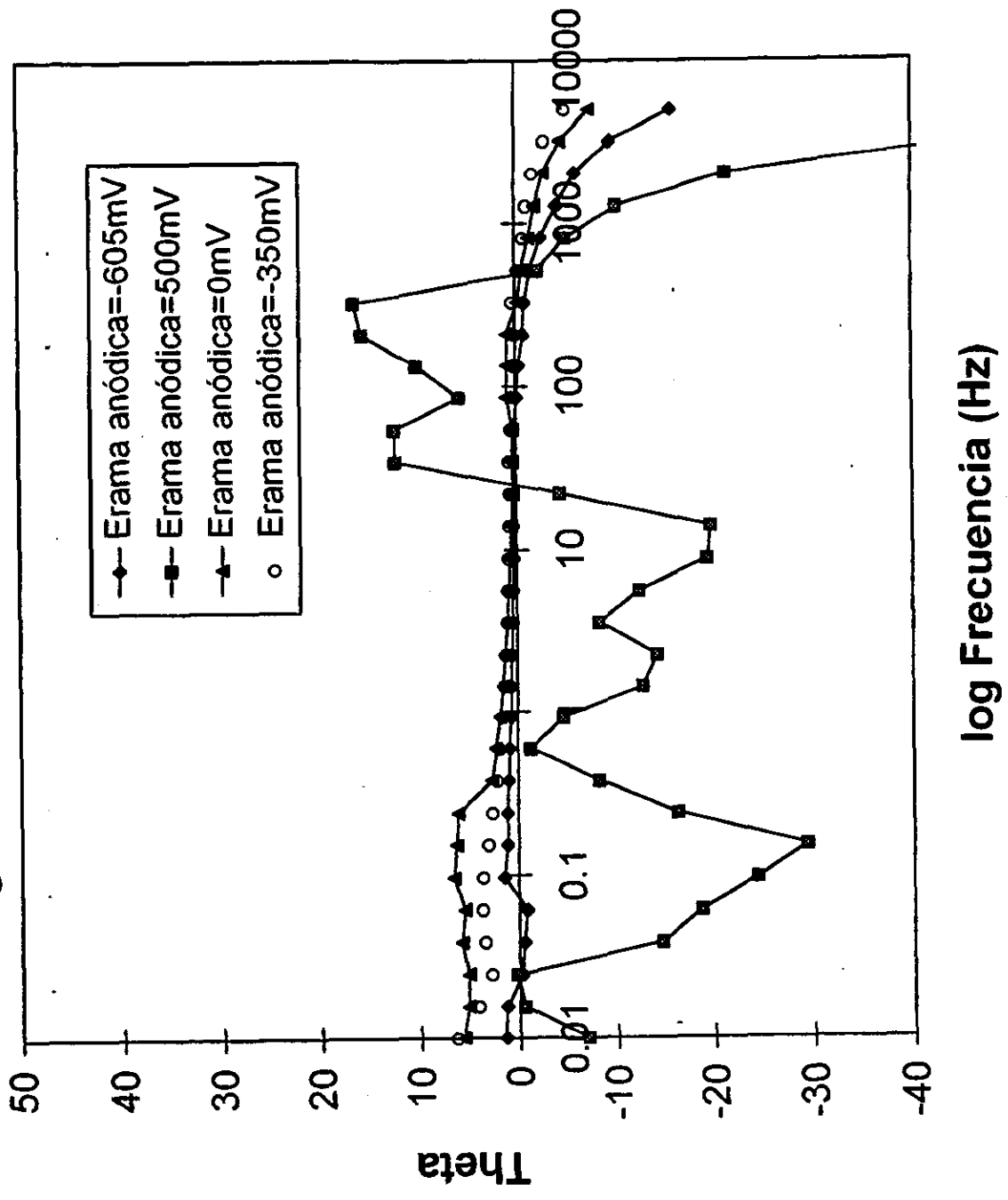


FIGURA (18)

# Diagrama Nyquist. $H_2SO_4=0.5M$

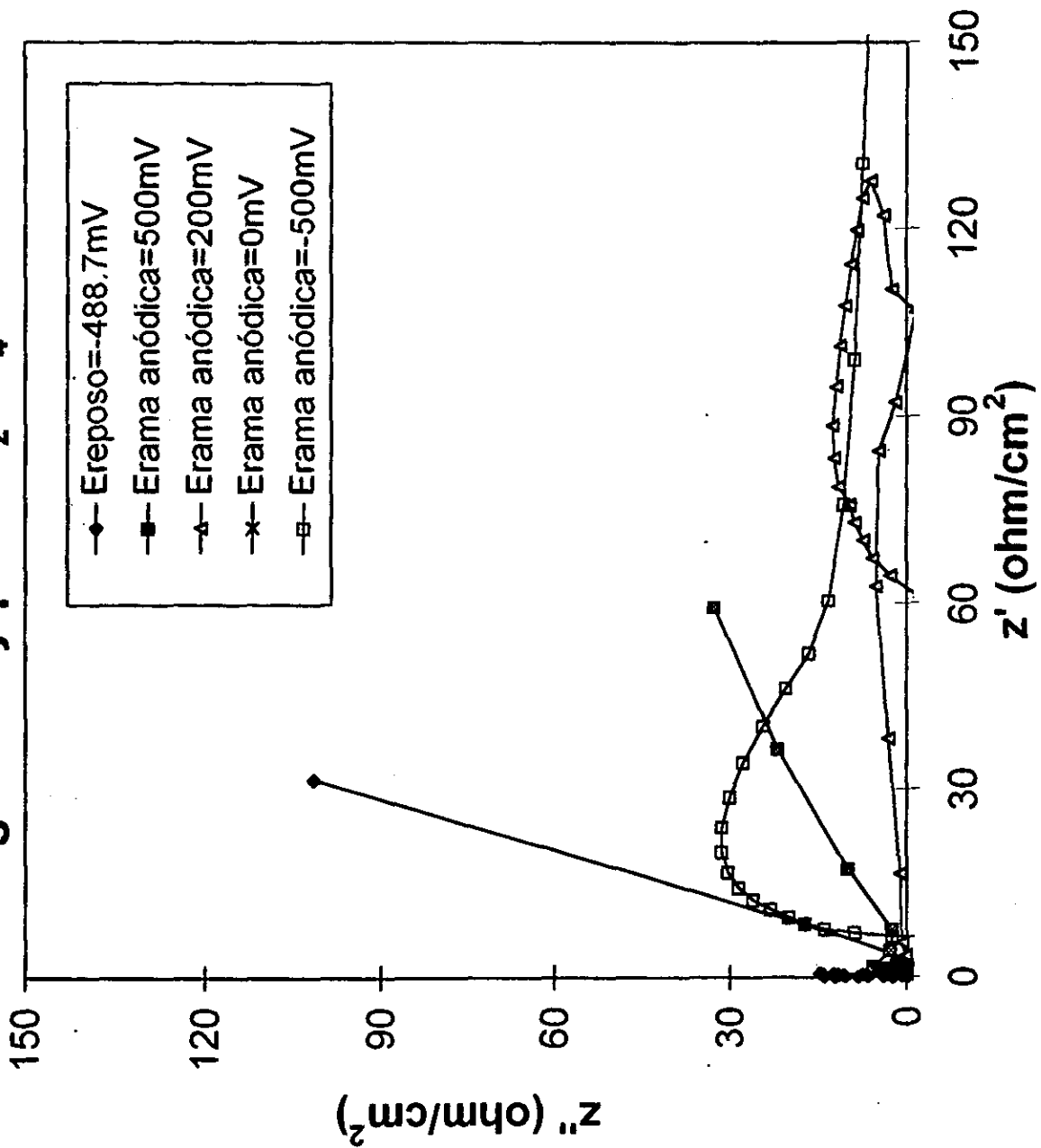


FIGURA (19)

# Diagrama Bode. $H_2SO_4=0.5M$

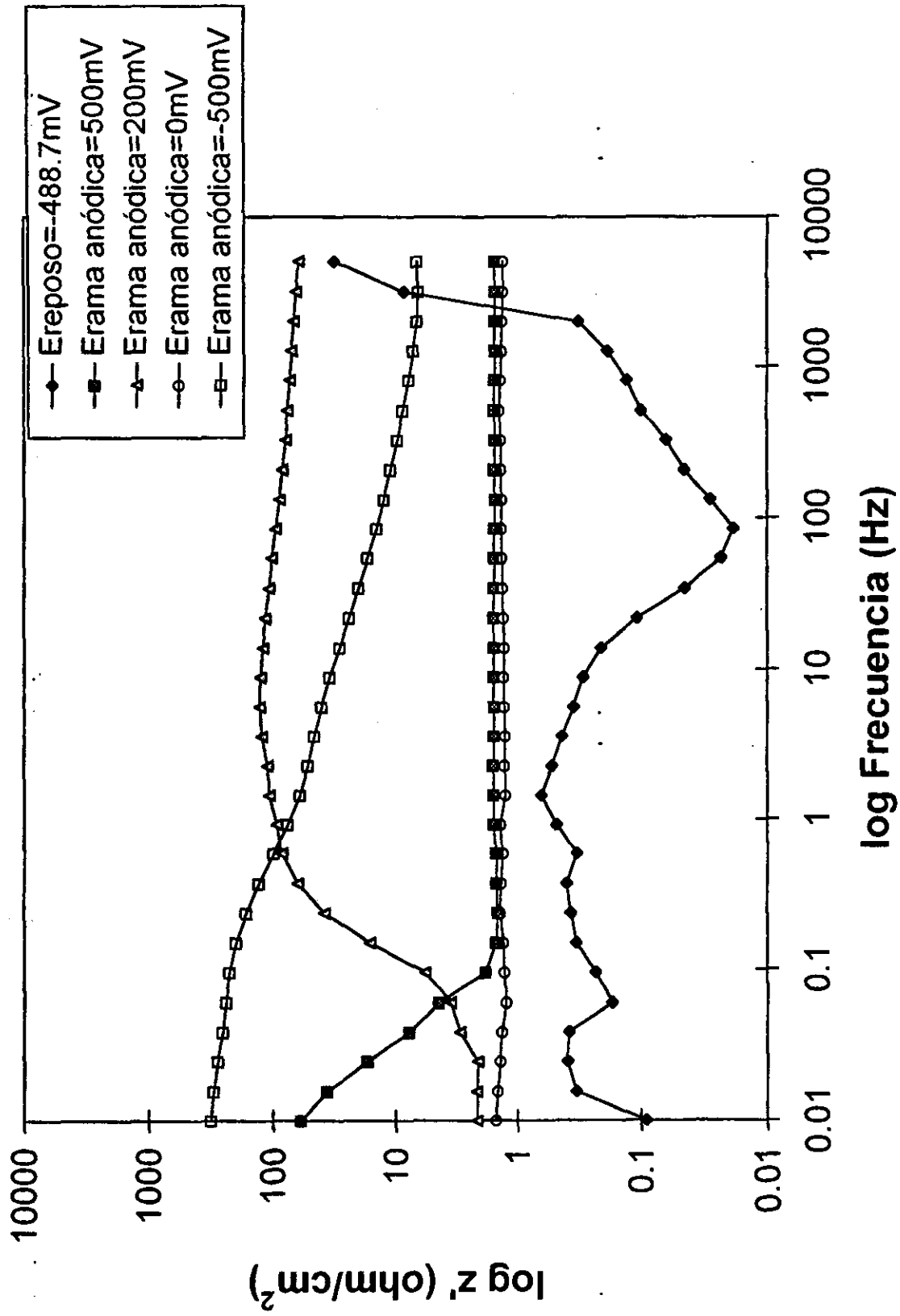


FIGURA (20)

# Diagrama Ángulo de fase. $H_2SO_4=0.5M$

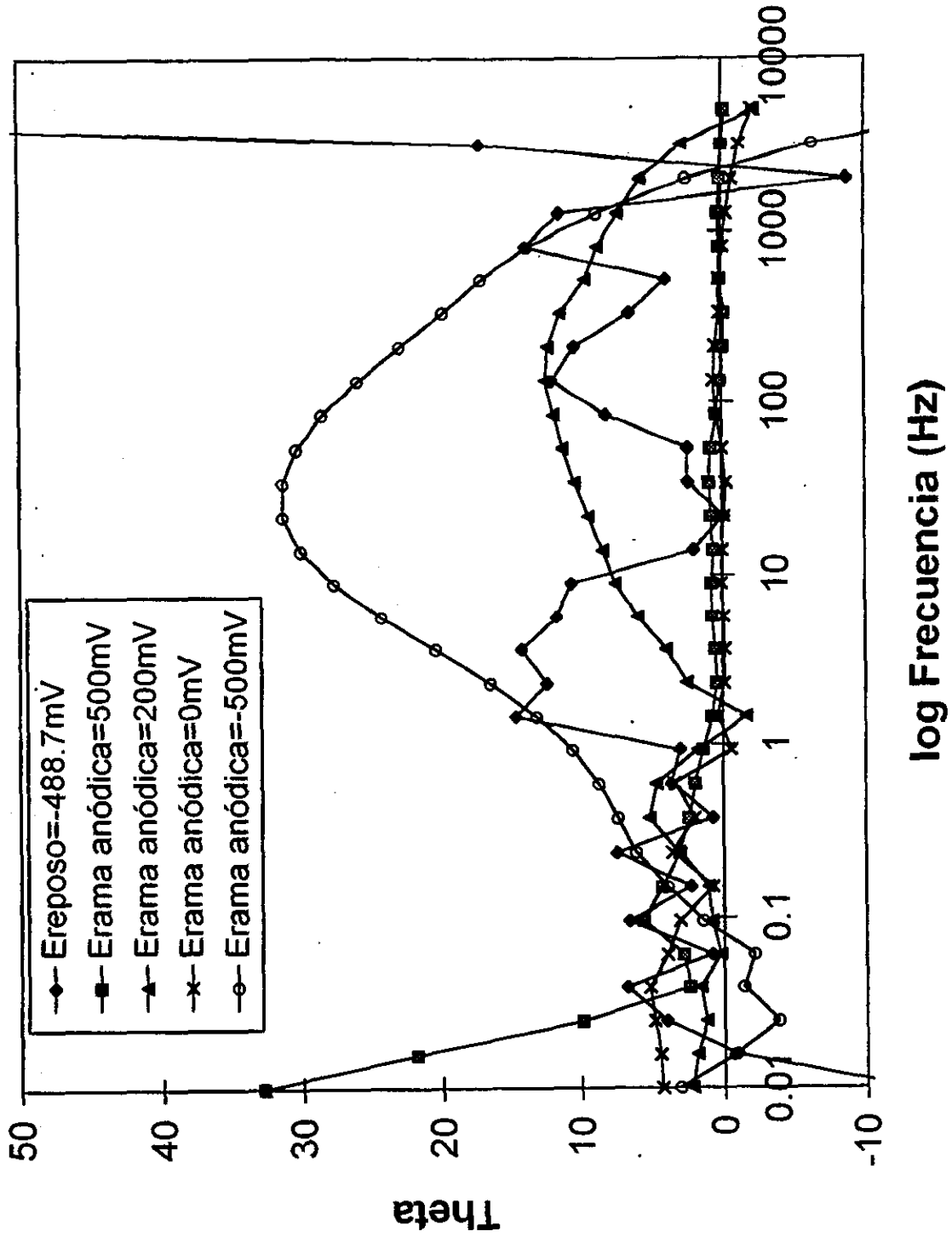


FIGURA (21)

# Diagrama Nyquist. $H_2SO_4=1M$

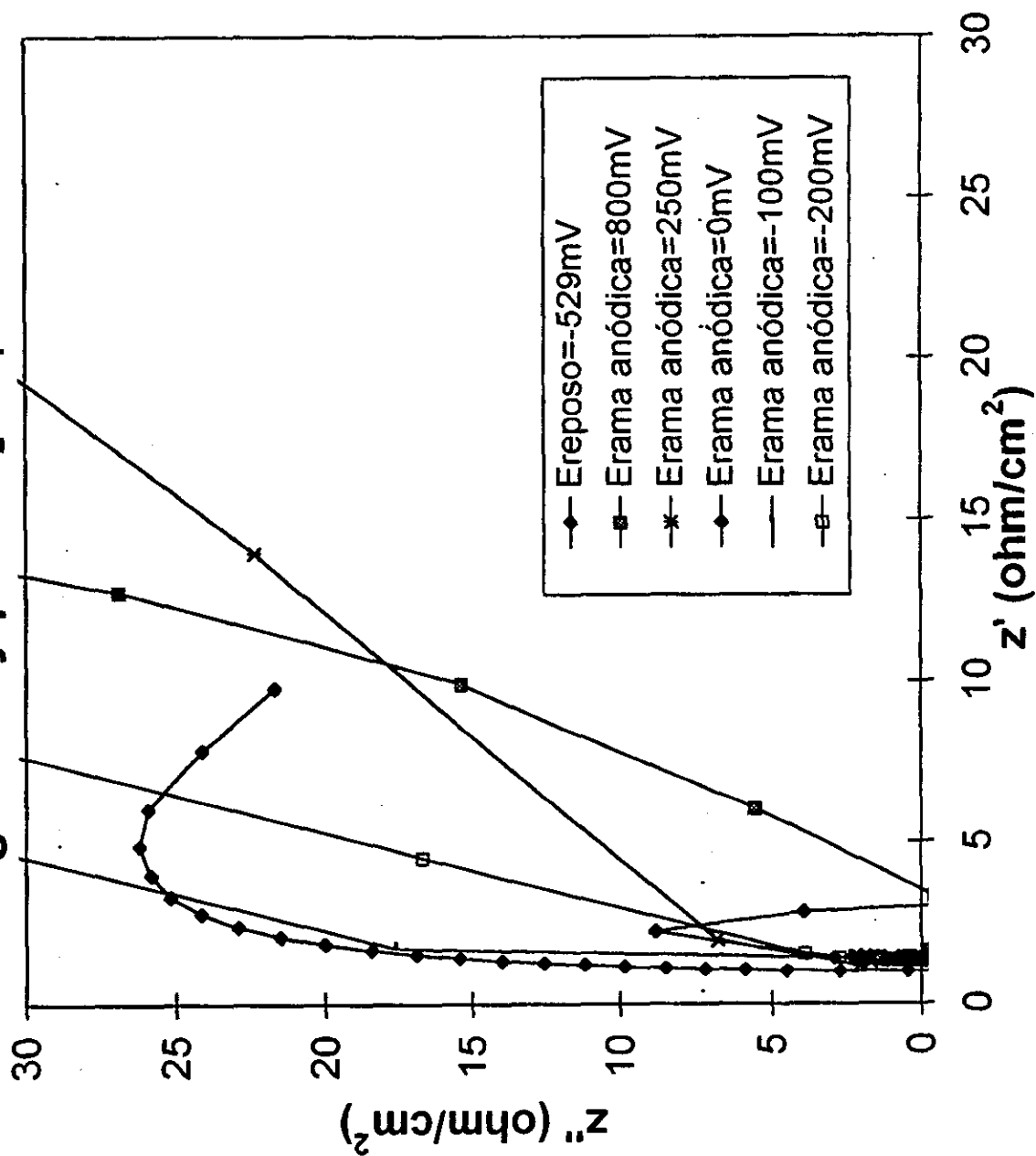


FIGURA (22)

# Diagrama Bode. $H_2SO_4=1M$

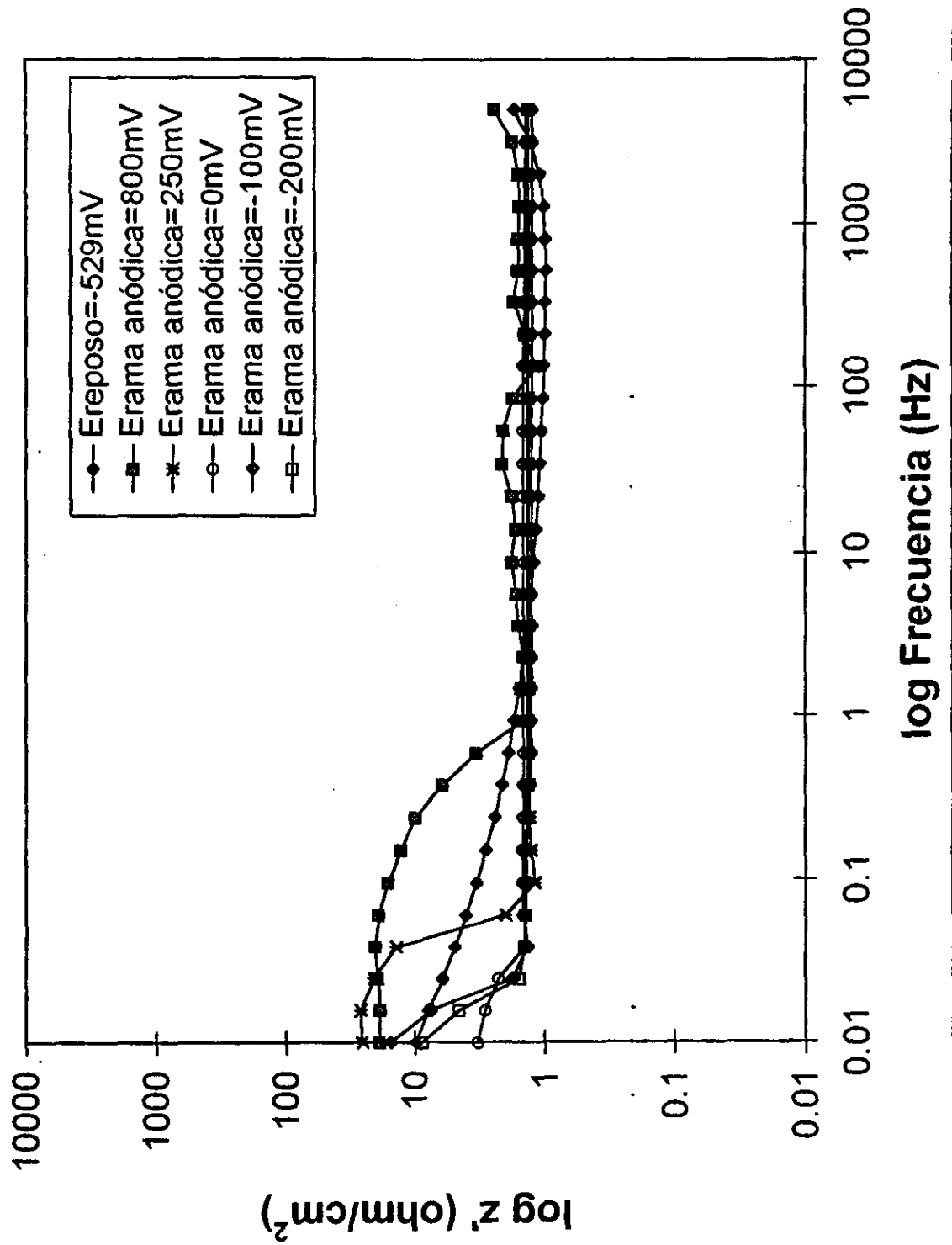


FIGURA (23)



# Diagrama Ángulo de fase. $H_2SO_4=1M$

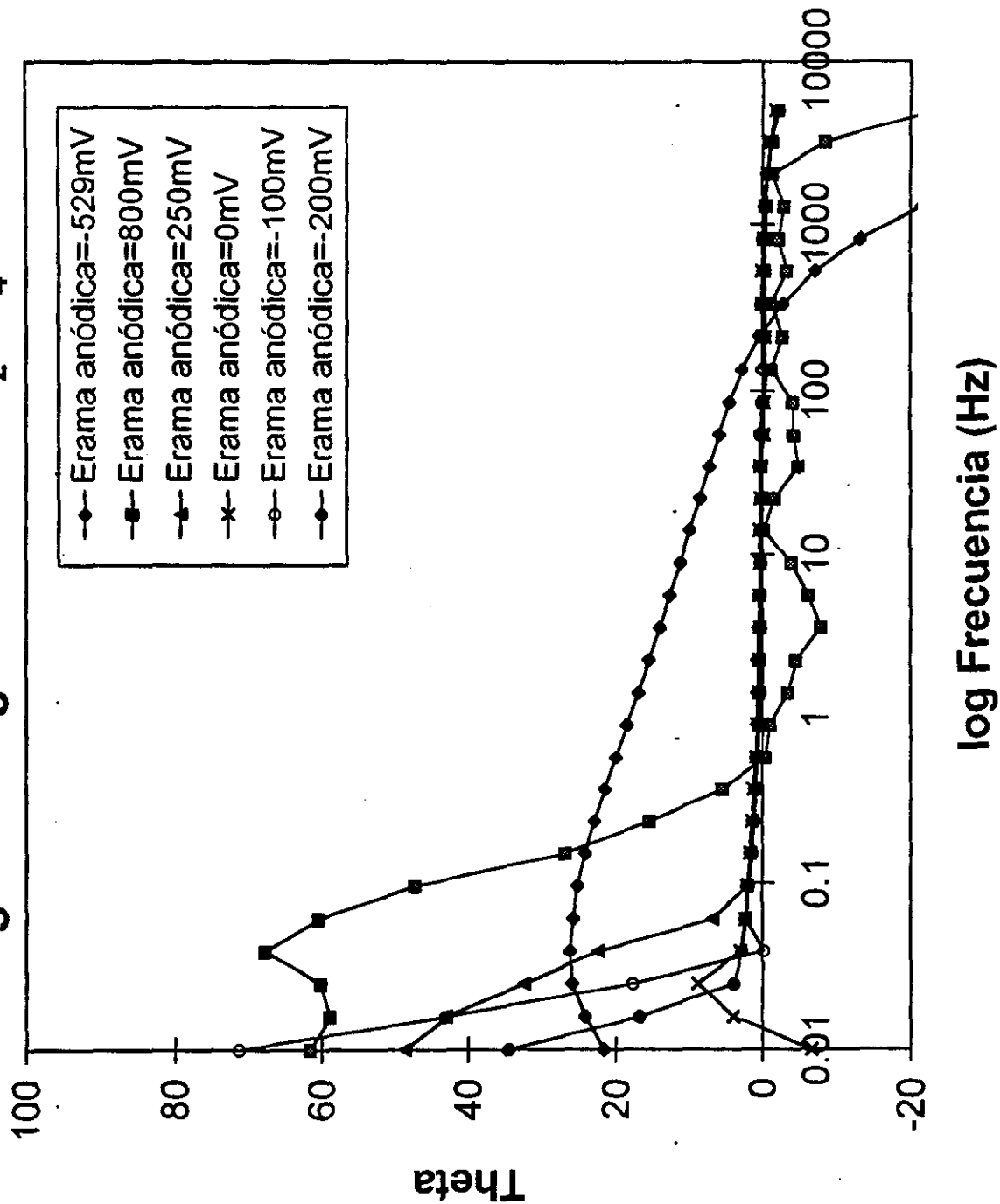


FIGURA (24)

# Diagrama Nyquist. $H_2SO_4=2M$

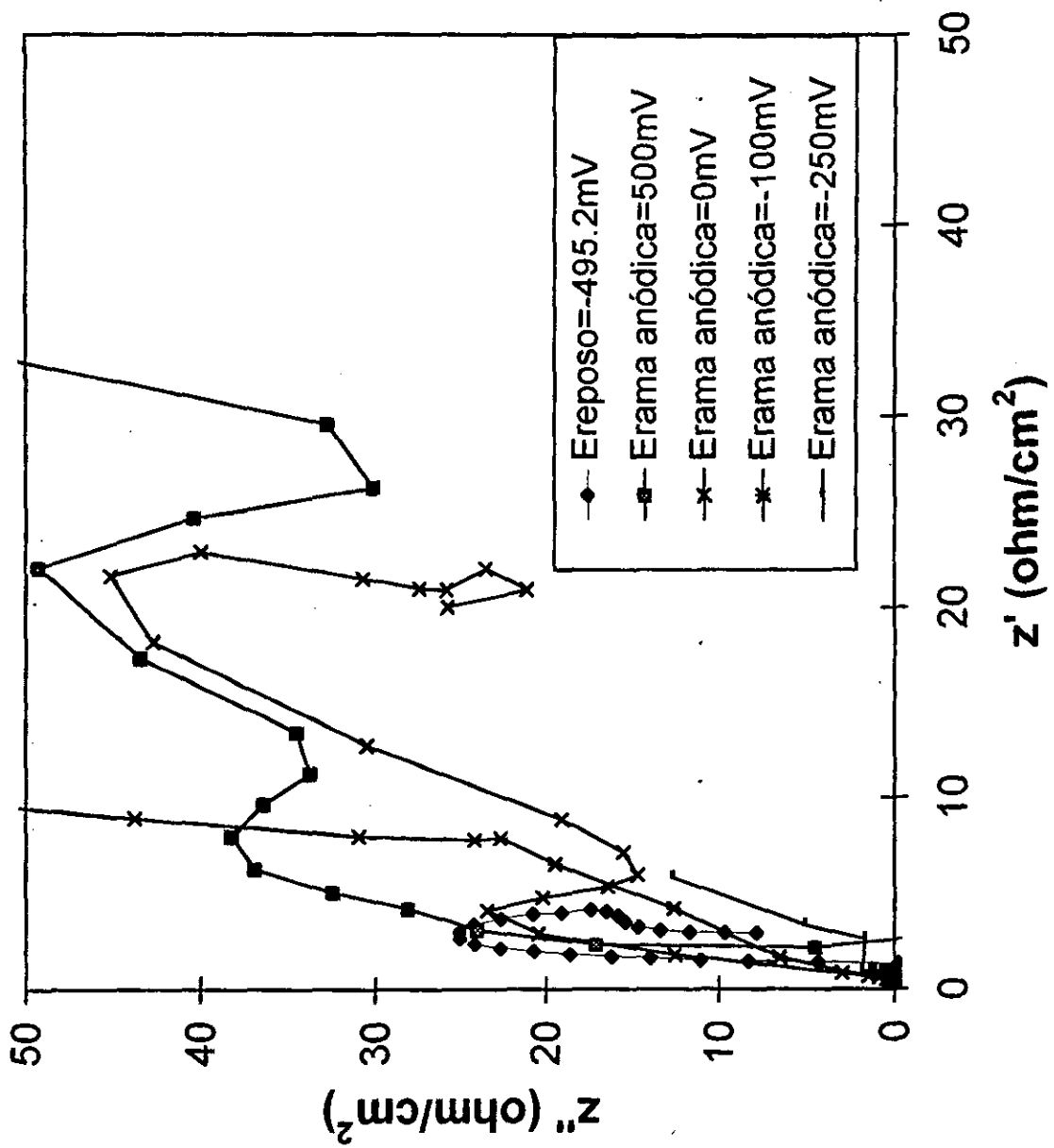


FIGURA (25)

# Diagrama Bode. $H_2SO_4=2M$

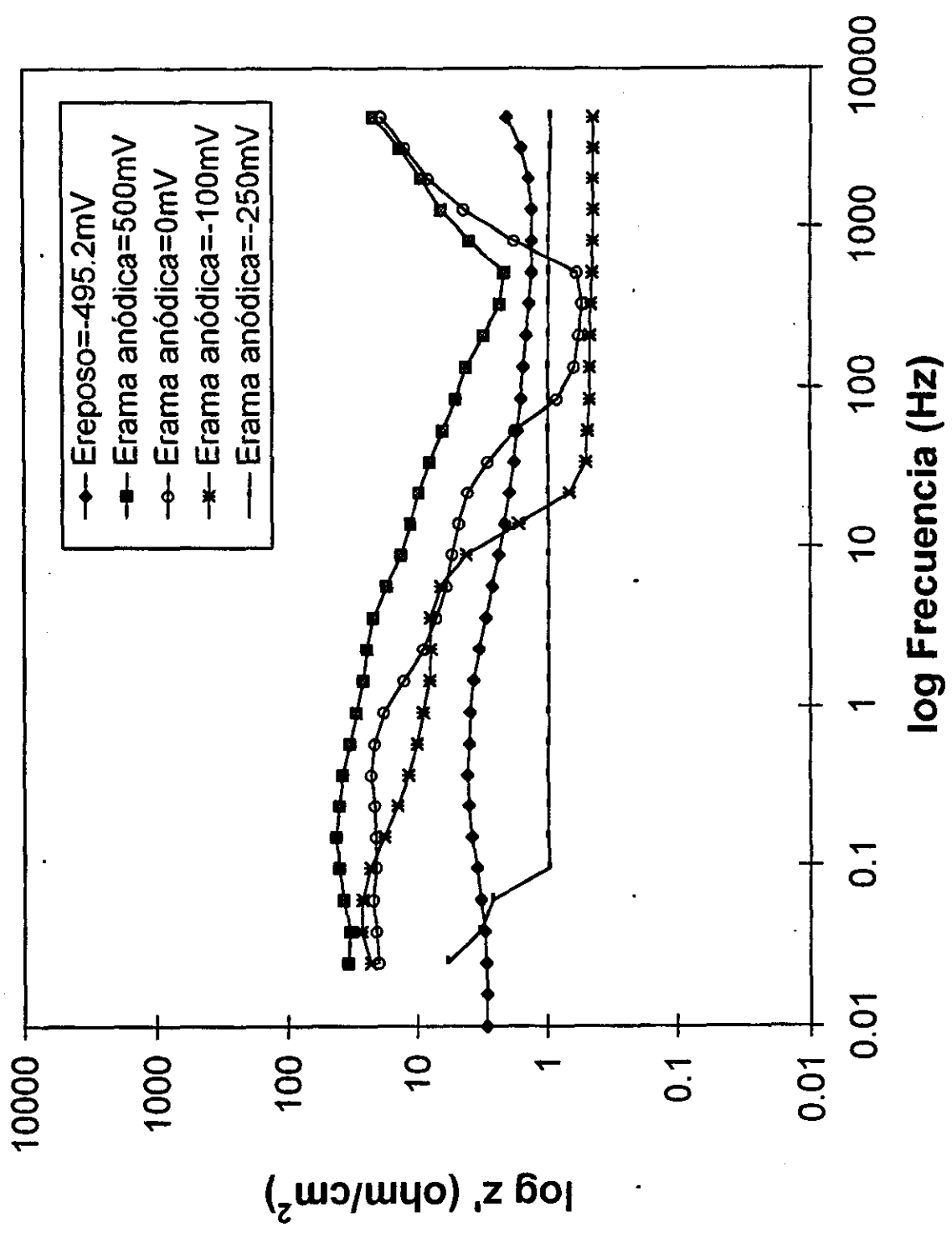


FIGURA (26)

# Diagrama Ángulo de fase. $H_2SO_4=2M$

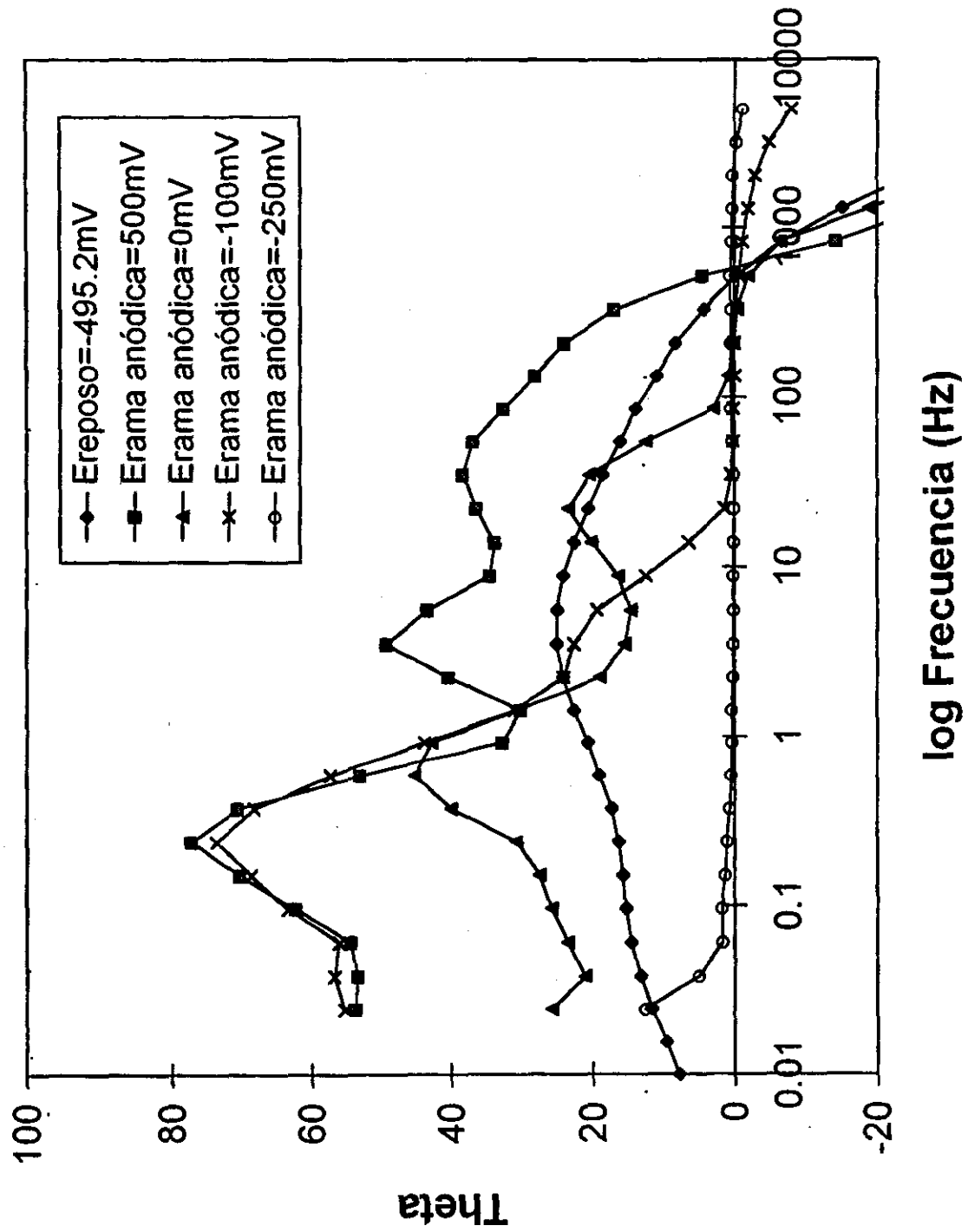


FIGURA (27)

# Diagrama Nyquist. $H_2SO_4=3M$

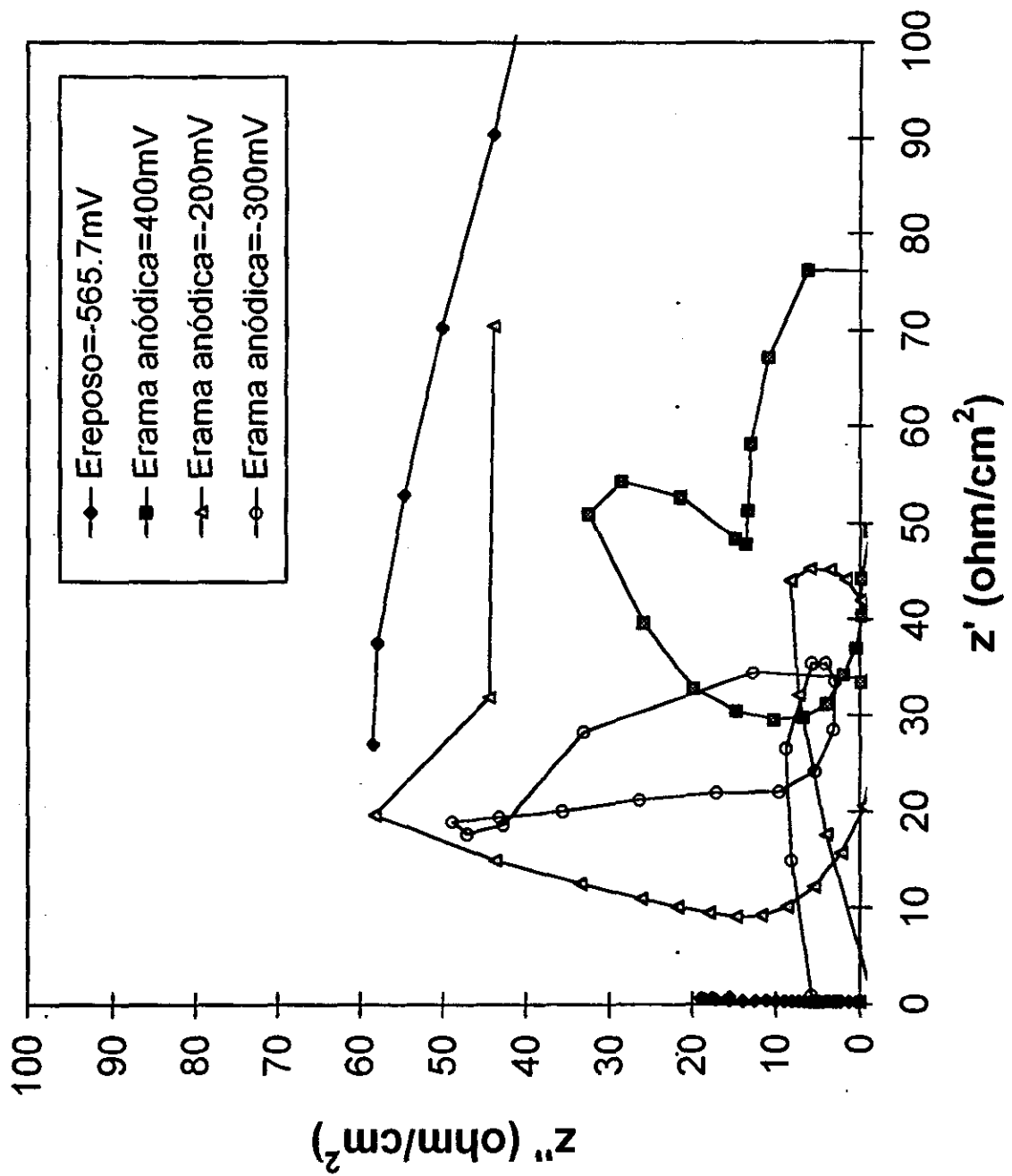


FIGURA (28)

# Diagrama Bode. $H_2SO_4=3M$

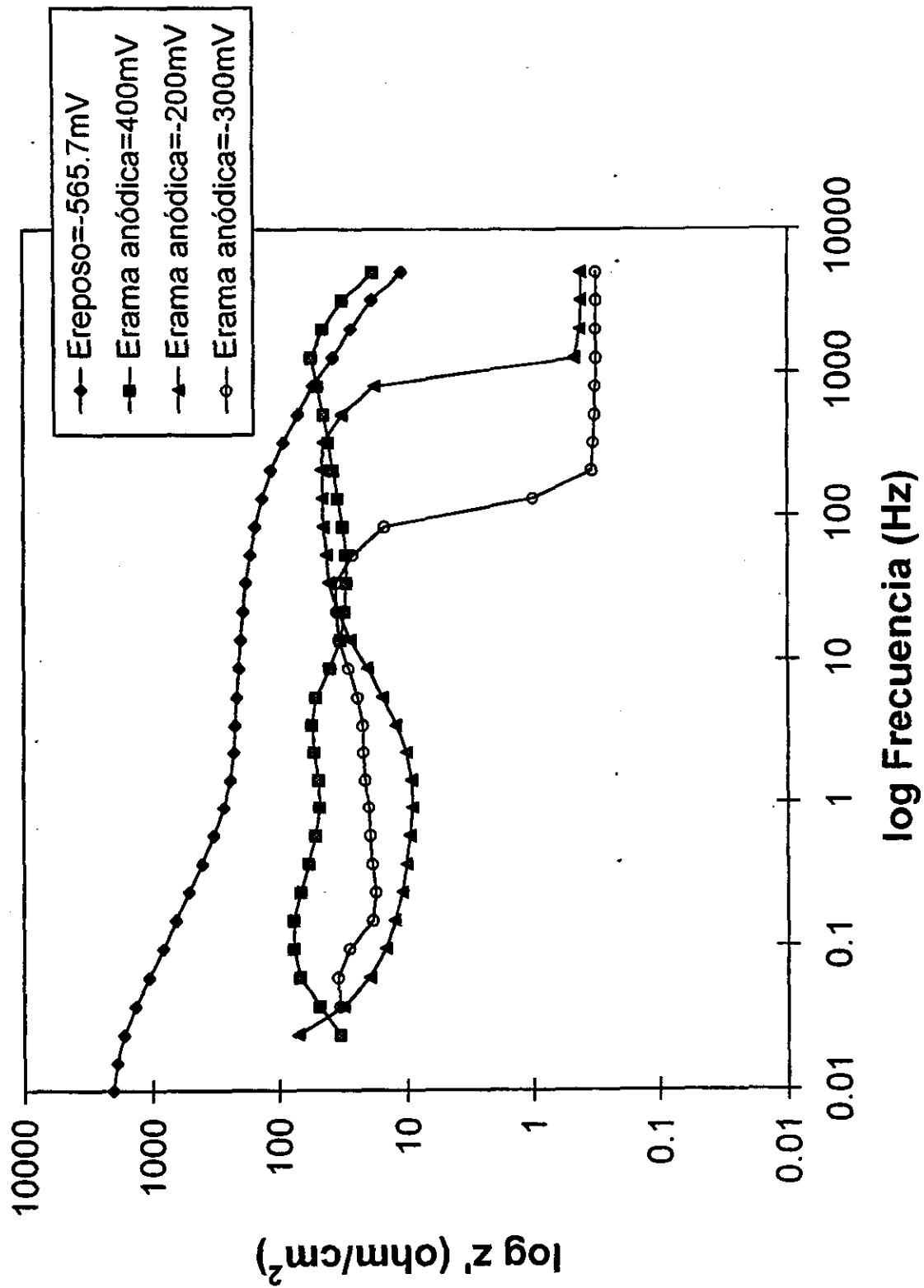


FIGURA (29)

# Diagrama Ángulo de fase. $H_2SO_4=3M$

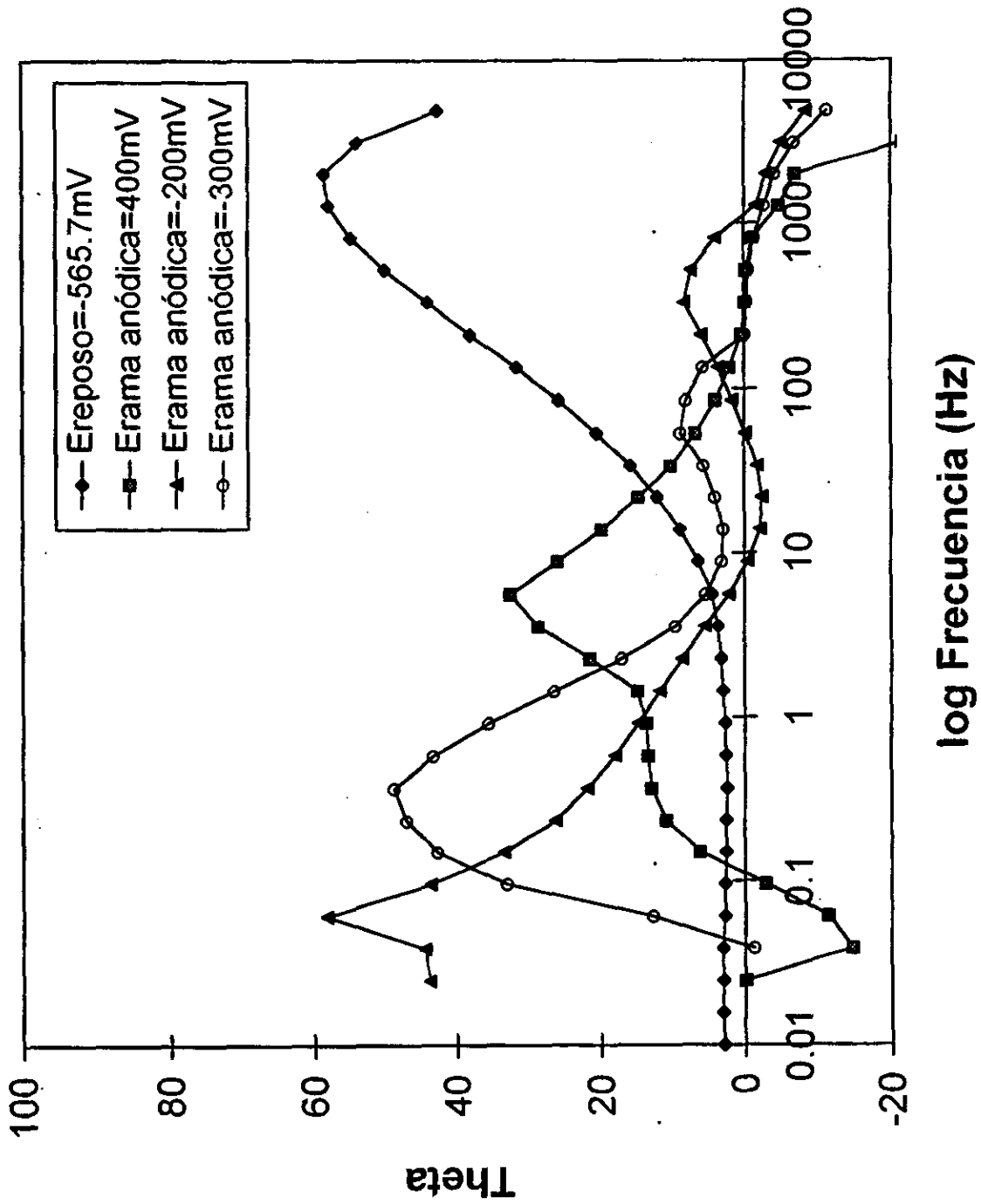


FIGURA (30)

**Diagrama Nyquist. NaOH=0.5M**

- ◆ Ereposo=-1167.8mV
- Erama anódica=-1100mV
- ▲ Erama anódica=500mV
- \* Erama anódica=0mV
- \* Erama anódica=-120mV
- Erama anódica=-550mV
- ◇ Erama anódica=-700mV
- \* Erama anódica=-980mV

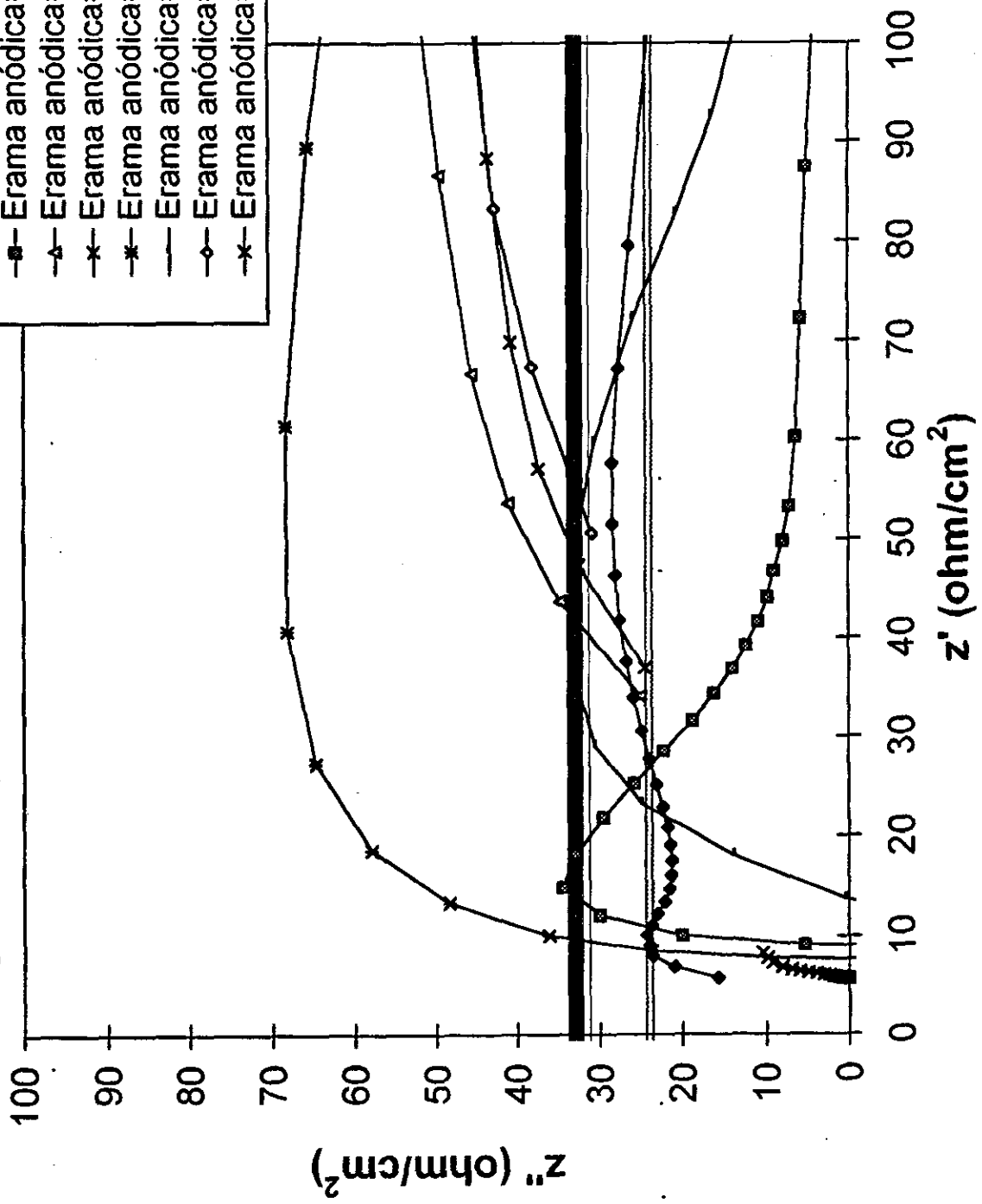


FIGURA (31)



# Diagrama Bode. NaOH=0.5M

- Ereposo=-1167.8mV
- Erama anódica=-1100mV
- ▲— Erama anódica=500mV
- △— Erama anódica=0mV
- \*— Erama anódica=-120mV
- Erama anódica=-550mV
- ◇— Erama anódica=-700mV
- ◊— Erama anódica=-980mV

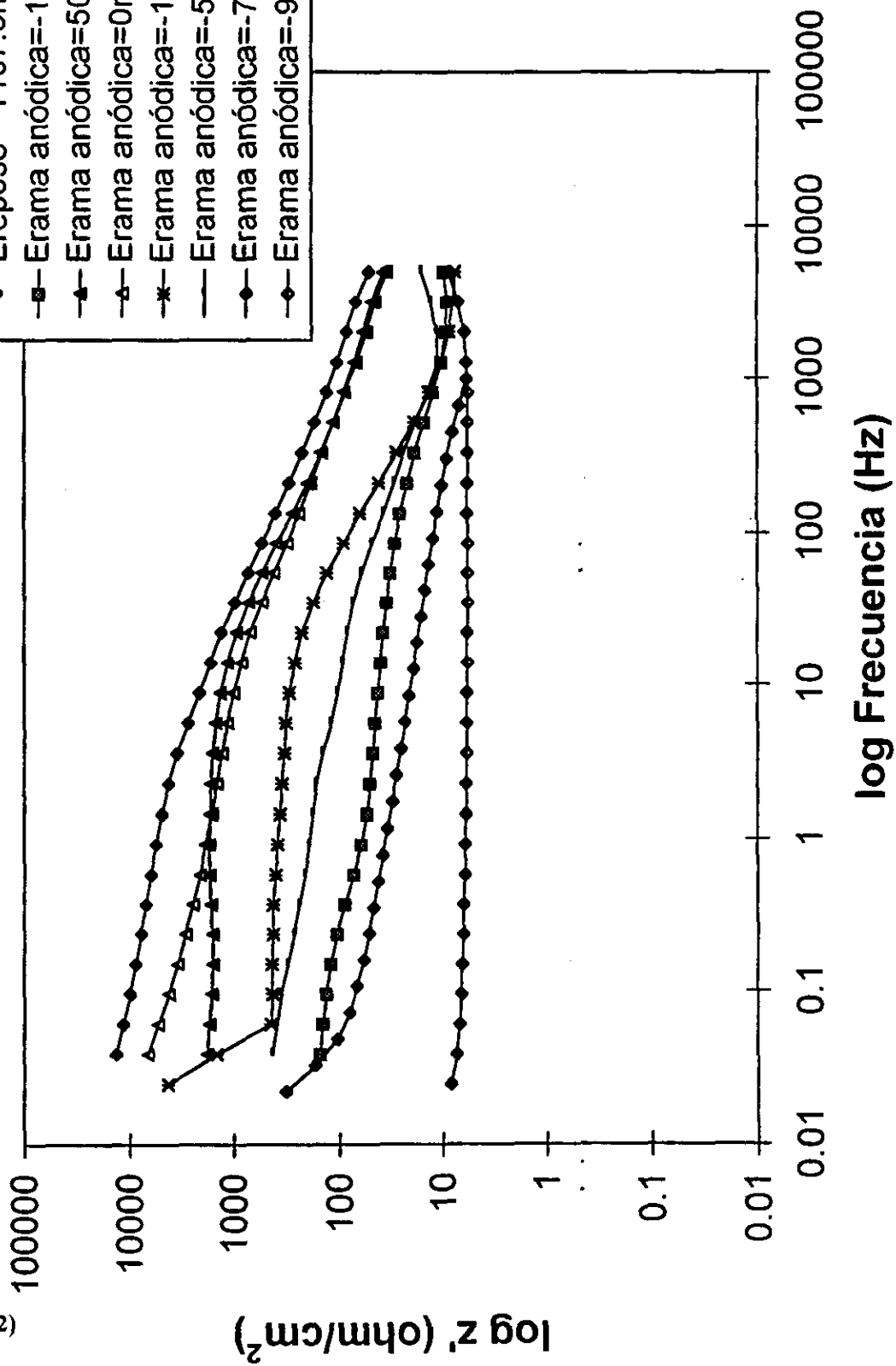


FIGURA (32)

# Diagrama Ángulo de fase. NaOH=0.5M

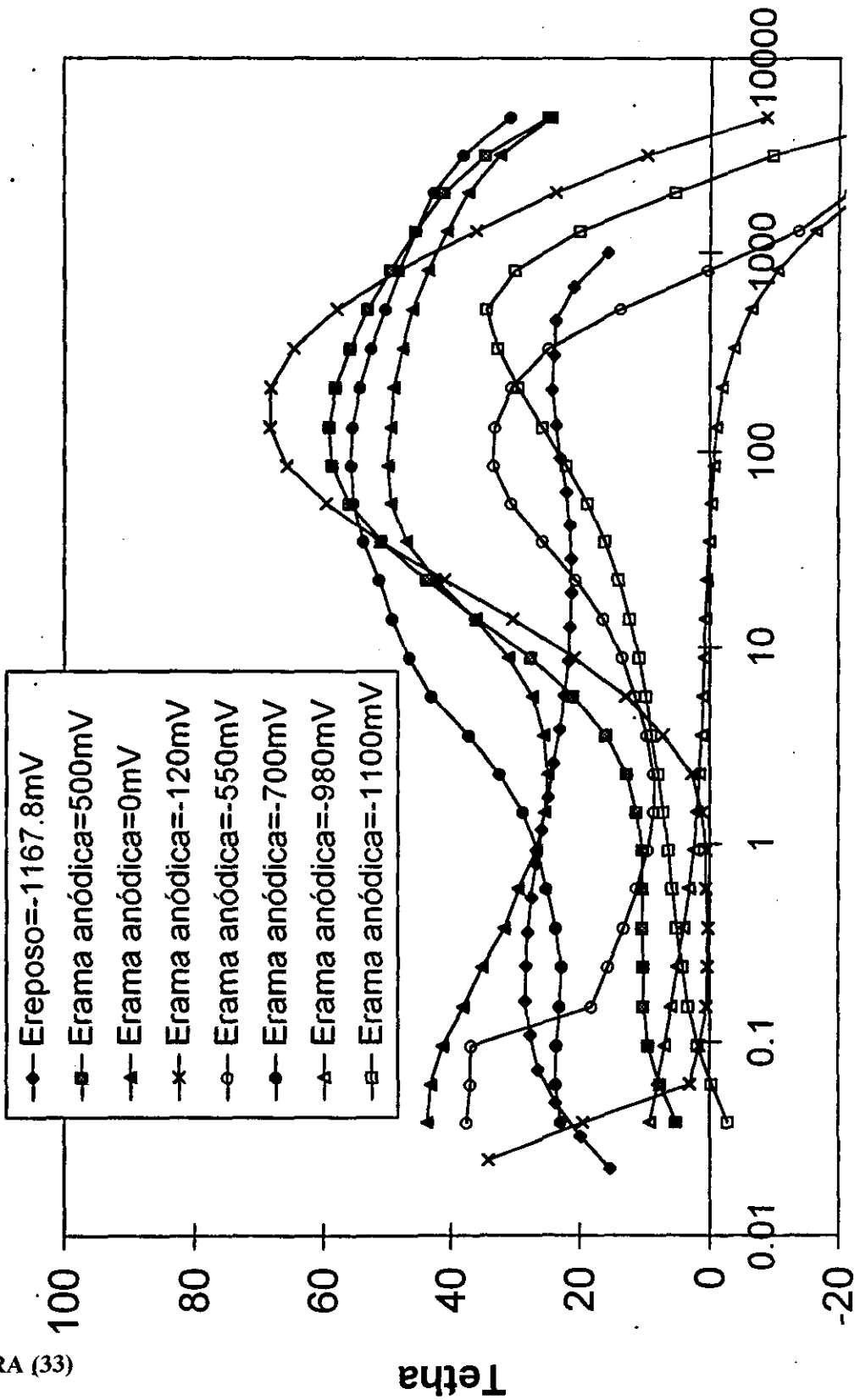


FIGURA (33)

log Frecuencia (Hz)

# Diagrama Nyquist. NaOH=1M

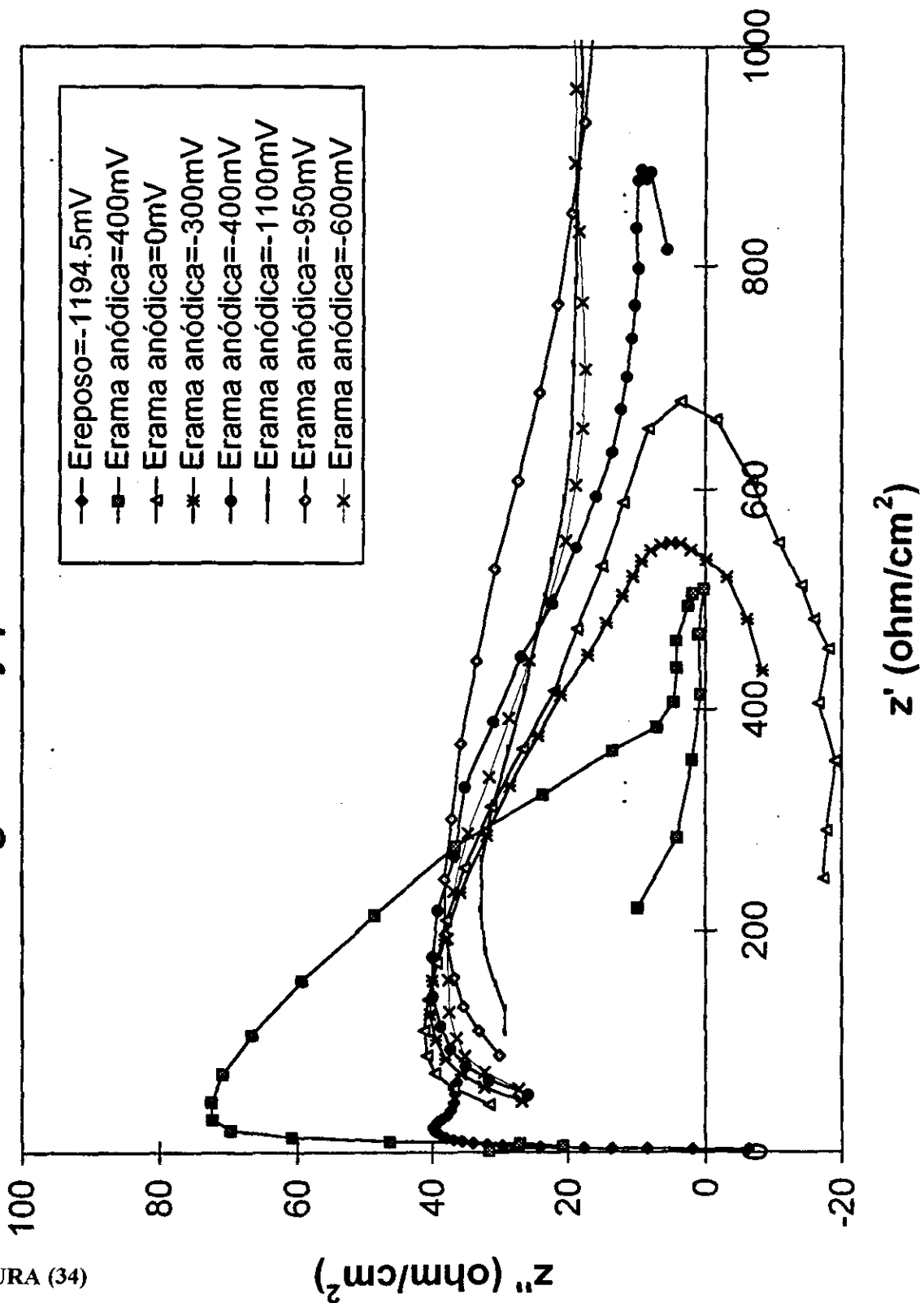


FIGURA (34)

# Diagrama Bode. NaOH=1M

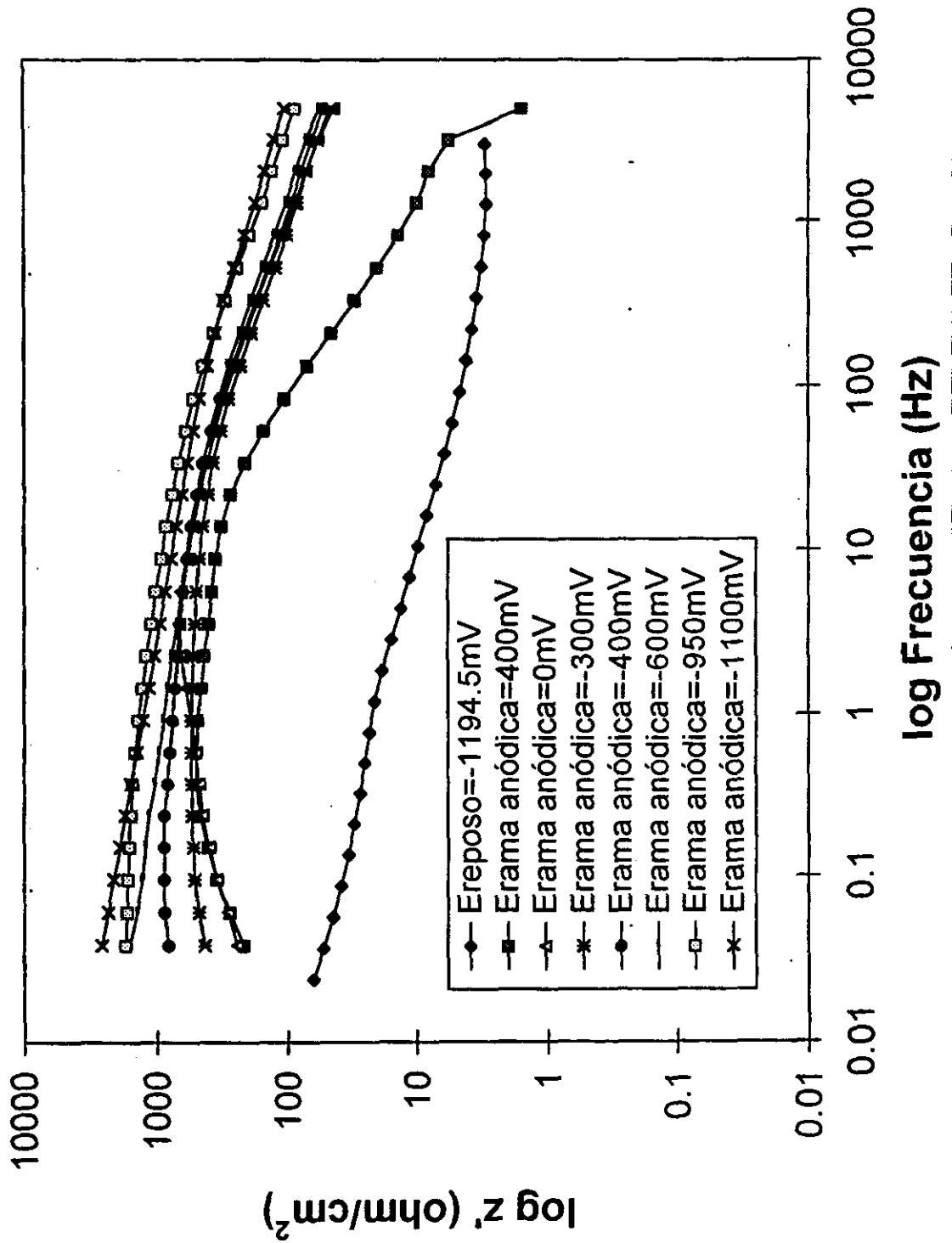


FIGURA (35)

# Diagrama Ángulo de fase. NaOH=1M

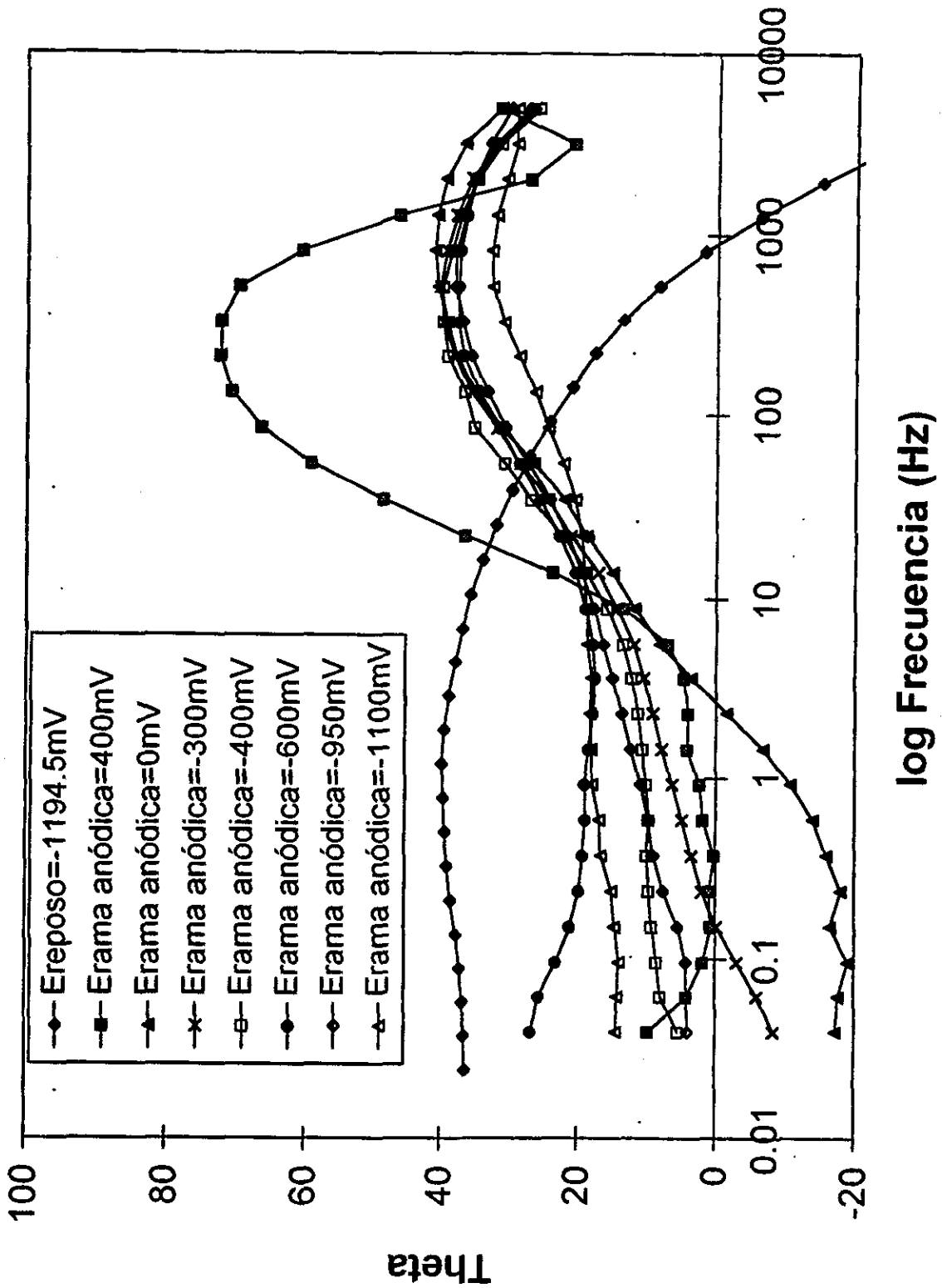


FIGURA (36)

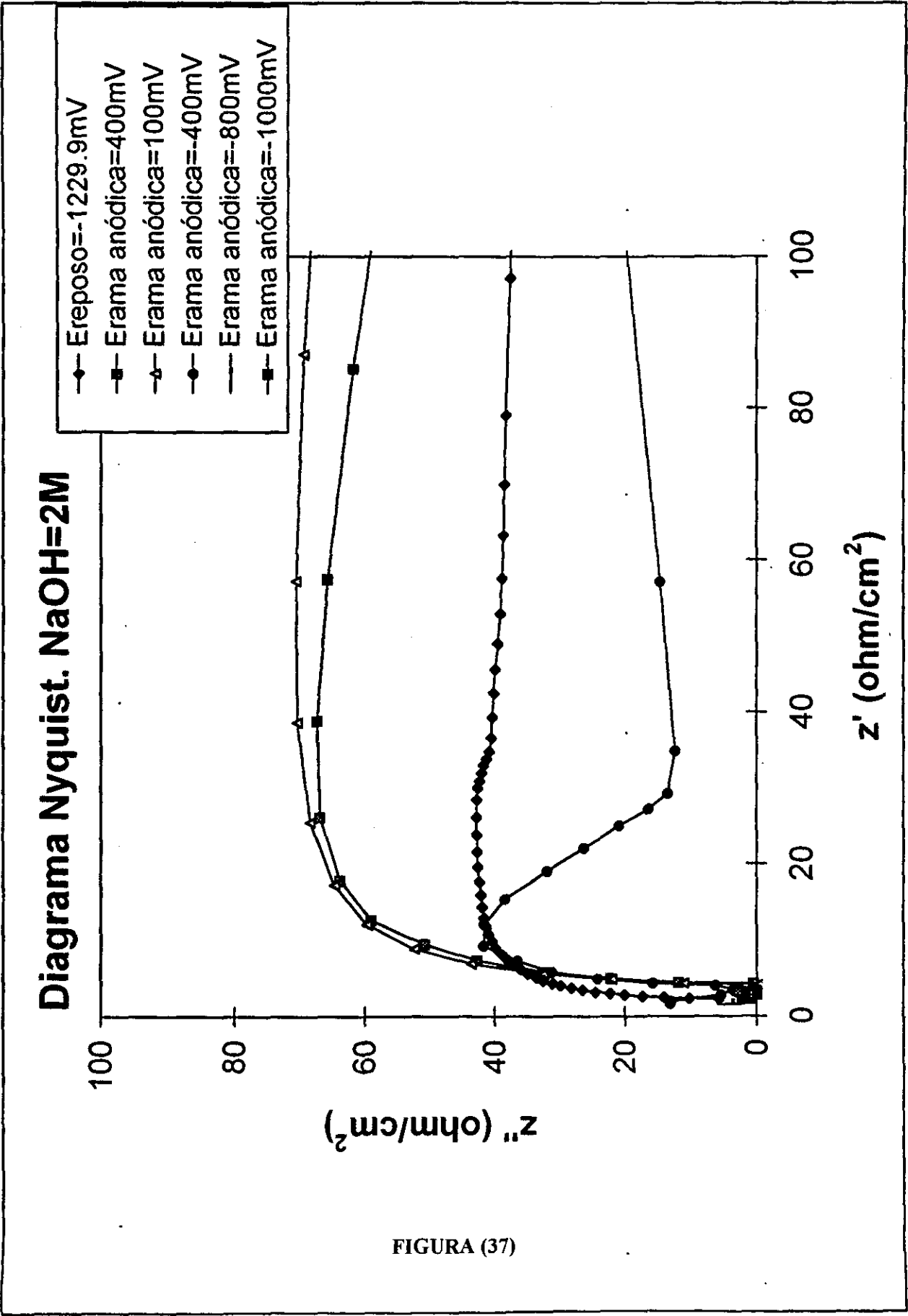


FIGURA (37)

# Diagrama Bode. NaOH=2M

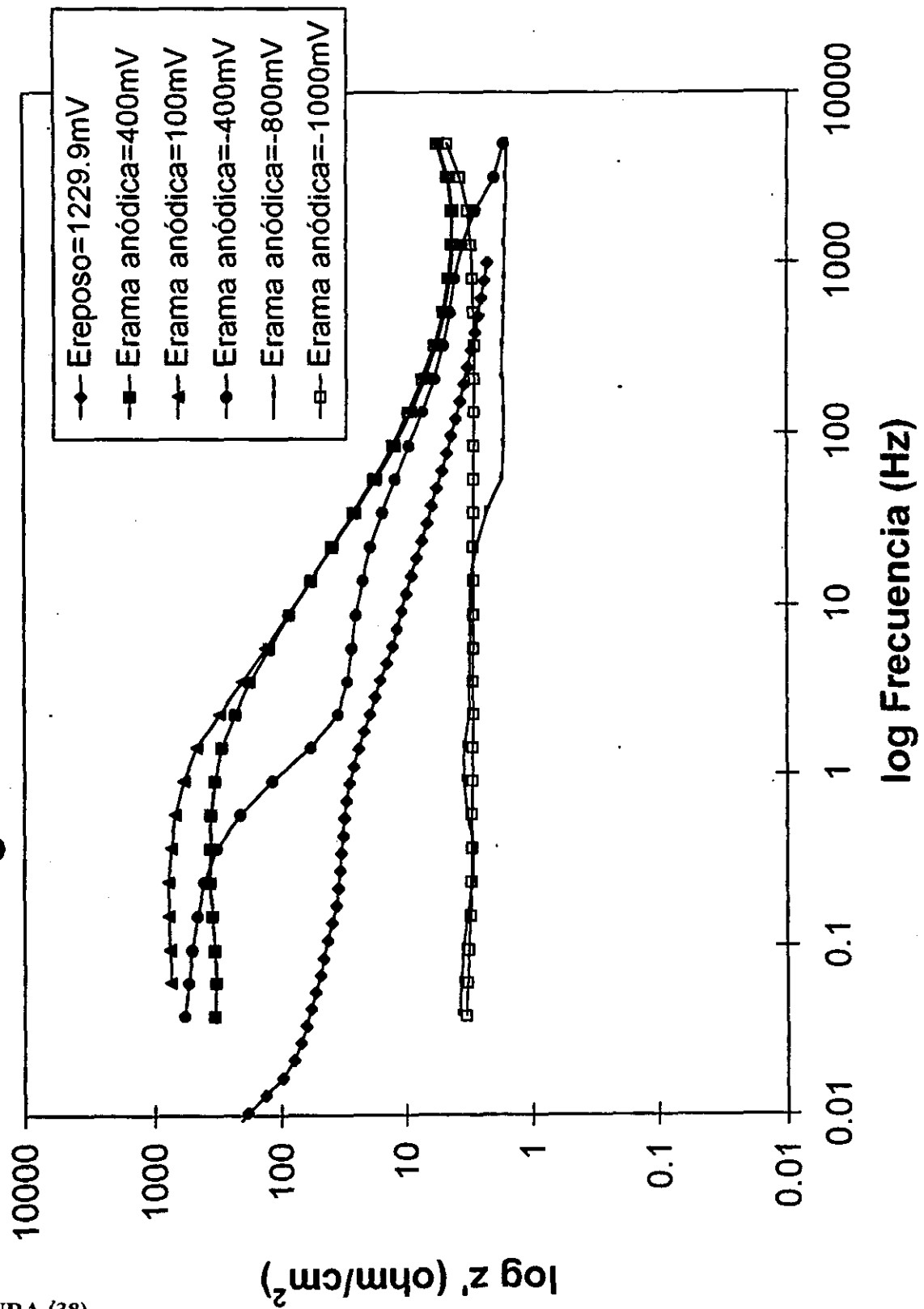


FIGURA (38)

# Diagrama Ángulo de fase. NaOH=2M

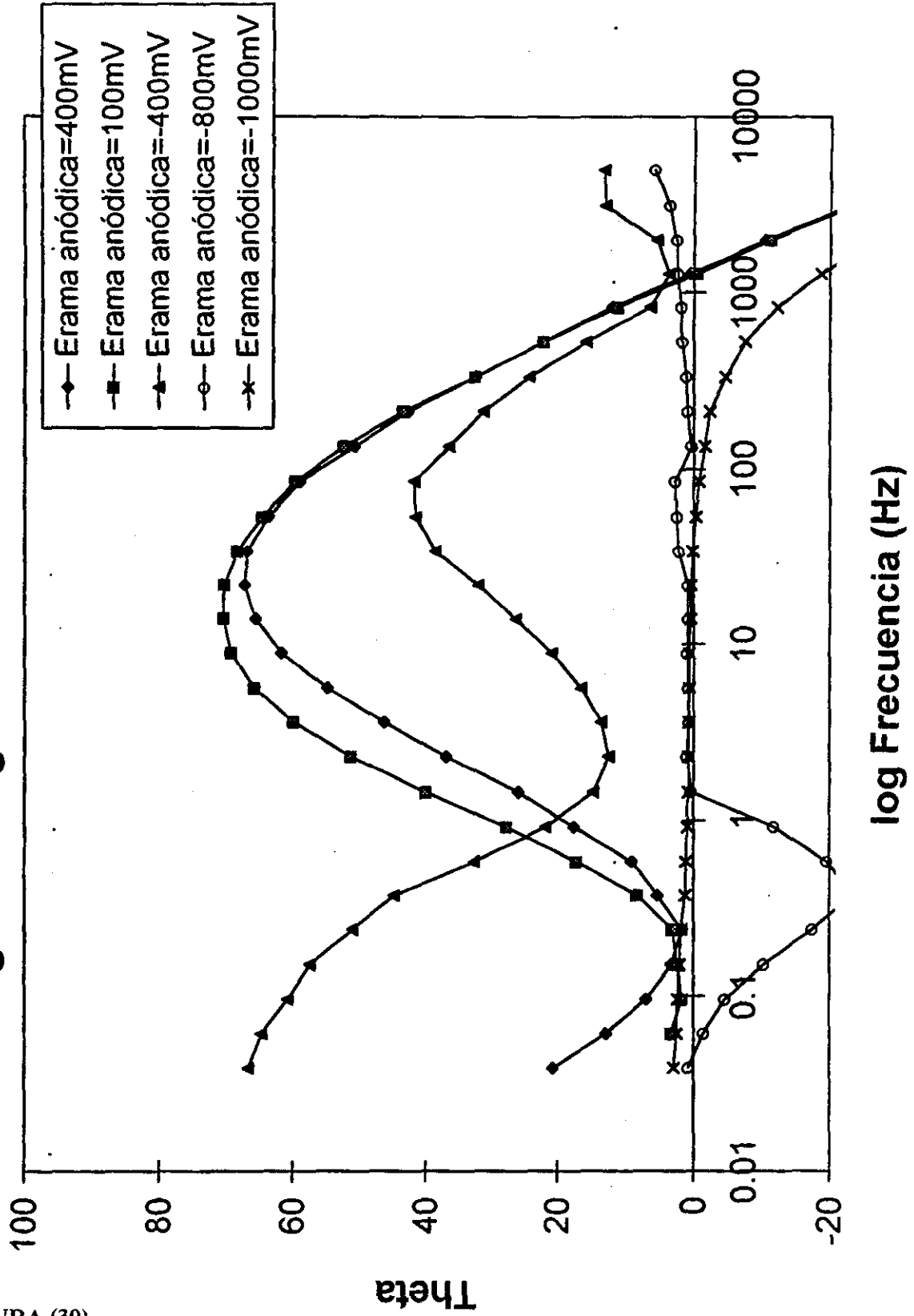


FIGURA (39)



# Diagrama Nyquist. NaOH=3M

- ◆ Ereposo=-1191.8mV
- Erama anódica=500mV
- ▲ Erama anódica=0mV
- Erama anódica=-300mV
- Erama anódica=-400mV
- Erama anódica=-800mV

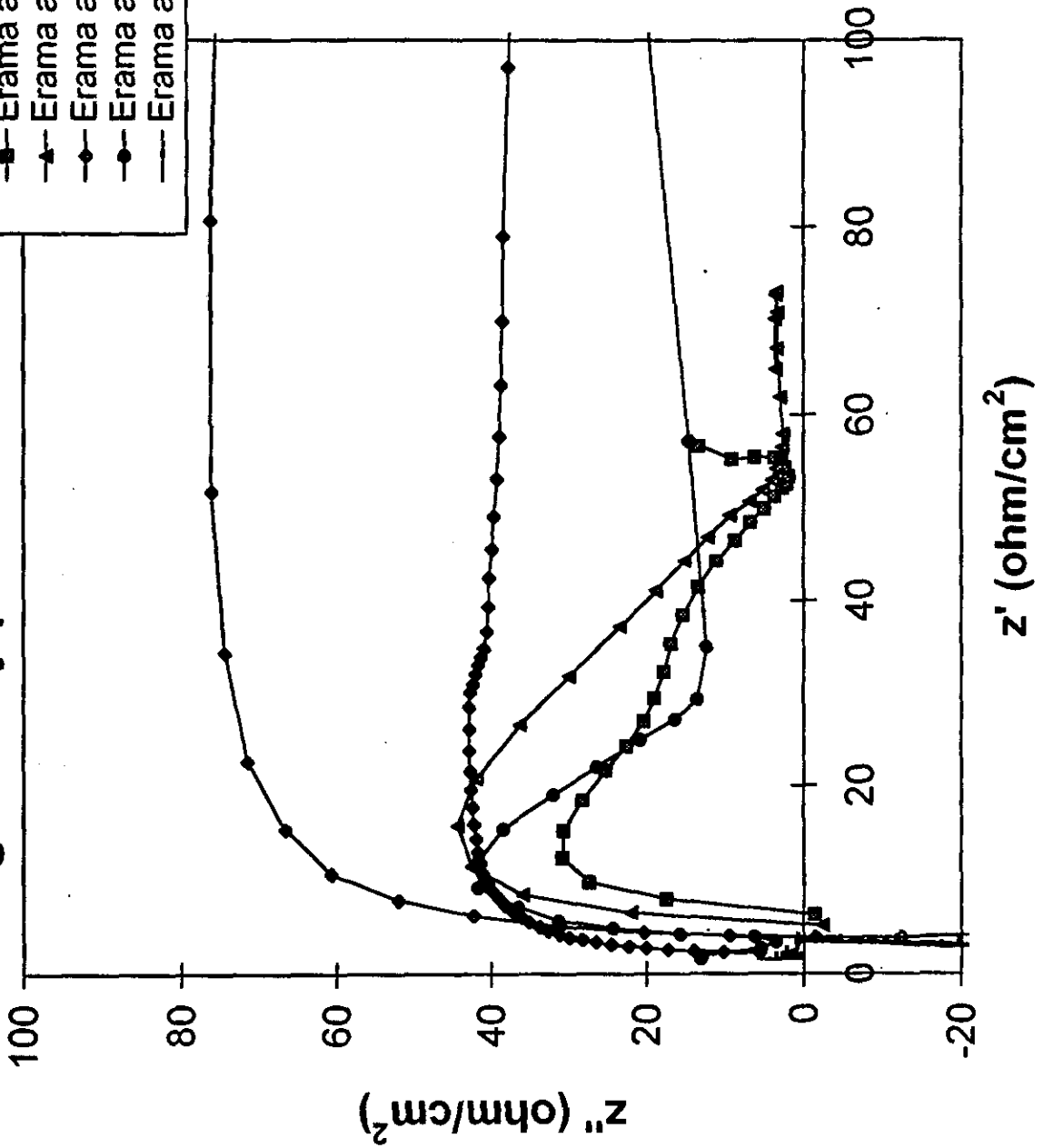


FIGURA (40)

# Diagrama Bode. NaOH=3M

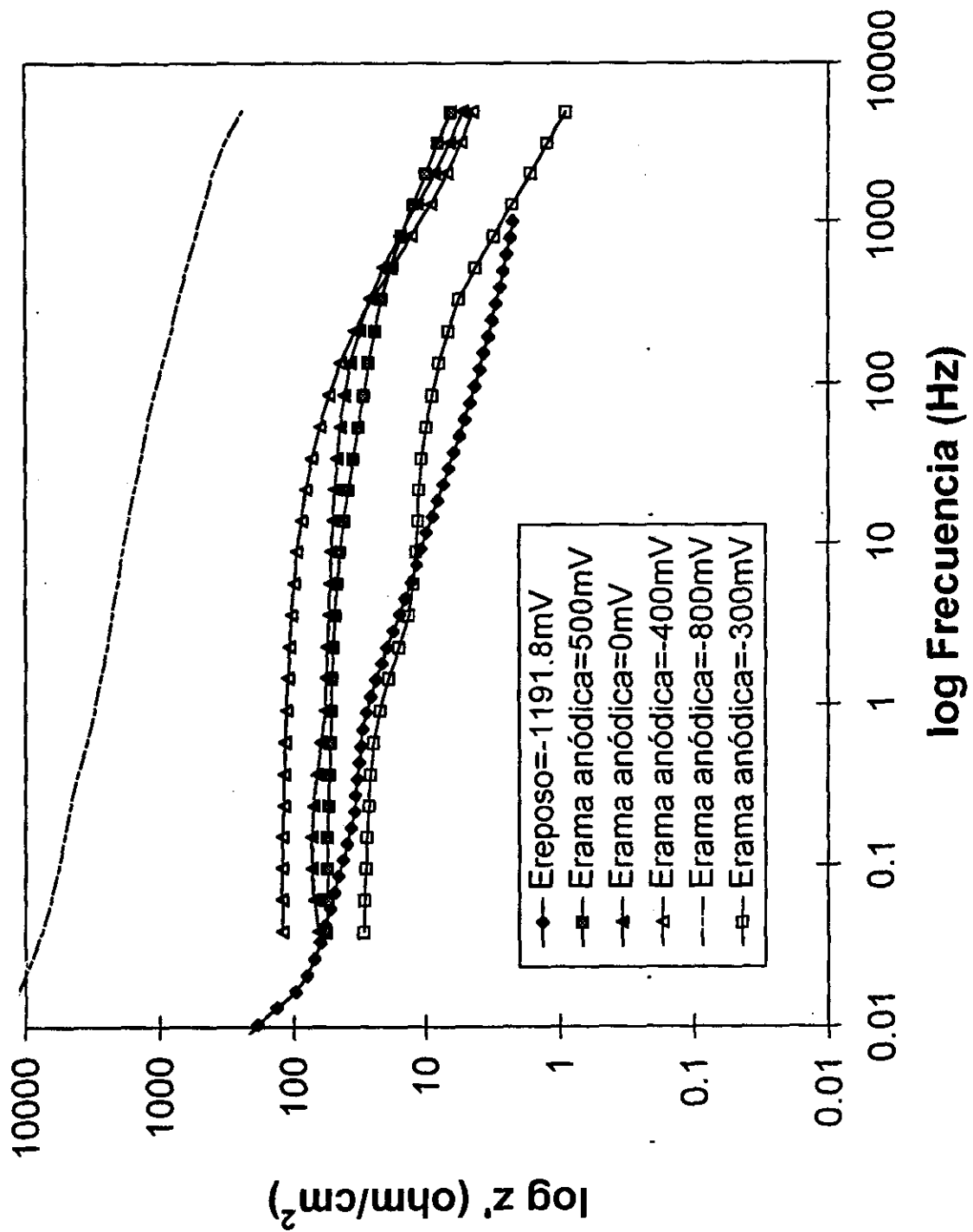


FIGURA (41)

# Diagrama Ángulo de fase. NaOH=3M

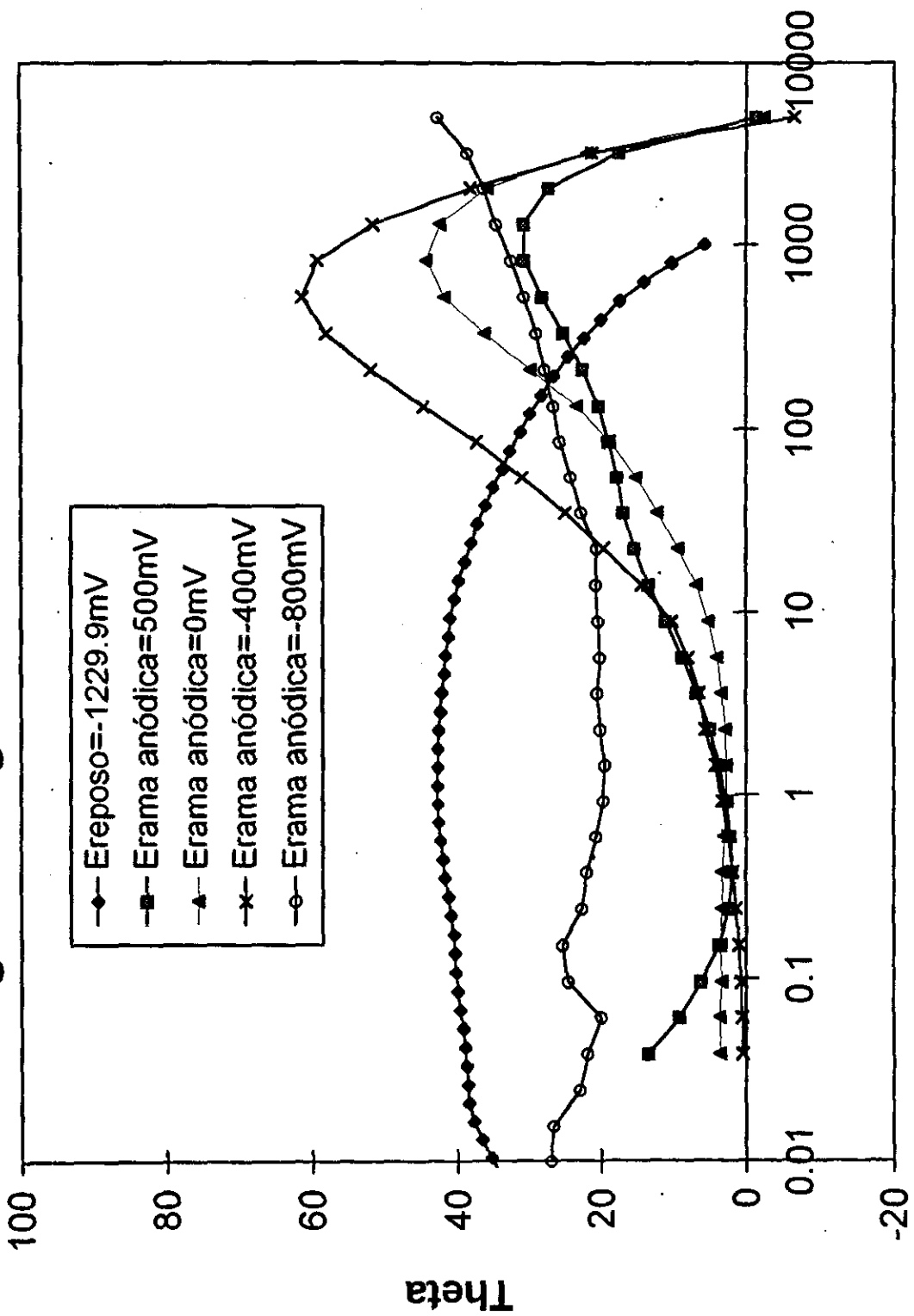


FIGURA (42)

DIFFRAC / AT -- PRINTDIF V1.0 \*\*\* 24-Oct-1997 08:45:04

Dump of file: C:\USERDATA\JAC1M700.DIF (24-Oct-1997 08:44:44)

Sample name : JAC1M700 1M700 (24-Oct-1997 08:30:08)

D5MEAS - Program:J1.DQL

Wavelength 1: 1.54056

Wavelength 2: 1.54439

Range # 1

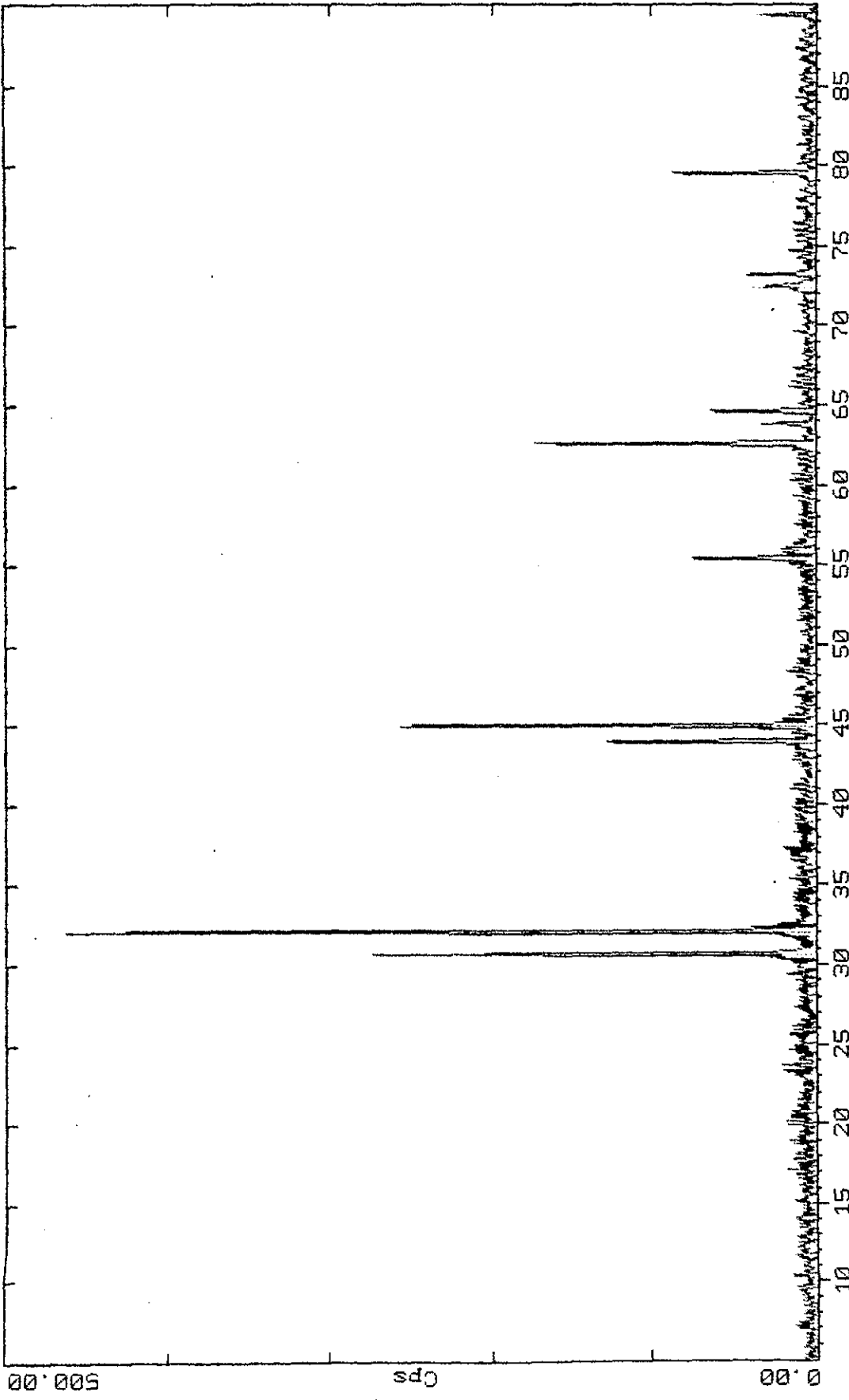
Raw data measured from 2 theta = 5.000 to 90.000

Step size : 0.020 Time/step : 0.5

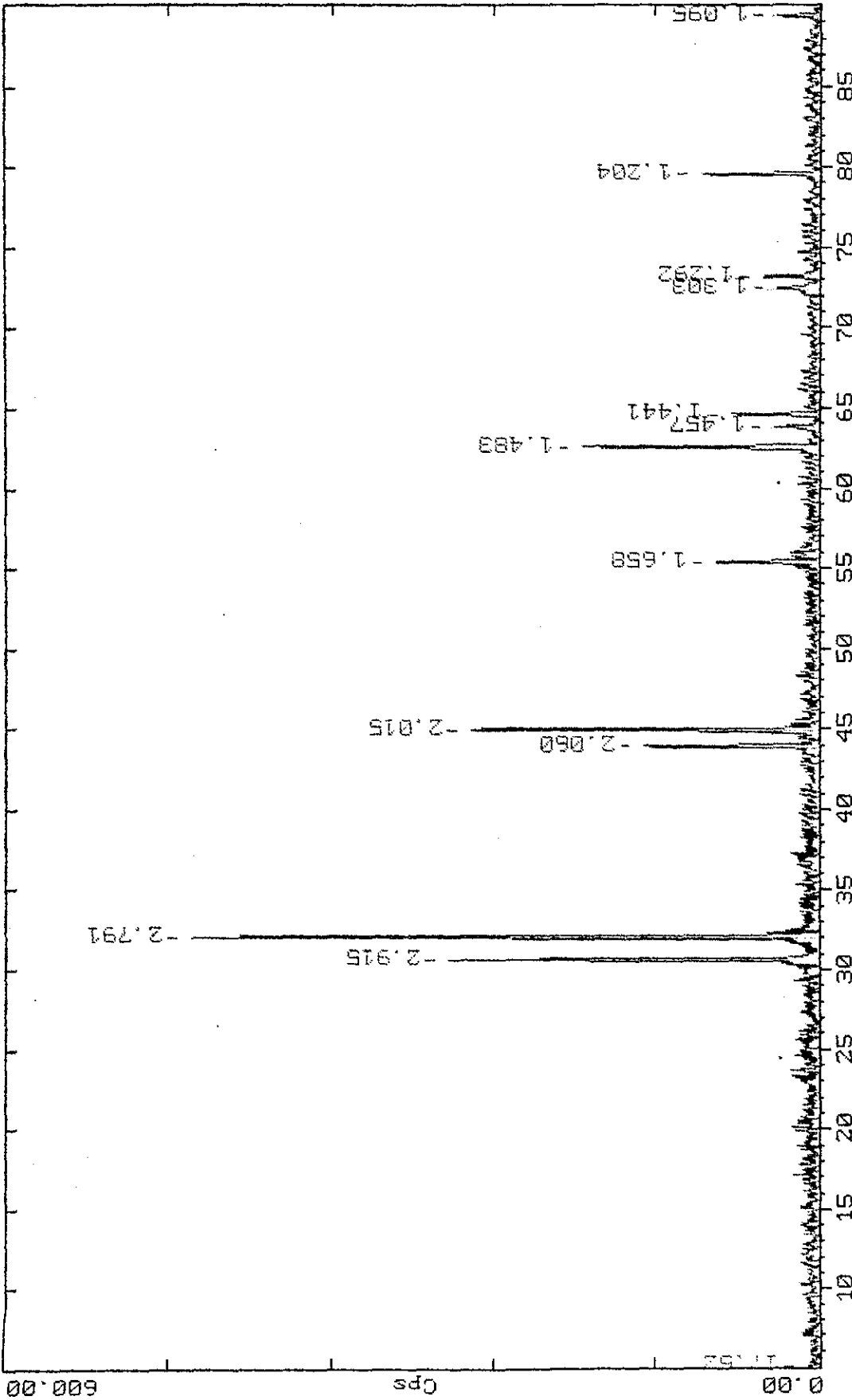
Peak width: 0.200 Threshold : 1.0

-N-	2 theta	---d---	---Cps---	---%---
1	5.040	17.5185	7.76	1.67
2	30.645	2.9150	273.42	58.95
3	32.041	2.7911	463.79	100.00
4	43.913	2.0601	127.87	27.57
5	44.946	2.0151	256.74	55.36
6	55.381	1.6576	74.82	16.13
7	62.575	1.4832	173.38	37.38
8	63.818	1.4573	31.22	6.73
9	64.617	1.4412	63.55	13.70
10	72.454	1.3034	30.17	6.51
11	73.185	1.2922	40.79	8.79
12	79.544	1.2041	86.90	18.74
13	89.434	1.0948	30.90	6.66

-N-	2 theta	---d---	---Cps---	---%---
3	32.041	2.7911	463.79	100.00
2	30.645	2.9150	273.42	58.95
5	44.946	2.0151	256.74	55.36
7	62.575	1.4832	173.38	37.38
4	43.913	2.0601	127.87	27.57
12	79.544	1.2041	86.90	18.74
6	55.381	1.6576	74.82	16.13
9	64.617	1.4412	63.55	13.70
11	73.185	1.2922	40.79	8.79
8	63.818	1.4573	31.22	6.73
13	89.434	1.0948	30.90	6.66
10	72.454	1.3034	30.17	6.51
1	5.040	17.5185	7.76	1.67

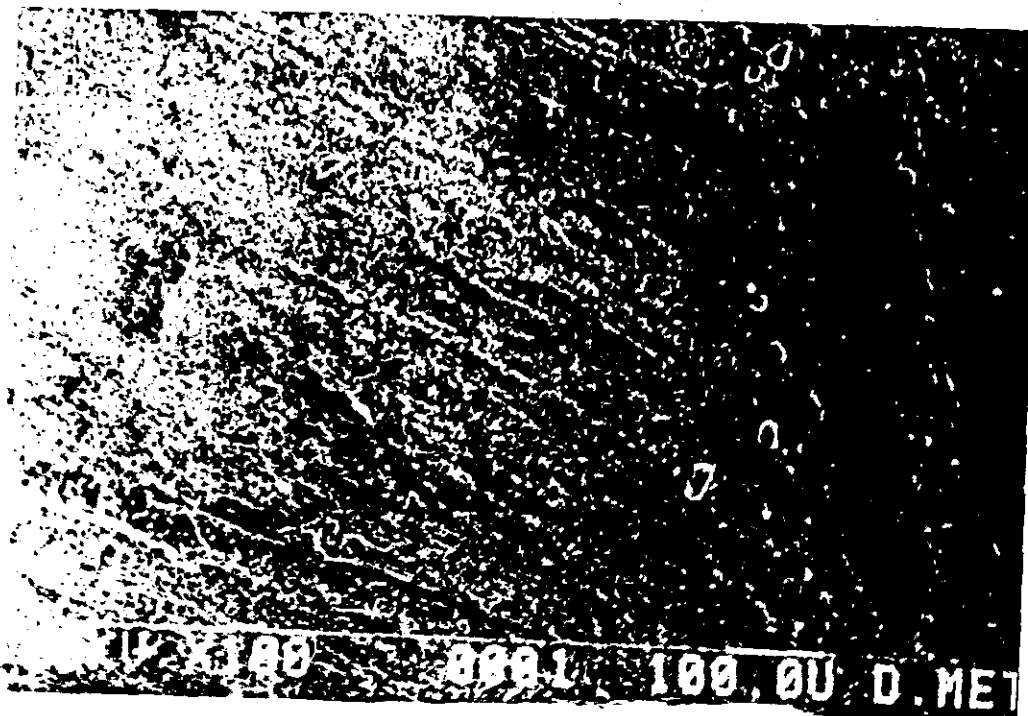


C:\USERDATA\JAC1M700.RAW JAC1M700 1M700 (CT: 0.5s, SS:0.0200dg, WL: 1.5406Ao, DX:-.053, TC : Room)

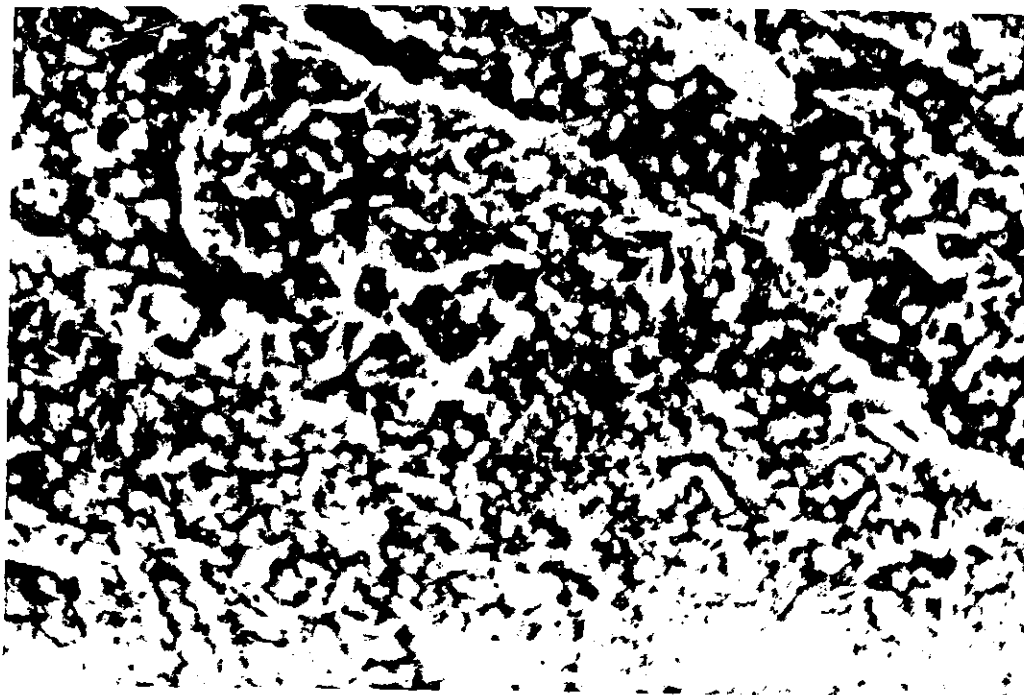


C:\USERDATA\JAC1M700.RAW JAC1M700 1M700 (CT: 0.5s, SS:0.0200g, WL: 1.5406Ao, DX:-.053, TC : Room)

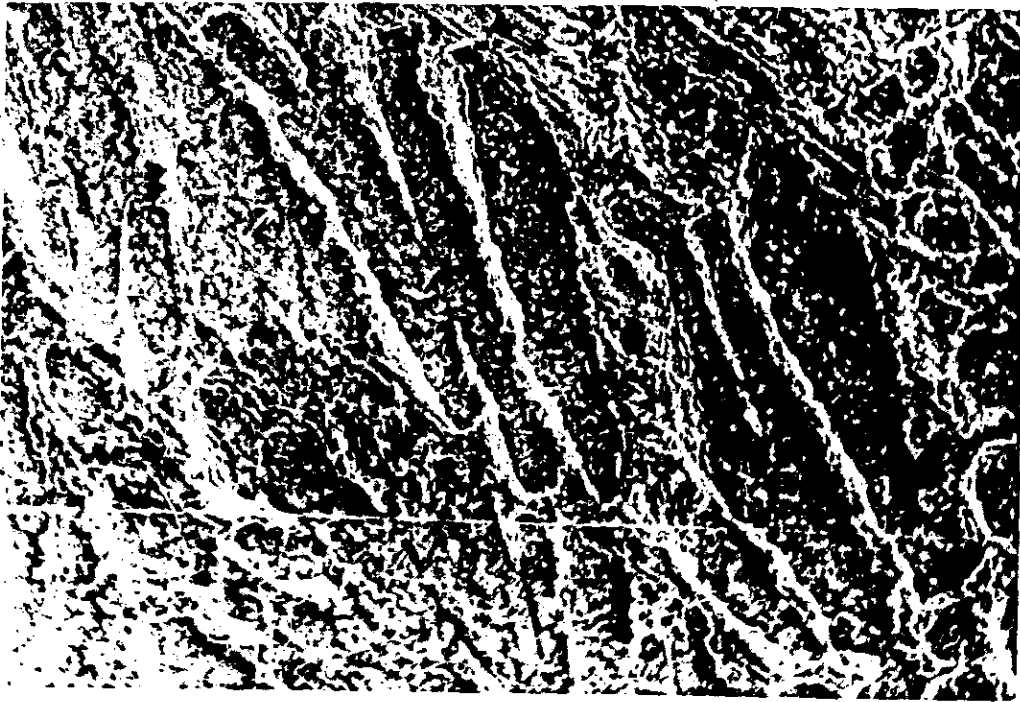
*Estaño en HCl=3M, S.E.M. 100 aumentos*



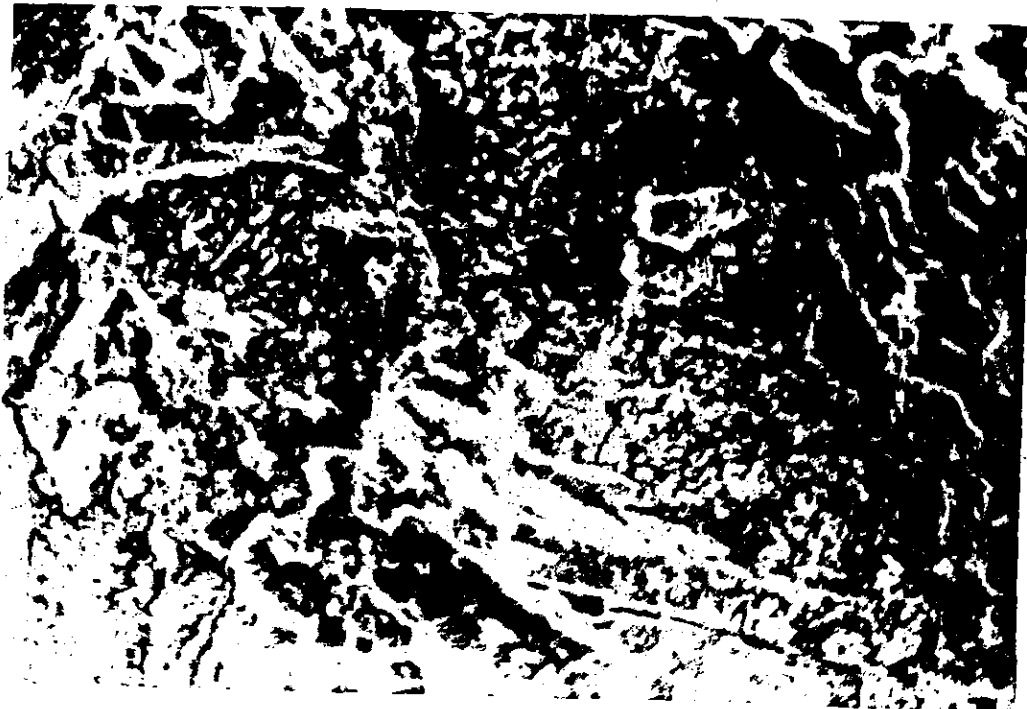
*Estaño en HCl=3M, S.E.M. 1000 aumentos*



*Estaño en  $H_2SO_4=3M$ , S.E.M. 100 aumentos*

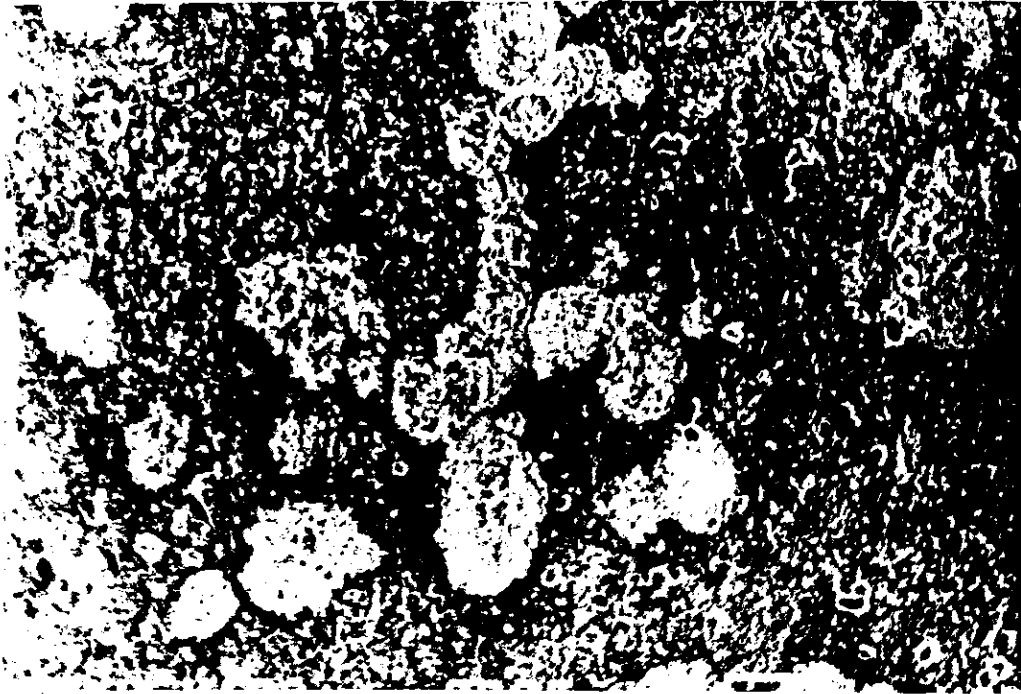


*Estaño en  $H_2SO_4=3M$ , S.E.M. 1000 aumentos*





*Estaño en NaOH=3M, S.E.M. 100 aumentos*



*Estaño en NaOH=3M, S.E.M. 1000 aumentos*



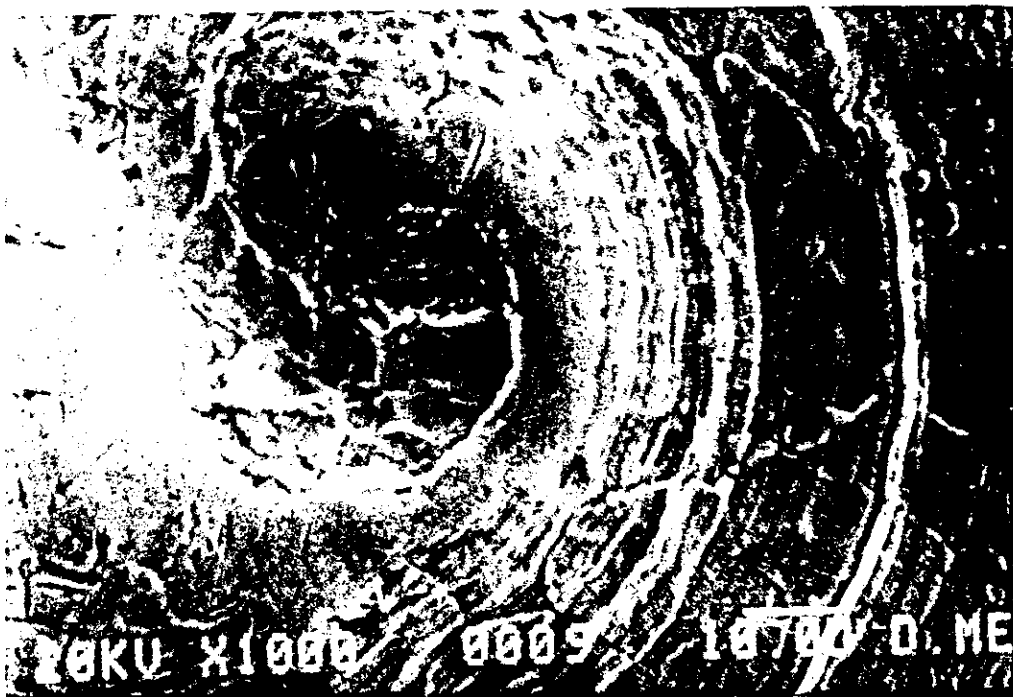
*Estaño sin atacar, S.E.M. 100 aumentos*



*Estaño sin atacar, S.E.M. 1000 aumentos*



*Estaño sin atacar, S.E.M. 1000 aumentos*



*ANEXO.*

## ANEXO PARTE A. TRANSFORMADAS DE KRAMERS-KRONIG.

La pregunta de cómo sé que mis datos EIS son correctos?, es particularmente pertinente en vista del rápido esparcimiento que ha tenido el uso de la espectroscopía por impedancia durante la pasada década hasta nuestros días, y debido a que cada vez se prueban sistemas electroquímicos y sistemas corrosivos más complejos, incluyendo aquellos que muestran una pseudo inductancia, loops que se interceptan, y en algunos casos la representación gráfica que esta presente en el lado izquierdo del dominio de Nyquist.

Inspeccionando someramente los datos experimentales, no es posible saber si los datos son válidos, o presentan alguna deformación debido a algún parámetro experimental. Sin embargo, este problema se soluciona mediante el uso de las transformadas de Kramers-Kronig (KK).

Las transformadas de Kramers-Kronig están basadas en 4 condiciones generales del sistema:

- 1). **Causalidad.** La respuesta del sistema s debida solo a la perturbación aplicada y no presenta componentes significativos de fuentes ilegítimas.
- 2) **Linearidad.** La perturbación/respuesta del sistema se describe mediante una serie de ecuaciones diferenciales lineales. Prácticamente, esta condición requiere que la impedancia sea independiente de la magnitud de la perturbación.
- 3) **Estabilidad.** El sistema debe ser estable en el sentido de que debe regresar a su estado original una vez que la perturbación se retira.
- 4) La impedancia debe ser un valor finito para  $0 < \omega < \infty$

Si las condiciones anteriores se satisfacen, las transformadas KK son un resultado puramente matemático, y no reflejan ninguna otra propiedad o condición física del sistema. Estas transformadas han sido ampliamente utilizadas en el análisis de circuitos eléctricos, pero han sido muy poco utilizados para el caso de los sistemas electroquímicos.

Las transformadas de Kramers-Kronig pueden establecerse como sigue:

$$Z'(\omega) - Z'(\infty) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{xZ''(x) - \omega Z''(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \dots \dots \dots (1)$$

$$Z'(\omega) - Z'(0) = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \left[ \frac{\omega}{x} Z''(x) - Z'(\omega) \right] \frac{1}{x^2 - \omega^2} dx \dots \dots \dots (2)$$

$$Z''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{Z'(x) - Z'(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \dots \dots \dots (3)$$

$$\Phi(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln|Z(x)|}{x^2 - \omega^2} dx \dots \dots \dots (4)$$

Donde  $\Phi(\omega)$  es el ángulo de fase,  $Z'$  y  $Z''$  son las componentes de la impedancia real e imaginaria respectivamente, y  $\omega$ ,  $x$  son frecuencias, por lo tanto la resistencia a la polarización sencillamente queda:

$$R_p = \frac{2}{\pi} \int \frac{Z''(x)}{x} dx \approx \frac{2}{\pi} \int_{x_{min}}^{x_{max}} \frac{Z''(x)}{x} dx \dots \dots \dots (5)$$

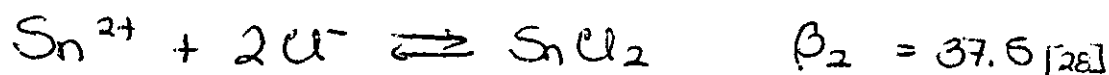
Donde  $X_{max}$  y  $X_{min}$  son las frecuencias máxima y mínima seleccionadas, tales que el error introducido por la integral evaluada sobre una amplitud de banda finita sobre una banda de amplitud infinita será despreciable. Mediante el empleo de todas las ecuaciones mostradas especialmente de la (1) a la (4), es posible poder transformar la componente real dentro de la componente imaginaria y viceversa. Por lo tanto las transformadas representan un poderoso criterio para la validación de los datos experimentales de impedancia.

La veracidad de la transformación fue evaluada primero analizando los datos sintéticos de impedancia calculados para un circuito eléctrico equivalente. Una media de error entre los datos "experimentales y las "transformadas" menor del 1% puede ser obtenido, y en estos casos el error residual puede ser atribuido al algoritmo usado para la evaluación de las integrales. Finalmente es importante notar que la transformada KK será válida solamente si la componente real de la impedancia es positiva debido a que  $Z' < 0$  implicando que el sistema es inestable y por lo tanto se genera ruido, el cual dará una respuesta de salida que no se correlaciona con la componente de entrada. Sin embargo, la resistencia negativa es frecuentemente en sistemas electroquímicos generalmente como resultado de la electroadsorción de varias especies sobre una superficie determinada, sea el caso de una transición de zona activa a pasiva. Las resistencias negativas pueden ser determinadas mediante la teoría cumpliendo con las condiciones necesarias para validar la impedancia para ser un dato seguro. Esto propone que los fenómenos electroquímicos no podrán ser interpretados en su totalidad en términos de circuitos eléctricos pasivos y que pueden existir otro tipo de transformadas más generales que no se sujeten a restricciones por impedancias negativas.

## ANEXO PARTE B. DIAGRAMAS DE DISTRIBUCIÓN DE ESPECIES Y POURBAIX.

A continuación se muestran los diagramas de distribución de especies en medio ácido y básico, para los cuales se presentan todos los equilibrios utilizados.

- Diagrama de distribución de especies para el Sn con iones cloruro.



De los equilibrios anteriores tenemos:

$$|\text{SnCl}^+| = \beta_1 |\text{Sn}^{2+}| |\text{Cl}^-|$$

$$|\text{SnCl}_2| = \beta_2 |\text{Sn}^{2+}| |\text{Cl}^-|^2$$

$$|\text{SnCl}_3^-| = \beta_3 |\text{Sn}^{2+}| |\text{Cl}^-|^3$$

$$|\text{SnCl}_4^{2-}| = \beta_4 |\text{Sn}^{2+}| |\text{Cl}^-|^4$$

Considerando que C es la concentración analítica del estaño, entonces el balance de masa para el estaño es:

$$C = |\text{Sn}^{2+}| + |\text{SnCl}^+| + |\text{SnCl}_2| + |\text{SnCl}_3^-| + |\text{SnCl}_4^{2-}|$$

Sustituyendo en términos de las constantes de formación, tenemos:

$$C = [\text{Sn}^{2+}] \left[ (1 + \beta_1 [\text{Cl}^-] + \beta_2 [\text{Cl}^-]^2 + \beta_3 [\text{Cl}^-]^3 + \beta_4 [\text{Cl}^-]^4) \right]$$

La fracción de estaño presente para cada especie puede calcularse en función de  $[\text{Cl}^-]$ :

$$\alpha_0 = \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{C} = \frac{1}{1 + \beta_1 [\text{Cl}^-] + \beta_2 [\text{Cl}^-]^2 + \beta_3 [\text{Cl}^-]^3 + \beta_4 [\text{Cl}^-]^4}$$

$$\alpha_1 = \frac{[\text{SnCl}^+]}{C} = \beta_1 [\text{Cl}^-] \alpha_0$$

$$\alpha_2 = \frac{[\text{SnCl}_2]}{C} = \beta_2 [\text{Cl}^-]^2 \alpha_0$$

$$\alpha_3 = \frac{[\text{SnCl}_3^-]}{C} = \beta_3 [\text{Cl}^-]^3 \alpha_0$$

$$\alpha_4 = \frac{[\text{SnCl}_4^{2-}]}{C} = \beta_4 [\text{Cl}^-]^4 \alpha_0$$

La concentración analítica del  $\text{Cl}^-$  está dada por el siguiente balance de masa:



$$C_i = |Cl^-| + |SnCl^+| + 2|SnCl_2| + 3|SnCl_3^-| + 4|SnCl_4^{2-}|$$

El grado de formación o número de ligandos  $\bar{n}$  está definido como el número promedio de ligandos unidos a un ion metálico:

$$\begin{aligned}\bar{n} &= \frac{C_i - |Cl^-|}{C} \\ &= \frac{|SnCl^+| + 2|SnCl_2| + 3|SnCl_3^-| + 4|SnCl_4^{2-}|}{C}\end{aligned}$$

Donde:  $C$  = conc. analítica de Sn  
 $C_i$  = conc. analítica de Cl

$$\text{o.º.} \quad \bar{n} = \alpha_1 + 2\alpha_2 + 3\alpha_3 + 4\alpha_4$$

Adicionalmente se encontraron otros datos para las Betas de formación:

$$\beta_1 = 1.51 [62]$$

$$\beta_2 = 2.25 [62]$$

$$\beta_3 = 2.0 [62]$$

$$\beta_4 = 1.5 [62]$$

Diagrama de distribución de especies

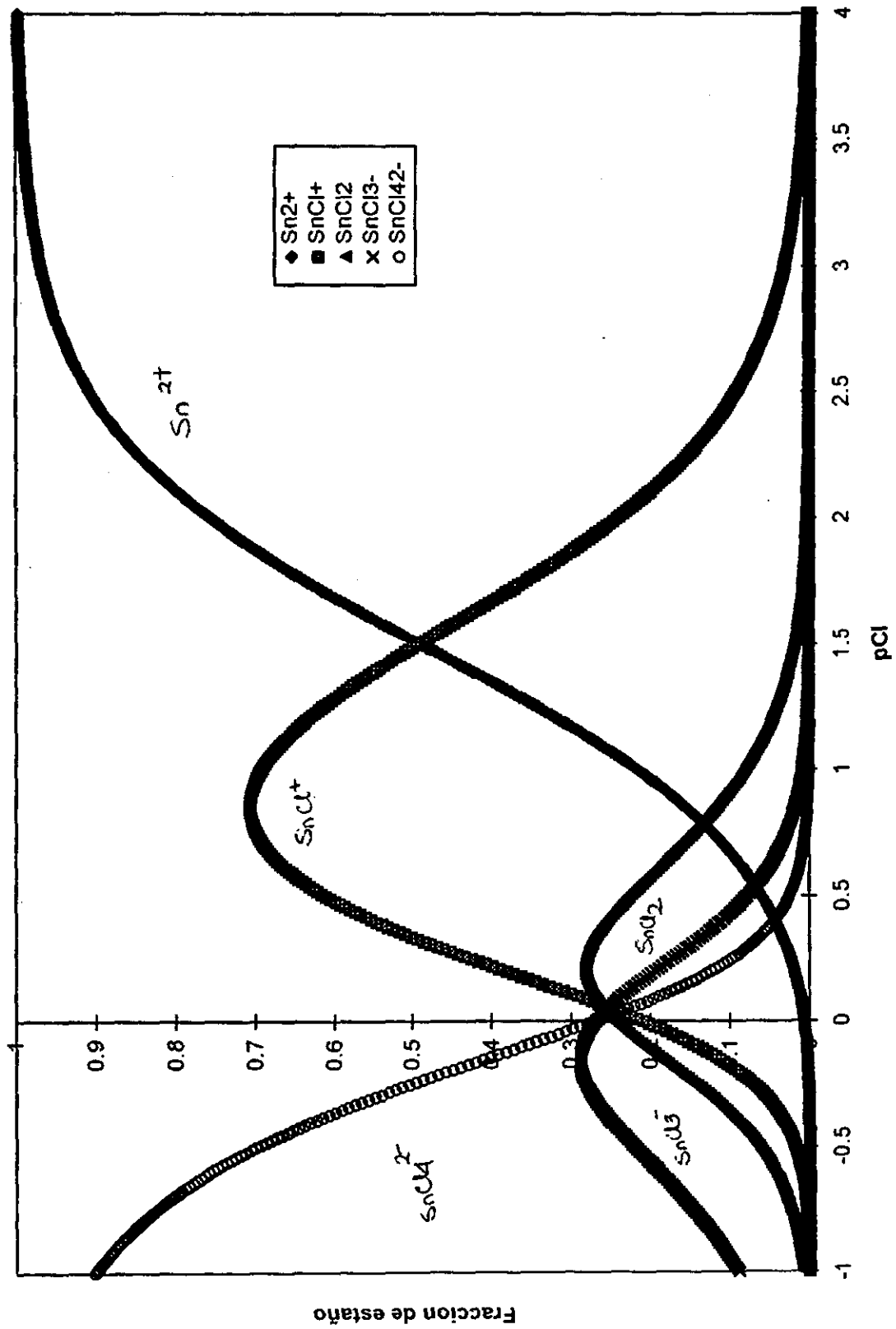
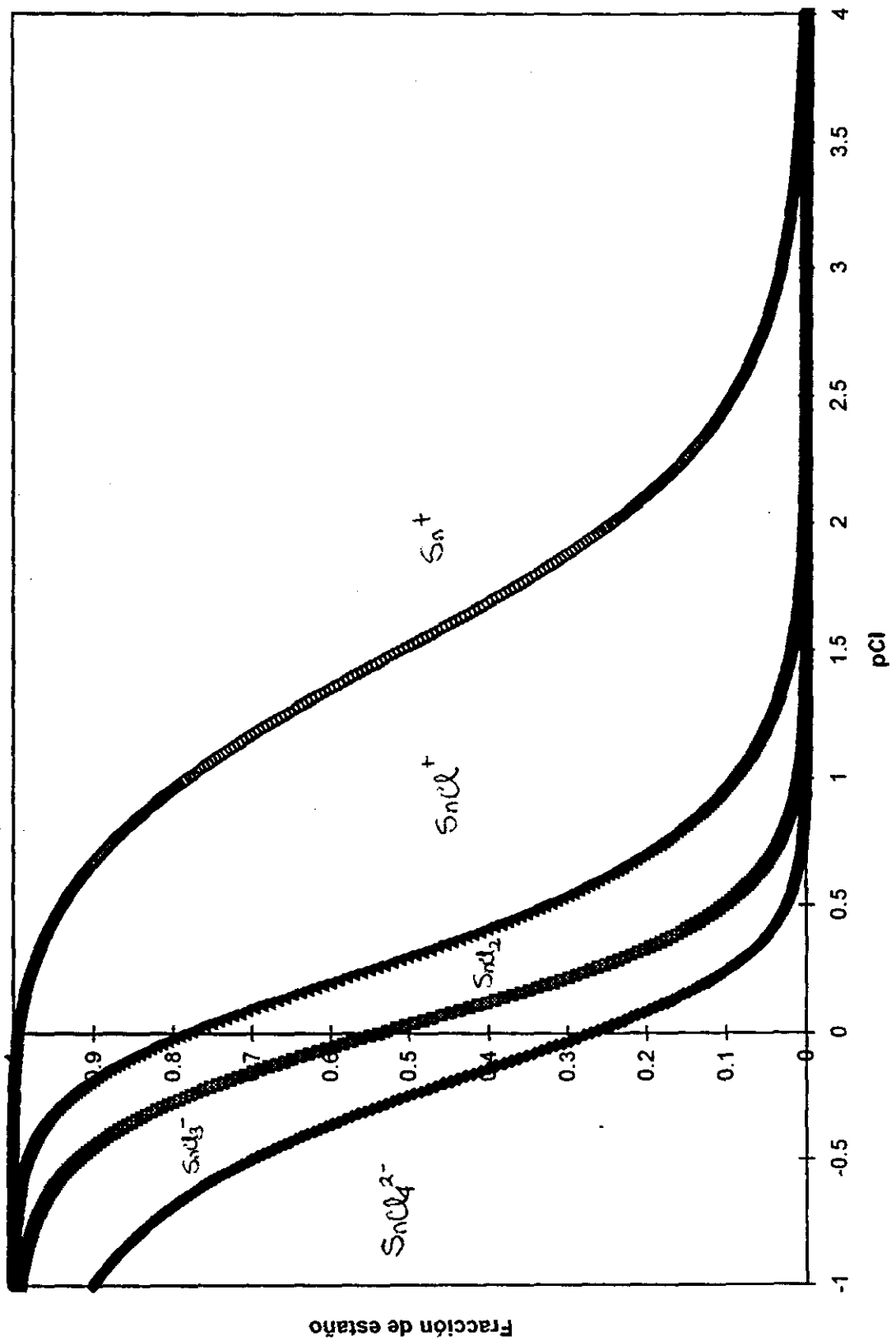


Diagrama de distribución de especies



Curva de formación de los complejos de estaño con cloruro

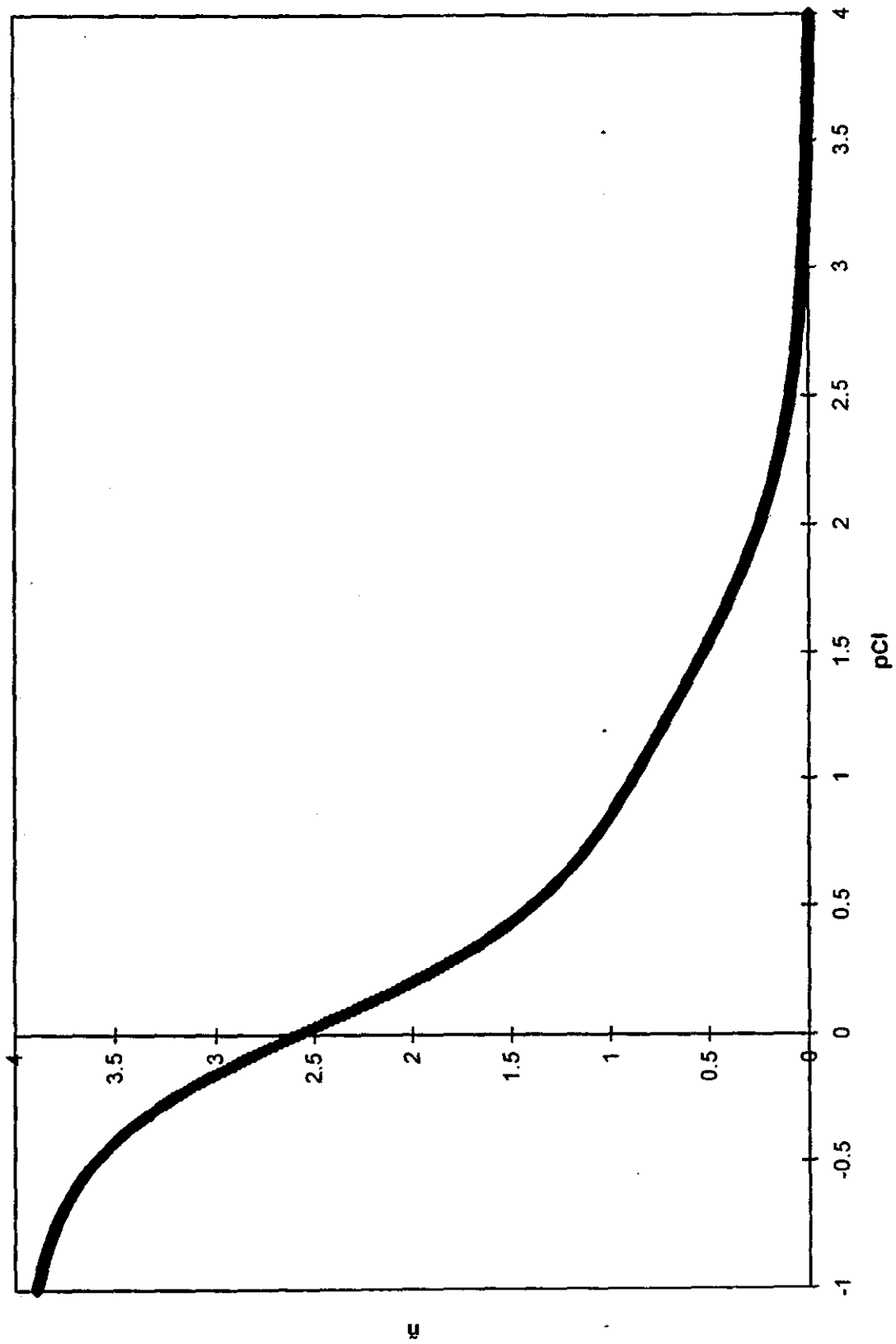


Diagrama de distribución de especies

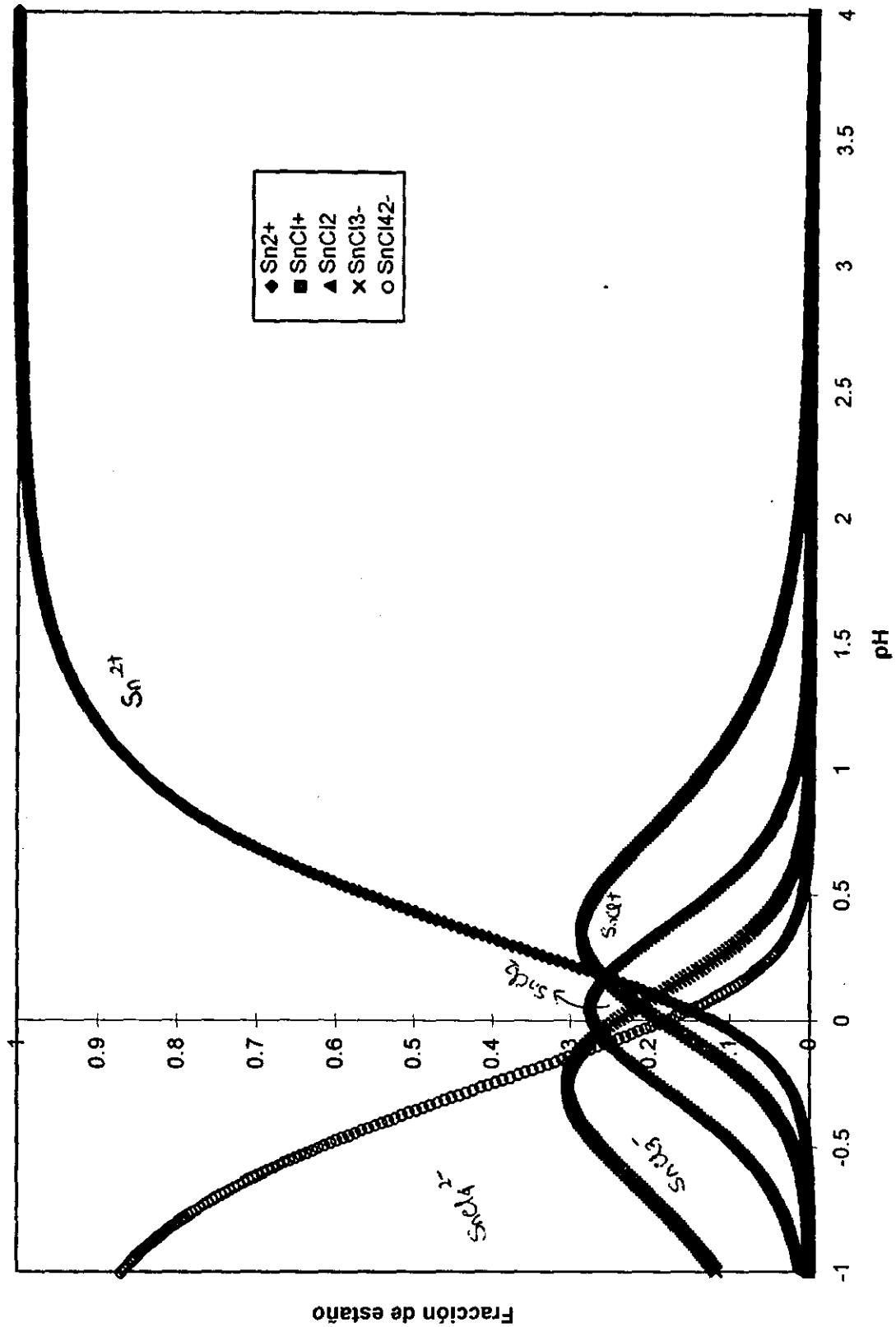
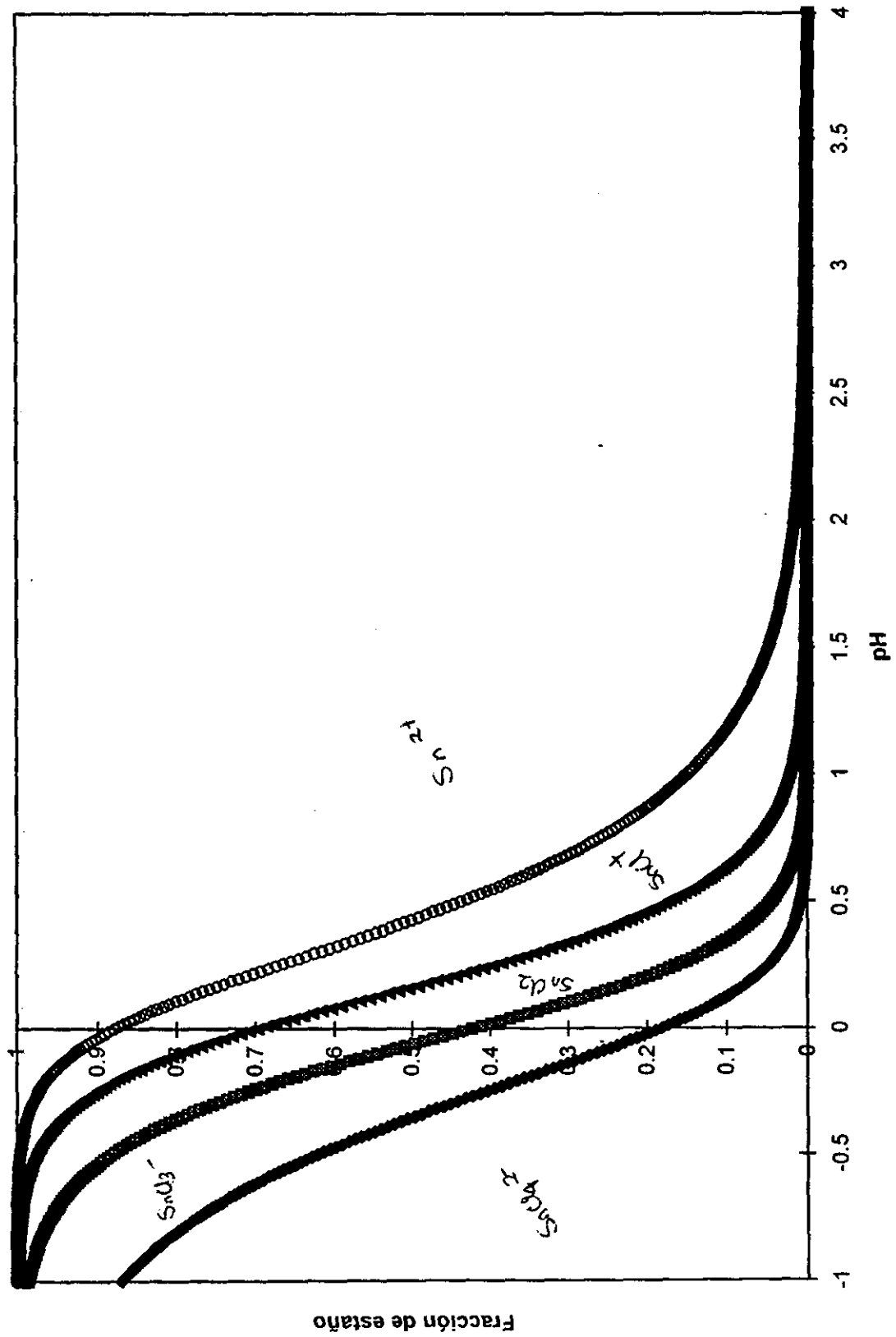
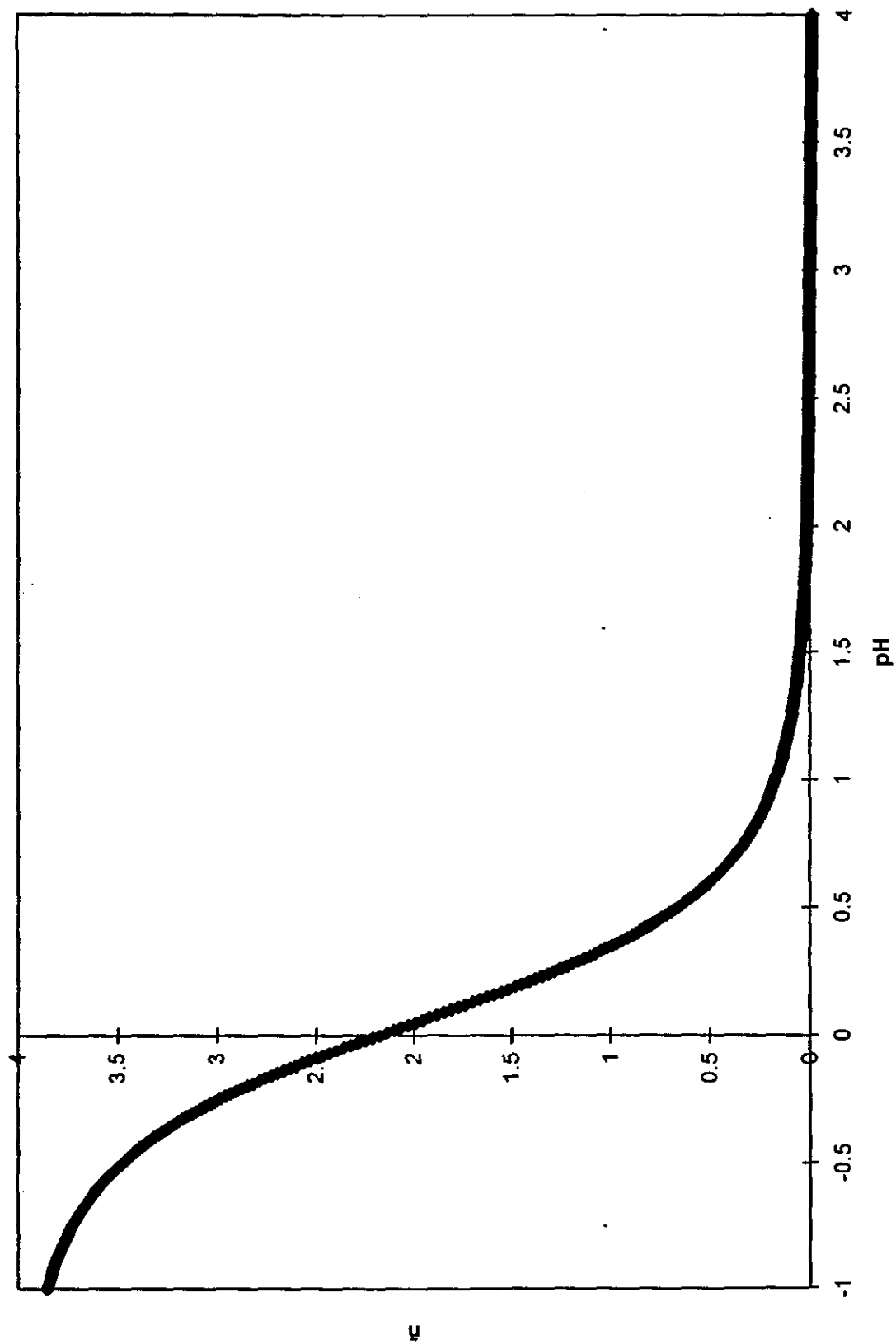


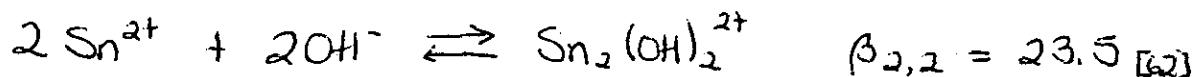
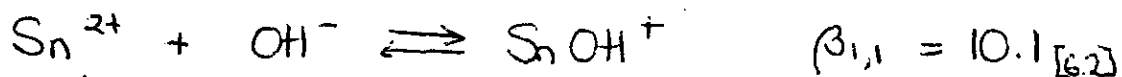
Diagrama de distribución de especies



Curva de formación de los complejos de estaño con cloruro



- Diagrama de distribución de especies para el Sn con iones hidroxilo.



De los equilibrios anteriores tenemos:

$$[\text{SnOH}^+] = \beta_{1,1} [\text{Sn}^{2+}] [\text{OH}^-]$$

$$[\text{Sn}_2(\text{OH})_2^{2+}] = \beta_{2,2} [\text{Sn}^{2+}]^2 [\text{OH}^-]^2$$

Si  $C$  es la concentración analítica del estaño, el balance de masa para el mismo es:

$$C = [\text{Sn}^{2+}] + [\text{SnOH}^+] + [\text{Sn}_2(\text{OH})_2^{2+}]$$

En términos de la constante de formación, tenemos:

$$C = [\text{Sn}^{2+}] \left[ 1 + \beta_{1,1} [\text{OH}^-] + 2 \beta_{2,2} [\text{Sn}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 \right]$$

La fracción de estaño presente para cada especie puede calcularse en términos de  $[\text{OH}^-]$ :

$$\alpha_0 = \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{C} = \frac{1}{1 + \beta_{1,1} [\text{OH}^-] + 2 \beta_{2,2} [\text{Sn}^{2+}] [\text{OH}^-]^2}$$



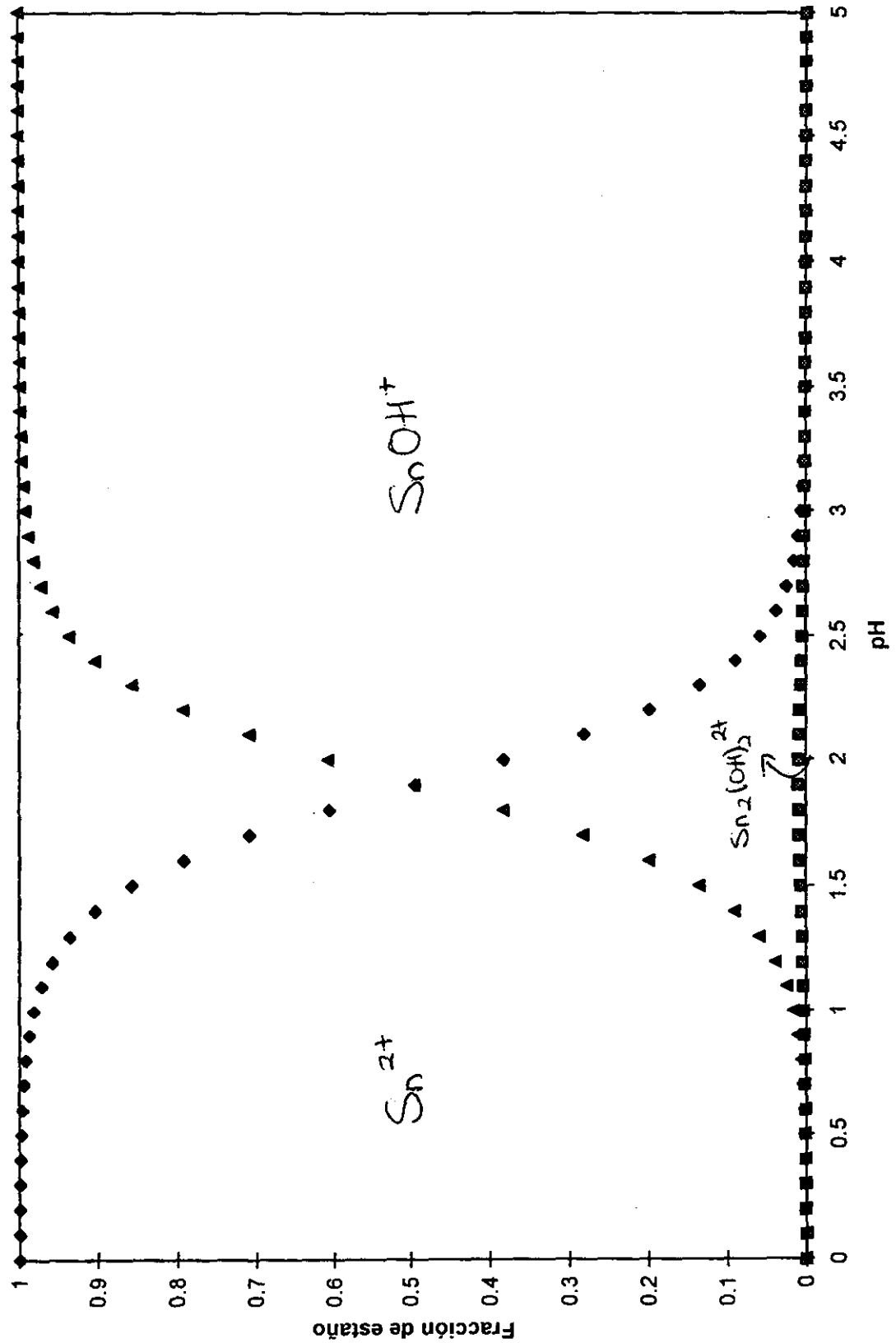
$$\alpha_1 = \frac{[\text{SnOH}^+]}{C} = \beta_{1,1} [\text{OH}^-] \alpha_0$$

$$\alpha_2 = \frac{2[\text{Sn}_2(\text{OH})_2^{2+}]}{C} = 2 \beta_{2,2} [\text{Sn}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 \alpha_0$$

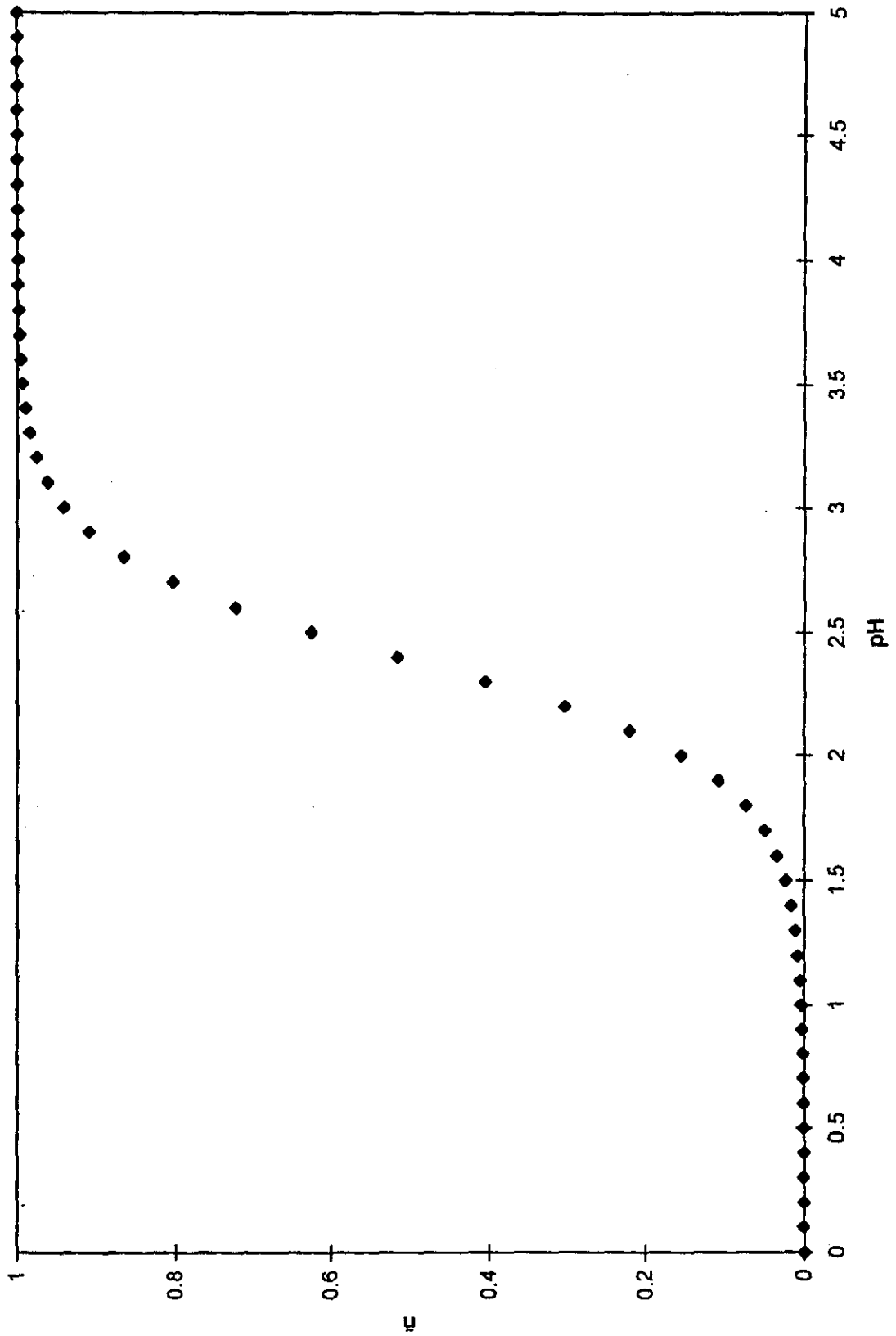
El grado de formación o número de ligandos  $\bar{n}$  estará definido como:

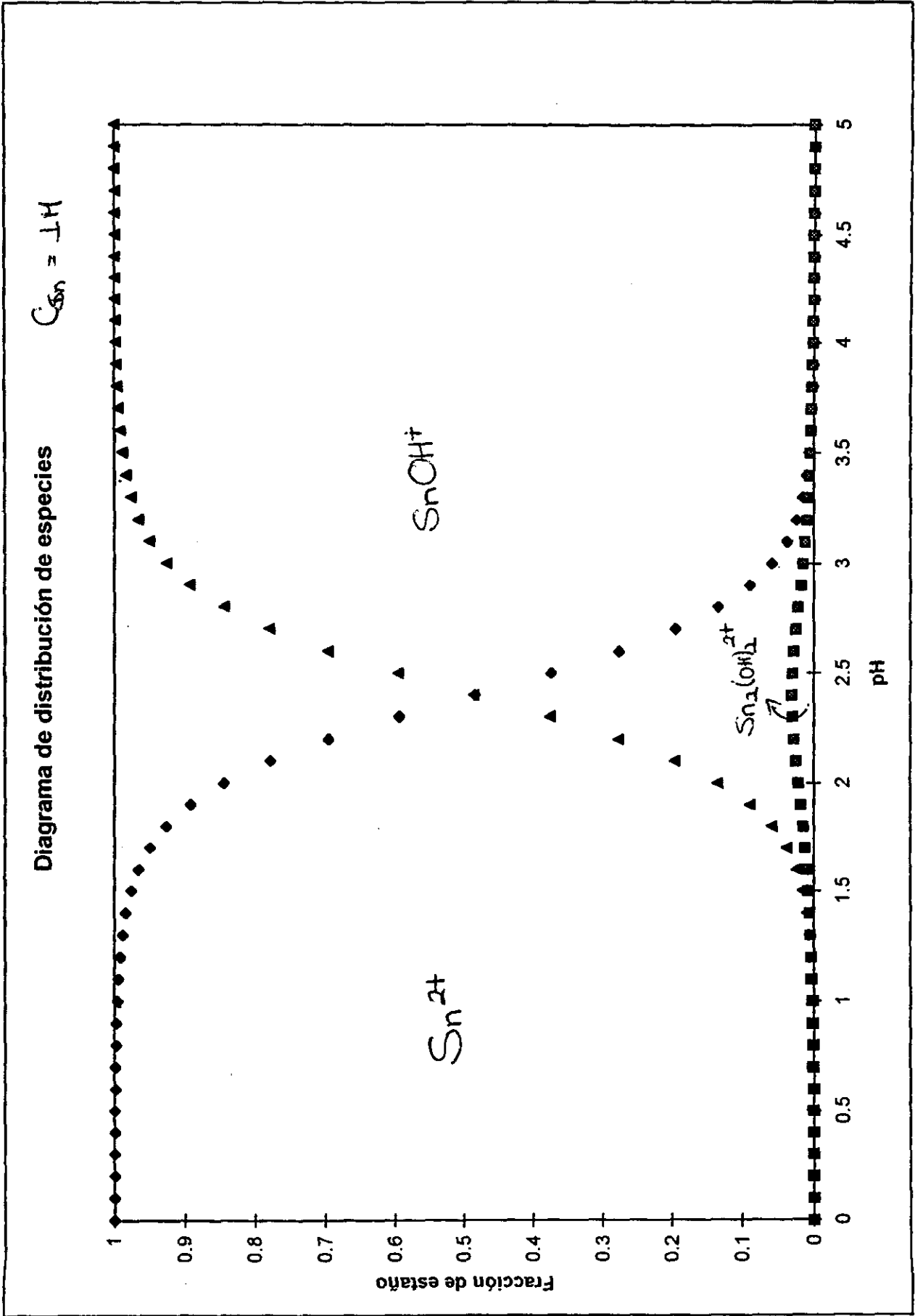
$$\bar{n} = \alpha_1 + \alpha_2$$

Diagrama de distribución de especies  $C_{Sn} = 0.1M$

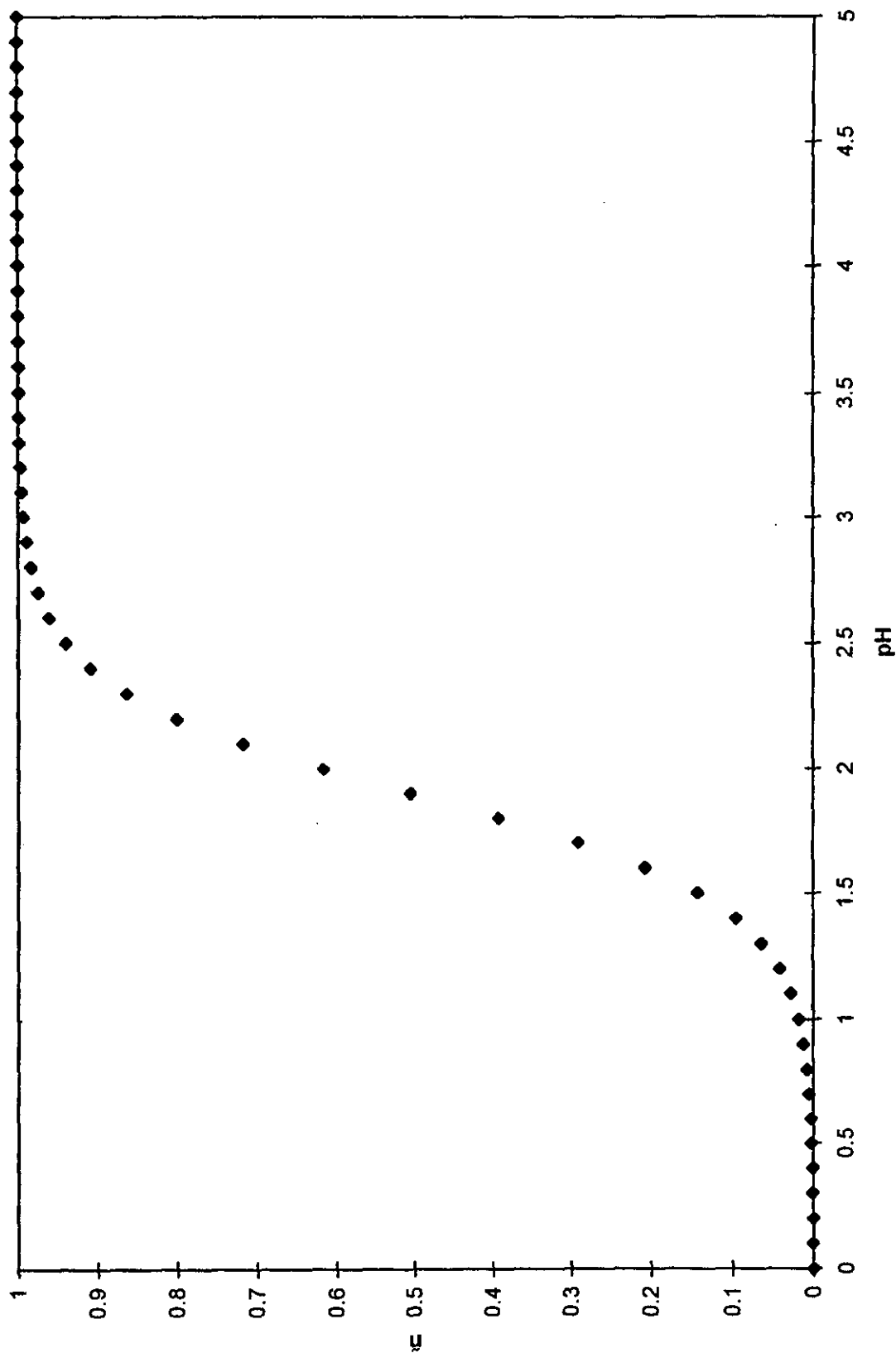


Curva de formación de los complejos de estaño con hidróxido





Curva de formación de los complejos de estaño con hidróxido



• Pourbaix para el estaño[64].

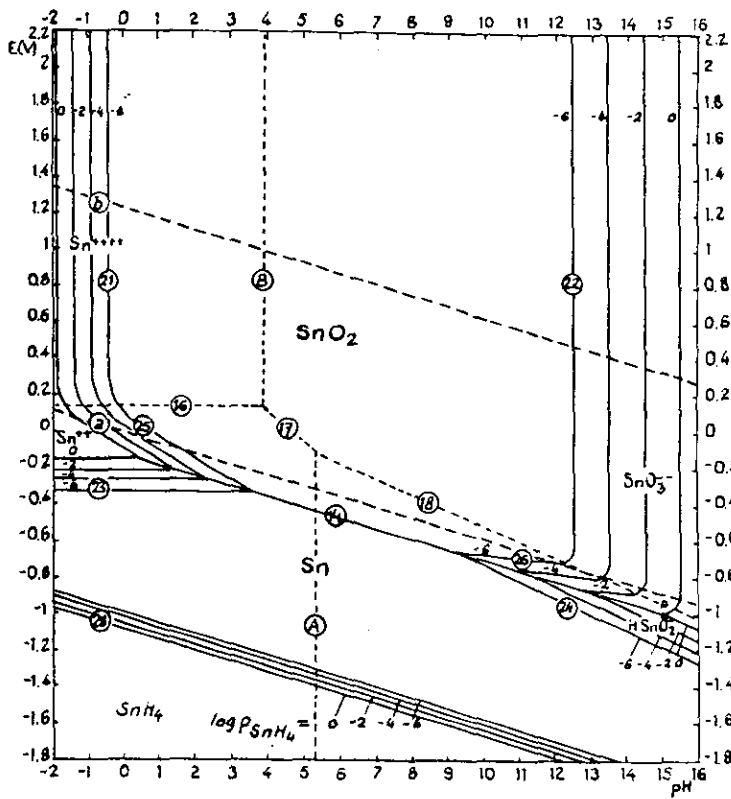


FIG. 1.4.1. Potential-pH equilibrium diagram for the system tin-water at 25°C (considering the anhydrous oxides SnO and SnO<sub>2</sub>).

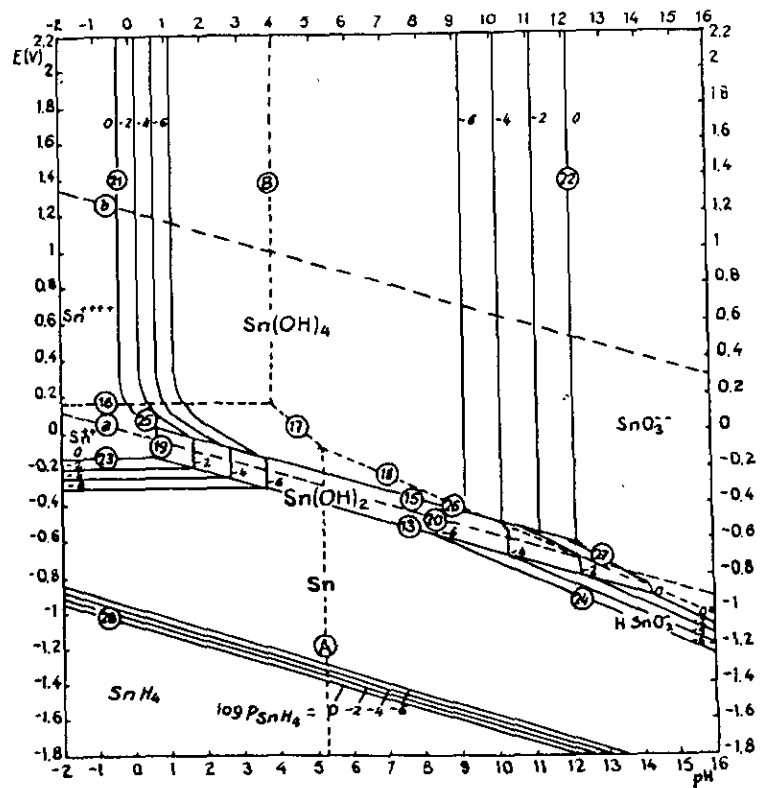


FIG. 1.4.2. Potential-pH equilibrium diagram for the system tin-water at 25°C (considering the hydroxides Sn(OH)<sub>2</sub> and Sn(OH)<sub>4</sub>).

## BIBLIOGRAFÍA

1. Halshall, P. "Recycling of Tin", *Chemistry and Industry*, 20, 5, 1995, p.p. 331-336
2. Germain, W.L. "Recycling of Tin Plated Scrap" (Eds. Electroplating Society, Inc. Winter Park, Fla.) AES Cont. Plat. Symposium, 3<sup>rd</sup> Spr. 23-25, 1980, p.p. 1-7
3. Bodensteiner, R.J. "Tin can recycling problem tacked", *American Metal Market (USA)*, 104, 228 p.p. 7-22 (1996)
4. Wayne, H. S. and Trudi F. "Electrowinning/Electrostripping and electro dialysis processes for the recovery and recycle of metals from plating rinse solutions", *Separation Science and Technology*, 32 (1-4), p.p. 669-679, (1997).
5. Bastidas, J. M. Cabanes, J. M. & Catala, R. "Evaluation of prolonged exposure of lacquered tinplated cans to a citrate buffer solution using electrochemical techniques", *Progress in Organic Coatings*, 30, 1, 1997.
6. Bermejo Martínez Francisco, "Química Analítica General. Cuantitativa e Instrumental", Ed. Paraninfo; Madrid, España, 1990.
7. Bard Allen J. "Encyclopedia of Electrochemistry of the elements", Vol IV, Marcel Dekker, Inc. NY, USA, 1975.
8. Vogler J., "Three Ways of Treating Tinplate Scrap", *Resource Recycling*, FEB., 1985, p.p. 24.
9. Mantell, C.L. "Tin" (A.C.S. Monograph No. 51) 2<sup>a</sup>. ed., Reinhold, NY, USA, 1949.
10. Mantell, C.L. "The Making Shaping and Treating of Steel", 5<sup>a</sup>. ed., Carnegie-Illinois Steel Corp., Pittsburgh PA, USA, 1940.
11. Auger, V., *Compt. Rend.*, 180, 1845 (1985).
12. Rundquist Kristina, "Detinning. Past, present and future Tins", *Scrap*, NOV/DEC, 1996, p.p. 71-80.
13. Deltombe, E., Proceedings on the VII Meeting of CITCE, Butterwords, Londres, 1957, p.p. 216.
14. Bachvalow, G.T., *J. Appl. Chem.*, 14, 469, (1970).
15. Newberg, E., *J. Chem. Soc.*, 1066 (1961).
16. Kerr, R., *J. Chem. Soc.*, 57, 405 (1938).
17. Hampson, N. A. & Spencer, N.E., *Brit. Corrosion J.*, 3, 1 (1968).
18. Costa, J. M., *Corrosión y Protección*, 6, 85 (1975).

19. Costa, J. M., "Estudio Potenciostático de la cinética de disolución anódica del estaño en medio alcalino", *Anales de Química*, 72, 724-728 (1976).
20. B. N. Stirrup & N. A. Hampson, *J. Electroanal. Chem.*, 67, 57-67 (1976).
21. D. R. Gabe & P. Sripatr, *Trans. Inst. Metal Finish*, 51, 141 (1973).
22. F. A. Cotton & G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 3<sup>rd</sup>. Ed. Wiley Interscience (1972).
23. S. A. Awad & Kassab, *J. electroanal. Chem.*, 26, 127 (1970).
24. Dickinson T. & Lotfi, S., *Electrochimica Acta*, 1978, Vol. 23, p.p. 513-519.
25. B. N. Stirrup & N. A. Hampson, *J. Electroanal. Chem.*, 67, 45 (1977).
26. Ansell R. O., Dickinson T., et. al., *J. Electrochem. Soc.*, 124, 9, 1977, p.p. 1360-1364.
27. Dickinson T., Povey A. F., *ibid*, 73, 327 (1977).
28. B. N. Stirrup & N. A. Hampson, *Surf. Technol.*, 5, 429 (1977).
29. H. Agarwal & S. Queshi, *Electrochim. Acta*, 21, 465 (1976).
30. L. I. Roshchupkina, et. al., *Sov. Electrochem.*, 25, 343 (1989).
31. M. N. C. Ijomah, *J. appl. Electrochem.*, 18, 142 (1988).
32. T: Laitinen, et.al., *Electrichimica Acta*, 37, 10, 1797-1803, 1992.
33. R. Tunold & A. Broli, *Corros. Sci.*, 13, 361 (1973).
34. M. Quintin & G. Hagym as, *J. Chim. Phys.*, 61, 541 (1964).
35. D. Pavlov, et. al., *J. electrochem. Soc.*, 136, 27 (1989).
36. S. H. Glarum & J. H. Marshall, *J. electrochem. Soc.*, 132 (1985) 2878.
37. C. Clerc & D. Landolt, *Electrochim. Acta*, 33 (1988) 859.
38. S. Laihonon, et. al., *Electrochim. Acta*, 35 (1990) 229.
39. M. Cid, et. al., *Electrochim. Acta*, 23 (1978) 945.
40. M. Keddarn, et. al., *J. electrochem. Soc.*, 132 (1985) 2561.
41. M. Keddarn, et. al., *J. electrochem. Soc.*, 131 (1984) 2016.
42. J. A. L. Dobbelaar & J. H. W. De Wo}it, *J. electrochem. Soc.*, 137 (1990) 2038.
43. M. Bojinov, *J. electroanal. Chem.*, 347 (1993) 207-221.
44. M. N. C. IJOMAH, *J. Appl. Electrochem.*, 18 (1998) 142-148.
45. Willard Hobert H., et. al., "Métodos Instrumentales de Análisis", Gpo. Editorial Iberoamérica, México D. F. 1991.
46. Wingrove Alan S., Caret Robert L., "Química Orgánica", Ed. Harla, México D. F. 1981.
47. Harris Daniel C., "Análisis Químico Cuantitativo", Gpo. Editorial Iberoamérica, México D.F. 1992.



48. ASM Handbook Formerly Ninth edition, Metals Handbook, Vol. 13 Corosion, ASM International, USA, 1992 P.P. 24-36.
49. Meas Vong Yunny "3 Métodos para evaluar una velocidad de corrosión", *Ing. Hidráulica en México*, enero-abril 1991, p.p. 21-35.
50. Varma, R. & Selman, J. R., "Techniques for Characterization of electrodes and electrochemical Processes", John Wiley & Sons, Inc. (1991).
51. C. Gabrielli "Identification of Electrochemical Process br Frequency Response Analysis". Solartron Instrument Group, SOLARTRON SCHLUMBERGER, Solartron Electronic Group, Faraborough Hants, U. K., (1980).
52. D. D. Macdonald & M. C. H. Mckubre "Electrochemical Impedance Techniques in Corrosion Science", ASTM Speech.Tech. Publ. STP 727 (1981).
53. M. C. H. Mckubre & D. D. Macdonald, "Electronic Instrumentation for Electrochemical studies", In a Comprehensive Treatise of Electrochemistry (J. O'M. Bockris, B. E. Conway, & E. Yeager, eds.), Plenum Press, NY (1984).
54. D. D. Macdonald, "Transient Techniques in Electrochemistry", Plenum Press, New York (1977).
55. Varma-D. D. Macdonald "Techniques for Characterization of electrodes and electrochemical processes", Chap. 11, "Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy in Electrochemistry and Corrosion Science", John Wiley & Sons, Inc. (1991).
56. J. O'M. Bockris, A. K. N. Reedy, "Modern Electrochemistry", Plenum Press, New York (1970).
57. D. C. Silverman "Primer on the AC Impedance Technique", Electrochemical Techniques for Corrosion Engineering, Ed. Robert Baboian, NACE, p. 73 (1996).
58. D. D. Macdonald, S. Real & M. Urquidi-Macdonald, *J. Electrochem. Soc.*, 135, 2410 (1988).
59. Pourchet, Charles J., "The Aldrich Library of FT-IR Spectra", Edition I, Vol. 3 p.p 1009.
60. D. D. Macdonald, *J. Electrochem. Soc.*, 132, 2316 (1985).
61. I. Epelboin, C. Gabrielli, et. al., "Comprehensive Treatise of Electrochemistry", Vol. 4 (Edited by J. O'M. Bockris, B. E. Conway, E. Yeager & R. E. White), p. 151, Plenum Press, New York (1981).
62. Dean John A., "Lange's Handbook of Chemistry", Mc. Graw-Hill, USA 1985.
63. Ringbom A., "Formación de Complejos en Química Analítica", Ed. Alhambra, España, 1979.
64. Pourbaix Marcel, "Atlas of Electrochemical Equilibria", Pergamon Oxford, 1966 p. 475-484.

## CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos, el medio en el cual podemos obtener estaño en forma metálica es el HCl, ya que a pesar de que el metal se encuentra altamente pasivado para Eanódicos  $> 0\text{mV}$  (a cualquier concentración del ácido), su disolución sigue siendo alta de acuerdo a los datos obtenidos mediante Absorción atómica, y seguimos observando la electrodeposición simultánea en el C.E. Cabe destacar que el estaño obtenido según los análisis de Rayos X es de alta pureza inclusive comparable con un estándar interno. Según los análisis realizados mediante S.E.M., en la superficie del electrodo de estaño se encuentra depositada una especie de estaño, la cual deberá ser un óxido que se encarga de pasivar al metal, su distribución es heterogénea.

Ahora bien, para  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , vemos que la disolución según los datos de AA es más lenta y no se observa la electrodeposición del estaño en el C.E. como sucede en el caso anterior, además en  $\text{H}_2\text{SO}_4=0.5\text{M}$  se tiene la presencia de un precipitado amarillo, el cual aumenta según se vaya incrementando el  $\eta$ anódico. Observando las S.E.M. vemos que la depositación de la especie pasivante es mucho más heterogénea y más abundante que en el caso del HCl.

Para el caso de la sosa la disolución del estaño es más lenta según AA y la pasivación del metal es menos estable. Observando las S.E.M. vemos que una vez más la especie adherida a la superficie del metal presenta una forma heterogénea simulando una forma de "isla", comparándolas con los casos anteriores, la cantidad adherida es menor.

Cabe destacar que en ninguno de los casos se observa que la especie adherida tenga una forma cristalina. Todos los análisis realizados paralelos a la E.I.S. son sólo un apoyo para comprobar lo que se observa en las gráficas de Nyquist, Bode-módulo y Bode-fase, que ya fueron analizadas.

En resumen, según los estudios presentados en HCl parece ser un medio adecuado para obtener estaño metálico en un solo paso, aunque se deberían realizar estudios mejor encaminados para comprobar esta teoría. El  $\text{H}_2\text{SO}_4$  no es un medio adecuado ya que tenemos la formación de precipitado, además de que a pesar de que el medio es también ácido, no tenemos la electrodeposición de estaño metálico en el C.E. En cuanto a la sosa, según la bibliografía consultada, es el mejor medio ya que es altamente selectivo, aunque en no obtenemos estaño en el C.E. según los estudios realizados en este trabajo.

### **SUGERENCIAS FUTURAS:**

Sería interesante retomar el caso del HCl y de la sosa diseñando un programa de trabajo enfocado de tal forma que podamos observar el efecto que tienen el pH, la fuerza iónica, la concentración del medio, pCl, etc. Además de contemplar la presencia de especies oxidantes que nos ayuden a acelerar la cinética de la disolución, así como a hacer el proceso altamente selectivo. Todo esto con la ayuda de la técnica E.I.S., que abre un nuevo campo en el conocimiento de las interfaces existentes en el sistema proporcionándonos información adicional a la que nos proporcionarían otro tipo de técnicas que por supuesto no se deberán de dejar a un lado.