

00587



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN  
INGENIERIA

UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO DE SISTEMAS CAÓTICOS Y SU RELACIÓN CON EL FENÓMENO  
DE CORROSIÓN POR PICADURA EN UN SUSTRATO METÁLICO EN  
PRESENCIA DE IONES CLORURO Y SULFATO

**T E S I S**  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO  
DOCTOR EN INGENIERÍA  
CAMPO DEL CONOCIMIENTO:  
INGENIERÍA QUÍMICA  
CAMPO DISCIPLINARIO: CORROSION  
P R E S E N T A ;  
M. EN C. EDGAR ARTURO CÁZARES IBAÑEZ

TUTOR: DR. ESTEBAN MIGUEL GARCÍA OCHOA

2005





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.

**JURADO ASIGNADO:**

**Presidente: Dr. Luis Vicente Hiestroza**

**Secretario: Dr. Juan Genescá Llongueras**

**1<sup>er.</sup> Vocal: Dr. Jorge Uruchurtu Chavarín**

**2<sup>do.</sup> Vocal: Dr. Juan Mendoza Flores**

**3<sup>er.</sup> Vocal: Dr. Gerardo Zavala Olivares**

**1<sup>er.</sup> Suplente: Dr. Alberto Martínez Villafañe**

**2<sup>do.</sup> Suplente: Dr. Manuel Palomar Pardavé**

**Lugar o lugares donde se realizó la tesis:**

**Instituto Mexicano del Petróleo y Facultad de Química de la UNAM.**

**TUTOR DE TESIS:**

**DR. ESTEBAN MIGUEL GARCÍA OCHOA**

-----  
**FIRMA**

LA BÚSQUEDA TIENE UN SECRETO, ES PARA AQUELLOS  
QUE POSEEN EL CORAJE DE NO DARSE POR VENCIDOS  
DE PERSEVERAR EN SUS INTENTOS  
LA PACIENCIA ES UNA VIRTUD Y TIENE SU RECOMPENSA  
SOLO ES CUESTIÓN DE SABER ESPERAR

CUANDO TODO PARECE DIFÍCIL E IMPOSIBLE DE  
DESCIFRAR

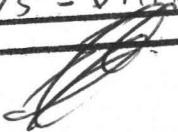
CUANDO ENFOCAMOS LA ATENCIÓN Y NADA PODEMOS OBSERVAR  
CUANDO LA RAZÓN PARECE HABERSE PERDIDO EN LA OSCURIDAD.  
SOLA Y MUY EN EL INTERIOR SE ENCUENTRA LA VERDAD  
QUE EN EL MAR DEL UNIVERSO DONDE EL CAOS PARECE  
PREVALECER, APARECE EL ORDEN QUE NOS QUISIERA GRITAR: AQUÍ  
ESTA LA ESENCIA QUE NOS ENVUELVE Y TODOS QUISIÉRAMOS QUE  
ALGUIEN NOS PUDIERA MOSTRAR

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la  
UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el  
contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Edgar Arturo

Castro Izquierdo

FECHA: 15 - Diciembre 2005

FIRMA: 

**El presente trabajo significa una invitación que durante mucho tiempo aguardé y que al fin la ciencia me complace, dejándome conocer, aunque sea una porción.**

**Una vez más puedo reiterar que a gracias al apoyo de mis padres:**

**Amparo y Manuel† que me dieron la oportunidad de conducirme por este camino y nunca tendré el tiempo suficiente para agradecer su dedicación y desvelos.**

**Gracias Amparo por estar siempre en mi corazón.**

**Un agradecimiento que siempre estará en mi mente y que dedico en forma especial es a mi mamá Yolanda, cuya presencia siempre he sentido cerca de mí y también llevo en mi corazón.**

**Esto no hubiese sido posible sin el amor y el cariño de mi hija Mariel, cuya presencia ha sido la motivación y motor de mi vida**

**Un agradecimiento especial a Elvira por ser la madre de mi hija**

**Sin temor a equivocarme por el apoyo constante para el desarrollo de este trabajo, agradezco a Esteban por haberme invitado al mundo de la ciencia además de colmarme de enseñanzas, experiencias y que me brindó de manera infinita su amistad.**

**Tampoco puedo omitir mi eterno agradecimiento a Guillermo, cuya dedicación, consejos y experiencias sembraron en mí una visión diferente de la ciencia y me permitieron descubrir en mis capacidades que nunca imaginé.**

**Ahora puedo con mucho orgullo decir: Es un gran amigo para mí.**

**Un agradecimiento especial a mí jurado por sus sugerencias y aportaciones a la revisión de este trabajo y a mis profesores cuyas enseñanzas siempre agradeceré.**

**Nunca olvidare y siempre recuerdo con cariño especial a la Dra. Luz Elena y a la maestra Rosario que contribuyeron de manera especial a mi formación.**

**Agradezco a la Dra. Alma América Porres Luna por su invaluable apoyo para la realización de este trabajo.**

**Un agradecimiento muy especial al M. en I. Cuauhtémoc Zapata González cuyo soporte y consejos han sido muy valiosos para mi. Además de contribuir de manera importante para la realización de este proyecto doctoral.**

**Mi agradecimiento a la Facultad de Química de la UNAM.**

**Agradezco al Instituto Mexicano del Petróleo por haberme brindado los apoyos necesarios para el logro de este proyecto.**

**Una mención especial merece el apoyo que me brindó durante mi doctorado el Dr. Fernando García Sánchez, quien mucho facilitó el camino para la consecución de este proyecto.**

**En esta ocasión no podía olvidarme de reiterar mi agradecimiento a aquella “Vieja Casona de Ojo de Agua” como la llamaba con gran orgullo el decano profesor Raya a la Facultad de Ciencias Químicas ubicada en las afueras de Orizaba Veracruz, donde me acerque por primera vez al mundo de la química.**

**A mis compañeros por su valioso apoyo en el laboratorio: Lupita, Gaudencio, David y Armando.**

**También dedico este trabajo y el esfuerzo que este encierra a mis hermanos: Paty, Sandra, César y Alberto. A mis sobrinos: Maira, Melisa, Nayeli, Aurora, Eder, Cristian, al pequeño Edgar y al bebe recién llegado a la familia.**

**Una dedicación especial a mi tío Antonio cuyo reciente encuentro ha llenado de mucha alegría a toda la familia.**

**A mis amigos cuya amistad conservo desde mi niñez: Saúl, Fernando, Alejandro, Hugo y Enrique.**

**A Marcela Groves que ha sido una gran amiga para mí.**

**A Víctor, Juan y Joel que desde que entre al instituto han estado cerca de mí y me han apoyado en todo momento.**

**También a mi amigo Juan Ramón por su valioso apoyo en los momentos difíciles.**

# CONTENIDO

Paginas

## *I. Resumen*

<i>Abstract</i>	2
<b>I.1 Generalidades</b>	<b>3</b>
<i>I.2 Antecedentes</i>	6
<b>I.2.1 Corrosión Localizada</b>	<b>8</b>
<b>I.2.1.1 Condiciones de superficie</b>	<b>9</b>
<b>I.2.1.2 Condiciones Ambientales</b>	<b>9</b>
<b>I.2.1.3 Corrosión localizada inducida por la composición química de aleaciones</b>	<b>10</b>
<b>I.2.1.4 Corrosión localizada inducida por ruptura de recubrimientos protectores</b>	<b>10</b>
<b>I.2.2 Concepto de Picadura</b>	<b>11</b>
<b>I.2.2.1 Pasividad, definición de potencial de picado</b>	<b>11</b>
<b>I.2.2.2 Clasificación de Películas</b>	<b>13</b>
<b>I.2.2.2.1. Películas Continuas</b>	<b>13</b>
<b>I.2.2.2.2. Películas No Continuas</b>	<b>13</b>
<b>I.2.3 Teorías de la Corrosión por Picadura</b>	<b>14</b>
<b>I.2.3.1 Teoría de Adsorción</b>	<b>14</b>
<b>I.2.3.2 Teorías de Penetración de Aniones y Migración</b>	<b>15</b>
<b>I.2.3.3 El Modelo Mecano Químico</b>	<b>16</b>
<b>I.2.3.4 El Modelo del defecto de Punto para la Iniciación de Picadura</b>	<b>17</b>
<b>I.2.3.5 Teoría de Acidificación Localizada</b>	<b>17</b>

<b>I.2.3.6</b>	<b>Teorías de Disolución Química</b>	<b>18</b>
<b>I.2.3.7</b>	<b>Teoría Termodinámica de la Picadura</b>	<b>19</b>
<b>I.2.3.8</b>	<b>Teoría de la Depasivación y Repasivación</b>	<b>20</b>
<b>I.2.4</b>	<b>Corrosión por Picadura en Cobre</b>	<b>21</b>
<b>I.2.5</b>	<b>Ruido Electroquímico</b>	<b>22</b>
<b>I.2.5.1</b>	<b>Mediciones de Ruido en Potencial</b>	<b>22</b>
<b>1.2.5.2</b>	<b>Medición de Ruido en Corriente</b>	<b>23</b>
<b>I.2.5.3</b>	<b>Normalización de la Señal de Ruido</b>	<b>27</b>
<b>I.2.5.4</b>	<b>Estimación Espectral</b>	<b>30</b>
<b>I.2.5.5</b>	<b>Número de Datos</b>	<b>34</b>
<b>I.2.5.6</b>	<b>Intervalo de Muestreo</b>	<b>34</b>
<b>I.2.5.7</b>	<b>Aplicaciones de Ruido Electroquímico en el Análisis Espectral</b>	<b>40</b>
<b>I.2.6</b>	<b>Modelo Estocástico</b>	<b>48</b>
<b>I.3.</b>	<b>Introducción</b>	<b>53</b>
<b>I.3.1</b>	<b>Teoría del Caos</b>	<b>53</b>
<b>I.3.1.1</b>	<b>Sistemas Disipativos y No Disipativos, Punto Fijo, Atractores, Espacio Fase y Grados de Libertad.</b>	<b>58</b>
<b>I.3.1.2</b>	<b>Cuasi-Periodicidad</b>	<b>61</b>
<b>I.3.2.</b>	<b>Sistemas Dinámicos</b>	<b>63</b>
<b>I.3.3.</b>	<b>Reconstrucción de la Dinámica de un Sistema desde una Serie de Tiempo</b>	<b>67</b>
<b>I.3.4</b>	<b>Algunas Aplicaciones de la Teoría del Caos en la Corrosión por Picadura.</b>	<b>69</b>

<b>I.3.5</b>	<b>Análisis Recursivo</b>	<b>75</b>
<b>I.3.5.1</b>	<b>Elaboración de Gráficos Recursivos.</b>	<b>75</b>
<b>I.3.5.2</b>	<b>Selección de la Dimensión Embebida</b>	<b>77</b>
<b>I.3.5.3</b>	<b>Selección del retardo más adecuado (delay)</b>	<b>79</b>
<b>I.3.5.4</b>	<b>Ejemplo para la Elaboración de Gráficos Recursivos.</b>	<b>80</b>
<b>I.3.5.5</b>	<b>Matriz de Recurrencia</b>	<b>82</b>
<b>I.3.5.6</b>	<b>Parámetros de Cuantificación</b>	<b>84</b>
<b>I.3.5.7</b>	<b>Algunos ejemplos de Aplicación de Gráficos Recursivos</b>	<b>85</b>
<b>II.</b>	<b><i>METODOLOGÍA Y DESARROLLO EXPERIMENTAL</i></b>	<b>90</b>
<b>II.1</b>	<b><i>Objetivo</i></b>	<b>90</b>
<b>II.2</b>	<b><i>Hipótesis</i></b>	<b>90</b>
<b>II.3</b>	<b><i>Metodología</i></b>	<b>91</b>
<b>II.3.1</b>	<b>Establecimiento de Zonas de Potencial.</b>	<b>91</b>
<b>II.3.2</b>	<b>Obtención de las Series de Tiempo</b>	<b>92</b>
<b>II.3.3</b>	<b>Generación de Gráficos recursivos</b>	<b>93</b>
<b>II.3.3.1</b>	<b>Análisis Recursivo Visual y Cuantitativo</b>	<b>93</b>
<b>II.3.4</b>	<b>Análisis de la Morfología de Ataque</b>	<b>94</b>
<b>II.4</b>	<b><i>Desarrollo Experimental</i></b>	<b>95</b>
<b>II.4.1</b>	<b>Equipo y Accesorios</b>	<b>95</b>
<b>II.4.2</b>	<b>Disolventes Reactivos y Disoluciones</b>	<b>96</b>
<b>II.4.3</b>	<b>Procedimientos y Condiciones Electroquímicas</b>	<b>99</b>

<b>III.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>102</b>
<b>III.1</b>	<b>Establecimiento de Zonas de Potencial</b>	<b>102</b>
<b>III.2</b>	<b>Relación entre el proceso de picado con la composición del medio</b>	<b>105</b>
<b>III.3</b>	<b>Descripción de las series de tiempo y los diferentes gráficos</b>	<b>109</b>
<b>III.3.1</b>	<b>Solución F (26.5 g/l NaCl y 3.89 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).</b>	<b>109</b>
<b>III.3.2</b>	<b>Solución M (26.5 g/l NaCl y 0.64 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).</b>	<b>115</b>
<b>III.3.3</b>	<b>Solución D (13.25 g/l NaCl y 3.89 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).</b>	<b>121</b>
<b>III.3.4</b>	<b>Solución G (26.5 g/l NaCl, 1.75 g/l y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).</b>	<b>127</b>
<b>III.4</b>	<b>Resultados del Análisis Recursivo Cuantitativo</b>	<b>132</b>
<b>III.4.1</b>	<b>Solución F (26.5 g/l NaCl y 3.89 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).</b>	<b>132</b>
<b>III.4.2</b>	<b>Solución M (26.5 g/l NaCl y 0.64 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).</b>	<b>136</b>
<b>III.4.3</b>	<b>Solución D (13.25 g/l NaCl y 3.89 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)</b>	<b>139</b>
<b>III.4.4</b>	<b>Solución G (26.5 g/l NaCl y 1.75 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).</b>	<b>142</b>
<b>III.5</b>	<b>Resultados del Análisis de la Morfología de Ataque</b>	<b>145</b>
<b>IV.</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>148</b>
<b>V</b>	<b>APÉNDICES</b>	<b>151</b>
<b>V.1</b>	<b>Zonas de Pot. (Voltametrías) Soluciones: A, B, C, E, H, I, J, K y L</b>	<b>152</b>
<b>V.2</b>	<b>Solución A (6.62 g/l NaCl y 3.89 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).</b>	<b>154</b>
<b>V.2.1</b>	<b>Series de tiempo y los diferentes gráficos recursivos obtenidos</b>	<b>155</b>
<b>V.2.2</b>	<b>Resultados del Análisis Recursivo Cuantitativo</b>	<b>164</b>
<b>V.3</b>	<b>Solución B (8.48 g/l NaCl y 3.89 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).</b>	<b>166</b>

V.3.1	Series de tiempo y los diferentes gráficos recursivos obtenidos	167
V.3.2	Resultados del Análisis Recursivo Cuantitativo	175
V.4.	Solución C (10.60 g/l NaCl y 3.89 g/l Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	178
V.4.1	Series de tiempo y los diferentes gráficos recursivos obtenidos	179
V.4.2	Resultados del Análisis Recursivo Cuantitativo	187
V.5	Solución E (19.87g/l NaCl y 3.89 g/l Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).	189
V.5.1	Series de tiempo y los diferentes gráficos recursivos obtenidos	190
V.5.2	Resultados del Análisis Recursivo Cuantitativo	202
V.6	Solución H (26.50 g/l NaCl y 1.32 g/l Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).	204
V.6.1	Series de tiempo y los diferentes gráficos recursivos obtenidos	205
V.6.2	Resultados del Análisis Recursivo Cuantitativo	214
V.7	Solución I (26.50 g/l NaCl y 1.05 g/l Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).	216
V.7.1	Series de tiempo y los diferentes gráficos recursivos obtenidos	217
V.7.2	Resultados del Análisis Recursivo Cuantitativo	226
V.8	Solución J (26.50 g/l NaCl y =.85 g/l Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	228
V.8.1	Series de tiempo y los diferentes gráficos recursivos obtenidos	229
V.8.2	Resultados del Análisis Recursivo Cuantitativo	237
V.9	Solución K (26.50 g/l NaCl y 0.70 g/l Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).	239
V.9.1	Series de tiempo y los diferentes gráficos recursivos obtenidos	240
V.9.2	Resultados del Análisis Recursivo Cuantitativo	249
V.10	Solución L (26.50 g/l NaCl y 0.66 g/l Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).	251

V.10.1	Series de tiempo y los diferentes gráficos recursivos obtenidos	252
V.10.2	Resultados del Análisis Recursivo Cuantitativo	261
V.11	Solución F <sub>1</sub> , fuerza iónica = 0.6 (8.77g/l NaCl y 21.30 g/l	263
V.11.1	Series de tiempo y los diferentes gráficos recursivos obtenidos	264
V.11.2	Resultados del Análisis Recursivo Cuantitativo	275
V.12	Solución F <sub>2</sub> , fuerza iónica = 0.6 (26.32 g/l NaCl y 7.10 g/l	277
V.12.1	Series de tiempo y los diferentes gráficos recursivos obtenidos	278
V.12.2	Resultados del Análisis Recursivo Cuantitativo	291
V.13	Voltametrías para las soluciones F <sub>1</sub> y F <sub>2</sub>	294
VI.	<i>Bibliografía</i>	295

## RESUMEN

Para la realización de este trabajo, es necesario considerar el concepto de corrosión por picadura, el cual está muy vinculado con la formación de películas pasivas y las diferentes teorías de los mecanismos de picado.

Teorías recientes donde se asocia la picadura con modelos caótico-deterministas hacen necesario una descripción de la técnica de ruido electroquímico.

En este estudio se aplica por primera vez para la ciencia de la corrosión el análisis recursivo. Cabe mencionar que la utilización de este análisis, merece el hacer una descripción de sus fundamentos, características, ejemplos de aplicación y sobre todo se debe hacer énfasis en la capacidad de esta herramienta de cálculo para caracterizar la dinámica del proceso de corrosión por picadura.

En forma paralela se debe resaltar que la aportación del análisis recursivo fortalece la utilización de la técnica de ruido electroquímico, optimizando la cantidad de información que puede ser obtenida.

El objetivo principal de esta investigación es el estudio de la señal de ruido electroquímico en corriente mediante los gráficos recursivos en sus modalidades cualitativa y cuantitativa en los diferentes potenciales en los cuales se forman los productos de corrosión, originando corrosión por picadura de cobre en diferentes soluciones salinas conteniendo cloruros y sulfatos. La dinámica de formación de los productos de corrosión permitió establecer si la capa pasiva es adecuada o no para dar origen al fenómeno de corrosión por picadura.

Una contribución primordial de este trabajo para el estudio de la corrosión es el hecho de haber encontrado que la corrosión por picadura inicia en el potencial de oscilación cuasi-periódico ( $E_{oc}$ ) y no en el llamado potencial de picado ( $E_p$ ). Esto fue probado mediante las fotografías obtenidas por la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB), las series de tiempo obtenidas por ruido electroquímico (RE) y el análisis recursivo cualitativo y cuantitativo extraído de las series de tiempo antes mencionadas.

## ABSTRACT

In order to do this work, it was necessary to consider the concept of pitting corrosion, which is linked to the formation of passive films and to different theories explaining the mechanism of pitting.

In recent theories, where one associates the pitting phenomenon with models of deterministic chaos, it is necessary to make a description of pitting in terms of the electrochemical noise technique.

In this research, one does apply for the very first time in the science of corrosion, the analysis of recurrence. The fact that one has made an intensive use of recurrence analysis all along this thesis, deserves to make a full description of its foundations, its main features, and of some application examples. It is important to mention, that recurrence analysis is a powerful tool for the characterization of the dynamics of the process of pitting corrosion.

In parallel, one must remark that recurrence analysis reinforces the use of the technique of electrochemical noise, optimizing the amount of information that can be obtained.

The main aim of this research is the study of the signal of electrochemical noise in current by means of recurrence plots ( considering the qualitative and quantitative analysis of them) at different potentials in which products of corrosion are formed, originating pitting corrosion of copper in different saline solutions containing chlorides and sulphates.

The dynamics of the formation of corrosion products was characterized by determining if the passive layer is adequate or not to give origin to the pitting corrosion phenomenon.

**A key contribution of this work to the study of corrosion is the fact that it was found that pitting corrosion begins at the quasi-periodic oscillation potential and not at the so-called pitting potential. This has been proved by means of SEM (Scanning Electronic Microscopy) micrographs and with the aid of time series obtained by means of the electrochemical noise technique and qualitative and quantitative recurrence analysis of the mentioned series.**

# ***I. GENERALIDADES***

## 1.1.- GENERALIDADES

El fenómeno de corrosión posee una naturaleza electroquímica, razón por la cual se puede encontrar la presencia de oscilaciones en potencial y corriente debido a la formación de microceldas sobre una superficie metálica. Tales oscilaciones denominadas ruido electroquímico contienen información del proceso de corrosión bajo estudio, confiriendo a esta técnica aplicación en la industria<sup>1</sup> y también como una herramienta de investigación básica en electroquímica.<sup>2-4</sup>

Es bien conocido que los iones cloruro están entre de los iones más agresivos que producen el fenómeno de corrosión por picadura, el cual se ve incrementado por la presencia de los iones sulfato; esto se ha comprobado experimentalmente en el cobre, demostrando que existe un fenómeno de sinergia entre estos dos aniones<sup>5,6</sup>.

El ruido electroquímico se ha manifestado como una técnica idónea para el estudio del fenómeno de corrosión por picaduras ya que se ha asociado una serie de fluctuaciones en potencial y corriente con el inicio y desarrollo de las picaduras, asociando éstas oscilaciones con un fenómeno aleatorio<sup>6,7</sup>.

Estudios recientes han mostrado que dichas oscilaciones no son aleatorias sino mas bien caóticas, esto quiere decir que el fenómeno que se estudia esta definido por una conjunto de ecuaciones diferenciales no lineales que al combinarse generan soluciones que son propias de los fenómenos caóticos; los cuales tienen gran sensibilidad a las condiciones iniciales, haciendo imposible que dos experiencias, por más similares que sean, se repitan y por lo tanto no sea posible hacer predicciones a largo plazo<sup>7-9</sup>.

Esto no quiere decir que sea imposible el estudio de este tipo de fenómenos, dado que a pesar de ser muy complejos presentan invariantes, como pueden ser los exponentes de Lyapunov que son una medida de la sensibilidad que presenta un fenómeno a las condiciones iniciales y por lo tanto la ausencia o presencia del caos y el nivel de éste en el fenómeno que se estudia<sup>10</sup>.

Una serie de investigadores que se han avocado a estudiar estas oscilaciones durante el fenómeno de corrosión como Nobe, Hudson y Basset<sup>11-13</sup> entre otros se han percatado que son un reflejo de los acontecimientos que suceden en la superficie metálica, donde se asocia al tipo de oscilaciones con los productos químicos en formación, así como con la morfología del ataque y esto se ha reportado en publicaciones,<sup>8,14</sup> donde el exponente más positivo de Lyapunov tiene relación con la formación de un producto químico o una

morfología específica de ataque. Lo que abre un amplio campo de investigación como fue afirmado por Fleury en Nature<sup>15</sup>.

Como se afirmó anteriormente, en la señal de ruido electroquímico esta contenida información del proceso que es valiosa para comprender este fenómeno, afortunadamente se han desarrollado una serie de nuevas herramientas matemáticas en el estudio de señales que van desde determinar la dimensionalidad de la señal hasta obtener los exponentes de Lyapunov asociados, o la dimensión de correlación que es una manera de obtener el número mínimo de ecuaciones diferenciales no lineales con las que se pudiera representar el fenómeno bajo estudio<sup>16</sup>.

Entre las diferentes metodologías de análisis de señales caóticas, Eckman en la revista Europhysys Letters,<sup>17</sup> propone una metodología que denomina gráficos recursivos de sistemas dinámicos, la cual ha demostrado un gran potencial para el estudio de señales de fenómenos dinámicos. En un trabajo teórico Iawansky y Bradley<sup>18</sup> muestran claramente como ese análisis recursivo hace evidente características de la señal que no son fácilmente detectadas de la serie de tiempo original.

Los gráficos recursivos han sido una excelente herramienta para el estudio de señales en los más diversos campos, como pueden ser el de la medicina<sup>19,20</sup> y la física<sup>21</sup>. De lo que se desprende el gran potencial que puede tener este tipo de análisis en señales electroquímicas de corrosión.

Como ya se mencionó, la señal de ruido electroquímico es generada por la dinámica que tiene lugar sobre la superficie metálica donde la doble capa es continuamente modificada.

**Muchos intentos se han realizado en el pasado para extraer información de la señal la cual es asociada con las reacciones electroquímicas y a la distribución de estas reacciones que se llevan a cabo sobre la superficie del metal, lo cual determina el tipo de morfología presente durante el ataque corrosivo. Un ejemplo de esto puede ser encontrado en la investigación realizada por García Ochoa et al.,<sup>22</sup> donde se muestra que la dimensión fractal de la superficie corroída tiene una relación directa con la dimensión fractal de la señal de ruido electroquímico.**

El metal seleccionado para este estudio es el cobre. Se puede decir que el cobre es un material metálico frecuentemente utilizado en tuberías de sistemas de enfriamiento de centrales termoeléctricas<sup>5</sup> e instalaciones petroleras, que emplean agua de mar como refrigerante en la cual los aniones más abundantes son el cloruro y el sulfato. El peligro más importante es la susceptibilidad de estos sistemas a la corrosión por picadura; lo cual causa perforaciones en las tuberías, provocando que el agua reciclada (cuya pureza es muy alta) sea contaminada con agua de mar originando problemas muy serios en todos los sistemas de enfriamiento.

El fenómeno de corrosión por picadura es de importancia fundamental para los sistemas industriales, como se pudo apreciar en el comentario anterior. Por lo cual se hace de imperativa necesidad tener un profundo conocimiento de la dinámica asociada al mencionado fenómeno.

## **1.2.- Antecedentes**

En décadas pasadas la ciencia y la ingeniería de la corrosión han recibido contribuciones muy importantes en el entendimiento y control de éste fenómeno natural que repercute en pérdidas humanas y económicas muy importantes.

Este aumento en el conocimiento de la corrosión es debido al desarrollo teórico de la electroquímica, ya que la corrosión metálica es ya un proceso electroquímico; es decir, este tipo de conocimiento se puede aplicar al fenómeno de corrosión. El avance tecnológico de la electrónica ha repercutido notablemente en esta disciplina. Para citar un ejemplo, la aparición de los amplificadores operacionales revolucionaron el desarrollo de los instrumentos en electroquímica<sup>23,24</sup> dando origen al potencióstato; equipo capaz de desplazar el valor de potencial (voltaje) a un valor deseado, para así determinar la corriente asociada y poder estudiar el fenómeno. Es importante hacer notar que la Revista *British Corrosion Journal*<sup>25</sup> en 1965 propone el empleo del potencióstato en la investigación de la corrosión, práctica que hasta nuestros días es común y que ha ofrecido grandes resultados en la comprensión de la corrosión.

La electrónica digital y la computación, particularmente las computadoras personales también han tenido un enorme impacto, porque han facilitado el diseño de experimentos y el análisis de los datos que los mismos arrojan<sup>26</sup>.

Pero todo este avance no ha sido suficiente y se plantean problemas fundamentales que deben ser estudiados en la ciencia de la corrosión. Y uno de estos problemas es la interacción existente entre las celdas de corrosión y la morfología de corrosión. Tema de fundamental importancia y que con la aparición de la técnica de ruido electroquímico ha iniciado su camino; debido a que es la única técnica electroquímica que no perturba al sistema de corrosión y que es capaz de distinguir entre un fenómeno de corrosión generalizada de uno de corrosión localizada en el momento en que se presenta<sup>1</sup>.

En este trabajo de investigación se plantea el estudio de las señales de ruido electroquímico que son las fluctuaciones de potencial y corriente causadas por la acción de la corrosión en la superficie metálica, que aquí en forma específica se referirá a la corrosión por picaduras de sustratos metálicos en medios acuosos que contienen cloruros y sulfatos. Debido a que las picaduras son un reflejo del proceso dinámico de las celdas de corrosión y por lo tanto de las modificaciones que sufre la doble capa; sitio donde se lleva a cabo el proceso de transferencia de carga. Siendo la morfología del ataque a su vez un reflejo de los procesos dinámicos de la corrosión, se presume que se encuentran estrechamente relacionadas:

Dando en consecuencia la posibilidad de asociar las características superficiales que presenta el material metálico con el que se trabajó en ésta investigación en el momento en que es degradado por la corrosión. Todo esto como se dijo anteriormente, ha permitido plantear una serie de experimentos en los cuales es indispensable la adquisición de una gran cantidad de datos experimentales y el análisis de los mismos, gracias al desarrollo de la electrónica.

El valor científico del presente trabajo de investigación consiste en comprobar que la señal de ruido electroquímico contiene la información del proceso de corrosión, y por lo tanto del mecanismo de ataque que se refleja en un tipo de morfología específica. Circunstancia parcialmente verificada por algunos investigadores, debido a que la caracterización es más cualitativa que cuantitativa partiendo de la señal de ruido electroquímico; lo cual pone de manifiesto la necesidad de analizar dichas señales de forma más detallada, buscando nuevos métodos con los que sea posible extraer la evolución de la superficie en el momento en que se corroe.

Se conoce como ruido electroquímico a las variaciones de corriente y/o potencial que se presentan cuando se lleva a cabo algún fenómeno electroquímico. Desde principios del siglo XX han sido numerosos los informes<sup>27,28</sup> de la presencia de dichas fluctuaciones, cobrando en los años 90 una importancia preponderante el estudio de dicho fenómeno para explicar la dinámica de los mecanismos electroquímicos<sup>1,29-32</sup>.

Un trabajo de gran importancia para el estudio de la corrosión es el de Dawson y Searson<sup>33</sup> en el cual establecen por medio de análisis espectrales de la señal de ruido electroquímico que existe una relación directa entre las componentes en frecuencia y la morfología de corrosión, de una forma totalmente cualitativa donde solo se distingue un fenómeno de corrosión localizada de otro de corrosión generalizada, aporte de gran importancia en la ingeniería de corrosión.

Existe un nuevo enfoque para el tratamiento de las oscilaciones de potencial y corriente que se presentan en el fenómeno de corrosión y es la aplicación de la teoría del caos. Partiendo de que una multitud de fenómenos que aparentemente son de naturaleza aleatoria están regidos por leyes deterministas que al combinarse producen un resultado complejo.

Esta teoría mantiene que aún para sistemas macroscópicos, variaciones insignificantes en las condiciones iniciales pueden dar origen a comportamientos radicalmente diferentes, haciendo que la predicción exacta sea imposible. Lo más sorprendente de este tipo de

comportamiento caótico puede presentarse en sistemas relativamente simples, gobernados por unas cuantas ecuaciones.

La aplicación de esta teoría a la ciencia de la electroquímica ha dado origen a trabajos entre los que se destacan los de Hudson y Bassett<sup>34-37</sup> que abrieron una línea de investigación muy importante y novedosa en la electroquímica.

Una aportación muy importante para el estudio de la corrosión por picaduras fundamentándose en la teoría del caos y que va más allá de los trabajos de Hudson y Bassett es lo establecido por Corcoran y Sieradzki<sup>38</sup> al demostrar que la señal de ruido electroquímico es caótica en el momento en que se desarrolla la picadura. Y en este sentido la aplicación de la teoría del caos al análisis de la señal de ruido electroquímico, continua arrojando más información sobre los procesos electroquímicos.<sup>30,39,40</sup>

Se aprecia claramente que el análisis de las señales de Ruido Electroquímico puede ofrecer información de los procesos de corrosión que se llevan a cabo, y es claro que los esfuerzos de varios grupos de investigación están dirigidos en este sentido.

Los siguientes dos capítulos se refieren a las condiciones experimentales, metodologías y presentación de resultados. Además, se describe previamente y de manera individual el concepto de picadura y algunas teorías importantes de los mecanismos de picado; también se presentan los principios del ruido electroquímico con algunos ejemplos de aplicación; se revisan conceptos básicos de la teoría del caos y sus vínculos con los trabajos de corrosión y el análisis recursivo y ejemplos que permiten visualizar su utilización en el análisis de señales de ruido electroquímico.

### **1.2.1.- Corrosión Localizada**

El concepto de corrosión debería ser definido como una base sobre la cual la corrosión localizada puede ser comparada. La corrosión uniforme idealizada ocurre cuando el flujo de los iones metálicos a la superficie y el flujo de reactantes catódicos a la superficie son uniformes para las dimensiones atómicas. Desde un punto de vista práctico la corrosión uniforme ocurre cuando los sitios catódicos y anódicos son lo suficientemente pequeños y están uniformemente distribuidos de tal forma que no conducen a una falla debido a la localización de la reacción anódica.

La corrosión localizada presenta varias modalidades y la picadura constituye una de ellas; siendo esta última sobre la cual se efectuará en la siguiente sección una descripción más

detallada. A continuación se describen en forma breve algunas generalidades de la corrosión localizada.

Entre las condiciones que conducen hacia la corrosión localizada destacan: De superficie, ambientales, inducidas por rupturas de capas protectoras como pueden ser recubrimientos orgánicos y películas formadas por metales pasivantes y las producidas por variaciones en la composición de aleaciones<sup>41</sup>.

#### **1.2.1.1.- Condiciones de superficie**

Las condiciones de superficie pueden ser relacionadas con la microestructura, las condiciones físicas de la superficie, el acoplamiento del metal a un metal no similar y también a películas con superficies conductoras que generalmente son óxidos. A continuación se mencionan algunas situaciones acerca de la influencia de la superficie en la corrosión localizada: Sitios de disolución preferenciales tales como dislocaciones y límites de grano; fases dispersas tales como carburos, sulfuros y discontinuidades de óxidos utilizados como recubrimientos, de depósitos de metales nobles, como resultado de sus procesos de fabricación; depósitos de incrustaciones y crecimientos biológicos; áreas con recubrimientos que han sido removidos físicamente como depósitos de cromo, cobre y níquel en el acero y uniones de metales no similares<sup>41</sup>.

#### **1.2.1.2.- Condiciones Ambientales**

Las condiciones ambientales que conducen a la corrosión localizada son usualmente asociadas con concentraciones no uniformes de especies reaccionantes catódicas ó iones de productos de corrosión. Estas condiciones pueden ser alcanzadas por los siguientes factores: Acceso no uniforme de las especies catódicas debido a la localización de la fuente de las especies. Por ejemplo, un gradiente en la concentración de oxígeno disuelto en un tanque abierto es más alto en la parte superior e induce partes anódicas justo debajo de la línea de agua; otra condición es la velocidad no uniforme del fluido, la cual ocasiona una distribución desigual de especies catódicas; induciendo la localización de la corrosión, esto es observado en superficies traslapadas, uniones de pieza cuyo sello no se alcanza en su totalidad<sup>41</sup>.

### **I.2.1.3.- Corrosión localizada inducida por la composición química de aleaciones**

Estas inducciones se presentan en aleaciones químicamente uniformes, aleaciones con multifases, aleaciones con segregaciones químicas en aleaciones producidas por factores presentes en sus procesos de fabricación.

### **I.2.1.4.- Corrosión localizada inducida por ruptura de recubrimientos protectores.**

**Ruptura de películas orgánicas protectoras.-** Esta condición difiere de otras causas de corrosión localizada puesto que estas películas protectoras son no conductoras, después de la ruptura del recubrimiento la corrosión puede progresar debajo de este y constituir la corrosión por hendidura.

**Ruptura de películas pasivas.-** Varias condiciones pueden causar ruptura, las especies químicas en solución pueden producir ruptura localizada de la capa pasiva, particularmente la presencia de iones cloruro en contacto con acero y otras aleaciones. El resultado es usualmente corrosión por picadura.<sup>41</sup>

## **I.2.2 Concepto de Picadura**

La corrosión por picadura es generalmente asociada con materiales metálicos que al estar expuestos en un ambiente determinado presentan un comportamiento activo-pasivo. Este modo de corrosión localizada es el de mayor significado comercial puesto que los efectos producidos por éste, limitan de sobremanera la utilidad de la instalación, tubería o ductos. Una definición de picadura mencionada por Okada<sup>42</sup> es que la picadura es un modo específico de corrosión localizada en la cual ciertas áreas de una superficie metálica pasiva se rompen localizadamente como un resultado de un ataque preferencial por iones agresivos en un ambiente corrosivo. Smialowska<sup>43</sup> la describe como una forma de corrosión localizada en la cual el metal es removido preferentemente desde áreas vulnerables en la superficie y de manera mas específica la define como una disolución local que lleva a la formación de cavidades en metales o aleaciones pasivadas que son expuestos a soluciones acuosas, aproximadamente neutras que contienen aniones agresivos, destacando entre estos el cloruro. Resulta por demás evidente que para comprender el fenómeno de corrosión por picadura, no puede quedar aislado de este contexto la definición de pasividad y la clasificación de capas pasivas.

### **I.2.2.1.- Pasividad**

Existen un sinnúmero de formas para definir la pasividad, las que en su mayoría tienen un sentido practico al indicare que un metal se encuentra en estado pasivo cuando permanece inalterado por largos períodos de tiempo. Kelly y Scully<sup>1</sup> designan el estado pasivo de un metal si al incrementar su potencial a valores más positivos, su intensidad de disolución decrece, exhibiendo bajas velocidades de disolución en potenciales altos.

Las curvas de polarización se establecen como un mapa electroquímico referencial, el cual ayuda, a distinguir las zonas en torno a la picadura: Zona de Disolución Metálica, zona de pasivación, potencial de pasivación y potencial de picado. (Figura I.2.2.1)

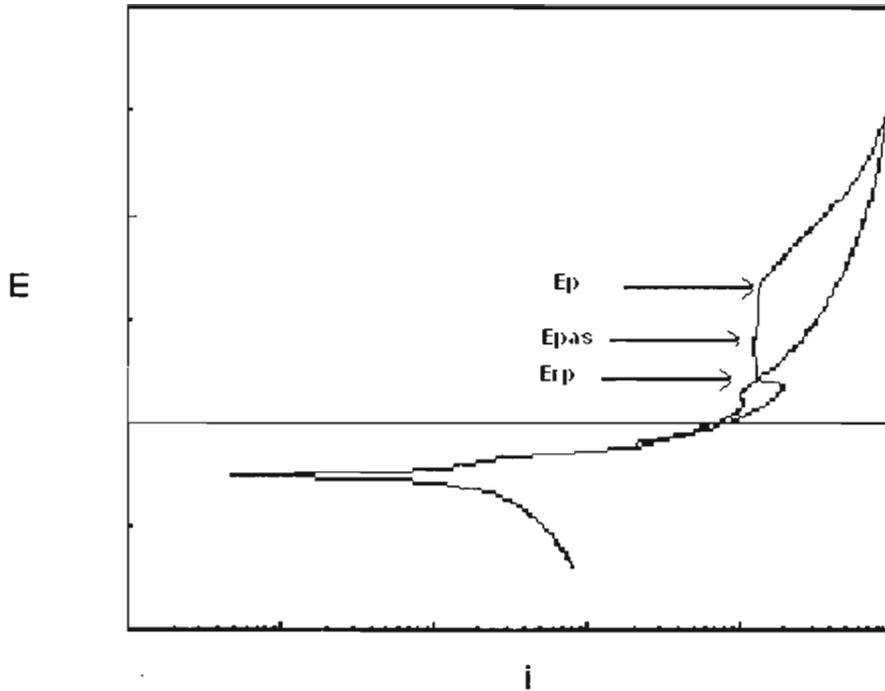


Figura 1.2.2.1.- Principales parámetros de la pasivación obtenidos mediante la aplicación de curva de polarización<sup>43</sup>.

### Definiciones de Potencial de Picado ( $E_p$ ), de Pasivación ( $E_{pas}$ ) y de Repasivación ( $E_{rp}$ ).

**Potencial de Pasivación ( $E_{pas}$ ).**- Se define como el potencial donde inicia la región de pasivación, dicha zona se caracteriza por permanecer independiente del potencial, a pesar de que éste sea modificado sustancialmente.

**Potencial de Picado ( $E_p$ ).**- Es el potencial considerado como de ruptura de la capa pasiva formada, en este valor se presenta una transición inesperada del estado pasivo al estado activo. Manifestándose mediante un incremento repentino y sustancial de corriente.

**Potencial de Repasivación ( $E_{rp}$ ).**- Se establece como el potencial medido después de haber ocurrido la picadura y se puede decir que el nivel de corriente vuelve al estado pasivo.

La susceptibilidad de los metales a la corrosión localizada y su velocidad esta íntimamente relacionada con la calidad de la película pasiva, la cual está normalmente sobre la superficie del metal.

Por otra parte, existen factores que pueden influir sobre los parámetros críticos de la transición actividad-pasividad como son las condiciones del medio ambiente: Temperatura, naturaleza y concentración del electrolito, además de la presencia y concentración de ciertos iones específicos. Dichos parámetros también pueden ser modificados por las características intrínsecas del material metálico: Su composición, pureza y estructura<sup>43</sup>

#### **1.2.2.2.- Clasificación de Películas**

De acuerdo a Vermylea<sup>44</sup> las películas pasivas formadas anódicamente se clasifican en Continuas y no Continuas.

**1.2.2.2.1.- Películas Continuas.-** Son las que cubren completamente la superficie metálica. Ej. Tántalo, Circonio, Aluminio y Niobio. Al incrementar su espesor, aumenta la resistencia a valores muy elevados.

**1.2.2.2.2.- Películas No Continuas.-** Son porosas y crecen cuando la solución disuelve parcialmente la película. Ej. Óxidos e hidróxidos formados sobre zinc, cadmio o magnesio, y películas de óxidos formadas en aluminio en soluciones de ácido fosfórico y alcohol. Una característica es que durante su formación, el sistema electrodo-electrolito muestra una muy baja resistencia, pero aproximadamente constante.

La formación de películas pasivante asociada a su ruptura representa, en esencia, el fenómeno de corrosión por picadura; y hasta antes de la presentación de este trabajo no se tenía precisado si una película pasivante es adecuada o no para dar origen al fenómeno de corrosión por picadura. Existen modelos de mecanismo de picado que constituyen los antecedentes principales de cualquier texto o trabajo relacionado con el estudio de la picadura, por lo que a continuación describiremos algunos de los más importantes.

## **I.2.3 Teorías de la Corrosión por Picadura**

**I.2.3.1.-Teoría de Adsorción.**

**I.2.3.2.-Teoría de Penetración de Aniones y Migración**

**I.2.3.3.- El Modelo Mecano-Químico**

**I.2.3.4.- El Modelo del defecto de Punto para la Iniciación de Picadura**

**I.2.3.5.- Teoría de Acidificación Localizada**

**I.2.3.6.- Teoría de Disolución Química**

**I.2.3.7.- Teoría Termodinámica de la Picadura**

**I.2.3.8.- Teoría de la Depasivación y Repasivación**

**I.2.3.9.- El modelo postulado por S. Smialowska**

### **I.2.3.1.- Teoría de Adsorción**

Uhlig<sup>45-47</sup> describe la formación de picaduras como un resultado de la adsorción competitiva de iones cloruro y oxígeno. De acuerdo a esto, las picaduras se desarrollan en sitios donde el oxígeno adsorbido en la superficie metálica es desplazado por los iones cloruro.

De acuerdo a esto, el potencial de nucleación de la picadura ( $E_{np}$ ) es el potencial en el cual la adsorción de aniones agresivos sobre la superficie metálica, desplaza las especies adsorbidas pasivantes.

Esta teoría es insatisfactoria porque, hoy en día, es claro que las películas pasivas sobre metales y aleaciones que sufren picadura existen como fases separadas, no como capas químioadsorbidas. Esto quiere decir que el oxígeno forma óxidos de cierta estabilidad, además de que el oxígeno no está químioadsorbido al sustrato metálico.

### 1.2.3.2.- Teorías de Penetración de Aniones y Migración

Evans<sup>48</sup> propone que el diámetro pequeño del cloruro, facilita la permeación a través de la película protectora de óxido. La ruptura de la película ocurre cuando el anión agresivo alcanza el metal desnudo.

Hoar<sup>49</sup> postuló que la iniciación de la picadura podría ser causada por la entrada de aniones bajo la influencia de un campo electrostático para cruzar la interfase película/solución, cuando el campo alcanza un valor crítico que corresponde al potencial de ruptura ó de picado  $E_p$ .

La entrada inicial de aniones es en la región de la película correspondiente a los límites de grano y otras imperfecciones del metal.

Rozenfeld<sup>50</sup> sugirió que el intercambio de oxígeno y cloruro ocurre en sitios donde el enlace metal-O<sub>2</sub> es más débil.

De acuerdo a esto último, los aniones agresivos que desplazan oxígeno de la superficie del óxido penetran la película pasiva y se aglomeran dentro de las picaduras.

Estos mecanismos son descartados en trabajos publicados por Pryor<sup>51</sup> debido a que establecen la evidencia de que la migración de oxígeno en dirección reversible es imposible.

Nishimura<sup>52</sup> propone dos conceptos en la estructura de la capa pasiva: Barrera interna y depósito externo.

Paso 1.- El tiempo de incubación. El cloruro penetra el depósito externo a través de finos poros actuando como un ión selectivo de membrana y alcanza la capa de barrera interna.

Paso 2.- El inicio de la picadura. La capa de barrera interna se rompe por ataque de cloruro. (No se especifica si es ataque químico o de otro tipo).

Paso 3.- La superficie del metal desnudo es expuesta a la solución y resulta el crecimiento de la picadura.

La teoría de penetración y migración presenta algunas contradicciones<sup>43</sup>:

- El proceso de nucleación es a menudo demasiado rápido para explicarlo por migración.
- Cloruro y Oxígeno tienen radio iónico mayor que Fe (III), así que el transporte a través del óxido férrico debe ser menos rápido.

- Cuando se habla de iones grandes como sulfato y perclorato o tiocianato, estos no pueden difundirse a través de la película de óxido.

### **I.2.3.3.- El Modelo Mecano-Químico**

Cuando un electrolito agresivo entra en contacto con una película de óxido sobre metal, es sometida a un esfuerzo mecánico y dañada por los poros e imperfecciones, siendo esto el resultado de algunos cambios en sus fuerzas interfaciales. Si el electrolito se mantiene neutro dentro de los poros, un hidróxido insoluble o un óxido son producidos; pero la hidrólisis lleva a la acidificación. El incremento del proceso de disolución conlleva a una migración de cloruros a los interiores de la picadura, de tal manera que la neutralidad eléctrica se mantiene. Este mecanismo es autocatalítico porque el incremento de la acidez de las regiones anódicas incrementa la velocidad de disolución.

En electrolitos no-agresivos (carbonatos, cromatos, etc.), los poros son llenados con productos insolubles, y esto ocurre no solamente en soluciones neutras, sino también en soluciones ácidas. Consecuentemente resulta en la restauración de los poros. De acuerdo a esta teoría, la formación de picaduras por corrosión en metales pasivos es facilitada por la existencia de sitios débiles (tales como poros e imperfecciones) en la película de óxido. Se consideraron dos razones para el incremento de la agresividad con el incremento de la concentración de cloruros: Incremento de la conductividad de la solución y decrecimiento de la migración del ión hidróxido adentro y de protones afuera de los poros.

#### **I.2.3.4.- El Modelo del defecto de Punto para la Iniciación de Picadura**

Una película pasiva puede ser considerada como un material cristalino conteniendo numerosos defectos de punto. Se asume que durante el crecimiento de la película, los aniones se difunden desde la interfase película/solución a la interfase metal/película. En el otro caso, la difusión de los cationes resulta únicamente en disolución, y no en crecimiento de película pasiva. Una consecuencia de la difusión de cationes metálicos desde la interfase metal/película a la interfase película/solución consiste en que los espacios del metal son creados en la interfase metal/película. Estos espacios tienden a sumergirse dentro del volumen del metal y por lo tanto desaparecen.

Sin embargo, cuando la velocidad de difusión de los cationes es más grande que la velocidad de generación de espacios sumergidos dentro del volumen, los espacios del metal empezarán a ser generados y por lo tanto formarán un vacío en la interfase metal/película. Cuando el vacío crece a un cierto tamaño crítico, la película pasiva sufrirá un colapso local. Este es el proceso de ruptura de película sin incorporación de una regulación específica para los aniones haluro. En la presencia de aniones haluro, se supone que el proceso de ruptura de película ocurre mucho más fácilmente porque los iones haluro en la solución se incorporan dentro de la capa más externa de la película pasiva por la ocupación de los espacios de aniones en la película.

Esto resulta en un decrecimiento de los espacios de aniones y un concomitante incremento de espacios de cationes. Cuando la incorporación de la reacción de los haluros procede severamente (esta reacción es dependiente del potencial y la concentración de haluros), los espacios de los cationes empezarán a apilarse en la interfase metal/película, llevando a la ruptura localizada<sup>54</sup>.

#### **I.2.3.5.- Teoría de Acidificación Localizada**

En esta teoría, Hoar<sup>55</sup> sugería que el desarrollo de las picaduras se debe a la hidrólisis de los productos de corrosión que ocurre en éstas, causando acidificación. Este punto de vista es aceptado, ya que fue probado experimentalmente que el pH bajo de la solución de picado está entre los factores críticos que mantienen el crecimiento de la picadura. Galvele<sup>56</sup> desarrolló un modelo de picadura, bajo la suposición de que los iones metálicos se hidrolizan dentro de las micropicaduras ya existentes en la superficie, y los productos de corrosión son transportados por difusión. La ruptura de la película, se presume que ocurre constantemente, aún abajo del potencial de picado. Cuando se da una ruptura en la película

pasiva y el potencial de electrodo es suficientemente alto, la disolución del metal ocurre de acuerdo a la reacción:



La teoría de acidificación localizada presenta algunos cuestionamientos importantes:

- La ausencia de corrosión localizada en soluciones ácidas, libres de cloruros.
- Este modelo no explica el efecto específico del ión cloruro.
- La relación del incremento del tiempo de inducción con el crecimiento del grosor de la película no se explica en ésta teoría.

### **1.2.3.6.- Teorías de Disolución Química**

En el grupo de teorías de disolución química, todos los modelos que puedan ser incluidos asumen que la disolución de metal ocurre por la formación de un complejo de transición. Hoar y Jacob<sup>57</sup> formularon su teoría como sigue:

Tres o cuatro iones haluro unidos se adsorben sobre la superficie de la película de óxido alrededor de un retículo de cationes, con uno junto al espacio de superficie de aniones de preferencia. El complejo transicional así formado será de alta energía, y la probabilidad de su formación en cualquier instante será muy ligera. Sin embargo, una vez formado el complejo puede separarse inmediatamente del óxido de iones en el retículo, con la disolución del catión en la solución. En el campo anódico, un catión adicional viene a atravesar la película para reemplazar el catión disuelto. Sin embargo, al llegar a la interfase película/solución, más que un óxido de iones estabilizante formado desde el agua, el catión encuentra varios iones haluro; de tal manera, que una vez que el proceso catalítico ha iniciado, tiene una fuerte probabilidad de repetirse por sí mismo y acelerarse por el incremento de la fuerza electrostática. Así, una ruptura localizada empieza con un complejo transicional inicial.

El modelo postulado por Smialowska<sup>43</sup> está basado en el hecho de que la lenta disolución de la película pasiva ocurre en el intervalo anódico de potenciales con la liberación de cationes; este último proceso ocurre más rápido en sitios que están localizadamente

defectuosos en la película que en cualquier otro sitio. Los iones cloruros migran a estos sitios de disolución privilegiada, formando micromanchas de sales de cloruro.

Como un resultado de la hidrólisis y la concentración de cloruros, la acidificación local ocurre, y esto acelera la disolución de la capa pasiva debajo de estas isletas de sal de cloruro. Cuando el pH local alcanza un valor en el cual la sal de cloruro es precipitada hacia la parte baja de la picadura, la repasivación es prevenida y el crecimiento de la picadura continua porque la capa de sal no protege al metal de la corrosión.

Una suposición adicional que también parece necesaria, nominalmente, es que la aglomeración de cationes y aniones ocurre especialmente en algunas microdepresiones y microhendiduras, con una posibilidad limitada de mezclarse con el volumen de la solución.

### **I.2.3.7.- Teoría Termodinámica de la Picadura**

Vetter<sup>58</sup> supone que la picadura inicia en la superficie de la película de óxidos no porosos con núcleos salinos. En potenciales más positivos que el de picado, existe una tendencia para formar una capa salina MeX en lugar de la capa MeO, y en potenciales más negativos que el potencial de ruptura ocurre lo contrario. El óxido puede estar en equilibrio con la sal sobre la superficie del metal cuando ambas capas tienen el mismo potencial y cuando el equilibrio existe entre los cationes  $M^{n+}$  y los electrones en estas capas. Vermilyea<sup>43</sup> consideró el equilibrio mencionado como no confiable, debido a la gran diferencia entre la energía libre de los óxidos y las sales.

El equilibrio establecido entre los óxidos y la sal de la solución parece ser más probable. Tal equilibrio puede ser alcanzado cuando la actividad del anión en la picadura ha sido incrementado por la diferencia de potencial entre la parte interna y externa de la picadura. El potencial en el cual este equilibrio es establecido es en el de ruptura, y debería ser más alto que el potencial de la reacción:



### **I.2.3.8.- Teoría de la Depasivación y Repasivación**

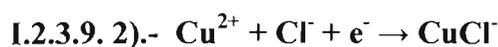
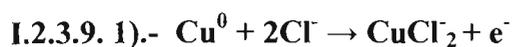
Esta teoría asume la existencia de competición entre la formación de película y la disolución de metal. Esta es una modificación de la teoría de la adsorción competitiva entre cloruro y oxígeno sobre la superficie del metal. Un punto de vista que prevalece aquí es la existencia de una dinámica de la ruptura de la capa pasiva y la reparación de la misma. En ausencia de aniones agresivos en el electrolito, los defectos en la película son rápidamente restaurados; mientras que en presencia de aniones agresivo, se promueve el ataque de los mismos, además de formarse productos de corrosión no protectores<sup>59</sup>.

Entre las propuestas sugeridas para los mecanismos de picado, Smialowska<sup>43</sup> propone las siguientes consideraciones:

- Todas las superficies metálicas son química y físicamente no homogéneas.
- La adsorción localizada de aniones agresivos sobre la superficie de metales pasivados es considerado como el primer paso del proceso de picado.
- La fácil liberación de cationes y la migración de aniones hacia microdepresiones inducen ambientes agresivos.
- Muchos investigadores<sup>43, 59</sup> favorecen la existencia de un balance dinámico entre la ruptura y la reparación de la película de óxido.

### **I.2.3.9 Corrosión por Picadura en Cobre**

De acuerdo a los estudios realizados por Shalaby<sup>60</sup>, la combinación de los iones cloruro y sulfato en ciertas concentraciones, son factores primarios en el proceso de corrosión por picadura, Mattson<sup>43</sup> lo atribuye al aumento de conductividad en el agua debido al sulfato, lo cual facilita el transporte de otros aniones. El proceso de construcción de la capa pasiva se verifica de acuerdo a las siguientes reacciones (Shalaby)<sup>60</sup>:



En el trabajo presentado por Garcia Ochoa et al<sup>61</sup>, menciona un estudio de corrosión por picadura a través de curvas de polarización, donde detalla, de acuerdo con lo reportado por Shalaby<sup>60</sup>, las diferentes reacciones que constituyen la formación y ruptura de la capa pasiva al sumergir un electrodo de cobre en una agua de mar sintética: La reacción I.2.3.9.1 corresponde a la reacción de disolución, las reacciones I.2.3.9.2 y I.2.3.9.3 corresponden a la formación de cloruro y óxido cuproso respectivamente y los productos de las reacciones I.2.3.9.4 y I.2.3.9.5 representan los principales constituyentes de la capa pasiva formada además que una vez constituida dicha capa es posible la ocurrencia de su ruptura.

La modelación de los mecanismos de picadura ha recibido un gran número de aportaciones de investigaciones acerca de la información obtenida mediante la técnica de ruido electroquímico, y hoy en día estas aportaciones son imprescindibles de mencionar en cualquier estudio del fenómeno de corrosión por picadura. Para facilitar su comprensión es necesario hacer una revisión de los fundamentos de la citada técnica, además de establecerse como parte introductoria del presente trabajo.

### **1.2.5.- Ruido Electroquímico**

El término ruido en un sentido literal significa sonido no deseado sin embargo aún en este sentido, no deseado no significa que no contenga información. De hecho en un simple ejemplo empírico relacionado con el funcionamiento mecánico de una maquina, el ruido puede ser el indicador de alguna falla en la misma. Aquí es donde aún en forma preliminar la introducción del término electroquímico nos refiere a información de fallas debido a la corrosión en un determinado material que en el contexto de corrosionistas, la palabra material se refiere a algún metal o aleación, como lo menciona en uno de sus textos el Dr. J. A. G. Fernández<sup>62</sup>. La diferencia del concepto de ruido electroquímico para establecer una definición formal, haciendo el comparativo con la definición inicial, donde ruido se refiere a fluctuaciones de tipo acústico, en nuestro caso es enfocado a fluctuaciones electroquímicas en potencial y/o corriente. Así, el ruido electroquímico en potencial corresponde a las fluctuaciones de potencial electroquímico de un electrodo respecto a un electrodo de referencia, mientras que ruido electroquímico en corriente se refiere a las fluctuaciones de una corriente electroquímica para un electrodo o entre dos electrodos.

#### **1.2.5.1.- Mediciones de Ruido en Potencial**

Esencialmente existen 2 métodos para medir ruido en potencial<sup>1, 63</sup>.

El potencial de un electrodo de trabajo es medido con respecto a un electrodo de referencia con bajo nivel de ruido.

El potencial es medido entre 2 electrodos de trabajo equivalentes. En este caso los dos electrodos serán fabricados con dimensiones y características lo más semejantes posible, para poseer iguales cantidades de ruido tal que la señal de ruido se adiciona y la desviación estándar será  $\sqrt{2}$  veces a la de un solo electrodo.

El método que utiliza el electrodo de referencia puede tener un importante impacto en la medición de ruido en potencial ya que cuando un electrodo de referencia es utilizado, la diferencia de potencial es relativamente grande con un intervalo de 100 mV a 1 V o más; así la medición de pequeñas fluctuaciones con respecto a la magnitud de estos voltajes es relativamente difícil.

En el otro caso, el uso de dos electrodos idénticos tenderá a perder cualquier señal inicial transitoria, esto debido al desarrollo de productos de corrosión porque los dos electrodos idénticos tenderán a sufrir el mismo cambio en potencial.

### 1.2.5.2.- Medición de Ruido en Corriente

Existen dos formas de realizar la medición de ruido en corriente<sup>1,63</sup>:

El flujo de corriente de un electrodo de trabajo potenciostáticamente controlado puede ser medido. Esto tiene algunas ventajas en interpretación, especialmente cuando las señales transitorias están siendo analizadas y debido a que el potencial de electrodo de referencia es constante, los flujos de corriente que pudieran estar presentes debido a dicho electrodo de referencia se consideran poco significativos.

Otra ventaja importante es su aplicación en el estudio de señales transitorias individuales de corriente tales como la iniciación del fenómeno de corrosión por picadura.

El uso de potencial controlado significa que el ruido en potencial no puede ser medido en el mismo electrodo.

El flujo de corriente entre dos electrodos de trabajo idénticos puede ser medido. Esto tiene la ventaja de que el potencial de los dos electrodos encontrará su propio nivel. Asumiendo que la medición de corriente utilizada es cercana a la ideal, con cero impedancia y lo dos electrodos de trabajo están por lo tanto en el mismo potencial. Esto también significa que el ruido en potencial del par de electrodos acoplados puede ser medido al mismo tiempo con ruido en corriente.

Una desventaja del método son los cambios en potencial que son causado por ruido en corriente debido a la corriente consumida en carga y descarga de la doble capa de capacitancia de los electrodos, y no es posible identificar cual de los dos electrodos es responsable por la generación de eventos transitorios.

Al trabajar a circuito abierto y poder determinar tanto el ruido en potencial como en corriente se puede calcular de acuerdo a la ley de Ohm la resistencia en ruido ( $R_n$ ), relacionando la desviación estándar en potencial ( $\sigma_V$ ) y la desviación estándar de la señal de corriente ( $\sigma_I$ ) como se indica en la siguiente expresión:

$$\text{Ec. 1.2.5.2.1} \quad R_n = \frac{\sigma_V}{\sigma_I}$$

Se ha encontrado cierta equivalencia entre la resistencia obtenida por el ruido electroquímico  $R_n$  y la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) por lo cual ha sido posible establecer algunas comparaciones. En la revisión bibliográfica editada por Kearns<sup>1</sup> presenta un estudio comparativo de la velocidad de corrosión a través del tiempo de un acero al carbón en ácido sulfúrico empleando las técnicas de pérdida de peso, impedancia faradaica y ruido electroquímico, pudiéndose apreciar en la figura I.2.5.2.1 que los valores obtenidos por ruido electroquímico son muy similares a los obtenidos por las otras técnicas.

Aquí resulta importante mencionar el modo como se efectúan las mediciones de ruido en potencial, considerando el nivel de ruido de los electrodos de referencia. Cuando un electrodo de referencia está siendo utilizado, es importante que este ruido contribuya lo menos posible con respecto al nivel de ruido del electrodo de trabajo.

Las mediciones de ruido en potencial se realizan entre dos o más electrodos del mismo tipo. Entre los más empleados destacan: Electrodo de calomel saturado, cobre-sulfato de cobre y el de plata-cloruro de plata, el nivel de ruido variará de acuerdo con la construcción del electrodo incluyendo el diseño del puente salino y la forma como ha sido tratado el electrodo antes y durante su uso.

Cuando los electrodos de referencia son utilizados para medir ruido electroquímico en corriente con el modo potencioestático, es menos obvio como se afectada la medición. En términos simples el ruido del electrodo de referencia será aplicado a través de la celda por la acción del potencioestato. Esto causará una corriente que fluirá a través de la celda, y **probablemente la impedancia de la celda no sea conocida en esta situación y será difícil determinar cual es el efecto del ruido debido al electrodo de referencia.**

En la misma revisión bibliográfica de Kearns<sup>1</sup> se describe un estudio del nivel de ruido de diferentes electrodos de referencia en función de la frecuencia (ver figura I.2.5.2.2) puede observarse que a bajas frecuencias el nivel de ruido es superior que para altas frecuencias; para el caso del electrodo de plata-cloruro de plata tiene un nivel de ruido de  $-35\text{dB}/(\text{Hz})^{1/2}$ , para bajas frecuencias con una pendiente de  $-40\text{dB}/\text{década}$  ocurre a partir de 1 mHz, mientras que el electrodo de calomelanos para bajas frecuencias exhibe un nivel de ruido muy inferior a  $-78\text{ dB}(\text{Hz})^{1/2}$  con una pendiente de  $-20\text{ dB}/\text{década}$  a partir de frecuencias superiores de 1 mHz ; infiriendo con estos datos que el mejor electrodo para las mediciones de ruido en potencial es el electrodo de calomel saturado.

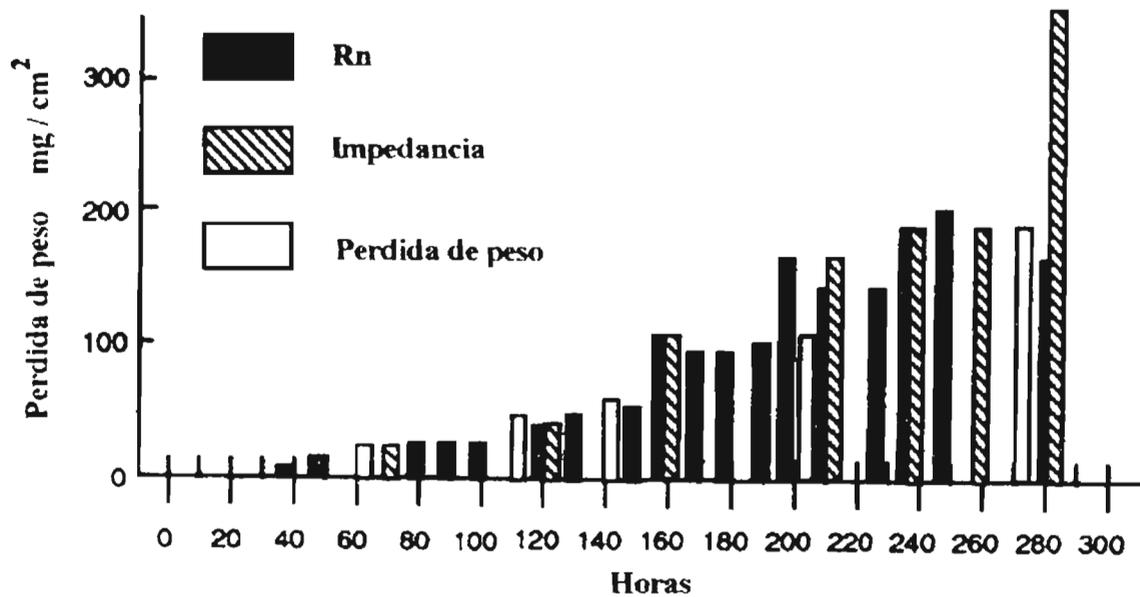


Figura I.2.5.2.1.- Estimación de la velocidad de corrosión, utilizando diferentes técnicas electroquímicas para un acero al carbón en medio sulfúrico<sup>1</sup>.

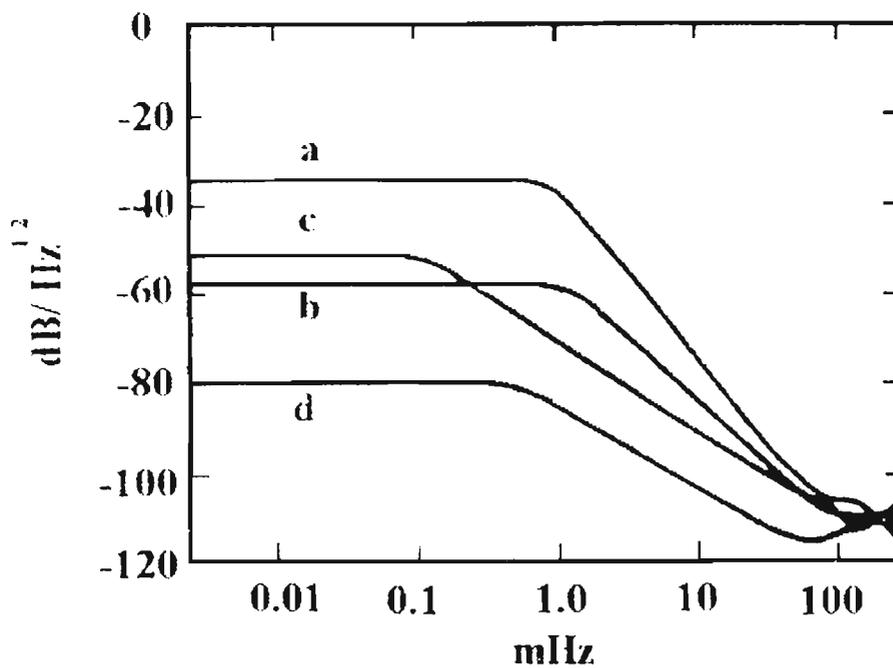


Figura I.2.5.2.2.- Análisis espectral del nivel de ruido de diferentes electrodos de referencia: a) Ag/AgCl, b) Ag/AgCl (oscuro), c) Cu/CuSO<sub>4</sub> y d) Electrodo saturado de calomel (ECS)<sup>1</sup>.

### **1.2.5.3.- Normalización de la Señal de Ruido**

No es posible en todas las ocasiones poder contar con un electrodo de calomelanos para las mediciones de ruido, siendo común utilizar tres electrodos idénticos, donde uno de ellos fungirá como electrodo de referencia. En estas circunstancias es necesario normalizar la señal de ruido en potencial considerando el ruido generado por el electrodo de referencia. Dado que son electrodos idénticos en el mismo medio, la desviación estándar de la señal de ruido en potencial de cada uno de los electrodos es la misma. La medición de ruido en potencial es una combinación de ambos electrodos, pero la desviación estándar para la evaluación de  $R_n$  es la que corresponde solo al electrodo de trabajo y ésta es la desviación estándar medida y dividida por  $(2)^{0.5}$  como se presenta en las siguientes ecuaciones<sup>1</sup>:

$$\text{Ec. 1.2.5.3.1.- } \sigma V_m = (\sigma V_1^2 + \sigma V_2^2)^{0.5}$$

$$\text{Ec. 1.2.5.3.2.- } \sigma V_1 = \sigma V_2 = \sigma V$$

$$\text{Ec. 1.2.5.3.3.- } \sigma V = \frac{\sigma V_m}{(2)^{0.5}}$$

$\sigma V_m$  = desviación estándar de la señal de ruido en potencial medida

$\sigma V_1$  = desviación estándar de la señal de ruido en potencial del electrodo de trabajo

$\sigma V_2$  = desviación estándar de la señal de ruido en potencial del electrodo de referencia

Como se ha mencionado anteriormente, la técnica de ruido electroquímico ha tenido utilidad en el estudio del fenómeno de corrosión por picadura y entre los antecedentes de las aplicaciones, un cierto número de investigadores<sup>1</sup> ha correlacionado las mediciones de ruido en la aparición de la picadura, al relacionar la desviación estándar del ruido en corriente ( $\sigma I$ ) y su media ( $I_m$ ), denominándolo índice de picado (IP) ecuación I.2.5.3.4, con un criterio que establece que a valores mayores o iguales a 1 se tiene una indicación de la presencia de picadura. Eden y Dawson<sup>1</sup> realizaron una serie de estudios en aceros al carbón y aluminio en medios de cloruros con los cuales propusieron un índice de picado denominado modificado ( $IP_m$ ) ecuación I.2.5.3.5, relacionando la desviación estándar y la desviación estándar cuadrática media, utilizando los criterios que se describen en la tabla I.2.5.3.1.

$$\text{Ec. I.2.5.3.4.- } IP = \frac{\sigma I}{I_m}$$

$$\text{Ec. I.2.5.3.5.- } IP_m = \frac{\sigma I}{I_{RMS}}$$

**Tabla I.2.5.3.1.-** Correlación entre Índice de Picado y Tipo de Corrosión

Rango de Índice de Picado	Tipo de Corrosión esperada
$0.001 < IP_m < 0.01$	Corrosión Uniforme
$0.01 < IP_m < 0.1$	Corrosión Mixta
$0.1 < IP_m < 1.0$	Corrosión Localizada

El razonamiento existente según se señala en uno de los artículos presentado en la edición de Kearns<sup>1</sup>, que lo que está detrás de la fórmula de índice de picado modificado (IPm) se refiere a que la picadura ocurre inicialmente sobre electrodos pasivos, los cuales exhiben un pequeño acoplamiento de corrientes, y la iniciación de la corrosión localizada puede ser detectada por los transitorios relativamente grandes de corriente, los cuales conllevan a una desviación estándar grande en la corriente. La raíz del cuadrado medio de la corriente es utilizada en vez de la media de corriente para tomar en cuenta todas las corrientes que pasan entre los dos electrodos, independientemente de su dirección. En la figura I.2.5.3.1 se puede apreciar el seguimiento del grado de localización en un estudio<sup>1</sup> en acero al carbón en aguas de desecho, apreciándose los instantes donde es más crítica la corrosión localizada.

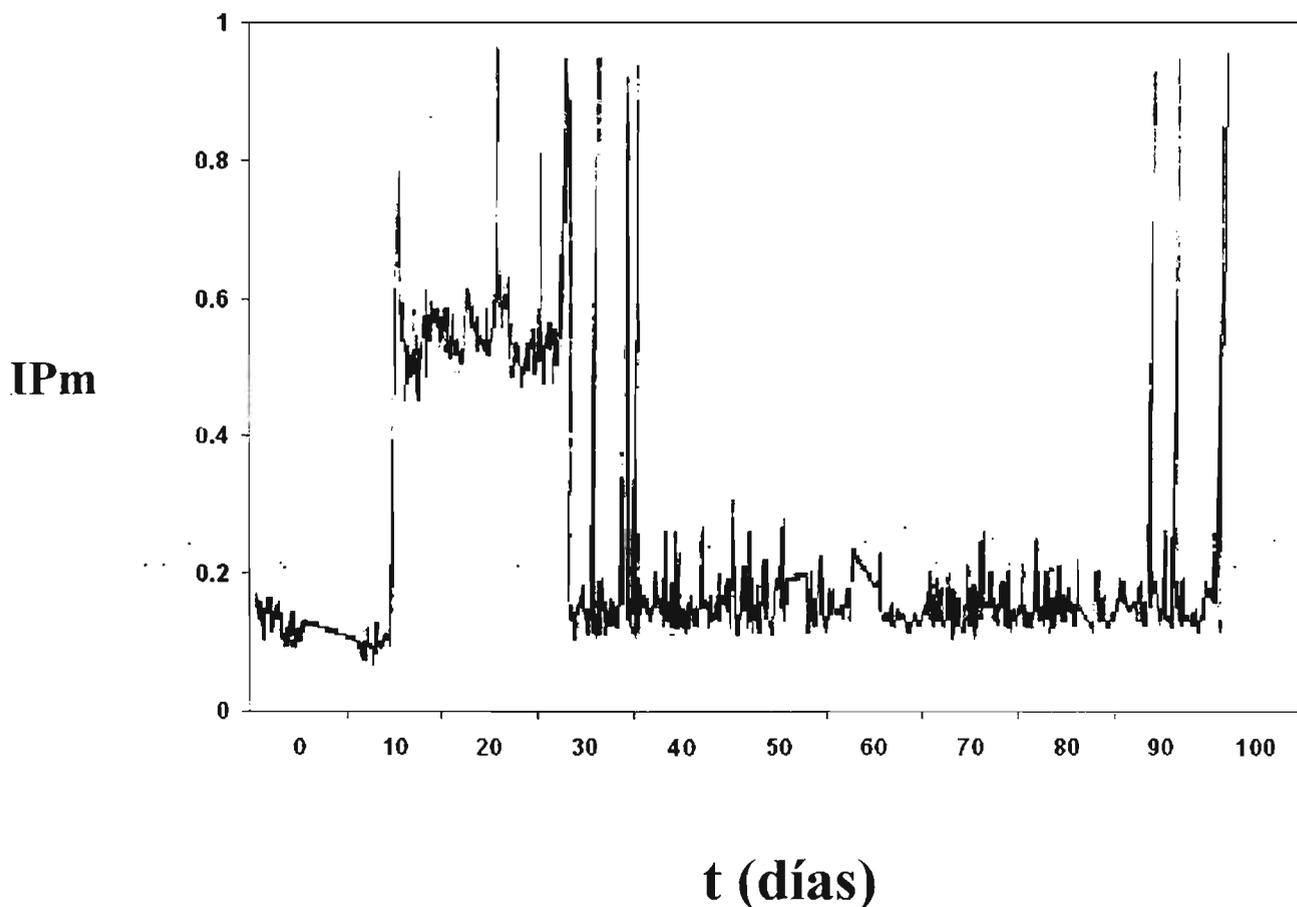


Figura I.2.5.3.1.- Seguimiento del grado de localización del ataque corrosivo para un acero al carbón en aguas de desecho<sup>1</sup>.

#### **I.2.5.4.- Estimación Espectral**

El análisis espectral de la señal de ruido electroquímico es el proceso de estimación de la potencia presente en varias frecuencias,. Entre las herramientas más utilizadas para este objetivo destaca el análisis de Fourier<sup>1, 63, 64</sup>.

El análisis de Fourier demuestra que cualquier señal que pueda generarse en un laboratorio puede expresarse como una suma de funciones sinusoidales de varias frecuencias y amplitudes<sup>64</sup>.

El espectro de frecuencias de una señal específica se denomina dominio de frecuencias de la señal. Las integrales de Fourier proporcionan el medio para obtener la representación del dominio en frecuencia (espectro de una señal), a partir de la representación en el dominio del tiempo o viceversa.

La transformada de Fourier se define como:

$$\text{Ec.I.2.5.4.1.- } X(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} x(t)e^{-j\omega t} dt$$

Y su transformada inversa como:

$$\text{Ec.I.2.5.4.2.- } X(t) = 1/2\pi \int_{-\infty}^{+\infty} x(\omega)e^{j\omega t} d \omega$$

Donde  $X(t)$  es la señal definida en el dominio del tiempo,  $X(\omega)$  es el espectro de frecuencias de  $x(t)$ , y  $\omega$  la variable de frecuencia angular.

Los componentes de una señal, aunque dispersos en un dominio de tiempo, pueden tener una situación restringida o un parentesco característico en el dominio de frecuencias. De hecho, muchos procesos físicos se pueden ordenar por las frecuencias que generan y su amplitud relativa. Esta es una de las razones por las que la transformada de Fourier, debido a su capacidad para separar los componentes de frecuencia de una señal, ha conseguido tal importancia en muchos entornos del procesamiento de señales.

La transformada de Fourier de una función continua del tiempo, dada por la ecuación I.2.5.4.1, puede adaptarse al cálculo digital mediante el muestreo de las variables tiempo y frecuencia, limitando el cálculo a un conjunto finito de puntos. Esta versión modificada de la transformada de Fourier se denomina transformada discreta de Fourier (TDF). Con referencia a la ecuación I.2.5.4.1 para la transformada discreta, esto se puede realizar haciendo:

$$\text{Ec. I.2.5.4.3.- } t = nT \text{ y Ec.I.2.5.4.4.- } \omega = K\omega_0$$

donde  $T$  es el período de muestreo de la función temporal y  $\omega_0$  es la resolución del espectro discreto. Si los límites de integración están comprendidos entre  $N$  muestras de tiempo para las que se pueden calcular  $N$  muestras de frecuencias independientes, se tiene:

$$n = 0, 1, 2, \dots, N-1$$

$$k = 0, 1, 2, \dots, N-1$$

La integral de la transformada de Fourier se convierte en una suma dada por:

$$\text{Ec. I.2.5.4.5.- } X(k\omega_0) = \sum_{n=0}^{N-1} X(nT) e^{-jk\omega_0 nT}$$

Se puede demostrar que la resolución en el dominio de frecuencia viene dada por:

$$\text{Ec. I.2.5.4.6.- } \omega_0 = \frac{2\pi}{NT}$$

Sustituyendo en Ec.- I.2.5.4.5 se obtiene:

$$\text{Ec. I.2.5.4.7.- } X(k\omega_0) = \sum_{n=0}^{N-1} X(nT) e^{\frac{-2\pi jkn}{N}}$$

Por conveniencia, los términos T y  $\omega_0$  se sustituyen usualmente por los índices, quedando la ecuación de la TDF como:

$$\text{Ec. I.2.5.4.8.- } X(k) = \sum_{n=0}^{N-1} x(nT) e^{-2\pi jnk/N} = \sum_{n=0}^{N-1} x(n) \omega^{-nk}$$

Donde

$$\text{Ec. I.2.5.4.9.- } \omega = e^{\frac{2\pi j}{N}} = \cos\left(\frac{2\pi}{N}\right) + j\text{sen}\left(\frac{2\pi}{N}\right)$$

La transformada discreta inversa de Fourier (TDIF) puede obtenerse de igual manera de su correspondiente forma continua y darse como:

$$\text{Ec. 1.2.5.4.10.} \quad X(n) = \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{N-1} X(k) e^{2\pi jnk} = \frac{1}{n} \sum_{k=0}^{N-1} x(k) \omega^{nk}$$

Se observa que la TDF y su inversa, la TDIF son muy similares, la única diferencia es el factor  $1/N$  y el exponente positivo de la TDIF. Esta similitud tiene un uso práctico importante, ya que permite que el desarrollo de algún algoritmo para que la TDF pueda ser utilizado para la TDIF con pequeñas modificaciones.

Hasta hoy, los multiplicadores digitales necesarios para implantar la TDF han sido costosos, grandes y relativamente lentos y los microprocesadores de propósito general extremadamente lentos para ejecutar multiplicaciones. Consecuentemente, ha sido necesario calcular la TDF usando un número mínimo de multiplicaciones y utilizar un almacenamiento optimizado de los datos y coeficientes, lo que ha conducido al desarrollo de varios algoritmos rápidos para la transformada de Fourier (TRF).

En general, los algoritmos TRF hacen uso de las redundancias que tienen lugar en la DFT para reducir las operaciones aritméticas implicadas. Muchos algoritmos TRF se denominan así simplemente por **minimizar el número total de multiplicaciones requeridas para calcular TDF.**

Se han desarrollado diferentes algoritmos TRF, ya que a veces se necesita operar sobre distinto tipo de datos, y distintos tipo de maquinas, mientras se estudian propiedades particulares de los datos o de las maquinas que se utilizan.

La información contenida en función del tiempo  $x(t)$  es la misma que en función de frecuencia la  $F(\omega)$ , solo que expuesta desde una perspectiva diferente. En  $x(t)$  se representa la información en su dimensión temporal, mientras que en  $F(\omega)$  se representa la misma información en su dimensión frecuencial. Es como si, de un mismo objeto, pudiéramos obtener dos puntos de vista distintos, de tal modo que se pusieran de relieve propiedades distintas desde cada una de las perspectivas.

La ventaja de este método es que sirve para analizar una función cuyas propiedades periódicas son totalmente desconocidas.

El análisis espectral es insensible al ruido pero, su aplicación esta limitada a determinar la presencia ó ausencia de señales periódicas. El análisis espectral, por si solo, no puede distinguir un proceso caótico de uno aleatorio. Pero si permite distinguir entre señales con comportamiento periódico y señales no periódicas.

#### **I.2.5.5.- Número de Datos**

El número de muestras es una propiedad particular de los datos; la mayoría de los algoritmos RFT opera sobre N muestras, donde N es igual a 2 elevado a un exponente entero. De aquí que 2 elevado a la 10 ( $2^{10}$ ) corresponda a 1024 datos, tamaño mínimo recomendado para una serie espectral.

Al ruido electroquímico también se le ha denominado ruido  $1/f$ , porque si se aplica una transformada de Fourier para determinar las frecuencias involucradas en la señal, ya que al representar gráficamente el logaritmo de la frecuencia contra el logaritmo de la amplitud, existe una relación inversamente proporcional ( $1/f$ ).

En estudios realizados por Hashimoto et al.<sup>70</sup> encontraron que una relación de  $1/f^2$  corresponde a la iniciación de las picaduras, mientras que una relación  $1/f^4$  indica la presencia de picaduras inestables. Este tipo de información debe tomarse con cautela dado que estos cambios de pendiente están en función del mecanismo de picado.

#### **I.2.5.6.- Intervalo de Muestreo<sup>1,63,64</sup>**

Es muy importante seleccionar el intervalo de muestreo adecuado, ya que un muestreo demasiado rápido puede proporcionar datos redundantes, con resultados erróneos a bajas frecuencias. En cambio, el muestreo de puntos muy separados da como respuesta que las componentes de alta frecuencia no sean resueltas en el dominio de la frecuencia. La frecuencia máxima que se puede resolver a una velocidad determinada de muestreo es:

$$\text{Ec. I.2.5.6.1.- } f_{\max} = \frac{1}{2\Delta t}$$

Donde  $\Delta t$  =intervalo de muestreo

A esta frecuencia se le conoce como frecuencia de Nyquist o de corte, y es el límite de alta frecuencia que se obtiene en el espectro de frecuencias. Por lo tanto para un muestreo de 1 segundo la  $f_{(max)}$  resulta ser de 0.5 Hz.

La resolución en baja frecuencia para una muestra discreta esta dada por:

$$\text{Ec. I.2.5.6.2.- } f_{\max} = \frac{1}{N\Delta t}$$

Donde N es el número de datos y  $\Delta t$  el intervalo de muestreo. Para una corrida de 1000 datos con un intervalo de muestreo de un segundo la resolución en baja frecuencia es de 1 mHz.

El análisis espectral de ruido electroquímico se realiza digitalizando los datos del dominio en el tiempo al dominio de la frecuencia, expresándose la amplitud dependiendo del algoritmo empleado, como se ve en la figura I.2.5.6.1 para una señal artificial donde están contenidas dos frecuencias, una de 50 Hz con una amplitud de 1 V y la segunda de 120 Hz con una amplitud de 2 V<sup>1</sup>.

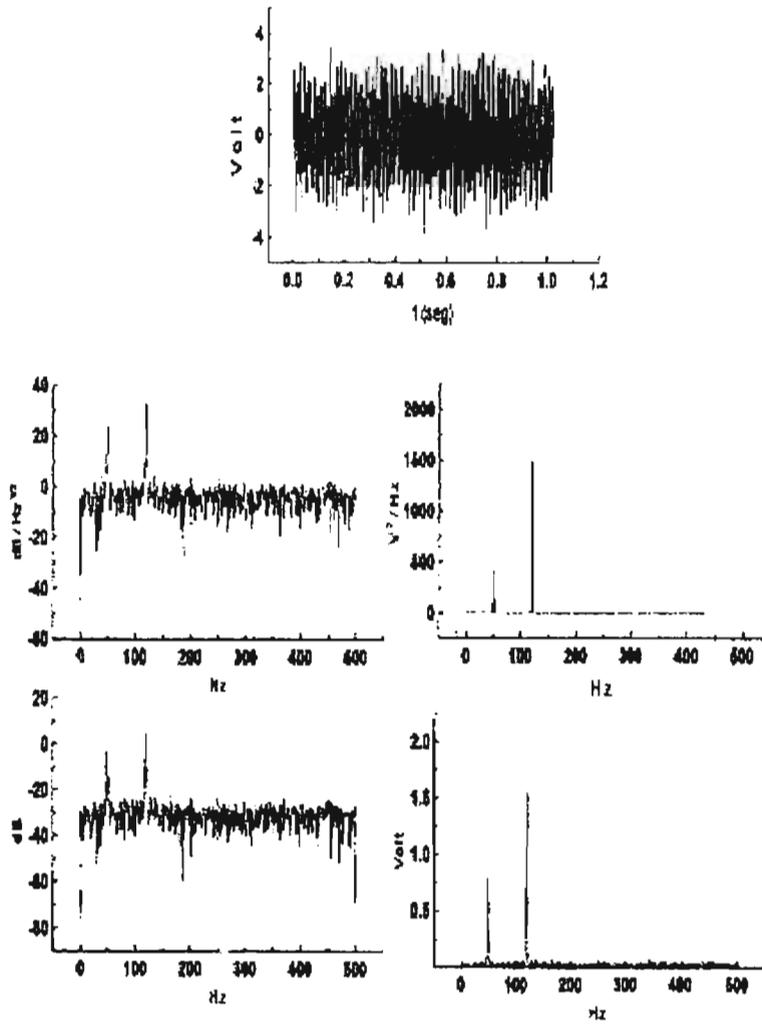


Figura I.2.5.6.1.- Serie de tiempo en potencial y su análisis espectral expresando la la amplitud en diferentes unidades<sup>1</sup>

Como se aprecia en la figura I.2.5.6.1, la unidad de amplitud de la señal es el decibel (dB) el cual es un submúltiplo de una unidad denominada Bel (1 Bel = 10 dB). El Bel es una unidad relativa de potencia que se expresa como sigue:

$$\text{Ec. I.2.5.6.3.- Bel} = \log \left( \frac{P_{\text{salida}}}{P_{\text{entrada}}} \right)$$

$P_{\text{salida}}$  = potencia de salida

$P_{\text{entrada}}$  = potencia de entrada

En otras palabras, representa la ganancia (G) del equipo que se esta analizando. El Bel da idea de la “Ganancia de un cuadripolo en forma logarítmica “(Un cuadripolo es un circuito o equipo cualquiera con dos terminales de entrada y dos terminales de salida como se presenta en el siguiente esquema<sup>64</sup>:

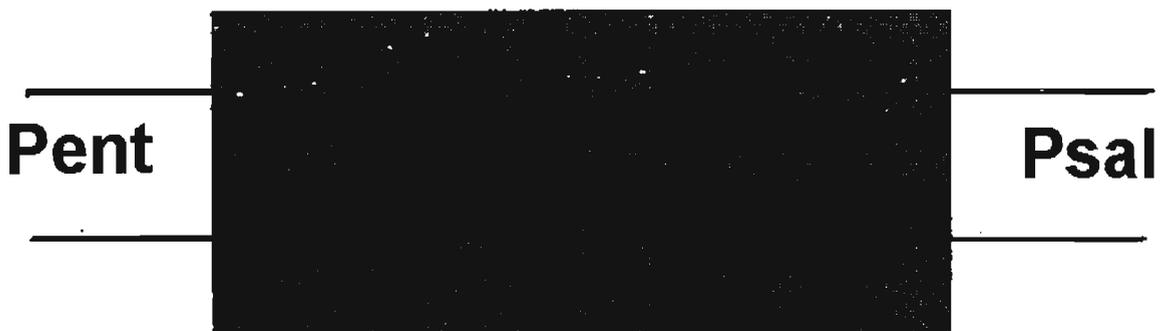


Figura I.2.5.6.2.- Representación esquemática de un cuadripolo<sup>51</sup>.

Como el Bel resulta una unidad muy grande, suele utilizarse el dB (decibel) cuya expresión es la siguiente:

$$\text{Ec. 1.2.5.6.4.- } \text{dB} = 10 \log \left( \frac{P_{\text{salida}}}{P_{\text{entrada}}} \right)$$

Se pueden expresar las relaciones de potencial y corriente también en dB, para ello se utilizan las siguientes ecuaciones:

$$\text{Ec. 1.2.5.6.5.- } P_{\text{salida}} = V_{\text{sal}} \cdot I_{\text{sal}}$$

$$\text{Ec. 1.2.5.6.6.- } P_{\text{entrada}} = V_{\text{ent}} \cdot I_{\text{ent}}$$

Por la ley de Ohm, la potencia se puede expresar de la siguiente forma en términos de potencial y de corriente.

$$\text{Ec. 1.2.5.6.7.- } P = \frac{V^2}{Z}$$

$$\text{Ec. 1.2.5.6.8.- } P = I^2 Z$$

Considerando la impedancia Z igual tanto a la entrada como a la salida obtenemos las siguientes expresiones:

$$\text{Ec. 1.2.5.6.9.- } G(\text{dB}) = 20 \log \left( \frac{V_{\text{sal}}}{V_{\text{ent}}} \right)$$

$$\text{Ec. 1.2.5.6.10.- } G(\text{dB}) = 20 \log \left( \frac{I_{\text{sal}}}{I_{\text{ent}}} \right)$$

Como se aprecia, para definir los decibeles en una señal es necesario un valor de referencia. Para ello se considera para Voltaje igual a 1 V, esto quiere decir que si se tiene una señal donde lo que se está midiendo es potencial y tiene una amplitud de 1V, esto corresponde a 0 dB, como se puede apreciar en la figura 1.2.5.6.1 en la amplitud de la señal que corresponde a 50 Hz, y para el caso en corriente, la intensidad es igual a 1 A. Cabe señalar que estos valores de referencia 1V y 1 A no necesariamente deben ser empleados como sucede en el trabajo de Mansfeld et al<sup>103</sup> donde se usa como referencia 1mV para potencia y 1μA para corriente.

### **I.2.5.7.- Aplicaciones de Ruido Electroquímico en el Análisis Espectral**

Entre las aplicaciones más comunes al utilizar los datos de un espectro de potencia destacan las pendientes y los componentes de frecuencias los cuales están directamente relacionados. La modificación de los componentes de frecuencia conlleva de manera implícita un cambio de pendiente. La utilidad fundamental de estas mediciones es su sensibilidad a los cambios en la superficie metálica por la intensificación de un proceso corrosivo.

Un aporte de gran relevancia en el estudio de la corrosión por picaduras es el estudio realizado por Keddani et al.<sup>66</sup>, consistió en obtener una serie de tiempo en corriente y realizar análisis microscópicos de la superficie, pudiendo determinar que la presencia de grandes picos de corriente en la serie de tiempo estaban asociados a las picaduras. Esto fue confirmado por Uruchurtu et al.<sup>65</sup>, al indicar que el fenómeno de corrosión por picadura es ocasionado por la ruptura y recuperación de la capa pasiva, observando que las oscilaciones de corriente están asociadas a componentes de alta frecuencia.

Otro ejemplo relacionado con el análisis espectral es el trabajo publicado por García Ochoa y Uruchurtu<sup>61</sup> en un estudio de cobre en agua de mar sintética, donde primeramente, hacen una descripción de la curva de polarización obtenida para establecer las diferentes zonas de potencial. Siendo esta curva un indicativo referencial de los diferentes estadios ocurridos durante el fenómeno de picadura (ver figura I.2.5.7.1); donde, además, se pueden apreciar las siguientes características:

Desde el potencial de corrosión hasta los 65 mV (vs ECS), el incremento de corriente corresponde a una disolución continua del material según la siguiente reacción<sup>60</sup>:



A los 65 mV (vs. ECS) se presenta un primer pico de corriente al inicio de la formación de la capa pasiva mediante las reacciones:



La curva de polarización presenta un segundo pico de corriente a 178 mV (vs. ECS), que corresponde a la formación de un sulfato de cobre básico denominado Brochantita cuya fórmula es:

$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , la identificación de estos compuestos fue corroborada por Shalaby et al<sup>60</sup>.

En la curva de polarización se puede apreciar el potencial crítico de picado a 502 mV (vs. ECS).

En las figuras siguientes se hace una descripción del fenómeno de picadura mediante el análisis espectral:

A 10 mV (vs. ECS) (figura I.2.5.7.2) y a 65 mV (vs. ECS) (figura I.2.5.7.3), los análisis espectrales muestran una relación de  $1/f$  y una pendiente de 20dB por década, A 178 mV (vs. ECS) (figura I.2.5.7.4) se sigue observando una relación  $1/f$ , pero la pendiente disminuye a 10 dB por década indicando esto una inestabilidad de la capa pasiva al formarse la brochantita. Esto puede ser debido a la importancia que tienen los componentes de alta frecuencia disminuyendo la pendiente. En los 500 mV (vs. ECS) aparece una frecuencia de 120 mHz y 60 mHz (figura I.2.5.7.5) y en 520 mV (vs. ECS) (figura I.2.5.7.6) se observan frecuencias características pudiendo suponerse con cierta certeza que cada frecuencia representa fractura, nucleación y propagación de la picadura respectivamente.

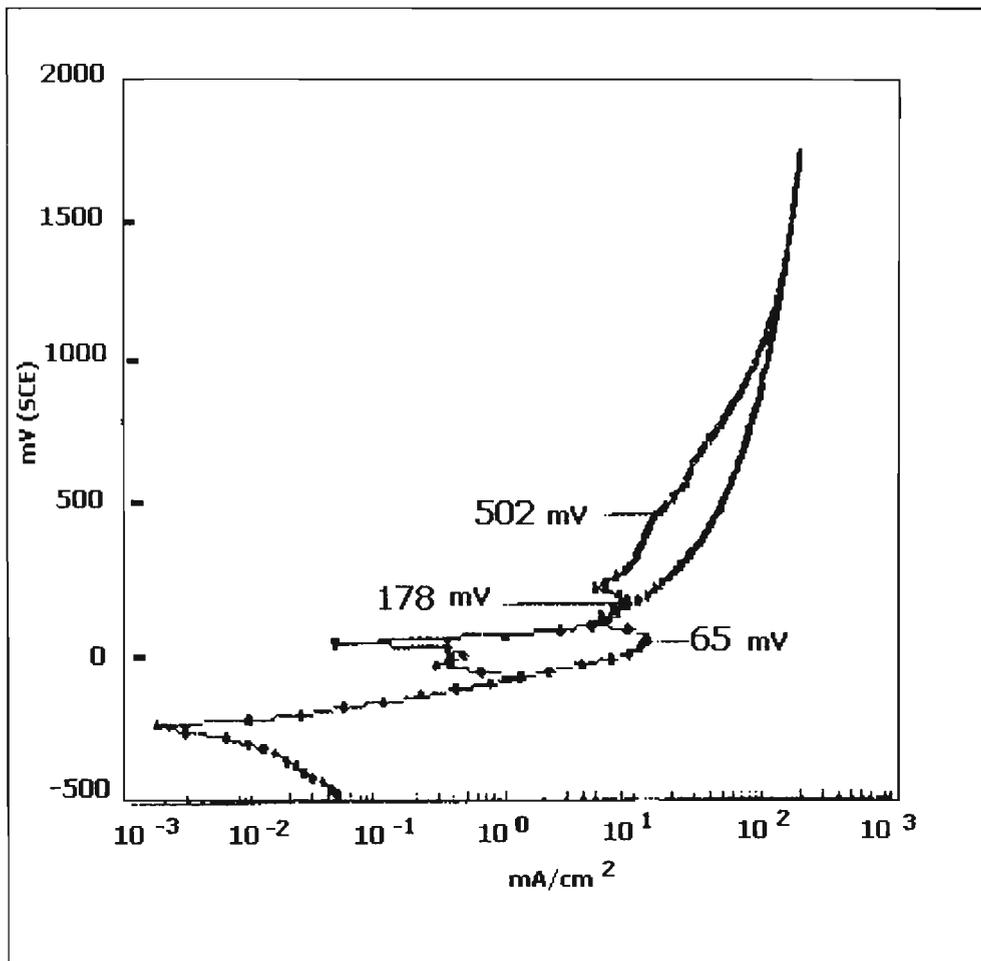


Figura I.2.5.7.1.- Curva de polarización aplicada a una muestra de cobre de alta pureza en agua de mar sintética<sup>61</sup>.

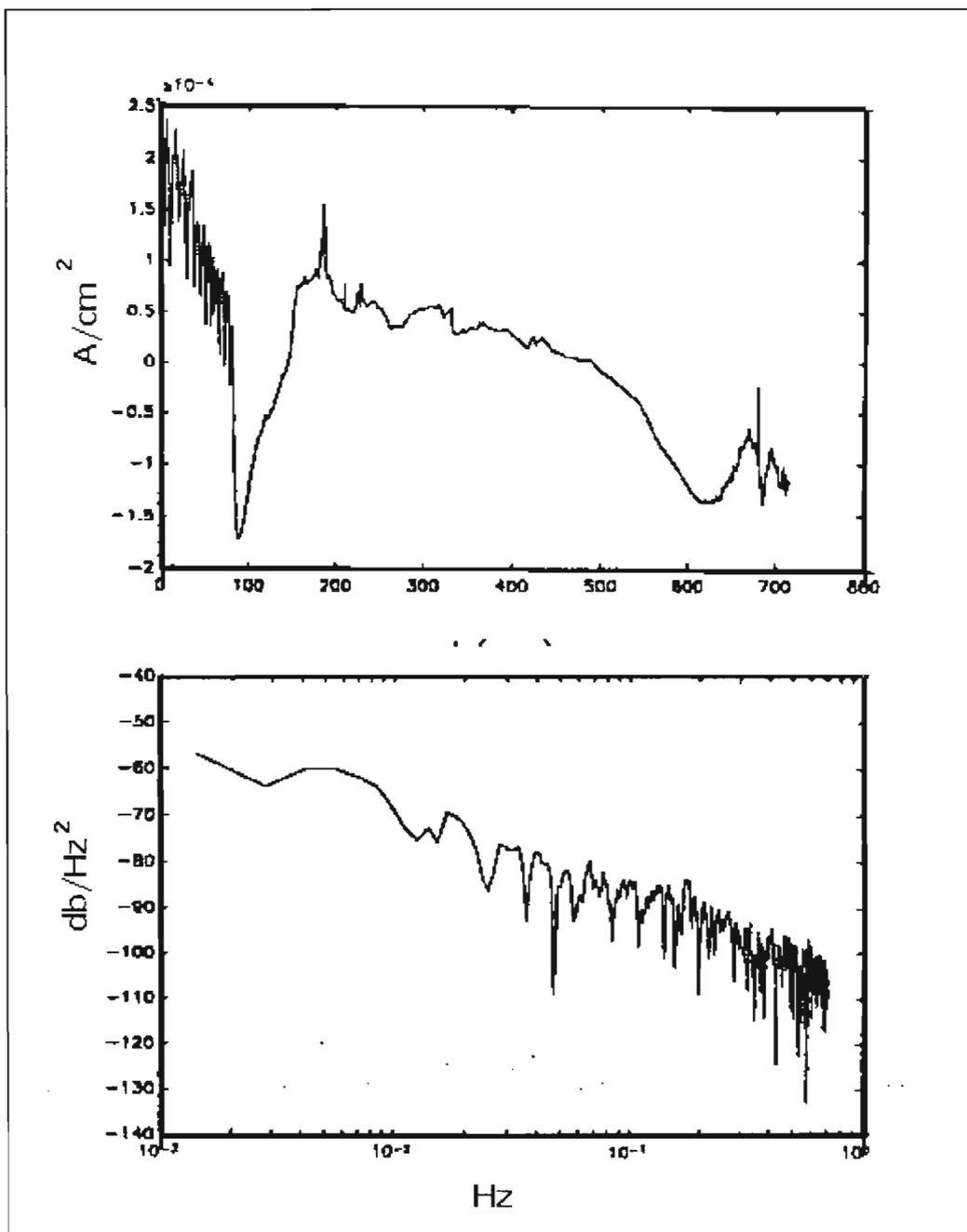


Figura I.2.5.7.2.- Serie de tiempo y densidad espectral del cobre en agua de mar sintética a 10mV con respecto a un electrodo de calomel saturado.<sup>61</sup>

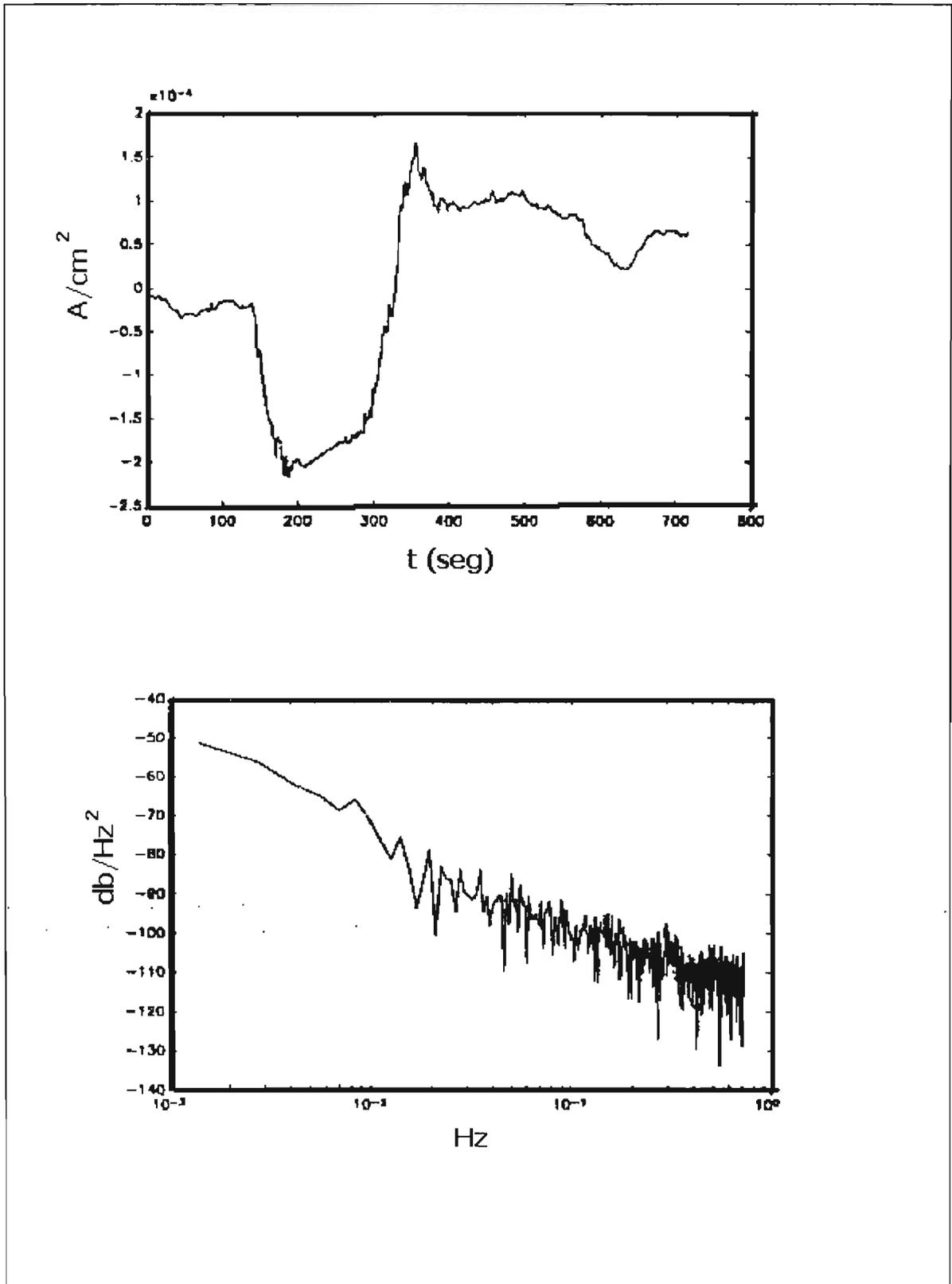


Figura I.2.5.7.3.- Serie de tiempo y densidad espectral del cobre en agua de mar sintética a 65 mV con respecto a un electrodo de calomel saturado<sup>61</sup>.

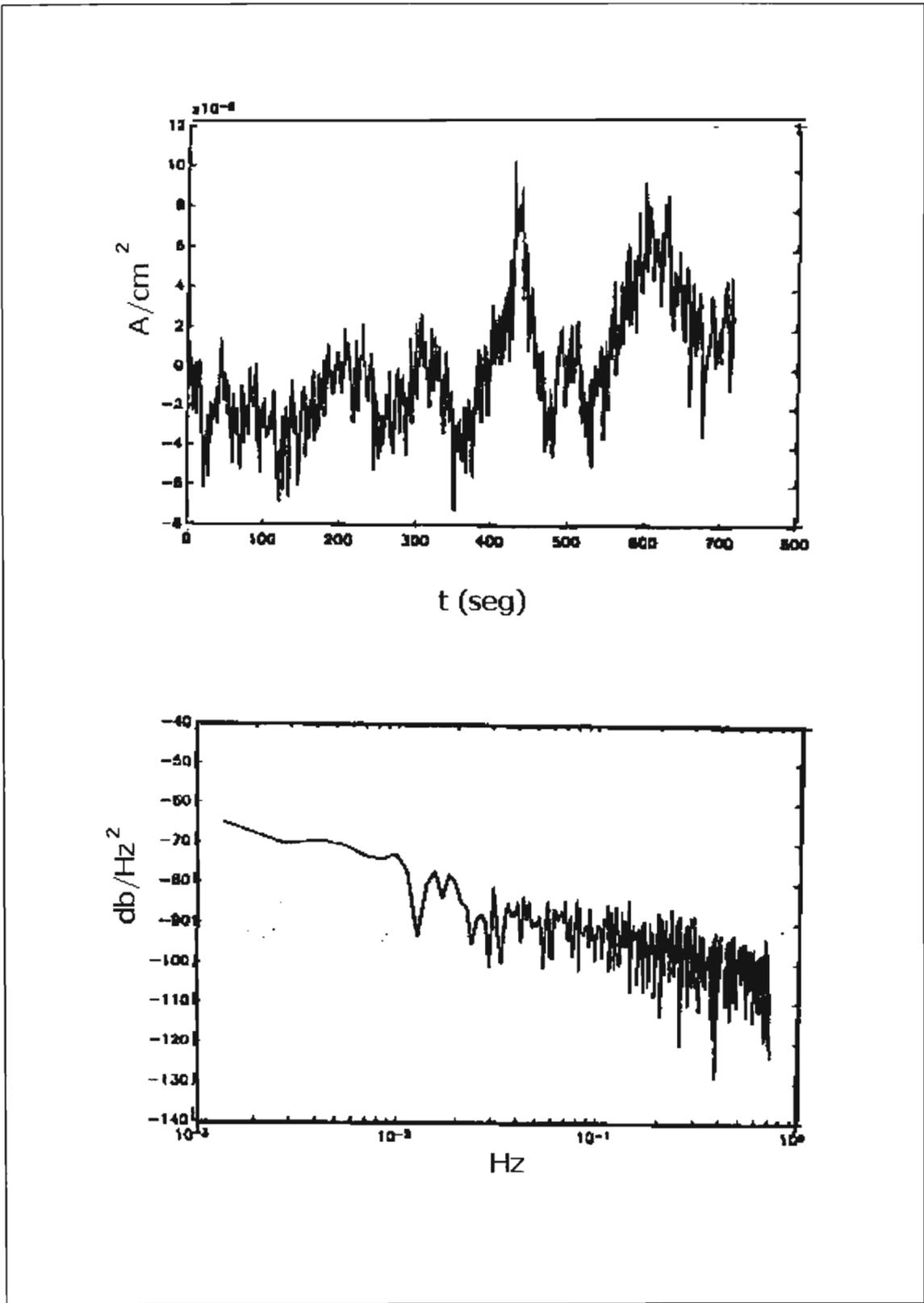


Figura I.2.5.7.4 - Serie de tiempo y densidad espectral del cobre en agua de mar sintética a 178 mV con respecto a un electrodo de calomel saturado.<sup>61</sup>

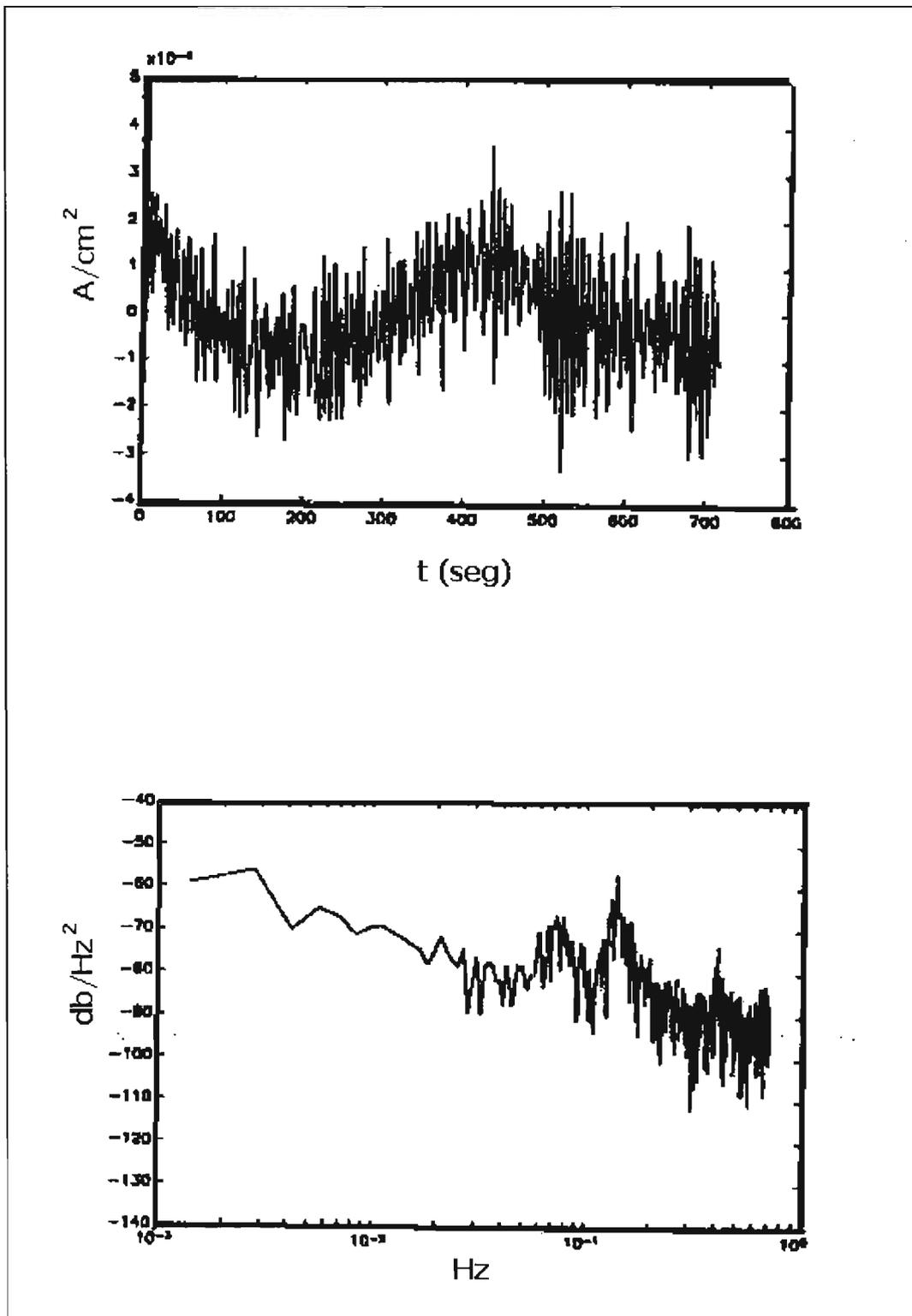


Figura I.2.5.7.5 - Serie de tiempo y densidad espectral del cobre en agua de mar sintética a 500 mV con respecto a un electrodo de calomel saturado.<sup>61</sup>

Con las descripciones realizadas de los diferentes modelos de mecanismo de picadura mencionados y la descripción de la técnica de ruido electroquímico que involucra algunos ejemplos de la utilidad del análisis estadístico además de los espectros de potencia podemos suscribir que constituirían una parte que supone el comportamiento de la picadura como un fenómeno no lineal. Sin embargo, paralelamente a estas tendencias han existido también una serie de esfuerzos importantes que han tratado de modelar la picadura desde un punto de vista estocástico (aleatorio) como el caso de Evans, Meras y Queneau<sup>71</sup> en 1933; Nathan y Dulaney<sup>72</sup> en los años setentas apoyados estos últimos autores por la Conferencia de Corrosión Localizada en el año 1971 que se celebró en Williamsburg, Virginia E.U.A., donde de acuerdo a los trabajos presentados se establece la naturaleza estocástica mencionada. Inclusive, más tarde, en el año 1985 William et al.<sup>73,74</sup> plantea su propio modelo estocástico confirmando este criterio.

Otra línea de investigación fue la iniciada por Corcoran et al.<sup>38</sup> en 1992 y García Ochoa, Uruchurtu et al.<sup>61</sup> en 1996 donde encuentran que el fenómeno corrosión por picadura tiene una naturaleza caótica y no estocástica.

Es por esto necesario continuar nuestra revisión en torno a la picadura de los siguientes aspectos: La modelación estocástica, la teoría del caos y el análisis recursivo.

Para facilitar la lectura y comprensión de los dos primeros aspectos se muestran algunos ejemplos de aplicación y finalmente para el caso del análisis recursivo se consideran algunos ejemplos del análisis de señales en sistemas biológicos culminando con los siguientes capítulos: Resultados y Discusión además de las conclusiones del presente trabajo.

### I.2.6.- Modelo Estocástico

William et al.<sup>67,73,74</sup> plantea un modelo estocástico de nacimiento y muerte, para las oscilaciones de corriente durante el fenómeno de corrosión por picadura, estableciendo de esta manera tres instancias del mecanismo de picado, las cuales son:

- Un conjunto de eventos que corresponden a la nucleación de las picaduras, los cuales tienen asociadas una frecuencia  $\lambda$  ( $s^{-1}cm^{-2}$ ).
- Otro conjunto de eventos, asociados a la repasivación o muerte de las picaduras, que también incluye una frecuencia característica  $\mu$  ( $s^{-1}$ ).
- Finalmente un tiempo crítico ( $t_c$ ) que corresponde a la edad de las picaduras para que estas sean estables.

Aquí cobra una particular importancia la probabilidad de supervivencia de especímenes no picados (todavía en el estado de prepicado). En la figura I.2.6.1 se presenta un ensamble de transitorios de series de tiempo en corriente para un acero (18 Cr-13Ni-1Nb), utilizando un área de exposición de  $5\text{ cm}^2$  inmersa en una solución de 0.028 M de NaCl a una condición potencioestática de 50 mV con respecto a un electrodo de calomel saturado.

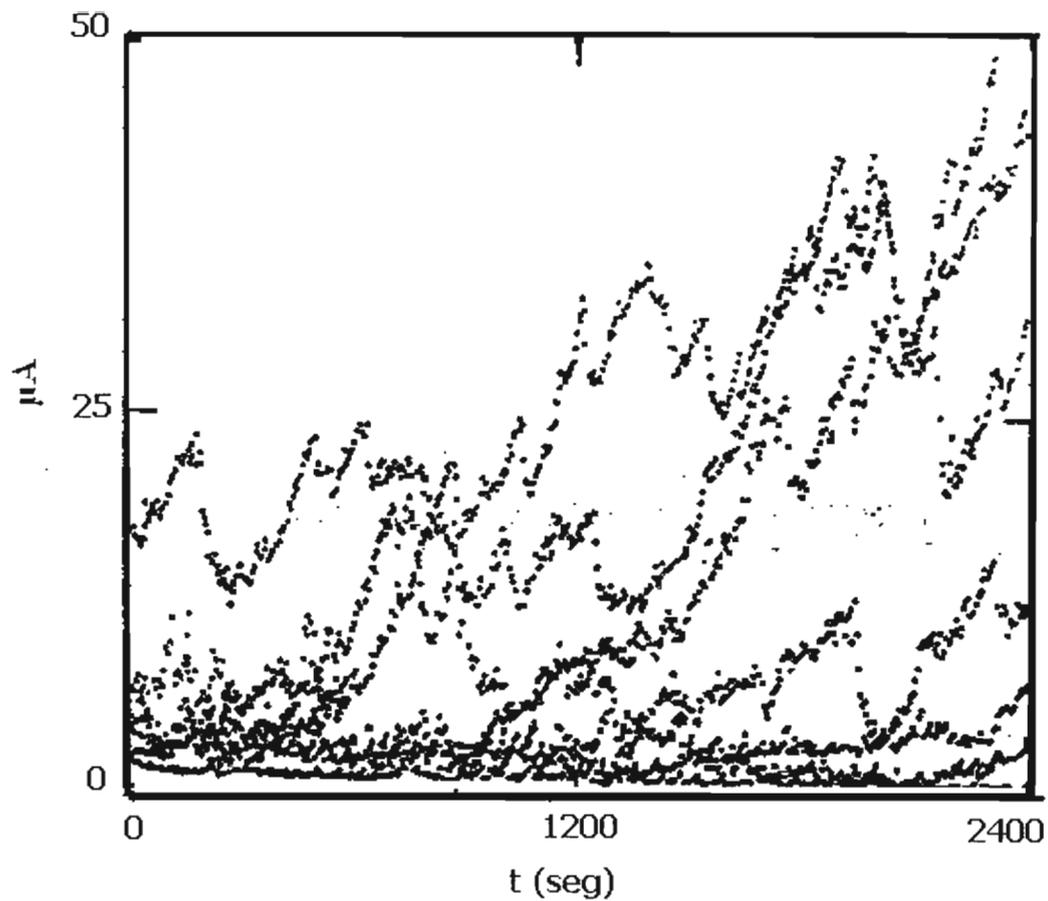


Figura I.2.6.1.- Ensamble de transitorios de series de tiempo en corriente para un acero (18 Cr-13 Ni-1Nb), con un área de exposición de 5 cm<sup>2</sup> inmersa en una solución de 0.028 M de NaCl sometido a un potencial de 50 mV.<sup>67</sup>

El estado de prepicado es modelado por un proceso de nacimiento y muerte. La media y la variancia de la corriente resultante de las picaduras inestables puede ser obtenida para los casos límite de períodos cortos y largos. En períodos cortos, el sistema es dominado por el nacimiento de centros inestables y la variancia puede expresarse como sigue:

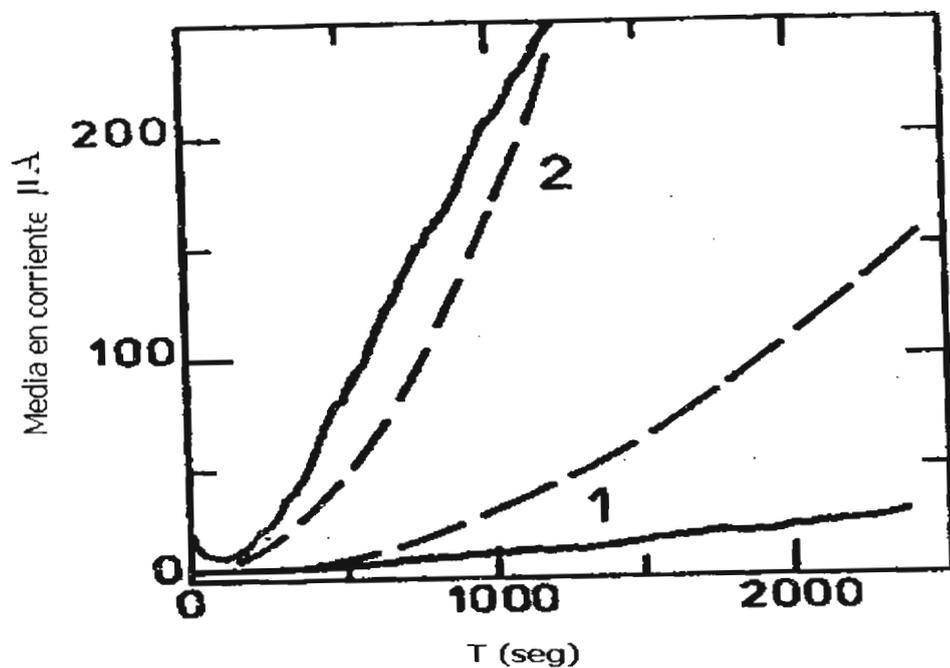
$$\text{Ec. I.2.6.1.- } \frac{\sigma(l)}{l} = \frac{1}{\sqrt{a\lambda t}}$$

“a” representa el área del espécimen. Para períodos largos, el sistema alcanza un equilibrio de distribución del número n y “t” la edad de picaduras inestables, de modo que se llega a la siguiente expresión:

$$\text{Ec. I.2.6.2.- } \frac{\sigma(l)}{l} \approx \sqrt{\frac{\mu}{a\lambda}} \approx \frac{1}{\sqrt{n}}$$

Al comparar éstas razones con las mismas razones obtenidas experimentalmente, Williams et al.<sup>73,74</sup> mostraron un buen acuerdo, especialmente para altos potenciales de polarización, como podemos observar en la figura . I.2.6.2.a y b.

a)



b)

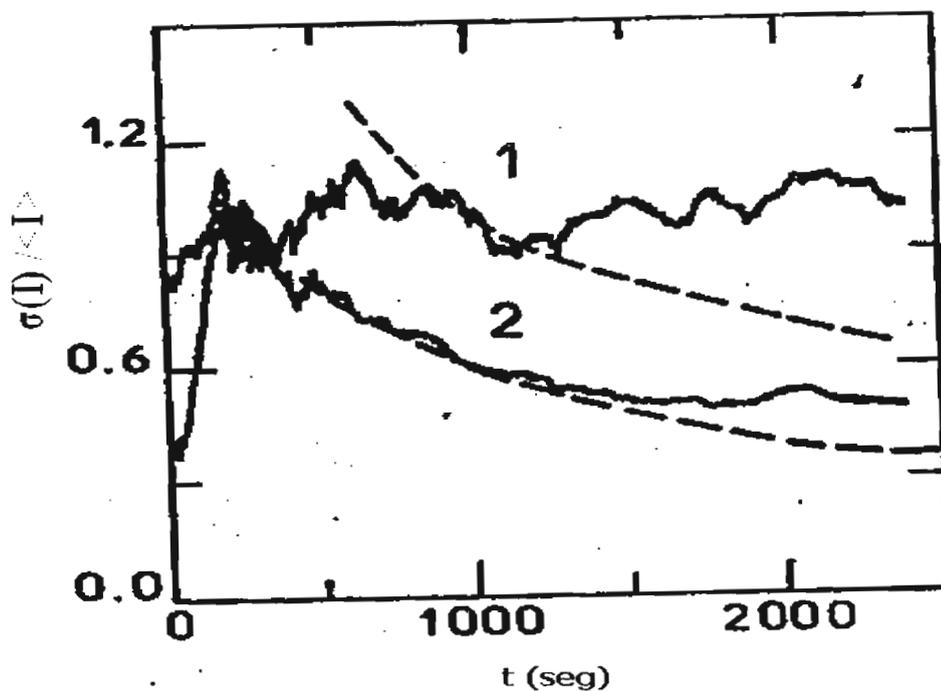


Figura I.2.6.2 Ensamble de media de corriente (a) y radio ó relación de desviación estándar /media de corriente. (Fe en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M y  $\text{Cl}^-$  0.003 M). Las líneas punteadas son resultados teóricos. Curva 1: 50 mV /ECS; Curva 2 : 200 mV/ ECS.<sup>73,74</sup>

Dawson, et al.<sup>67</sup> ha obtenido en aluminio puro en una solución al 3% de NaCl un ruido blanco en el límite de la baja frecuencia. Ellos concluyeron que el análisis de la densidad espectral de las fluctuaciones de potencial proporciona un medio por el cual el ataque corrosivo puede ser caracterizado. Las pendientes de -20dB/decada o menos son indicativas de corrosión por picadura, mientras que una pendiente mayor de -20dB/década, representa corrosión generalizada ó un estado pasivo.

Ellos han notado que la evolución de hidrógeno puede ser un factor que contribuye a los niveles de ruido en alta frecuencia observados.

Aunque la susceptibilidad de varios metales a la corrosión localizada ha sido verificada en varios medios para probar el análisis de la aproximación estocástica<sup>53, 54, 67</sup>, muy pocas comparaciones minuciosas están disponibles porque hasta ahora no habido un número suficiente de investigaciones de este tipo, y varias condiciones experimentales no son totalmente equivalentes. Gabrielli, et al.<sup>67</sup> propone que se debe poner más atención en los procedimientos utilizados para crear las condiciones de picadura; la introducción de iones cloruro antes y después de los cambios de potencial hacia valores más nobles tiene gran significado para influir en el desarrollo de la capa pasiva.

Sería interesante según Gabrielli<sup>67</sup> comparar resultados de estas aproximaciones estocásticas de la corrosión localizada basada en el análisis de las cantidades eléctricas con otras aproximaciones que toman en cuenta otros aspectos estocásticos del ataque localizado; como por ejemplo, características geométricas. En esta ventana; se han establecido resultados valiosos referentes a la distribución espacial de la picadura por procesamiento de imágenes<sup>67</sup>, la distribución de tamaño de picadura y la elipsometría microscópica entre otros.

Como ya se mencionó anteriormente, los trabajos de Corcoran, et al.<sup>38</sup> en 1992 y Garcia Ochoa, Uruchurtu, et al.<sup>61</sup> (1996) establecen que la picadura es de naturaleza caótica y no estocástica. Para facilitar la comprensión de dicha naturaleza caótica asociada a la picadura es necesario agregar una descripción de la teoría del caos reforzada con aplicaciones experimentales para los estudios del fenómeno de corrosión por picadura y enmarcar las consideraciones que soportan más estos conceptos que están desplazando poco a poco los modelos estocásticos.

### **I.3.- Introducción**

#### **I.3.1.- Teoría del Caos**

¿Qué es exactamente el caos? El nombre teoría del caos viene del hecho de que los sistemas que la teoría describe son aparentemente desordenados, pero la teoría del caos se refiere a un orden subyacente en datos aparentemente aleatorios.

Anteriormente el mundo de los matemáticos había sido confinado al mundo de la linealidad, en el pasado los únicos sistemas que podían ser entendidos eran los sistemas lineales es decir aquellos que seguían un patrón predictivo como las ecuaciones lineales, funciones lineales, álgebra lineal, programación lineal etc. Sin embargo, el mundo en que vive la humanidad no es ni remotamente lineal, de hecho el mundo puede caracterizarse como no lineal con una linealidad escasa.<sup>75</sup>

En el caso de los sistemas dinámicos inclusive hasta buena parte del siglo XX eran considerados como aleatorios e impredecibles.

¿Cuál es la razón por la cual los sistemas con características de dinámica no lineal y de comportamiento caótico no hayan sido considerados para su estudio?

La respuesta esta en una sola palabra: Computadoras, los cálculos involucrados en el caos son repetitivos, aburridos e implican de miles a millones de iteraciones que en los tiempos en que no existían computadoras quedaban fuera del alcance de la capacidad humana.

Muchos juegos se basan en el sorteo de un número ó de una serie de números. Una manera simple y bien conocida de llevar a cabo estos sorteos consiste en lanzar unos dados sobre una mesa tras haberlos agitado previamente con las manos o mediante un cubilete. Bajo el efecto del gran número de choques sufridos, los dados pierden toda memoria de su disposición inicial y el resultado que indican al inmovilizarse es totalmente imprevisible. Encontramos la misma idea en el sorteo de lotería, idea que da a este juego toda su gracia. Este caso trata de someter a una multitud de choques a las esferas portadoras de números antes de elegir un cierto número de ellos.

De acuerdo con el mismo principio muchos fenómenos físicos erráticos o aleatorios nacen también de la coexistencia o la sucesión de un gran número de acciones elementales independientes es decir, sin relación mutua alguna. El movimiento browniano, por ejemplo se manifiesta por un vaivén irregular y aleatorio de partículas microscópicas en suspensión en un fluido. A una escala más macroscópica, la turbulencia se revela análogamente, en las trayectorias muy erráticas, desordenadas y aleatorias de las hojas secas. Este movimiento es debido a la influencia combinada de múltiples torbellinos de tamaños diversos y distintas

velocidades de rotación. ¿Significa esto que todo fenómeno aleatorio resulta necesariamente de un número muy grande de acciones elementales? ¿Puede asimilarse cualquier sorteo a un mecanismo de lotería en el que todos los resultados posibles quedarían mezclados como consecuencia de múltiples acciones elementales independientes?

Menos conocidos que el juego de dados o que la lotería, pero muy utilizados en los programas de simulación numérica, ciertos métodos de sorteo muestran que no es así. Uno de estos métodos, por ejemplo, toma como punto de partida un número irracional comprendido entre 0 y 1. Consiste en calcular luego el doble del número anterior tomando cada vez precaución de restar 1 al resultado si el número obtenido rebasa la unidad. Procediendo así se obtiene una serie de números comprendidos entre 0 y 1. Y cabe demostrar que el orden de estos números es tan imprevisible como si se hubieran obtenido mediante un método de lotería. Sin embargo, la naturaleza del procedimiento seguido es radicalmente distinta. La operación que hace pasar de un número al siguiente es determinista, en el sentido de que cada etapa del cálculo determina estrictamente el resultado siguiente. En estas condiciones, la obtención de números al azar constituye una paradoja desconcertante, ya que aparece un desorden allí donde parecía quedar excluido. Y aquí es donde se puede hablar de un desorden con esencia determinista<sup>79,81,83</sup>.

¿Cuándo fue descubierto el caos por primera vez? El primer experimentador en caos fue el meteorologista llamado Edward Lorenz,<sup>77</sup> en 1960, trabajando en el problema de la predicción del clima, y al realizar una serie de mediciones para ahorrar tiempo, inició sus cálculos justo a la mitad de la secuencia que estaba monitoreando y dejó correr su programa. Más tarde cuando él regresó, observó que la secuencia había evolucionado en forma diferente de la original,<sup>76,77</sup> la diferencia encontrada al revisar sus datos fue el número de cifras decimales utilizados para la secuencia original era de seis y las cifras decimales en su último cálculo fueron tres y a este efecto le denominó efecto mariposa que no es otra cosa que una alta sensibilidad a las condiciones iniciales.

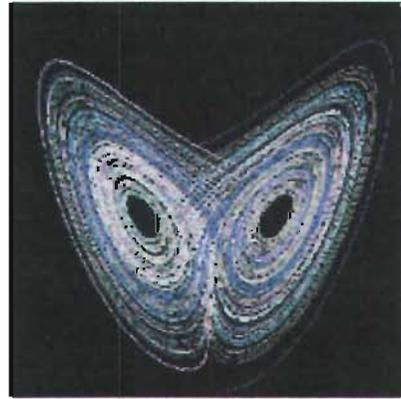
Las ecuaciones del sistema (Esquema I.3.1.1) parecían generar un comportamiento completamente aleatorio, sin embargo al realizar la graficación se estableció una curva con doble espiral encontrando un sistema que nunca repite y con una trayectoria que nunca se intercepta a si mismo, (figura I.3.1.1) años después, se le denominó a esta imagen con el nombre de atractor de Lorenz<sup>75-77</sup>.

$$\mathbf{dx/dt = sy - sx}$$

$$\mathbf{dy/dt = -xz + rx - y}$$

$$\mathbf{dz/dt = xy - bz}$$

Esquema I.3.1.1 Ecuaciones Lorenz



**x**

**t**

Figura I.3.1.1 Atractor de Lorenz<sup>75-77</sup>

En el marco de un enfoque muy distinto de 2 teóricos del Instituto de Bures- sur-Yvette, David Ruelle y Floris Takens<sup>82</sup>, que desconocían el trabajo de Lorenz, abordaron de un modo mas abstracto y matemático la naturaleza profunda de la turbulencia, llegaron a una conclusión conceptualmente equivalente a la de Lorenz<sup>77</sup> de que un sistema agitado por movimientos en los que solo existen tres frecuencias independientes puede desestabilizarse; sus movimientos se hacen entonces totalmente irregulares y erráticos. Estos dos tipos de enfoques demostraron así que sistemas muy simples podían engendrar – teóricamente al menos- comportamientos erráticos. Para identificar su origen determinista se acostumbra a llamar “caóticos” a dichos movimientos mientras que el adjetivo “aleatorio” se reserva normalmente para hablar de los demás comportamientos erráticos. El descubrimiento del caos determinista ha constituido una verdadera revolución conceptual. Uno de los resultados mas señalados a los que han llegado estas investigaciones es la confirmación de que los sistemas reales con un número muy pequeño de variables independientes pueden presentar un comportamiento caótico.

Esperando no ser reiterativos y facilitar la comprensión del concepto sensibilidad a las condiciones iniciales, se presenta una descripción de la sensibilidad de una serie numérica con un orden simple en el modo que se repiten sus dígitos decimales para un valor: de  $X_i = 0.707070$ , cuya iteración genera el siguiente patrón: 0.414141, 0.828282, 0.656565, 0.313131, 0.626262, 0.252525, 0.505050, 0.010101, 0.020202, 0.040404, 0.080808, 0.161616, 0.323232, 0.646464, 0.292929, 0.585858, 0.707070.....

Se observa que ocurre si se cometiera un leve error en el cuarto lugar decimal de un 10%, en la primera iteración el error es ínfimo. En vez de 0.828282 obtenemos un segundo término de 0.8288682. Para el resto de la secuencia tenemos 0.657365, 0.314631, 0.629462, 0.258924, 0.517849, 0.035698, 0.071396, 0.142792, 0.285584... Como se puede observar, el leve error ha cobrado tales proporciones que la nueva serie difiere totalmente de la original.<sup>78</sup>

En realidad, es posible imaginar millares de sistemas susceptibles de volverse caóticos, Dubois y Berge<sup>83</sup> describen un ejemplo sencillo y objetivo: Construir un conjunto heteróclito de cacerolas y otros objetos diversos unidos entre si mediante hilos y resortes del modo que se quiera. Si se suspende el conjunto al aire libre en un día de viento, esta claro que su comportamiento tendrá muchas posibilidades de volverse caótico. (figura I.3.1.2)

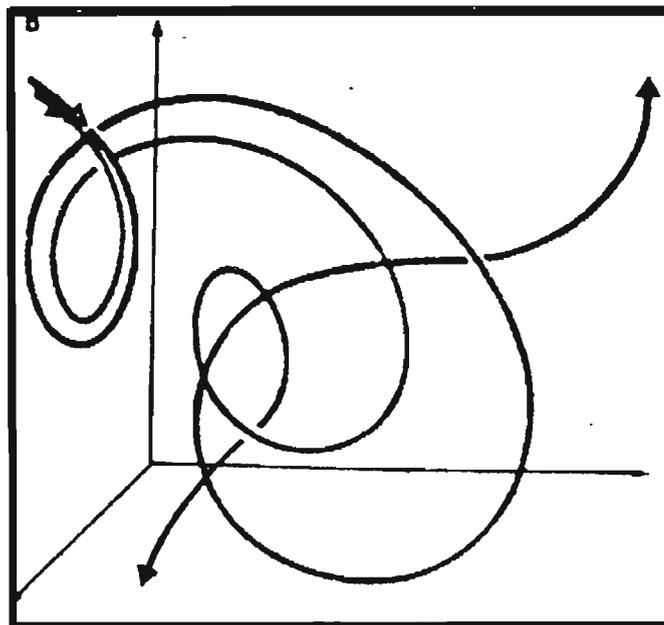
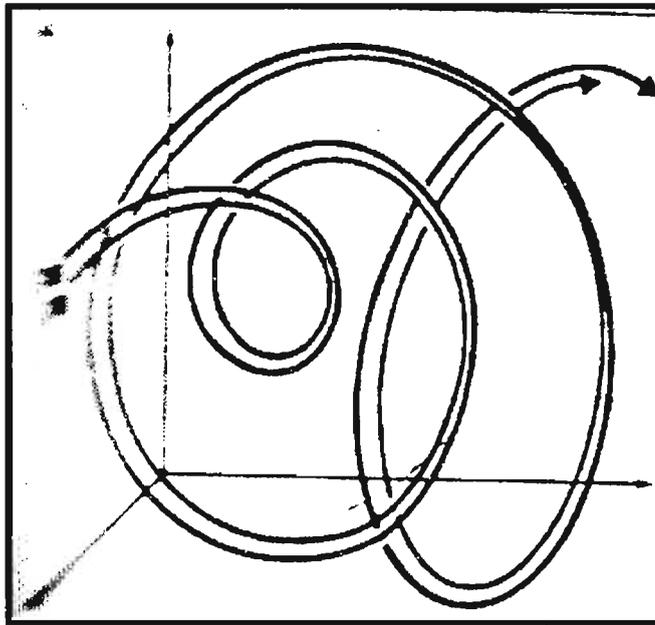


Figura I.3.1.2 Modo de evolución de 2 trayectorias dinámicas al unir un conjunto de cacerolas mediante hilos y resortes

Es muy vasta la cantidad de ejemplos que se pueden mencionar como descriptores de comportamiento caótico. Sin embargo, resulta indispensable introducir previamente conceptos esenciales: Atractor, espacio de fases, grados de libertad de un sistema. Estos conceptos son los que se utilizan para describir el comportamiento dinámico que subyace a todo fenómeno dependiente del tiempo: El comportamiento periódico, nos llevara progresivamente al concepto de atractor extraño, introducido por Ruelle y Takens<sup>82,85</sup>. El comportamiento periódico es el proceso básico de los fenómenos dependientes del tiempo. Dicho comportamiento está caracterizado por la ocurrencia de sucesos que se repiten a intervalos regulares cuyo espaciado se llama período. El mecanismo físico que da origen al comportamiento periódico se denomina oscilador. Se trata, por ejemplo, de un volante de reloj que gira libremente sin rozamiento alrededor de su eje. Si se suelta con un cierto ángulo con respecto a la vertical, este volante se pone a oscilar con un período bien definido.

### **I.3.1.1 Sistemas Disipativos y No Disipativos, Punto Fijo, Atractores, Espacio Fase y Grados de Libertad.**

Los físicos dan una representación muy simple de su dinámica mediante la sucesión de puntos que expresan la velocidad del volante en función de su ángulo con la vertical en todo instante. La velocidad nula para el ángulo más grande, aumenta luego hasta un valor máximo que se alcanza cuando el ángulo es nulo, y luego decrece para los valores opuestos al ángulo. (Figura I.3.1.3) La curva cerrada así obtenida es la que resulta descrita en cada período de oscilación del péndulo. El hecho de que la curva sea única pone de manifiesto la periodicidad del movimiento. Esta curva es una trayectoria dinámica del oscilador, lo mismo que la pista del circuito “24 hrs de LeMans” es la trayectoria esperada de los coches participantes. En el caso del volante sin rozamiento sobre su eje, un conjunto de condiciones iniciales (velocidad y ángulo de lanzamiento) determina una trayectoria única. Se trata de una de las propiedades esenciales de los sistemas “No disipativos” (llamados también Hamiltonianos) para los cuales hay conservación de energía. En el entorno cotidiano, sin embargo, la imposibilidad de realizar un péndulo sin rozamiento hace que la hipótesis de la disipación sea poco realista. Por lo cual, resultan más interesantes para nuestro caso los sistemas “disipativos”. Un ejemplo típico es el péndulo real. El rozamiento conlleva la disipación de la energía de un péndulo de esta clase y se traduce en un par resistente que frena el movimiento. Tras la puesta en marcha, la amplitud de las

oscilaciones disminuye hasta anularse. De hecho, se puede decir que el volante de un reloj que no ha sido fijado, lanzado con una cierta velocidad, oscila cada vez menos hasta que se detiene por completo sean cuales sean las condiciones de lanzamiento. Ello se traduce en unas trayectorias dinámicas, todas las cuales tienden hacia un punto, llamado “punto fijo” o punto de equilibrio, por traducir el estado estacionario del volante: velocidad angular nula y ángulo nulo con la vertical.<sup>78-81</sup>

Por ello, se procura mantener las oscilaciones de todo péndulo compensando los efectos de amortiguamiento. Una aplicación familiar de este mantenimiento es el que se realiza en los relojes de pared cuyo movimiento periódico se manifiesta por su tic-tac regular. En tal caso, la energía disipada por rozamiento queda compensada por un aporte de energía gracias a los sistemas de escape vigente en los relojes mecánicos de calidad corriente.

Con toda generalidad para todo péndulo forzado cualquiera que sea la amplitud inicial de lanzamiento, hay evolución hacia un estado periódico único (pero cuyo período depende principalmente del rozamiento). Ello se traduce en una convergencia de las trayectorias dinámicas (velocidad en función del ángulo) hacia una curva cerrada única (una elipse si las oscilaciones son de pequeña amplitud) y descrita periódicamente por el punto representativo del péndulo. Esta curva cerrada representativa de un régimen periódico fue denominada “Ciclo Límite” por Poincaré<sup>78-81</sup> (figura I.3.1.3).

El punto fijo y el ciclo límite son atractores: atraen hacia ellos todas las trayectorias dinámicas engendradas a partir de diversas condiciones de lanzamiento posibles. Así, tras un lapso de tiempo más o menos largo, todas estas trayectorias van a parar al atractor, igual que el lecho de un río es un atractor para todos los cursos de agua, del más pequeño al más grande, que nacen en la cuenca de aquel. Análogamente, el curso de la moneda en función de los días es la traducción geométrica de una actividad económica. Las variables que están en la base de la construcción de dicho espacio son magnitudes reales y a cada punto le corresponde una situación física bien determinada. Así, el espacio-fase del volante de reloj esta construido a partir de las variables velocidad angular y ángulo con respecto a la vertical.

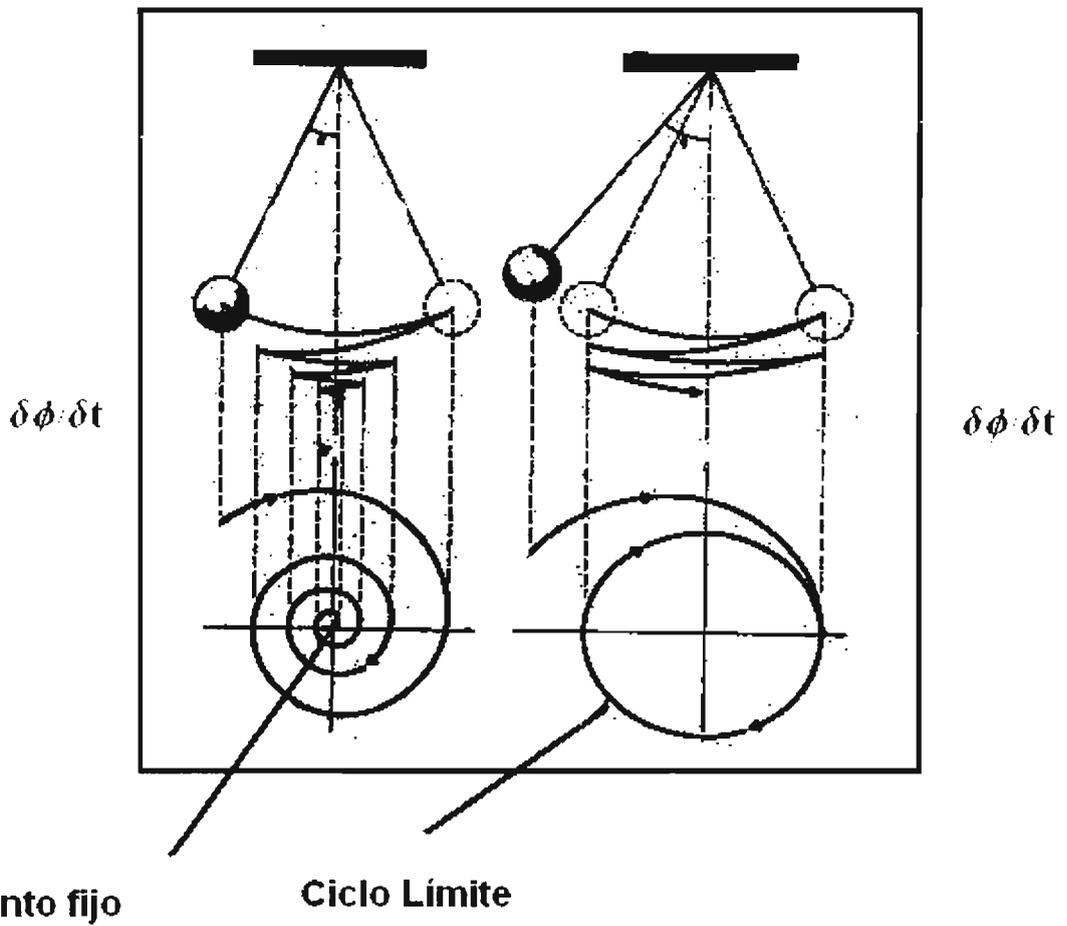


Figura 1.3.1.3 Descripción del Punto Fijo y el Ciclo Límite a través del Pendulo<sup>78-81</sup> en una relación de velocidad angular ( $\delta\phi$ ) versus tiempo ( $\delta t$ ).

La elección de estas variables no es arbitraria. El interés que el espacio- fase presenta esta ligado precisamente al hecho de que debe contener toda la información sobre la dinámica del sistema estudiado. Así pues, hay que elegir las magnitudes necesarias y suficientes para la determinación de esta dinámica. Además, dichas magnitudes tienen que ser independientes para que cada una aporte su propia información. Ello significa también que si una de ellas no está bien definida, subsiste una cierta libertad en la determinación del estado considerado. En el caso del péndulo, por ejemplo, si definimos en un instante dado la posición, nos queda todavía plena libertad para fijar la velocidad. En cambio, si la posición y la velocidad están fijas, toda la dinámica queda definida. Llegamos así al concepto grados de libertad, que se puede considerar igual a la dimensión del espacio- fase. El volante del péndulo, por ejemplo cuyo espacio-fase tiene 2 dimensiones, es un sistema con 2 grados de libertad.<sup>78-81</sup>

¿Qué ocurre en el caso de un sistema biperiódico, es decir que posea no una sino dos frecuencias de oscilación independientes? Un ejemplo es que el viene dado por el volante de un reloj sometido, además de la gravitación, a una fuerza exterior. Aquí podemos decir que el correspondiente espacio- fase es construido a partir de las variables del oscilador de partida, a las que hay que añadir una variable suplementaria a la fuerza periódica exterior. Por ello para describir el comportamiento del péndulo forzado tomamos como tercera variable la fase de la fuerza exterior. En el espacio así definido, que tiene tres, la trayectoria se parece a un toroide.<sup>83</sup>

### **I.3.1.2 CUASI-PERIODICIDAD**

La cuasi-periodicidad, por definición, ocurre, cuando un proceso oscilatorio es modulado por otro proceso oscilatorio con una frecuencia muy cercana al proceso oscilatorio original. Y si el sistema es adicionalmente modulado por un tercer proceso oscilatorio, se desestabiliza y se convierte en caótico. Este escenario Ruelle y Takens<sup>82,84, 85 y 89</sup>, lo definieron como la ruta cuasi-periódica hacia el caos. Retomando el concepto de cuasi-periodicidad, se dice, que para un grupo de oscilaciones que tiene asociadas dos frecuencias se considerará como una serie de tiempo con un régimen cuasi-periódico y en dicha serie este grupo de oscilaciones se manifestará como pulsación, la cual ocurre cuando dos trenes de ondas de misma amplitud, pero de frecuencias ligeramente distintas, se propagan en la misma región. Tal caso se produce cuando 2 cuerdas de piano accionadas por la misma tecla están ligeramente desafinadas.<sup>104,105</sup>

Consideremos algún punto del espacio por el cual se están transmitiendo las ondas simultáneamente. En la figura I.3.1.2.1 a se han representado en función del tiempo las elongaciones debidas a ambas ondas. Aplicando el principio de superposición para hallar la vibración resultante se obtiene la grafica I.3.1.2.1 b, en la se ve que la amplitud varía con el tiempo. Estas variaciones de amplitud originan variaciones de sonoridad que se denominan pulsaciones. Las elongaciones debidas a las dos ondas que pasan simultáneamente por un punto del espacio se pueden escribir:

**Ec. I.3.1.2.1** a)  $y_1 = Y\cos 2\pi f_1 t$ ,      b)  $y_2 = Y\cos 2\pi f_2 t$

(Se suponen iguales amplitudes).

En virtud del principio de superposición, la elongación resultante es :

**Ec. I.3.1.2.2** c)  $y = y_1 + y_2 = Y(\cos 2\pi f_1 t + \cos 2\pi f_2 t)$

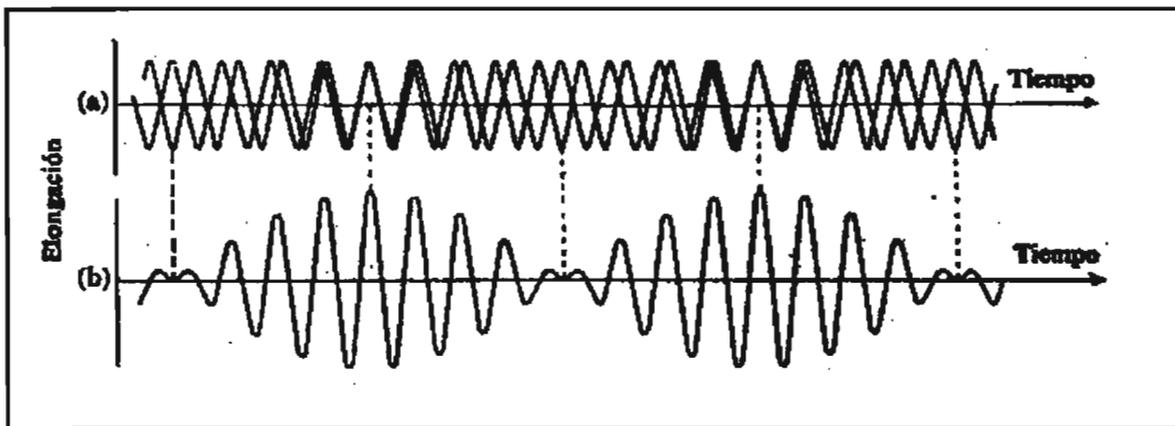


Figura I.3.1.2.1.- Las pulsaciones son fluctuaciones de amplitud producidas por 2 ondas de frecuencias ligeramente diferentes.<sup>104,105</sup>

Al establecer las amplitudes iguales se observa en la figura I.3.1.2.2 la pulsación obtenida.

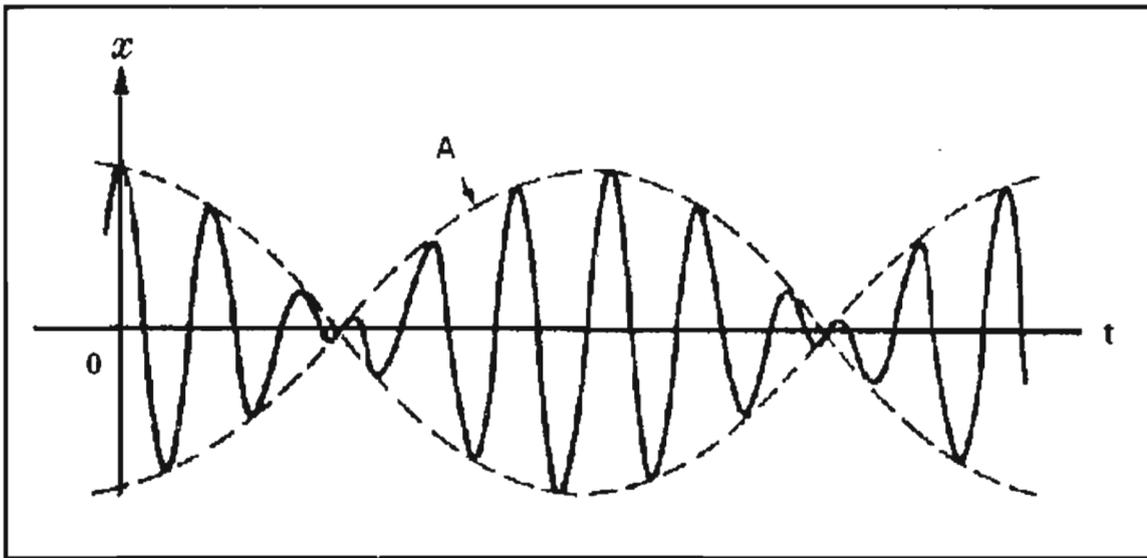


Figura I.3.1.2.2.- Pulsaciones producidas cuando las dos amplitudes son iguales.<sup>104,105</sup>

### I.3.2.- Sistemas Dinámicos

Dentro de los sistemas dinámicos, se pueden clasificar a grosso modo en:

- Estable
- Inestable
- Caótico

Un sistema estable tiende a lo largo del tiempo a un punto, u órbita según su dimensión (atractor). Un sistema inestable se escapa de los atractores. Y un sistema caótico manifiesta los dos comportamientos. Por un lado, existe un atractor por el que el sistema se ve atraído, pero a la vez, dispone de "fuerzas" que lo alejan de él. De esa manera, el sistema permanece confinado en una zona de su espacio de estados, pero sin tender a un atractor fijo.

Una de las mayores características de un sistema caótico es que tiene una gran dependencia de las condiciones iniciales. De un sistema del que conocemos sus ecuaciones características, y con unas condiciones iniciales fijas, se puede conocer exactamente su evolución en el tiempo. Pero en el caso de los sistemas caóticos, una mínima diferencia en esas condiciones, hacen que el sistema evolucione de manera totalmente distinta.<sup>79</sup>

Esto no significa que sea imposible el estudio de este tipo de fenómenos que a pesar de ser muy complejos presentan invariables como puede ser los exponentes Lyapunov<sup>79,81</sup> que son una medida de la sensibilidad del fenómeno a las condiciones iniciales y ofrecen conocer la ausencia o presencia de caos y el nivel de éste en el fenómeno que se estudia.

Retomando las definiciones básicas, se considera que un sistema dinámico es aquel sistema que evoluciona en el tiempo y utiliza un mapeo destinado a enfocar la dinámica; es decir los modos en que se mueve y transforma el sistema, el que también es conocido como espacio de fase.<sup>75,80</sup>

La ruta en el espacio-fase trazada por una solución de un valor inicial es llamada órbita ó trayectoria de un sistema dinámico, si el estado va tomando valores reales es continuo y si es una secuencia de puntos es discreto.

Si se tiene un sistema no autónomo donde el mapeo o campo vectorial depende explícitamente del tiempo; entonces, se debe incluir el tiempo como coordenada del espacio-fase<sup>75-80</sup>.

Características del Espacio-Fase:

- Un espacio de fase puede ser finito como las dos posibilidades de una moneda,
- infinitamente contable ( variables de estado que son integradas)
- infinitamente incontables ( variables de estado y números reales)

Las variables que están en la base de la construcción del espacio de fase son magnitudes reales y a cada punto le corresponde una situación física bien determinada. La elección de estas variables no es arbitraria. El interés que el espacio-fase presenta para los dinamistas esta ligado precisamente al hecho de que debe contener toda la información sobre la dinámica del sistema estudiado

Una definición quizás un poco coloquial acerca del atractor pero que facilita la comprensión de su esencia es considerarlo como una región del espacio-fase que ejerce una atracción “magnética” sobre un sistema y parece arrastrar el sistema hacia sí, es decir, se refiere a un estado en el cual el sistema se establece; se dice que un sistema dinámico disipativo (que no conserva su energía) puede establecerse dentro de un atractor.

Una definición formal establecida por los físicos es considerar un atractor como un límite asintótico de la solución que al mismo tiempo alcanza el infinito.<sup>80</sup>

Los atractores pueden ser: Atractores de punto fijo, atractores de ciclo límite y atractores  
extraños.<sup>81</sup>

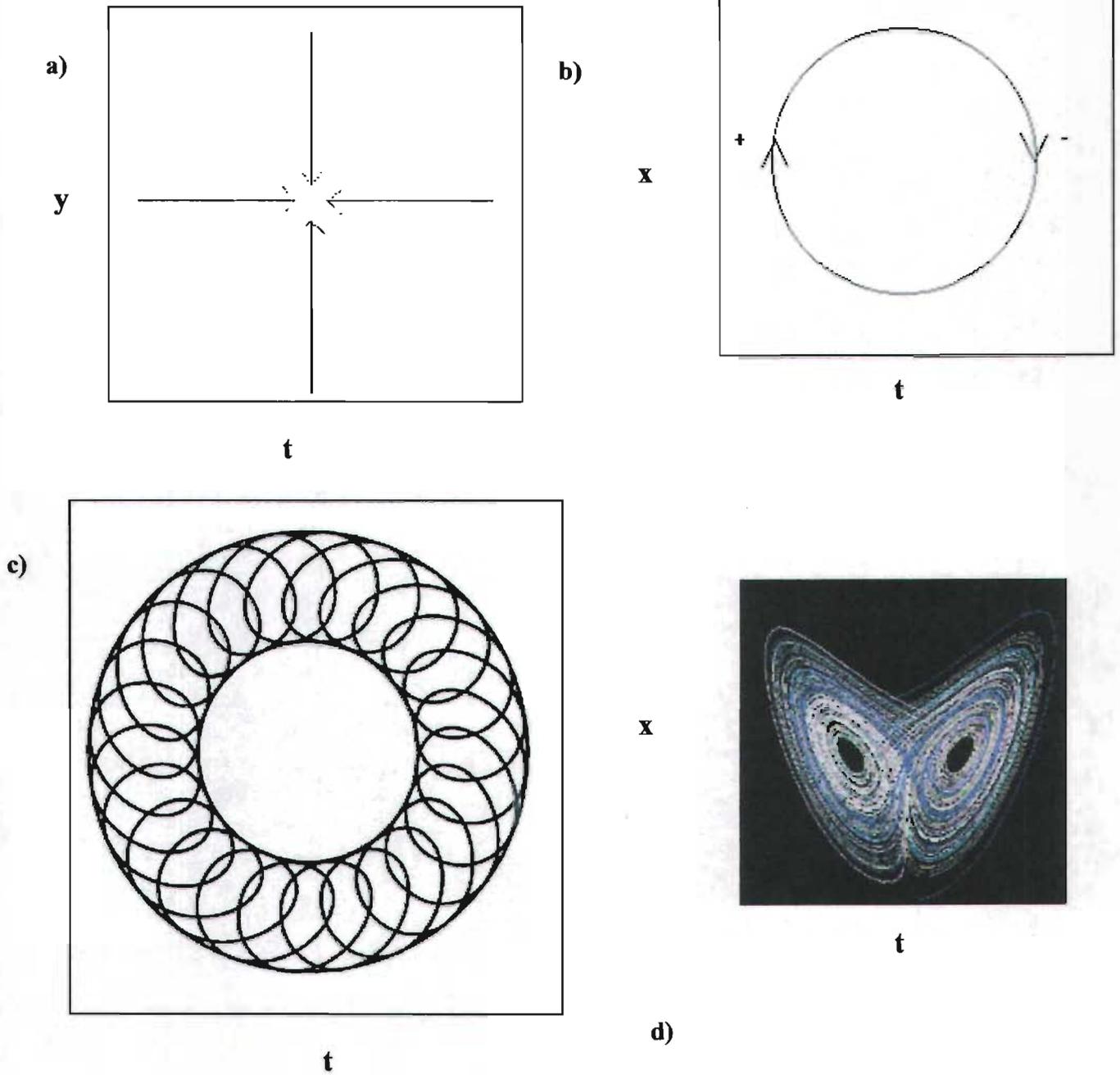


Figura I.3.2.3.- a) Punto fijo, b) Ciclo límite, c) Toroide y d) Atractor extraño.<sup>81</sup>

Antes de revisar algunos aspectos relacionados con la métrica y/o caracterización de los atractores mediante el empleo de invariantes como coeficientes Lyapunov, coeficiente de correlación y dimensión fractal entre otros, es importante establecer la definición de atractor extraño.

El término fue introducido por primera vez por Ruelle y Takens<sup>82</sup> en 1971 en un estudio relacionado con la turbulencia de un flujo de fluidos. Ellos notaron que el movimiento periódico se vuelve inestable resultando en un objeto geoméricamente extraño aunque algunas veces es utilizado para denominar cualquier atractor caótico; sin embargo, el término debe ser reservado exclusivamente para un atractor en el espacio de estado al que se le puede asociar una dimensión fractal la cual esta relacionada con la autosimilitud y la irregularidad, este último término nos puede ayudar a comprender la definición de atractor caótico; por ejemplo, se dice que una línea tiene una dimensión de 1, un cuadrado tiene una dimensión de 2 y un cubo tiene una dimensión igual a 3, es decir, es tridimensional, como podemos notar, se tienen valores enteros y el caso de la dimensión fractal se refiere a valores fraccionales; los cuales están asociados a imágenes irregulares que podemos ver a diferentes escalas y se sigue observando la misma imagen; es decir, cualquier porción magnificada considerada de un fractal se dice que es auto-similar.<sup>83</sup>

Entre los estudios referentes a la corrosión por picadura, ésta se asocia con atractores extraños obtenidos mediante la técnica de ruido electroquímico de sus diferentes series de tiempo y se han efectuado mediciones de algunas invariantes como son el coeficiente Lyapunov y la dimensión de correlación, por lo que a continuación se describen sus definiciones para que posteriormente sea posible enfocarse en la revisión de algunos ejemplos de aplicación que relacionen los diferentes atractores que se pueden obtener cuando se presente el fenómeno de corrosión por picadura e inclusive, sea posible detectar la presencia o ausencia de caos<sup>8,9,61</sup>.

**1.3.3.- Reconstrucción de la dinámica de un sistema desde una serie de tiempo**

¿Como reconstruir la dinámica del sistema desde las series de tiempo de una variable sencilla? Un método relativamente simple fue desarrollado por Grassberger y Proccacia<sup>71</sup>. Este método determina si el funcionamiento a largo plazo de un sistema es confinado para establecer un espacio de estado multidimensional (si el atractor existe) y la dimensión de este subespacio y el número mínimo de variables que gobiernan el sistema.

.Grassberger y Procaccia<sup>84</sup> desarrollaron un método diferente para caracterizar un atractor el cual puede ser obtenido fácilmente a partir de una serie de tiempo y esta aproximadamente relacionada a la dimensión fractal. La dimensión de correlación  $v$  es obtenida por considerar correlaciones entre los puntos de la serie de tiempo sobre un atractor. Las variables  $n$  del sistema serán denotadas por  $\{X_k\}$  para  $(k = 1 \dots n)$  y  $\{X_i(t)\}$  sea la variable de la serie de tiempo extraída del experimento.

El procedimiento implica la construcción de un grupo de puntos sobre un atractor.

**Ec. I.3.3.1**  $\{Y_i\}_{i=1,N} = \{X_1(t_i) , X_1(t_i + \tau) , X_1(t_i + 2\tau) \dots \dots X_k(t_i + (n-1)\tau)\}$

Donde  $\tau$  es arbitrario pero un incremento fijo y  $t_i, i = 1 \dots N$  son intervalos de tiempo espaciados. Un punto de referencia  $\underline{Y}_i$  y todas las distancias  $|\underline{Y}_i - \underline{Y}_j|$  de los puntos restantes es computada. Así la correlación integral del atractor puede ser calculada mediante:

**Ec. I.3.3.2**  $C(r) = \frac{2}{N^2} \sum_{i,j=1}^N H(r - |Y_i - Y_j|)$

Es decir, se calcula el número de pares  $|\underline{Y}_i - \underline{Y}_j| < r$ . En la ecuación anterior  $H$  es la función Heaviside,  $N$  es el número de puntos que están sobre el atractor y  $r$  el radio considerado para la función de Heaviside.

En términos prácticos, la función de correlación nos puede indicar que tan dependientes son los datos de sus vecinos, para datos aleatorios no existirá función de correlación tomando valores de 0.

La dimensionalidad  $\nu$  del atractor esta dada por la pendiente de  $\log C(r)$  versus  $\log r$  en la figura I.3.3.1; Grassberger y Procaccia<sup>84</sup> presentan un ejemplo al calcular la dimensionalidad de correlación del atractor de Lorenz.<sup>77</sup>

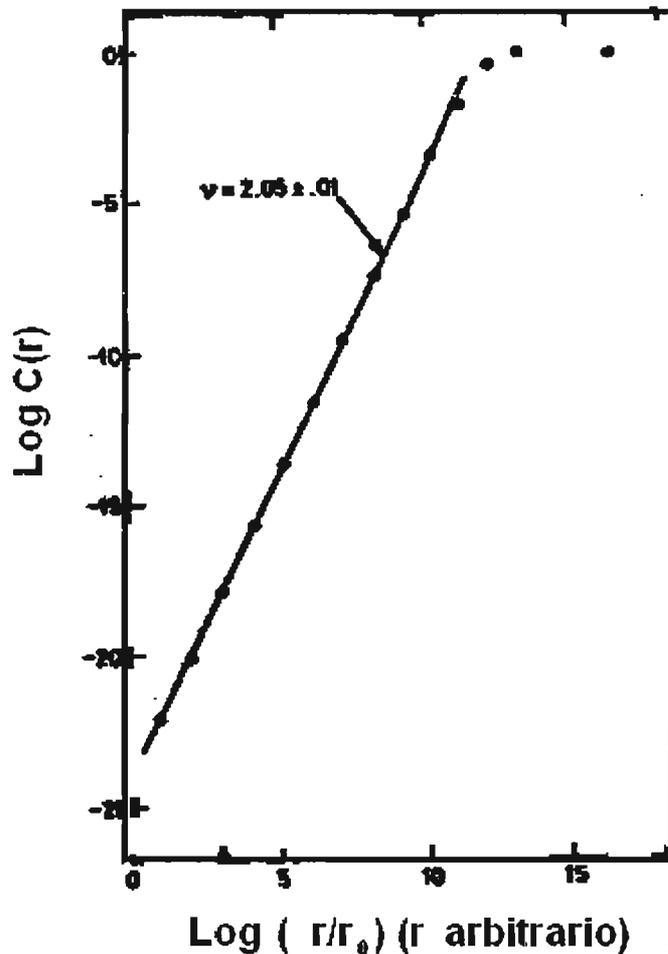


Figura I.3.3.1 Correlación integral versus distancia para 15000 puntos de la variable de tiempo  $Z$  de las ecuaciones de Lorenz<sup>77</sup> con  $r = 28$  y dimensión embebida  $n = 3$ .

Exponente Lyapunov.- Es una medida de la separación exponencial entre dos puntos adyacentes iniciales ó la pérdida de información después de una iteración.<sup>84</sup>

$$\text{Ec. I.3.3.3 } \lambda = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{k=0}^{n-1} \log \left| \frac{df}{dx} \right|$$

También se dice que es una medida de la pérdida de información después de una iteración. Si  $\lambda$  es positivo, las trayectorias divergen, lo que implica que la evolución es sensible a las condiciones iniciales y por lo tanto es caótica. Si  $\lambda$  es negativo, las trayectorias convergen estando ligeramente separadas y por lo tanto la evolución no es caótica.<sup>81,85</sup>

### **I.3.4 Algunas aplicaciones de la teoría del caos en la corrosión por picadura.**

Uno de los primeros trabajos en el estudio de corrosión por picadura, aplicando herramientas de análisis dinámico no lineal fue el presentado por Corcoran et al<sup>38</sup>. En dicho trabajo, un electrodo de plata con picaduras previamente configuradas e inmerso en una solución 1 M de HClO<sub>4</sub>, en condiciones de tipo potencioestático (1.03 V vs. ECS) se obtuvieron un cierto tipo de oscilaciones de corriente con aparente periodicidad (figura I.3.4.1). A partir de dichas series de tiempo se generó en el espacio de fase un atractor (figura I.3.4.2). Las oscilaciones de corriente obtenidas durante la disolución del electrodo de plata fueron consideradas de tipo caótico, ya que al calcular los exponentes Lyapunov se obtuvieron al menos dos valores positivos:  $3.2 \pm 0.2$  y  $1.3 \pm 0.2$ . Un exponente Lyapunov de 3.2 corresponde a las trayectorias en espacio de fase con una divergencia que presenta un factor aproximado de  $\frac{3}{4}$  partes de periodo. Las oscilaciones fueron reproducibles y solamente se observaron en un intervalo de potenciales entre 0.95 y 1.04 V. en HClO<sub>4</sub> 0.1M sobre un cierto intervalo de profundidades picado estudiadas.

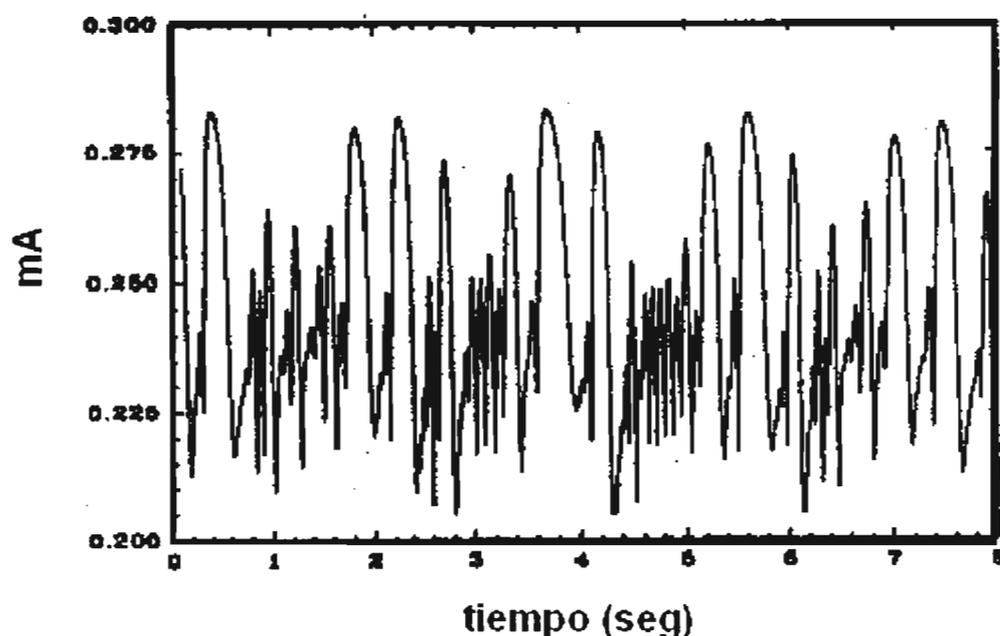


Figura I.3.4.1.- Serie de tiempo de oscilaciones de corriente a un potencial de 1.04 v Vs ECS, en HClO<sub>4</sub> 1M<sup>38</sup>.

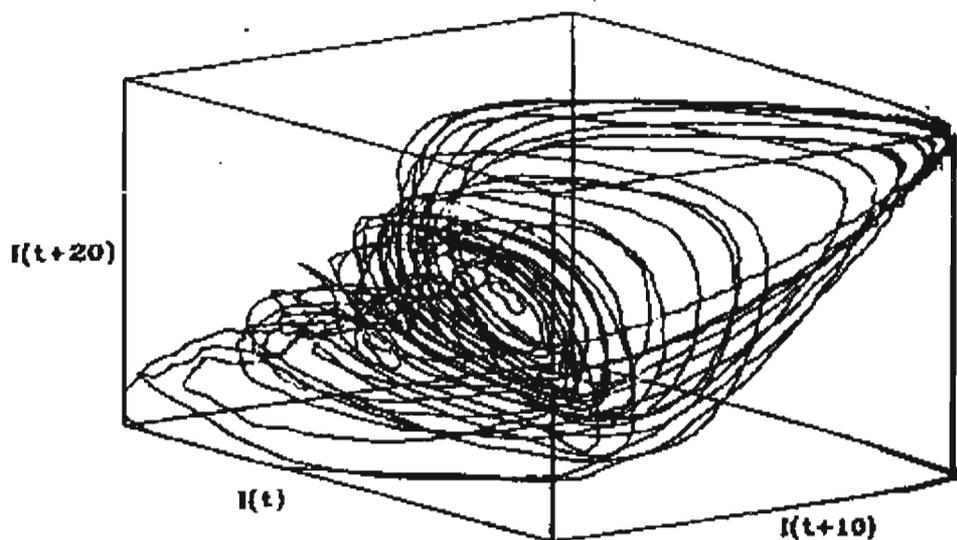


Figura I.3.4.2.- Espacio de fase tridimensional obtenido de la serie de tiempo<sup>38</sup> de la figura I.3.4.1.

Otro ejemplo muy ilustrativo referente al estudio del fenómeno de corrosión por picadura fue el trabajo publicado por García Ochoa y Uruchurtu,<sup>61</sup> el cuál describe en un modo secuencial los procesos electroquímicos involucrados en la picadura de cobre en presencia de agua de mar sintética asociándolos con los diferentes atractores, dimensiones de correlación y los exponentes Lyapunov obtenidos a partir de las diferentes series de tiempo en los diferentes potenciales aplicados. En las figuras I.3.4.3 y I.3.4.4 podemos observar las diferencias entre dos atractores, uno obtenido a un potencial aplicado de 65 mV y otro a 520 mV.<sup>61</sup> (Todos estos potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado).

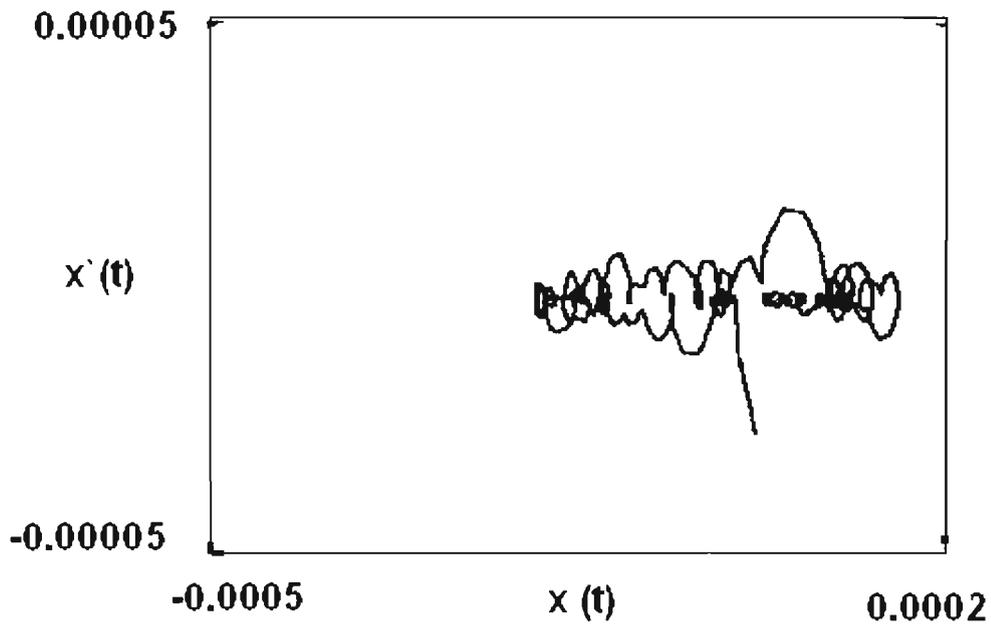


Figura I.3.4.3 Proyección bidimensional o atractor de la serie de tiempo de ruido electroquímico a 65 mV (vs ECS).<sup>61</sup>

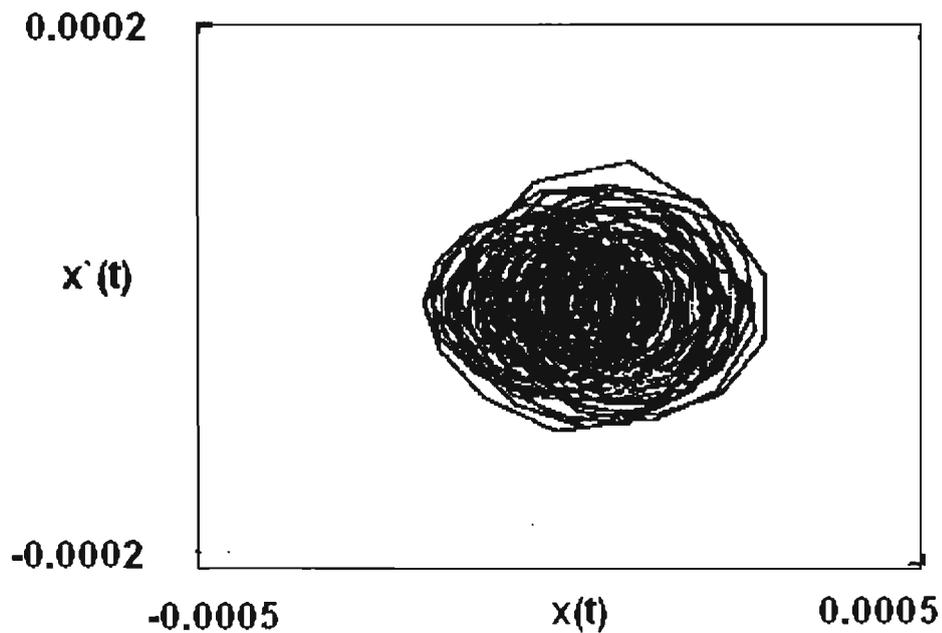


Figura I.3.4.4.- Proyección bidimensional o atractor obtenida de la serie de tiempo de ruido electroquímico a 520 mV (vs ECS).<sup>61</sup>

La figura I.3.4.5.- muestra los diferentes exponentes Lyapunov obtenidos de las series de tiempo en los diferentes potenciales estudiados, indicando claramente que independientemente de el potencial, el valor del exponente Lyapunov es positivo en todos los casos, encontrando que el fenómeno de corrosión por picadura presentado en el cobre en este medio puede ser caótico en todos los potenciales en los cuales fueron efectuados los experimentos<sup>61</sup>. Primeramente puede notarse que la formación de capa pasiva, constituida por  $\text{CuCl}$  y  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,<sup>60</sup> conducen a un punto donde el nivel de caos es mínimo<sup>48</sup>, lo cual puede ser interpretado como alguna clase de organización sobre la superficie metálica. También puede observarse un máximo en el valor del exponente Lyapunov, correspondiendo a la formación de brochantita.<sup>60</sup>

En la figura I.3.4.6, correspondiente a la dimensión de correlación obtenida de las series de tiempo en los diferentes potenciales, donde puede notarse que el valor de la máxima dimensión de correlación es 3.6; lo cual es una indicación de que se requieren, por lo menos, 4 ecuaciones diferenciales para describir la dinámica de este fenómeno de corrosión en particular.<sup>61</sup>

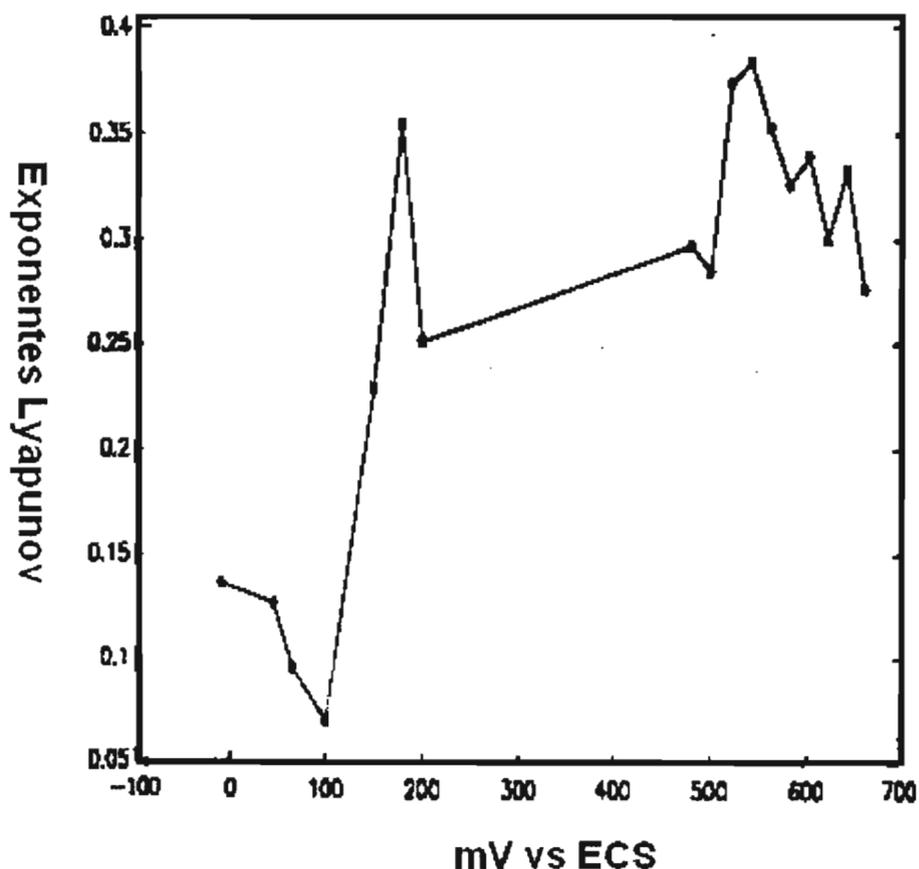


Figura I.3.4.5.- Exponentes Lyapunov positivos a diferentes potenciales.<sup>61</sup>

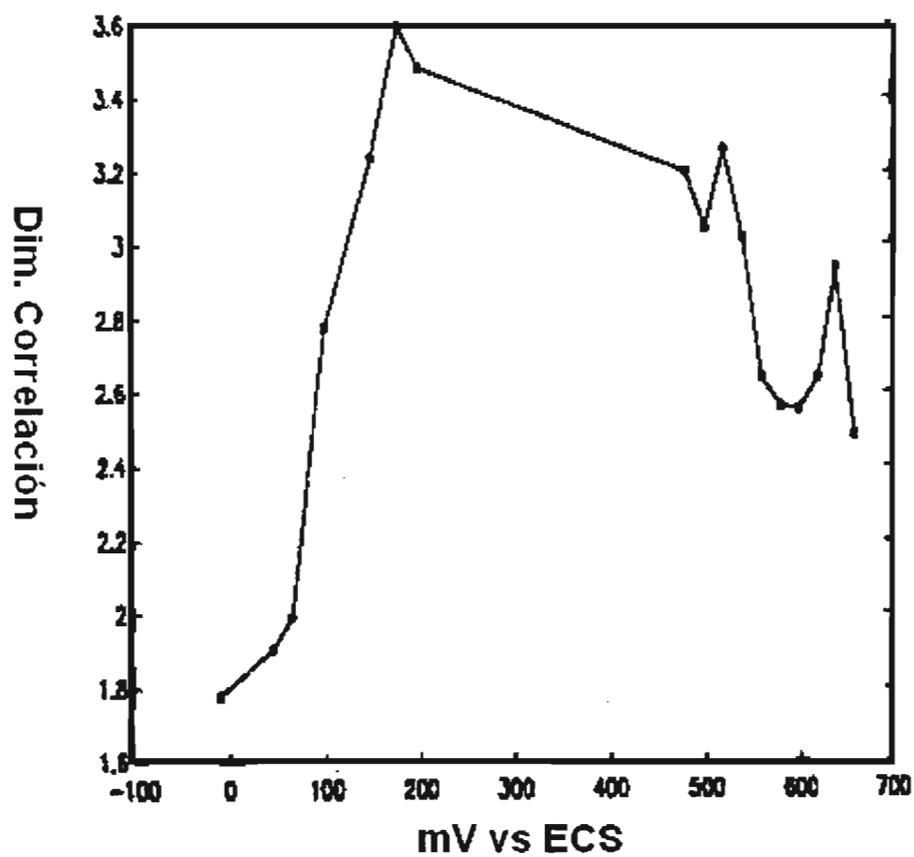


Figura I.3.4.6.- Dimensión de correlación de las series de tiempo a diferentes potenciales.<sup>61</sup>

El análisis de las señales producidas por la técnica de ruido electroquímico conduce hasta ahora a conceptualizar la picadura como de naturaleza caótica.<sup>8,9,38,61</sup>

En efecto, la obtención de atractores extraños y la medición de invariantes como los exponentes Lyapunov y la dimensión de correlación ha permitido detectar la presencia de caos en el fenómeno de picado.<sup>8,9,38,61</sup>

Sin embargo, el proceso de picadura es un sistema dinámico que presenta un alto grado de complejidad que requiere diferenciar la caoticidad, periodicidad y aleatoriedad que pudieran estar presentes. Eckman<sup>86</sup> propone una herramienta que denomina: Gráficos Recursivos que permite diferenciar la naturaleza de las señales de un sistema complejo.

A continuación se hace una descripción de sus fundamentos y antecedentes de aplicación que hacen viable esta herramienta para el estudio del fenómeno de corrosión por picadura.

### 1.3.5.- Análisis Recursivo

#### 1.3.5.1 Elaboración de Gráficos Recursivos.

Hacia 1987, Eckmann et al.<sup>86</sup> proponen una nueva metodología de análisis no lineal la cual denominaron como gráficos recursivos ( RP por sus siglas en inglés) los cuales resultaron muy útiles en la representación gráfica para sistemas dinámicos no lineales multidimensionales por medio de una gráfica de dos dimensiones. El procedimiento convencional del análisis dinámico no lineal para ser aplicado correctamente requiere contar con series de tiempo estacionarias, circunstancia que muchas series experimentales no tienen. En tanto que el gráfico de recurrencia es adecuado para todo tipo de series de tiempo, con la única condición de que estos datos estén igualmente espaciados. Por lo tanto las series de tiempo estacionarias y no estacionarias, lineales y no lineales pueden ser analizadas con gráficos de recurrencia.<sup>87, 88</sup> Esto en unión con lo demostrado por Takens y Packard<sup>89, 90</sup> donde una serie de tiempo unidimensional generada de un sistema dinámico de dimensión  $d$ , se puede generar un espacio multidimensional denominado espacio “embebido” de ( embedding space; en el área de las matemáticas es conocida como dimensión de inmersión, incrustación o encajamiento); a partir de ésta serie de tiempo, de tal forma, que las trayectorias de este espacio tienen las mismas propiedades geométricas y dinámicas que las trayectorias en el espacio multidimensional del sistema dinámico completo. Todo esto pone de manifiesto la gran potencialidad de los gráficos recursivos en el estudio de sistemas dinámicos. Los gráficos recursivos han encontrado aplicación en múltiples ramas de la investigación científica como puede ser la química,<sup>91</sup> la física<sup>80,81</sup> y la fisiología<sup>93, 94</sup> entre otras.

Si consideramos una serie de tiempo unidimensional de una variable cualquiera  $X_1, X_2, X_3, \dots, X_N$  según el teorema Takens<sup>89,90</sup> es posible construir con esta serie de tiempo un espacio de fase artificial de una dimensión  $d_e$  (“embedding space”) de tal forma que las trayectorias en el espacio reconstruido sean topológicamente equivalentes al espacio de fase original es decir con una misma dimensión fractal (autosimilitud) la cual indica que al tomar una porción o parte de un objeto o figura y amplificarla, se sigue asemejando al todo. Para la construcción de este espacio de fase artificial  $d_e$  se secciona la serie de tiempo y se agrupan los valores para formar vectores cuya cantidad de elementos es equivalente a  $d_e$  y que corresponden a las coordenadas de este y sus consiguientes retardos ( $\tau$ ).

Para una serie propuesta

$$Y_k = (X_k, X_{k+\tau}, X_{k+2\tau}, \dots, X_{k+(d_e-1)\tau})$$

Generándose un conjunto de vectores

$$\{Y_1, Y_2, Y_3, \dots, Y_M\}$$

que corresponde a una cantidad M de estos vectores que es igual a

$$\text{Ec. I.3.5.1.- } M = N - (d_e - 1)\tau$$

Por ejemplo si tenemos un valor de dimensión embebida  $d_e = 3$ ,  $\tau = 1$  y número de elementos de la serie de tiempo  $N=10$ , nuestra construcción de vectores quedaría así (fig I.3.5.1):

$$Y_1 = (X_1, X_2, X_3)$$

$$Y_2 = (X_2, X_3, X_4)$$

$$Y_3 = (X_3, X_4, X_5)$$

$$Y_4 = (X_4, X_5, X_6)$$

$$Y_5 = (X_5, X_6, X_7)$$

$$Y_6 = (X_6, X_7, X_8)$$

$$Y_7 = (X_7, X_8, X_9)$$

$$Y_8 = (X_8, X_9, X_{10})$$

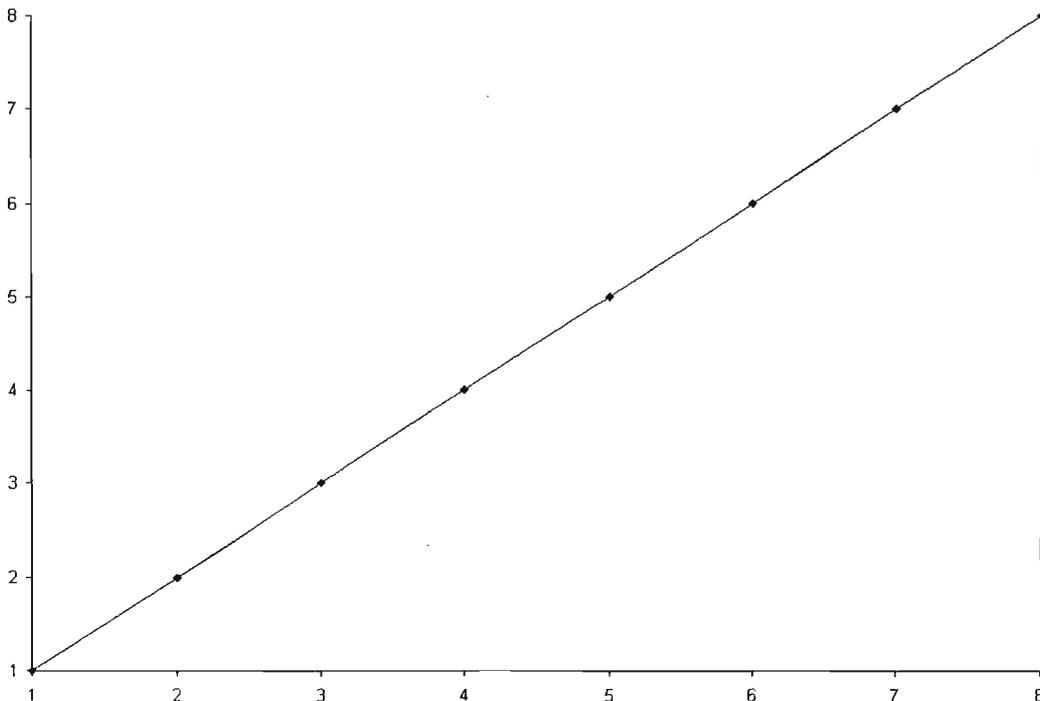


Figura I.3.5.1.- Representación gráfica de una vectorización.

Es en este caso se hace necesario determinar tanto el valor del retraso  $\tau$  como el valor de  $d_e$  más adecuado para realizar una exitosa reconstrucción de la dinámica del proceso involucrado. La función de información mutua puede usarse para determinar el valor “óptimo” del retraso de tiempo ( $\tau$ ) para la reconstrucción espacial del atractor, como fue propuesto primeramente por Andrew M. Fraser y Harry L. Swinney<sup>96</sup> en 1986. El método de falsos vecinos fue propuesto por Kennel<sup>97</sup> con el cual se pudo determinar el valor más adecuado para  $d_e$ .

### **1.3.5.2.- Selección de la Dimensión Embebida**

La dimensión embebida determina el número de componentes en el vector reconstruido del sistema de estado. Si las series de tiempo son sin ruido, no hay problema al usar valores más altos de la dimensión embebida, a excepción del incremento en el tiempo que requieren los datos para ser procesados.

Si las series de tiempo contienen ruido, el ruido se amplificara y la calidad de las predicciones se deteriorará, así que es deseable fijar una dimensión embebida tan pequeña como sea posible. Sin embargo, si la dimensión embebida se fija demasiado baja, la dinámica subyacente del sistema no será resuelta en forma óptima.

Uno de los métodos para determinar la dimensión embebida mínima es el método de los vecinos falsos más cercanos. Este método puede dar una idea aproximada de que tan alta se debe utilizar la dimensión embebida.

Cuando se expresa una serie de tiempo en forma de atractor de espacio de fase se puede tener una mayor comprensión de cómo pueden influir la presencia de falsos vecinos en la obtención de información de una serie de tiempo. Una de las características importantes de un atractor, es que a menudo se presenta como un objeto compacto en el espacio- fase por lo que se presenta la adquisición de vecinos en dicho espacio. La utilidad de estos vecinos, entre otras cosas, es que ellos permiten obtener la información de cómo el vecindario del espacio-fase evoluciona. Sin embargo, los entrecruzamientos y complejidad de los atractores obtenidos pueden generar confusiones en la recolección de datos, donde la aproximación entre un valor y otro puede ser engañosa, de modo que al realizar las secuencias o iteraciones se tengan datos aparentemente cercanos y no lo sean, en efecto. En la siguiente figura ejemplificada por el trabajo de Kennel y Arbabanel<sup>97</sup> sobre un mapeo plano del atractor de Henon, los puntos A y B son falsos vecinos mientras A y C son vecinos verdaderos al realizarse determinada proyección.

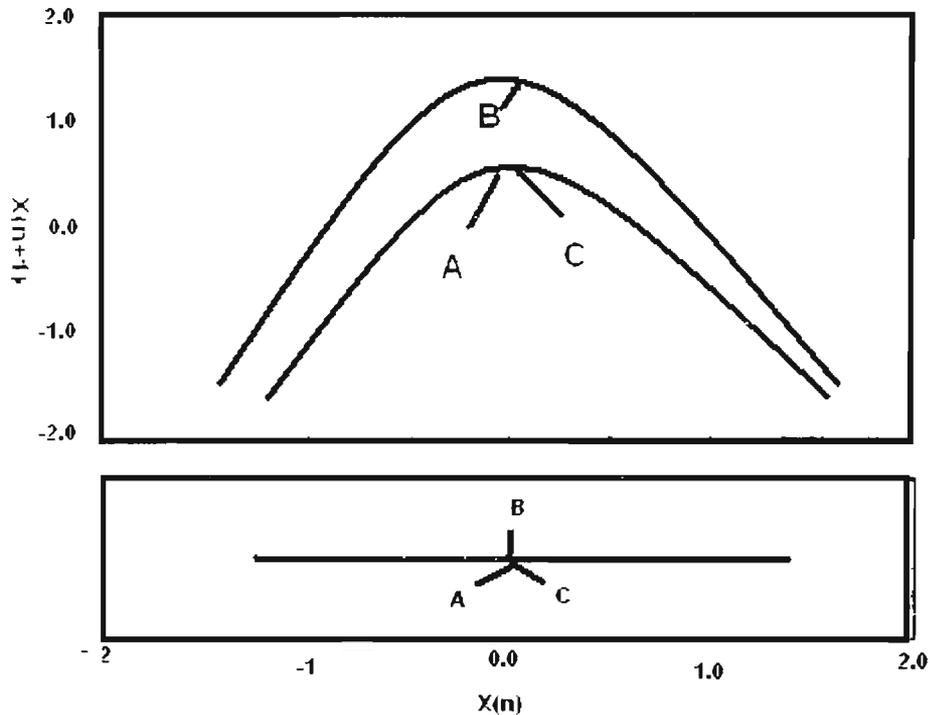


Figura I.3.5.2.1.- Ejemplo gráfico del concepto de “Falsos Vecinos”<sup>97</sup>

A este concepto se le denomina Falsos Vecinos Cercanos y los criterios para evaluar su presencia son:

- En la medición de la distancia euclidiana entre un par de valores se introduce el término  $(d + 1)$ . Ecuaciones I.3.5.2.1 y I.3.5.2.2

$$\text{Ec. I.3.5.2.1.- } R^2_{d(n,r)} = \sum_{k=0}^{d-1} [x(n+kT) - x^{(r)}(n+kT)]^2$$

$$\text{Ec. I.3.5.2.2.- } R^2_{d+1(n,r)} = R^2_{d(n,r)} + [x(n+dT) - x^{(r)}(n+dT)]^2$$

- La distancia  $R_{d+1}$  no debe ser mayor que el tamaño del atractor
- La aplicación simultánea de las dos anteriores

Otra aseveración importante acerca de la relación entre la dimensión embebida y la cantidad de falsos vecinos cercanos fue la encontrada por N. Marwan en su trabajo de disertación doctoral<sup>86</sup> esquematiza la disminución de la dimensión embebida y el efecto producido en la cantidad de falsos vecinos cercanos. ( ver figura I.3.5.2.2)

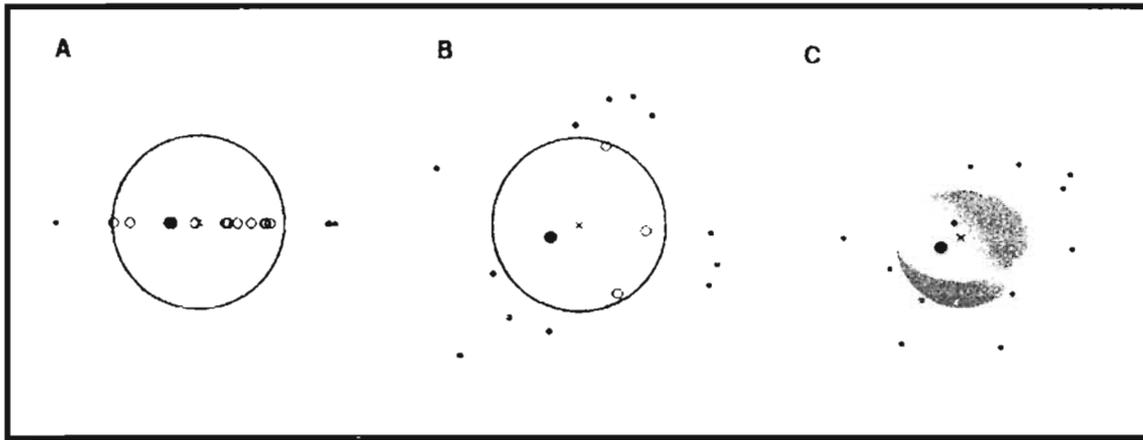


Figura I.3.5.2.2.- Esquemización del efecto ocurrido al decrecer la dimensión embebida Lo que causa un incremento en la cantidad de Falsos Vecinos. A,  $De = 1$ ; B,  $De = 2$ ; C,  $De = 3$ .

### I.3.5.3.- Selección del retardo más adecuado (delay)

La función de información mutua puede ser utilizada para determinar el valor óptimo del tiempo de retardo para la reconstrucción del espacio-fase; como primer propuesta en un artículo de Andrew M. Fraser and Harry L. Swinney in "Independent coordinates for strange attractors from mutual information"<sup>96</sup>. La idea es que una buena selección para el tiempo de retardo  $\tau$  es una en que dado el estado del sistema  $X(t)$ , proporciona la máxima nueva información con una medida en  $X(t+T)$ . La información mutua es la respuesta a la pregunta. Dada una medida de  $X(t)$ , cuantos bits sobre el promedio pueden ser predichos acerca de  $X(t+T)$ ? Nosotro sabemos cuantos bits son posibles acerca  $X(t+0)=X(t)$ . Por lo que es sugerido que el valor de tiempo de retardo donde  $I(T)$  alcanza el primer mínimo a ser empleado para la reconstrucción del espacio-fase.

La función de información mutua puede ser usada, según Fraser y Swinney<sup>96</sup> para determinar el valor óptimo del retardo para la reconstrucción del espacio-fase.

Encontrar el tiempo óptimo del retardo es muy difícil; si es muy corto, las coordenadas usadas para cada vector reconstruido podrían no ser lo suficientemente independientes para

transportar nueva información acerca de la trayectoria del sistema en el espacio; si el tiempo es muy largo, las coordenadas podrían llegar a ser aleatorias con respecto a cada una de las otras.

Hasta ahora hemos realizado una revisión de la conveniencia de los criterios utilizados para la selección de la dimensión embebida y retrasos óptimos para la adecuada elaboración de los gráficos recursivos, a continuación haremos una descripción de su construcción.

### 1.3.5.4.- Ejemplo para la Elaboración de Gráficos Recursivos.

Después de haber obtenido los correspondientes vectores, se encuentra uno en posición de construir los Gráficos de Recurrencia, los cuales son un conjunto de puntos en una superficie cuadrada de dimensión  $M \times M$ , los ejes representan la secuencia cronológica de los vectores en el espacio reconstruido. De aquí, se presentan dos posibilidades de construcción de gráficos recursivos, la primera: se coloca un punto en la intersección de las coordenadas  $(i,j)$ , si la distancia entre los vectores  $Y_i$  y  $Y_j$  se encuentra a una distancia igual o menor de  $r$ . El criterio de proximidad es una distancia pequeña previamente seleccionada. Retomando el ejemplo de la figura 1.3.5.1, si suponemos que dos vectores están próximos cuando la distancia entre ellos es  $d(Y_i), (Y_j) \leq 1$ , dibujaríamos un punto en la intersección de los vectores que cubriera el criterio de proximidad, para ello nos auxiliaremos con la siguiente matriz (Figura 1.3.5.4.1) antes de trazar el gráfico. (Figura 1.3.5.4.2).

	1	2	3	4	5	6	7	...	8
1	0	1	2	3	4	5	6		7
2		0	1	2	3	4	5		6
3			0	1	2	3	4		5
4				0	1	2	3		4
5					0	1	2		3
6						0	1		2
7							0		1
8									0

Figura 1.3.5.4.1.- Matriz didáctica para la construcción de un gráfico recursivo.

Los números resaltados en negritas serían los puntos a dibujar ya que cubren el criterio establecido, sin embargo no debe perderse de vista que los valores indican la bisectriz del cuadro M x M. Los ejes representan la secuencia cronológica en el espacio reconstruido.

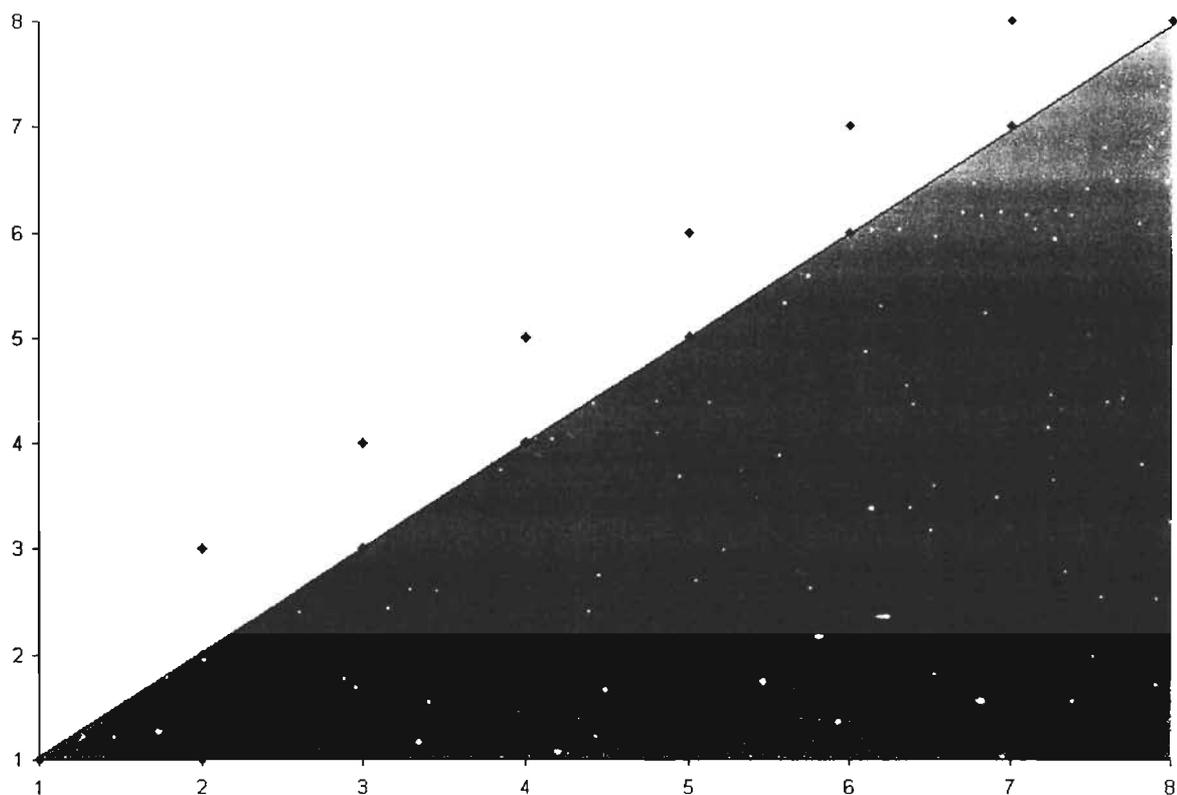


Figura I.3.5.4.2.- Esquematización didáctica de construcción de un gráfico recursivo.

De aquí se presentan dos posibilidades de construcción de gráficos recursivos la primera: Se coloca un punto en la intersección de las coordenadas (i,j) si la distancia entre los vectores  $Y_i$  y  $Y_j$  se encuentran a una distancia igual o menor de  $r$ , la cual esta definida por la norma euclidiana:

$$\text{Ec. I.3.5.4.1 } q_p(x, y) = \left\{ \sum_{k=1}^n |y_k - x_k|^{\frac{1}{p}} \right\}$$

El criterio de proximidad entre vectores utiliza la siguiente matriz de recurrencia:

$$\text{Ec. I.3.5.4.2} \quad B(i,j) = \begin{cases} 1, & \delta_l \leq D(y_i, y_j) \leq \delta_h \\ 0 & \end{cases}$$

**I.3.5.5.- Matriz de Recurrencia**

La matriz de recurrencia anterior se usa para gráficos recursivos de dos colores: Blanco y negro (TRP's). La segunda forma de representación es considerar una serie de intervalos esto se efectúa redefiniendo la matriz de recurrencia para obtener gráficos de recurrencia con colores asignándole a estos, límites preestablecidos para  $\delta_l$  y  $\delta_h$  (UTRP's por sus siglas en inglés).<sup>99</sup>

**Ec. I.3.5.5.1**

$$B(i,j) = \begin{cases} \text{color 1, } \delta_n \leq D(y_i, y_j) \leq \delta_{n1} \\ \text{color 2, } \delta_n \leq D(y_i, y_j) \leq \delta_{n2} \\ \text{color 3, } \delta_n \leq D(y_i, y_j) \leq \delta_{n3} \\ \dots\dots\dots \end{cases}$$

**0**

En los gráficos de recurrencia para este trabajo las  $y_i$ 's corresponden directamente a las oscilaciones de corriente, de modo que cuando se hace referencia a la distancia o norma, en el caso de esta investigación, esto se refiere, en efecto a la distancia entre valores de corriente.

Para ilustrar la diferencia mencionada entre gráficos de tipo TRP (por sus siglas en inglés) y UTRP La figuras I.3.5.4.1 a y I.3.5.4.1 b muestran la función seno y sus correspondientes gráficos TRP y UTRP. Al obtener los gráficos recursivos se presentan una serie de patrones que son representativos de la dinámica del fenómeno involucrado, por lo tanto, solo contamos con una evaluación cualitativa de la dinámica la cual es muy útil, como podemos apreciar en el trabajo de R. Mantilla et al., el estudio de órbitas periódicas inestables.<sup>100</sup>

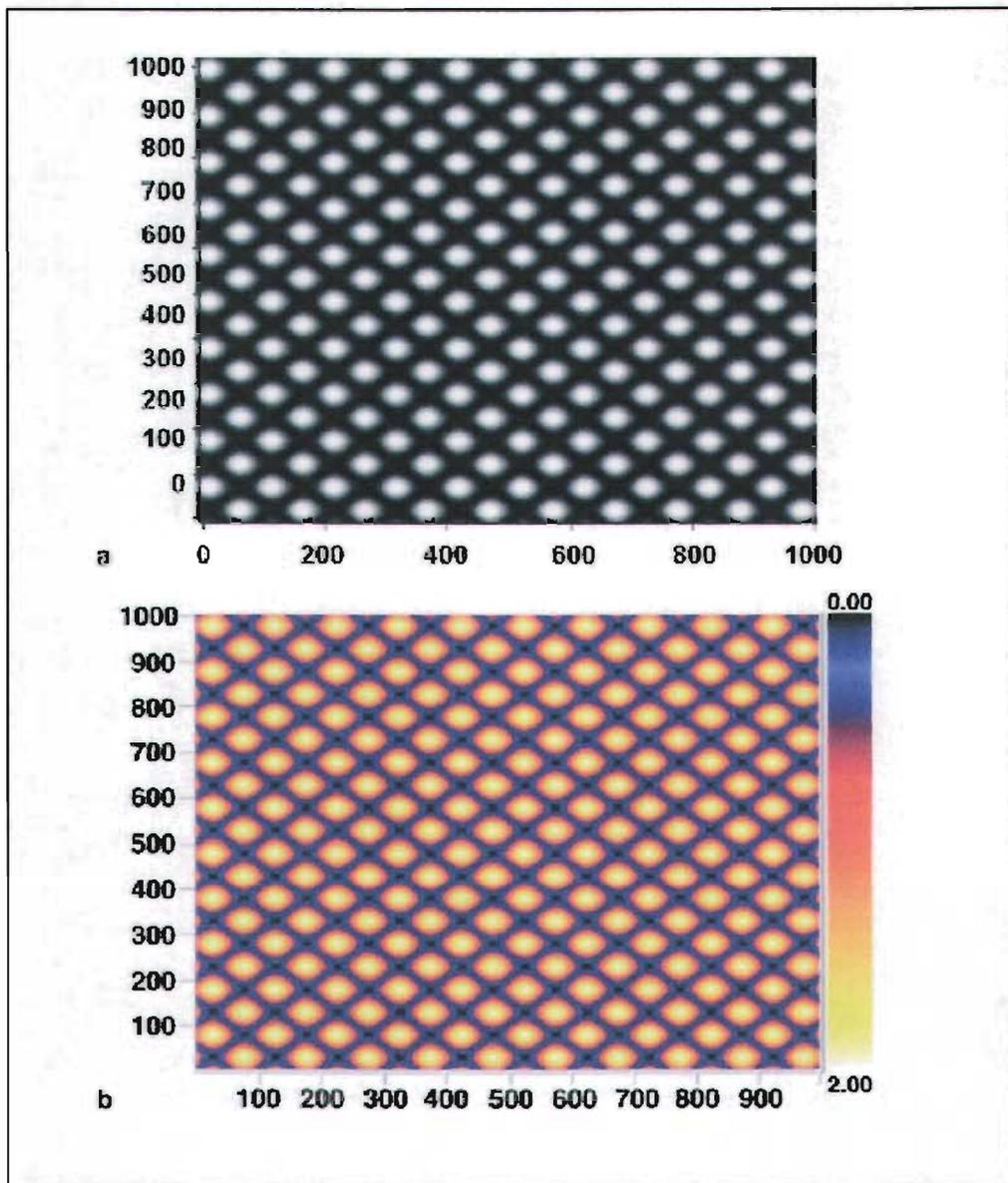


Figura I.3.4.5.1 a y b. Series de tiempo sinusoidales representadas mediante gráfico recursivos a) TRP (gráfico recursivo con umbral y b) UTRP (gráfico recursivo sin umbral).

### I.3.5.6.- Parámetros de Cuantificación

Debido a que la representación gráfica puede presentar dificultades para su evaluación, visual, Zbilut and Webber<sup>101</sup> propusieron una serie de parámetros para los gráficos recursivos TPR y a este conjunto de parámetros se le denominó RQA (Análisis de Recurrencia Cuantitativo por sus siglas en inglés), los cuales son: % de Recurrencia, % Determinismo, Entropía de Shannon (información), Línea Máxima (Maxline) y Estacionaridad de la serie (Trend).

**%REC( porcentaje de puntos recurrentes):** Es una medida global de recurrencia el cual consiste en el porcentaje de puntos que se encuentran en el valor r o menor del total de puntos en el gráfico recursivo. Dado que el gráfico de recurrencia es simétrico con respecto a la bisectriz del cuadrado M x M, el % REC es:

$$\text{Ec. I.3.5.6.1} \quad \%REC = \left[ \frac{\text{NRECURS}}{\frac{M(M-1)}{2}} \right] * 100$$

donde, NRECURS es el número total de puntos recurrentes en el triángulo superior del gráfico sin contar los puntos de la bisectriz. El denominador es el total de puntos en el triángulo superior del gráfico, eliminados los de la bisectriz.

**%DET ( por ciento de determinismo)** viene dado por:

$$\text{Ec. I.3.5.6.2} \quad \%DET = \left[ \frac{\text{DRECURS}}{\text{NRECURS}} \right] * 100$$

Donde, DRECURS es el número total de puntos recursivos que forman parte de segmentos de línea paralelos a la diagonal principal o bisectriz del cuadrado. Un segmento de línea se define como dos o más puntos adyacentes.

**La entropía de Shannon o de información (ENT).**- Es una medida de la información media contenida en el gráfico de recurrencia y se obtiene del histograma de la longitud de los segmentos de puntos recurrentes paralelos a la bisectriz. La entropía de Shannon se calcula como:

$$\text{Ec. I.3.5.6.3} \quad \text{ENT} = -\sum P_i \log_2 P_i$$

Donde  $P_i$  es la frecuencia relativa de la longitud de los segmentos recurrentes. Si la serie es aleatoria esta medida es 0.

**Línea Máxima.-** Una medida de sensibilidad a las condiciones iniciales viene dada por la longitud del segmento recurrente mas largo. La línea Máxima es inversamente proporcional al máximo exponente Lyapunov para sistemas caóticos

Finalmente, como una medida de estacionaridad de la serie (TREND), que se obtiene ajustando una recta de mínimos cuadrados al porcentaje de recurrencia en función del desplazamiento a la diagonal principal o bisectriz. Si la pendiente es un valor próximo a cero es una indicación de estacionalidad.

Con estos cinco parámetros es posible cuantificar la estructura determinística y la complejidad del gráfico de recurrencia<sup>79</sup>. En esta investigación se considero solamente el uso de dos parámetros: % DET y Línea Máxima. A continuación se describe un ejemplo de aplicación de análisis de series tiempo donde las herramientas cualitativa y cuantitativa del análisis recursivo permiten establecer diferencias.

### **I.3.5.7.- Algunos ejemplos de Aplicación de Gráficos Recursivos**

Aquí presentamos un ejemplo de 2 series de tiempo después de haber sido transformadas en función de frecuencia; y estas transformaciones indican 2 estados que no pueden ser distinguidos con base en sus componentes de frecuencia. Las series de tiempo obtenidas se

refieren a la medición de procesos respiratorios en ratas; el caso A esta relacionado a un estado anestésico y el caso B es un estado de plena actividad.<sup>102</sup>

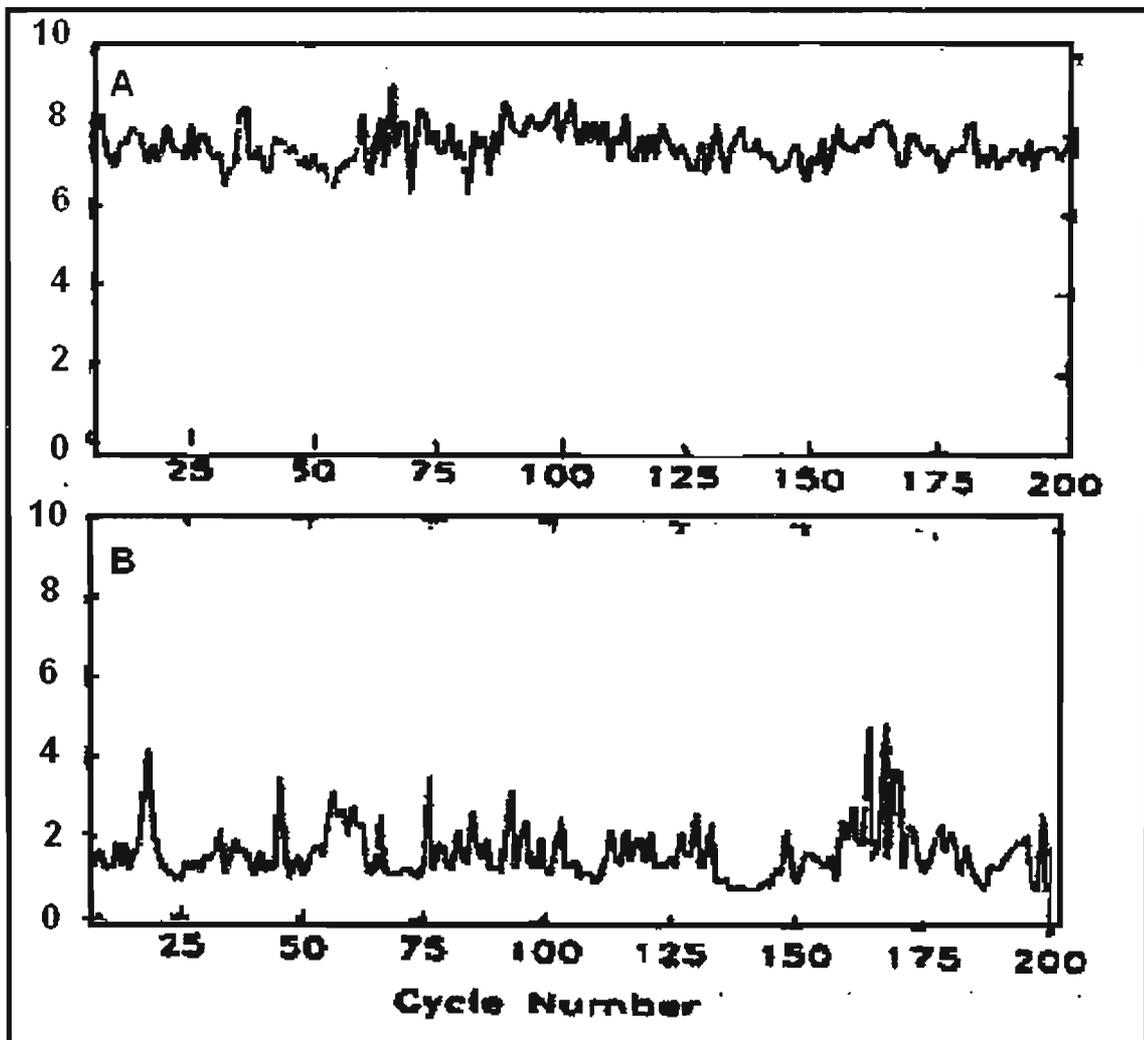
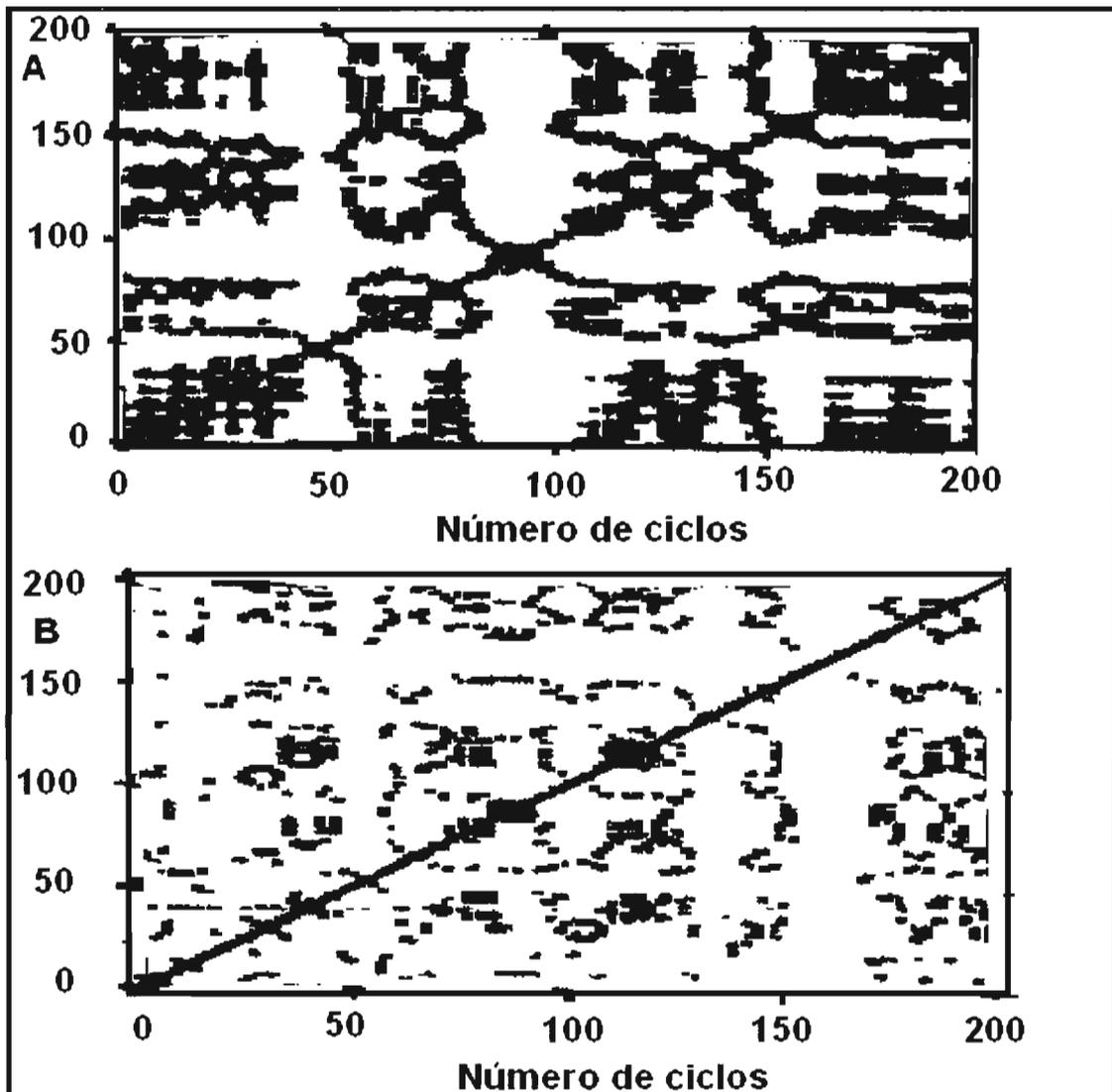


Figura I.3.5.7.1.- Series de tiempo de períodos respiratorio de ratas en estado pasivo (a) y (b) estado activo.<sup>102</sup>

Como podemos observar los gráficos recursivos (figura 1.3.5.7.2) revelan un patrón específico para cada caso, pudiéndose establecer diferencias cualitativas entre las dos situaciones fisiológicas.<sup>102</sup>



.Figura I.3.5.7.2.- Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo respiratorias.<sup>102</sup>

Este sistema dinámico es sometido al análisis recursivo cuantitativo generando los siguientes datos (tabla I.3.5.7.1), los cuales revelan dramáticas diferencias cuantitativas entre un estado pasivo y activo de un sistema respiratorio<sup>90</sup>.

**Tabla I.3.5.7.1 Ejemplo de análisis recursivo cuantitativo.**

<b>Estado</b>	<b>% Recurrencia</b>	<b>% Determinismo</b>
Pasivo (Anestésico)	18.8	3.4
Activo	80.0	27.5

En los siguientes capítulos se presenta el objetivo, hipótesis del trabajo, metodología, desarrollo experimental, resultados obtenidos, discusión y conclusiones que apoyan esta propuesta inédita a nivel mundial del análisis recursivo en el estudio de la corrosión que en este trabajo es enfocado al estudio de la picadura.

***II. METODOLOGÍA Y  
DESARROLLO  
EXPERIMENTAL***

## **II. METODOLOGÍA Y DESARROLLO EXPERIMENTAL**

Para establecer la metodología que se propone, primero es necesario circunscribirla en torno a los objetivos e hipótesis considerados en esta investigación.

### **II.1 Objetivo**

El objetivo de esta investigación es el analizar la señal de Ruido Electroquímico en corriente por medio de los gráficos recursivos, los diferentes potenciales en los cuales se forman los productos de corrosión y se origina la corrosión por picaduras en el cobre en diferentes soluciones salinas, que contienen cloruros y sulfatos. Y de esta manera caracterizar la dinámica del proceso de corrosión asociado.

### **II.2 Hipótesis**

La dinámica de formación de los productos de corrosión permite establecer si la capa pasiva es adecuada o no para dar origen al fenómeno de corrosión por picadura en el cobre con las condiciones consideradas en este caso.

## **II.3 Metodología**

**La metodología propuesta incluye las siguientes etapas:**

### **II.3. 1 Establecimiento de Zonas de Potencial.**

Para este estudio se propone como material de trabajo al cobre y un medio agresivo de soluciones acuosas que contengan suficiente cantidad de 2 aniones que juntos son sinérgicos para producir el fenómeno de picadura como son cloruro y sulfato. Con la utilización de voltametría de barrido inverso se determinaran: Zonas de estabilidad de la capa pasiva y potencial de picado. Todo esto con la finalidad de establecer los intervalos de potencial que están relacionados con el momento que precede a la picadura y durante el proceso de la misma. Se pretende también asociar el proceso de picado con la composición del medio, es decir establecer si hay diferencia cuando la cantidad de aniones presentes es modificada. Todo esto conlleva a tener un mapa electroquímico referencial para cada medio empleado y de ahí la posterior selección de las diferentes series de tiempo que cada condición pudiera presentar.

## II.3. 2 Obtención de las Series de Tiempo

Se aplica la técnica de ruido electroquímico en las diferentes zonas establecidas para obtener las diferentes series de tiempo, las cuales pueden considerarse como la materia prima informativa de este estudio. Esto además conducirá a corroborar si los potenciales de picado ( $E_p$ 's) obtenidos mediante la voltimetría de barrido inverso coinciden con el proceso de picado.

### II.3.2.1 Potencial de Oscilaciones Cuasi-Periódicas ( $E_{oc}$ )

La región de potencial de cuasi-periodicidad oscilatoria\* (límites superior e inferior de potenciales) fue encontrada a partir de los potenciales de picado tradicionales ó clásicos y que en este texto se denominan indistintamente potenciales de picado ó de picado aparentes ( $E_p$ 's), considerando un intervalo de potencial de  $\pm 800$  mV con respecto a este último y analizando las series de tiempo en corriente para valores de potencial arriba y debajo de cada potencial de picado aparente ( $E_p$ ), aproximadamente cada 10 mV. Esto, permitió establecer el potencial de oscilación cuasi-periodica, lo que en este trabajo se definió como  $E_{oc}$  en el cual se obtiene la primera serie de tiempo en corriente con oscilaciones cuasi-periodicas. La presencia del comportamiento cuasi-periodico fue confirmada en forma cualitativa al comparar las series de tiempo teóricas presentadas en I.3.1.2. con las obtenidas en este trabajo y el modo cuantitativo se realizó mediante la estimación de la frecuencia dominante<sup>107</sup> cuyo valor calculado fue de 3.5 mHz.

\*Ver definición en I.3.1.2

## **II.3.3 Generación de Gráficos recursivos**

### **II.3.3.1 Análisis Recursivo Visual y Cuantitativo**

Como ya se describió de manera más detallada en la introducción de este trabajo, existen 2 tipos de gráficos de recurrencia: Gráficos recursivos sin umbral (unthresholded) y gráficos recursivos con umbral (thresholded), UTRP'S y TRP's respectivamente. En el caso del presente trabajo la metodología empleada para el análisis visual que se ha denominado también cualitativo fue mediante el uso de los gráficos recursivos tipo UTRP, que en forma coloreada nos facilita la apreciación de patrones de identificación para la presencia ó ausencia de picadura y en caso del análisis recursivo cuantitativo se utilizaron gráficos recursivos tipo TRP que permitieron obtener los parámetros de recurrencia empleados en el presente trabajo: % de Determinismo y Línea Máxima.

El Software utilizado para generar los gráficos recursivos se llama Visual Recurrence Analysis (VRA) y se puede obtener en: <http://home.netcom.com/~eugenek/download.html>

#### **II.3. 4 Análisis de la Morfología de Ataque**

Mediante la técnica de microscopia electrónica de barrido se analiza el estado en que se encuentra la morfología de la superficie de las muestras de cobre después de haber estado inmersas en las diferentes soluciones de aniones agresivos y sometidas a diferentes potenciales, logrando establecer la presencia o ausencia de picadura en relación con la composición del medio. Es importante puntualizar además, que se requiere que las microfotografías obtenidas permitan vincular la morfología de ataque con las diferentes señales presentes en las diferentes series de tiempo en corriente, así como con el aspecto visual y cuantitativo de los gráficos recursivos.

## **II.4 Desarrollo Experimental**

### **II.4.1 Equipo y Accesorios**

#### **A. Equipo**

Interfase Electroquímica Solatron, modelo SI1287

Computadora Personal Dell, Pentium III, modelo Optiplex GX1

Software empleado: Corrware/Corrview Electrochemical Corrosion Software.

#### **B Accesorios**

Electrodo de Referencia de Calomel Saturado, con unión cerámica, con 153 mm de longitud x 12 mm de diámetro.

Portaelectrodo con aislamiento de Teflón.

Barras de grafito como contreelectrodo

#### **C Material y Soluciones**

Muestra de cobre cuya pureza es 99.94 % exponiendo una superficie de 1 cm<sup>2</sup>.

Lijas numero: 100, 200, 600 y 1200.

Celda de 5 bocas con capacidad de 1000 ml.

Material de vidrio diverso (vasos de precipitado, pipetas, matraces, etc.).

## II.4.2 Disolventes Reactivos y Disoluciones

### A Disolventes y Reactivos

Agua deionizada (obtenida de purificador)

Acetona grado reactivo analítico (Baker ACS).

Cloruro de Sodio grado reactivo analítico (Baker ACS).

Sulfato de Sodio grado reactivo analítico (Baker ACS).

### B Preparación de Soluciones

Se prepararon 13 soluciones mezclando cloruro de sodio y sulfato de sodio para cada una en agua deionizada con las concentraciones indicadas en la tabla II.4.2.1.

Las cantidades empleadas de cloruro y sulfato se establecieron con base en su contenido aproximado en agua de mar sintética de la norma británica BS 2900, adecuando a los objetivos del trabajo al utilizar  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  para el ión sulfato. La solución referida es la asignada como F (ver TABLA II.4.2.1): 26.50 g/l de NaCl y 3.89 g/l de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Aquí, es importante puntualizar que se generaron 2 grupos de soluciones, uno en el cual se mantuvo constante la cantidad de cloruro y disminuyendo las cantidades de sulfato (soluciones F, G, H, I, J, K, L y M. Ver Tabla II.4.2.1) y otro grupo, en el cual se mantuvo constante la cantidad de sulfato y se disminuyeron las cantidades de cloruro (soluciones: A, B, C, D, E y F. Ver Tabla II.4.2.1).

Otro aspecto importante considerado para designar las cantidades de cloruro y sulfato fue visualizar diferentes intensidades en el proceso de picadura.

**TABLA II.4.2.1 Disoluciones de NaCl y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

<b>Solución</b>	<b>Conc. g/l NaCl</b>	<b>Molaridad NaCl</b>	<b>Conc. g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	<b>Molaridad Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>
A	6.620	0.113 M	3.890	0.027 M
B	8.480	0.145 M	3.890	0.027 M
C	10.600	0.181 M	3.890	0.027 M
D	13.250	0.226 M	3.890	0.027 M
E	19.870	0.340 M	3.890	0.027 M
F	26.500	0.453 M	3.890	0.027 M
G	26.500	0.453 M	1.750	0.012 M
H	26.500	0.453 M	1.320	0.009 M
I	26.500	0.453 M	1.050	0.007 M
J	26.500	0.453 M	0.850	0.006 M
K	26.500	0.453 M	0.700	0.005 M
L	26.500	0.453 M	0.660	0.005 M
M	26.500	0.453 M	0.640	0.004 M

No se trabajó considerando una condición de fuerza iónica constante en nuestro sistema de soluciones, debido a que no es posible establecer la condición de no equilibrio.

De hecho, la teoría de Debye-Huckel en la cual se define el concepto de fuerza iónica, es solo aplicable en condiciones de equilibrio. Para no equilibrio existe una teoría de electrolitos propuesta por Debye, Onsager, Falkehagen y Bockris en la referencia presentada por Resibois<sup>106</sup> (1968).

También ahí se menciona la existencia de 2 formulaciones de la mecánica estadística de electrolitos que puede extenderse a no equilibrio: La correspondiente a Boguluvov-Born-Green-Kirkwood- Yvon, denominada también la BBGKY ó ecuaciones de Hierarchy y la teoría de Grafos de Meyer.

El problema tratado en ésta tesis (fenómeno de corrosión por picadura en cobre) es aún mas complejo, dado que desde el momento en que se considera la acción del electrodo sobre el electrolito que se encuentra en la vecindad del mismo, estamos tratando con un sistema heterogéneo que va mas allá de la teoria de Debye Huckel, ya que el concepto de fuerza iónica como se usa en la teoría convencional de Debye-Huckel (que es una teoría aplicada para iones esféricos y concentraciones muy diluidas), debiera ser investigado considerando las formulaciones antes mencionadas y en los términos de teorías termodinámicas fuera del equilibrio para sistemas heterogéneos. Sin embargo, dicho objetivo esta fuera del alcance de esta tesis.

## **C Preparación de Material para Electrodo de Trabajo**

Muestras de cobre fueron pulidas hasta lija número 1200 y desengrasadas con acetona reactivo analítico.

Las muestras de cobre para la microscopia electrónica de barrido (MEB) fueron preparadas utilizando el método ASTM-G1-03 “Práctica estándar para preparar, limpiar, y evaluar una prueba de corrosión”, este estándar cubre los procedimientos sugeridos para preparar superficies libres de productos de corrosión y evaluar el daño presentado, haciéndolo de manera enfática en procedimientos relacionados con corrosión por picadura.

### **II.4.3 Procedimientos y Condiciones Electroquímicas**

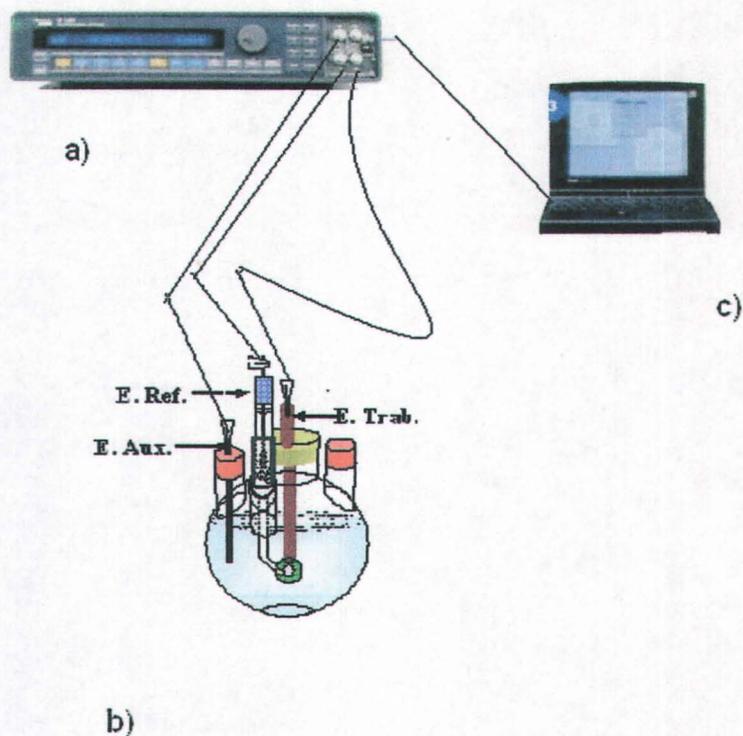
Todos los sistemas fueron contenidos en una celda de 5 bocas con capacidad de 1000 ml y conectados a una interfase electroquímica 1287 con un arreglo de tres electrodos: Como electrodo de trabajo se emplearon muestras de cobre de pureza 99.94 % en un portaelectrodos, como electrodo de referencia se utilizó uno de calomel saturado y de contraelectrodo un par de barras de grafito. (ver figura III.4.3.1)

## **A Voltametrías**

Las curvas de polarización (voltamperogramas) se realizaron por triplicado, alcanzando una buena reproducibilidad y fueron llevadas a cabo para localizar la zona del potencial de picado. Cada curva tuvo una velocidad de barrido de 5mV/seg desde -0.70 V a 1.5 V, seguida por un barrido inverso hasta -0.20 V (todos los potenciales fueron con respecto a un electrodo de referencia de calomel saturado). La velocidad de barrido se seleccionó considerando una buena resolución para los potenciales de picado, es decir, apreciar lo más claramente posible los cambios de pendiente, además de asegurar que el estado estacionario ha sido alcanzado.

## **B Ruido Electroquímico**

Las series de tiempo en corriente fueron obtenidas bajo condiciones experimentales que aseguraran que el estado estacionario había sido alcanzado (esperando 20 minutos antes de cada prueba potencioestática. La velocidad de adquisición de datos de corriente en diferentes potenciales fue de 2 datos por segundo.



**Figura III.4.3.1 Montaje Experimental del sistema electroquímico de adquisición de datos: una interfase electroquímica (a) conectada a una celda (b) con un arreglo de tres electrodos y a una computadora personal (c) para almacenar la información obtenida.**

**Nota.-** Todos los experimentos realizados en este trabajo fueron efectuados a temperatura ambiente y presión atmosférica.

### ***III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN***

### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados aquí presentados están distribuidos de acuerdo con los objetivos específicos establecidos en la sección II.3 de Metodología. Es importante puntualizar que se han seleccionado 4 condiciones de concentración que son discutidas y comentadas detalladamente para que el lector examine las características de una manera dinámica y el texto sea lo menos tedioso posible además cabe aclarar, que las condiciones seleccionadas describen lo siguiente: Una condición de picadura intensamente desarrollada (solución F), una condición que presenta una completa ausencia de picadura (solución M), una condición intermedia con un cierto desarrollo de la picadura (solución D) y finalmente otra condición intermedia de ausencia de picadura (solución G). Sin embargo, los datos experimentales de las concentraciones no incluidas en esta discusión son presentados en el capítulo V (Apéndices), donde se podrá apreciar claramente que son congruentes con los resultados descritos en esta discusión.

#### III.1 Establecimiento de Zonas de Potencial

Para definir nuestro mapa electroquímico referencial y de esta manera establecer la zonas de potencial en torno a la picadura, se efectuaron las curvas de polarización para cada uno de las concentraciones descritas en la sección de desarrollo experimental tabla II.4.2.1.

Las 4 curvas de polarización que son mostradas en la figura III.1.1, fueron obtenidas con la técnica electroquímica polarización de barrido inverso a diferentes concentraciones de cloruro y sulfato; se puede apreciar claramente que existe un potencial de picado ( $E_p$ ), en los cuales los valores de corriente se incrementan después del proceso de pasivación.

Este proceso de pasivación es debido a la generación de productos de corrosión en la superficie del electrodo de trabajo, los cuales son comúnmente constituidos por  $Cu_2O$ ,

$\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$  y  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (brocantita)<sup>1</sup>. Después de haber formado los mencionados productos de corrosión, de un incremento súbito de corriente y continuar el experimento con un regreso del potencial, se puede notar claramente la presencia del fenómeno de histéresis en el cual los valores asociados de corriente durante la voltametría de barrido inverso fueron marcadamente superiores a los iniciales. Este hecho, indica que la superficie del metal expuesto se incremento y que además esto no fue debido a un aumento en el nivel de oxidación de las especies formadas durante el proceso de pasivación. Esta es la razón por la que se ha denominado en forma clásica a este potencial crítico, o potencial de picado o ruptura ( $E_p$ ), el cual se asocia como el potencial en el que la picadura sobre la superficie del electrodo es aparentemente generada, provocando en ella un incremento repentino de corriente.

Este comportamiento con histéresis se observó en todas las concentraciones.

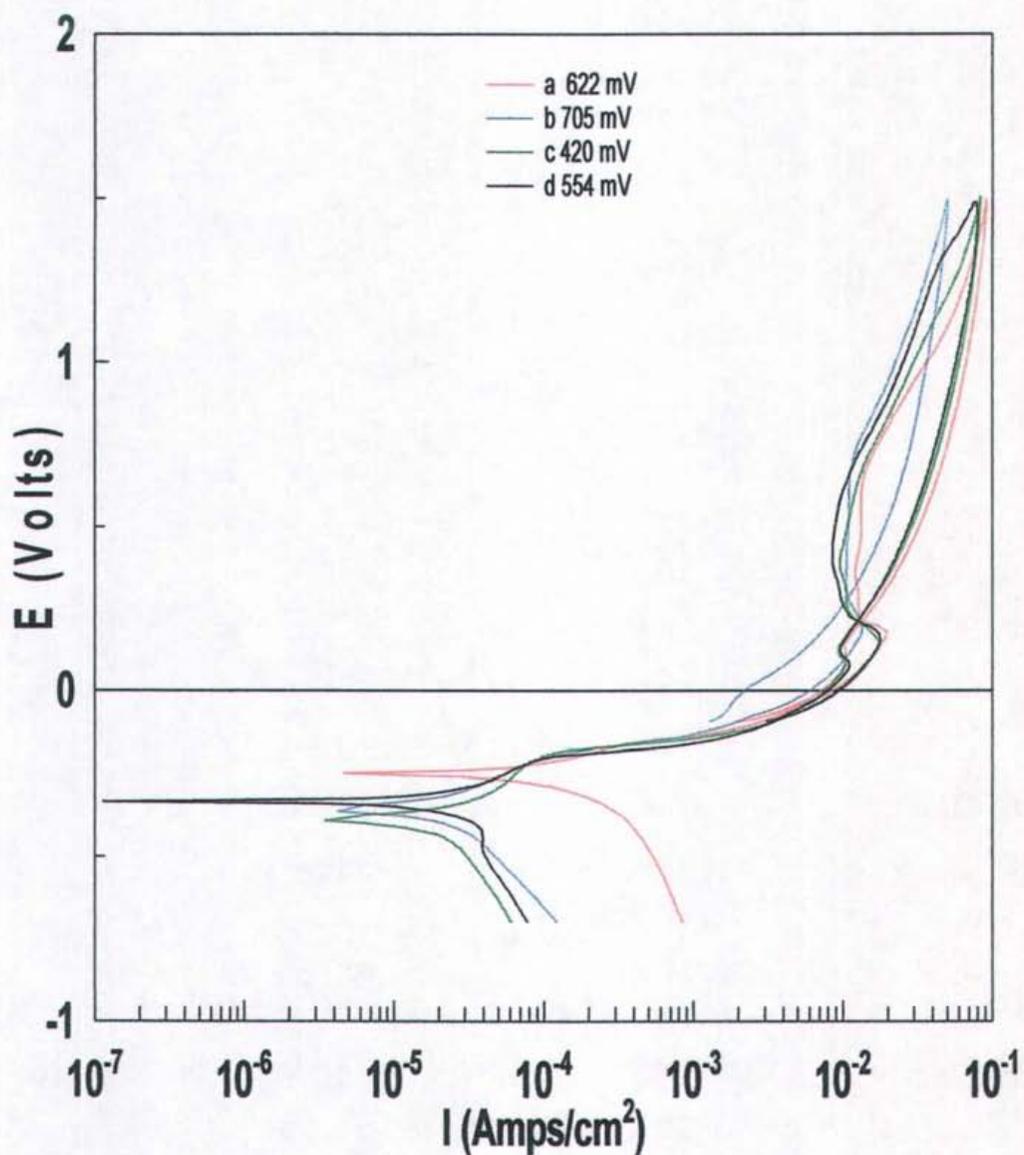


Figura III.1.1 Curvas de polarización obtenidas a una velocidad de barrido de 5 mV/seg a) Solución F : 26.50 g/l NaCl y 3.89 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; b) solución D: 13.25 g/l NaCl y 3.89 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; c) Solución G: 26.50 g/l NaCl y 1.75 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y solución D: 26.50 g/l NaCl y 0.64 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (todos los potenciales son considerados con respecto a un electrodo de calomel saturado.ECS).

### III.2 Relación entre el proceso de picado con la composición del medio

El valor del potencial de picado ( $E_p$ ) se muestra en la figura III.2.1, este potencial (ver definición en I.2.2.1 y II.3.2.1) se relaciona con la composición química del medio. Esto explica porqué se esperaba que el electrodo de cobre hubiese presentado un ataque corrosivo por picadura, después de haber alcanzado este valor de potencial en todas las concentraciones (ver tabla II.4.2.1) en las cuales este estudio ha sido llevado a cabo. Esta afirmación de la relación del fenómeno de corrosión por picadura con la composición química del medio será visualizada de forma diferente al incluir los potenciales de oscilación cuasi-periódicos (ver definiciones en I.3.1.2 y II.3.2.1) y los potenciales de picado aparentes en la figura III.2.2.

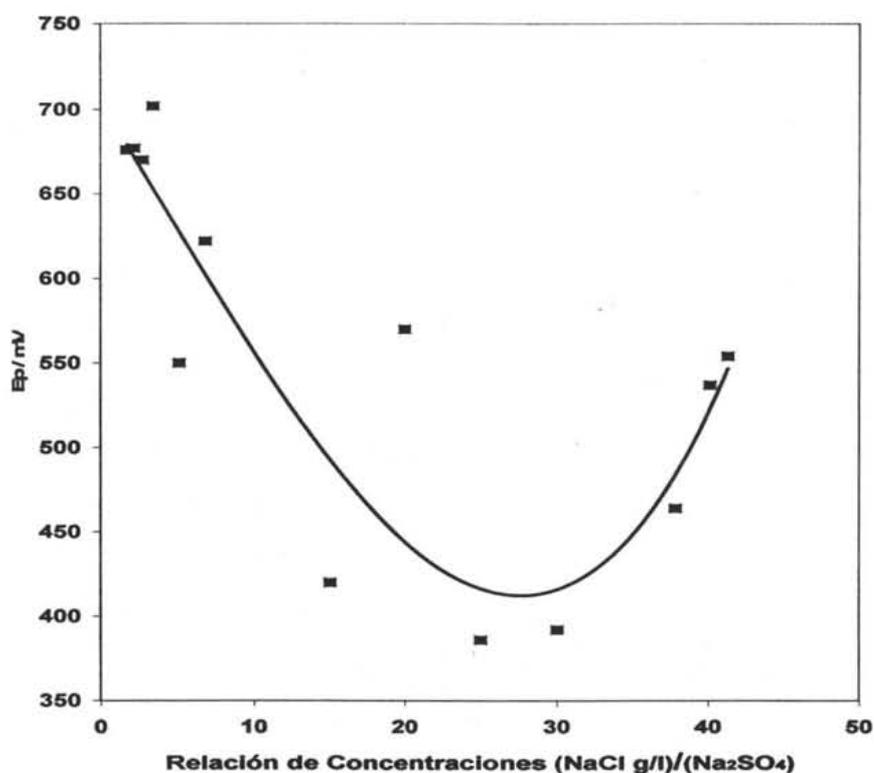


Fig. III.2.1 Potencial de picado aparente ( $E_p$ ) vs relación de concentraciones (NaCl g/l) / (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> g/l). Todos estos potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado.

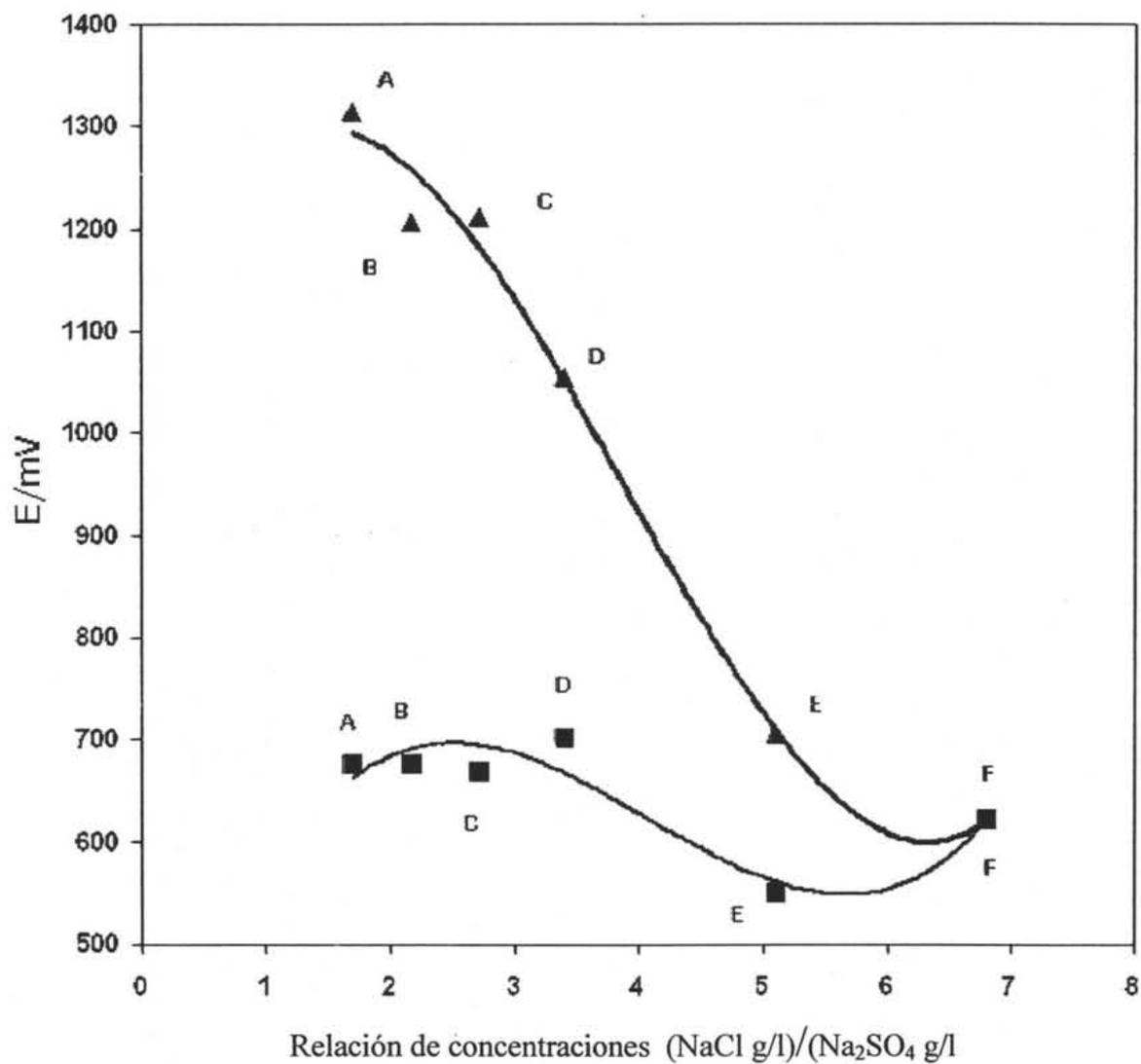
Se puede apreciar en la figura III.2.2 donde son graficados los potenciales de picado aparentes y los potenciales de oscilación cuasi-periódicos (ver tabla II.4.2.1) con respecto a la diferentes relaciones de concentración ( $\text{Cl}^- / \text{SO}_4$ ), existe una relación con la composición química del medio, además de observarse una notoria diferencia entre los potenciales de picado aparentes ( $E_{p's}$ ) y los potenciales de oscilación cuasi-periódica ( $E_{oc's}$ ) y es en estos últimos donde realmente empieza la picadura.

Una situación relevante ocurrió cuando la concentración de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  es igual a 3.89 g/l (la cual esta presente desde la solución A hasta la F en la tabla II.4.2.1) en estas condiciones de concentración,  $E_{oc}$  esta siempre presente y se aprecia la ocurrencia de oscilaciones cuasi-periódicas, además de la presencia de picadura sobre la superficie del electrodo de cobre.

En el otro caso para las concentraciones de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  debajo de 3.89 g/l (las cuales corresponden para los casos de las soluciones G hasta la M en tabla II.4.2.1), aquí solamente se pudieron generar valores de potenciales de picado aparentes ( $E_{p's}$ ), los cuales fueron obtenidos de las curvas de polarización correspondientes. En estos potenciales la corrosión por picadura nunca estuvo presente con la sola excepción del caso correspondiente a la solución F (ver tabla II.4.2.1), donde el  $E_p = \text{al } E_{oc} = 622 \text{ mV}$ .

Además, en la figura III.3.1, la cual corresponde a la serie de tiempo en corriente precisamente cuando  $E_p = E_{oc} = 622 \text{ mV}$ , notamos la presencia de un comportamiento cuasi-periódico. El valor del potencial cuasi-periódico, como ya se mencionó anteriormente en II.3.2.1, fue determinado de las series de tiempo al obtener mediciones a potenciales superiores e inferiores del potencial de picado aparente ( $E_p$ ), también se encontró que a potenciales debajo del potencial de picado no se pudo detectar la presencia de oscilaciones cuasiperiódicas y como era de esperarse nunca se observó ahí la corrosión por picadura.

Las oscilaciones cuasiperiódicas estuvieron siempre presentes solamente en potenciales iguales o superiores al  $E_p$ .



**Figura III.2.2** Potenciales de picado aparentes ( $E_p$  ■) y potenciales de oscilación cuasiperiódicos ( $E_{oc}$  ▲) graficados en función de la relación de concentraciones  $(NaCl\ g/l)/(Na_2SO_4\ g/l)$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

### III.3 Descripción de los series de tiempo y los diferentes gráficos recursivos obtenidos

#### III.3.1 Solución F (26.5 g/l NaCl y 3.89 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

A continuación se describen las señales electroquímicas oscilatorias obtenidas a través de la técnica de ruido electroquímico presentadas en las series de tiempo en corriente en diferentes medios salinos a diferentes potenciales aplicados, relacionándolos con sus gráficos recursivos correspondientes. En las figuras III.3.1.1, III.3.1.3, III.3.1.5 y III.3.1.7 mostramos las series de tiempo en corriente con sus gráficos recursivos correspondientes (figuras III.3.1.2, III.3.1.4, III.3.1.6 y III.3.1.8); en dichas series se empieza a manifestar que a valores debajo de  $E_{oc} = 622$  mV (200, 345, 556 y 570 mV respectivamente); es decir durante la formación de la capa pasiva, existe ahí un importante grado de correlación con su correspondiente señal de oscilación electroquímica que se nota más pronunciado a valores más cercanos al  $E_{oc}$  (622mV). Así, al observar los gráficos recursivos (figuras III.3.1.2, III.3.1.4, III.3.1.6 y III.3.1.8) se puede apreciar un patrón de reconocimiento fractal cuyo aspecto exhibe una auto-organización en forma de estructuras paralelas (no líneas todavía). En el caso de esta solución se pudieron generar series de tiempo con oscilaciones cuasiperiódicas en 622 y 690 mV (figuras III.3.1.9 y III.3.1.11). Se encontró que  $E_p = 622$  mV =  $E_{oc}$ .

En el gráfico recursivo de ésta misma concentración la cual acabamos de mencionar donde el  $E_p$  y el  $E_{oc}$  coinciden en el valor de 622 mV (Figura III.3.1.10), se puede observar claramente un patrón correspondiente a un proceso cuasi-periódico, el cual consiste en un grupo de líneas diagonales paralelas a la bisectriz. Al observar las series de tiempo obtenidas en 690, 775 y 895 mV (figuras III.3.1.11, III.3.1.13 y III.3.1.15) se continúan apreciando oscilaciones de comportamiento típicamente cuasi-periódico, cuyos gráficos

recursivos (Figura III.3.1.12, III.3.1.14 y III.3.1.16) presentan también un grupo de líneas paralelas diagonales. El potencial en este caso es superior al  $E_{oc}$ . En este potencial el proceso de corrosión por picadura sigue presente, es decir, que en potenciales superiores al  $E_{oc}$  persiste una forma muy clara de un tipo de patrón característico de señales cuasiperiódicas.

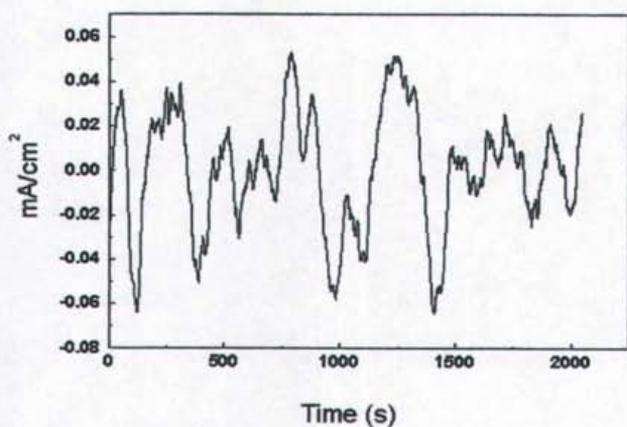


Figura III.3.1.1

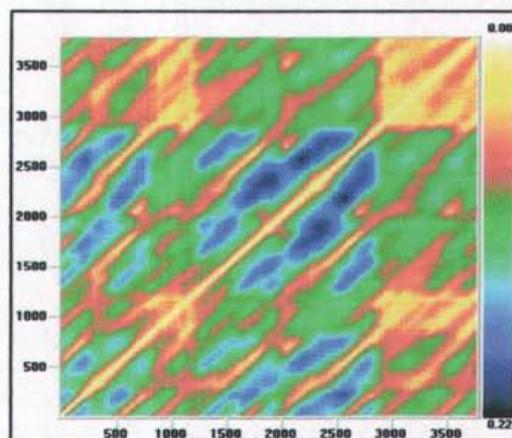


Figura III.3.1.2

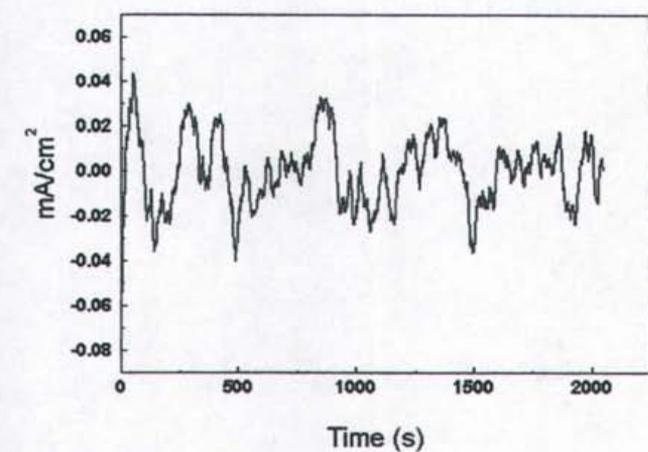


Figura III.3.1.3

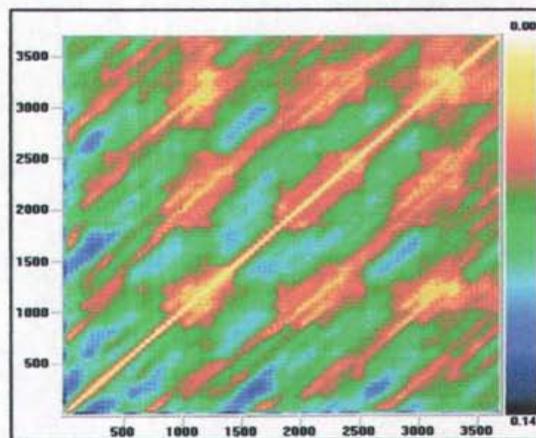


Figura III.3.1.4

Figuras III.3.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (III.3.1.1 y III.3.1.2) 200 mV,  $dE=8$ ,  $\tau=46$ ; (III.3.1.3 y III.3.1.4) 345 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=45$ ; en solución F: 26.50 g/l NaCl and 3.89 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS)

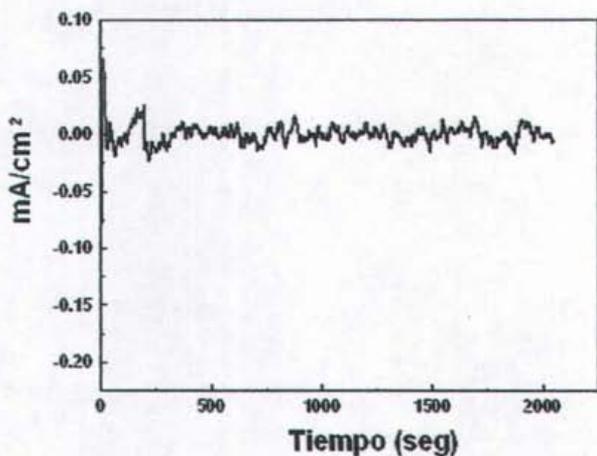


Figura III.3.1.5

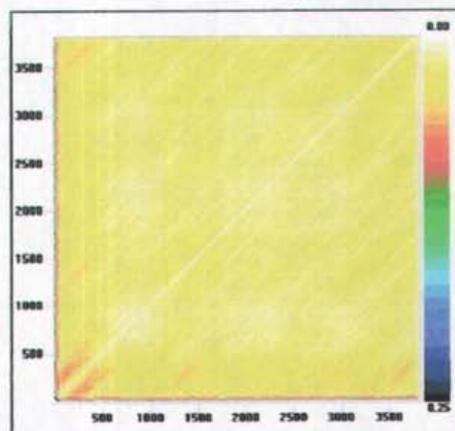


Figura III.3.1.6

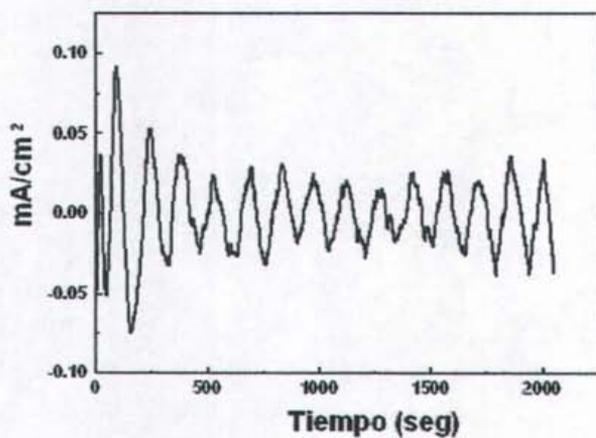


Figura III.3.1.7

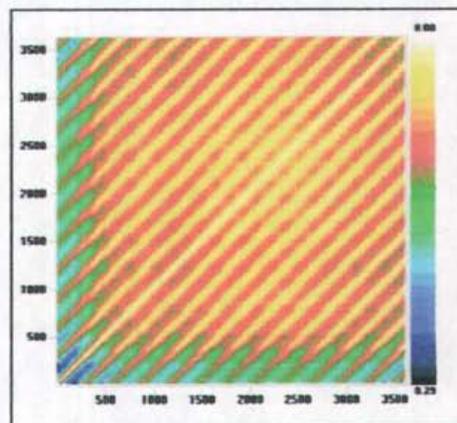


Figura III.3.1.8

Figuras III.3.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (III.3.1.5 y III.3.1.6) 556 mV,  $dE=8$ ,  $\tau=41$ ; (III.3.1.7 y III.3.1.8) 570 mV,  $dE=9$ ,  $\tau=60$ ; en solución F: 26.50 g/l NaCl and 3.89 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS)

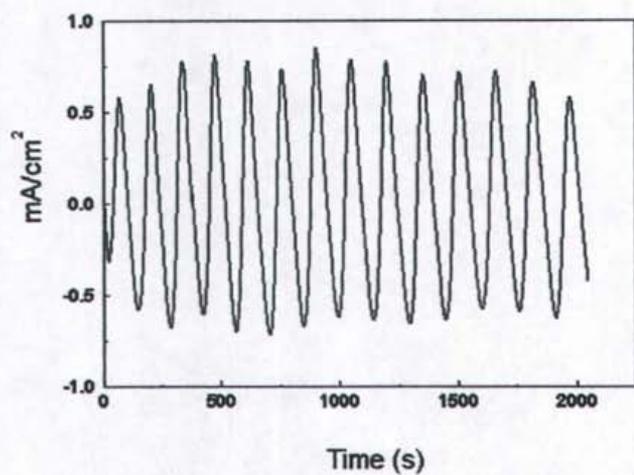


Figura III.3.1.9

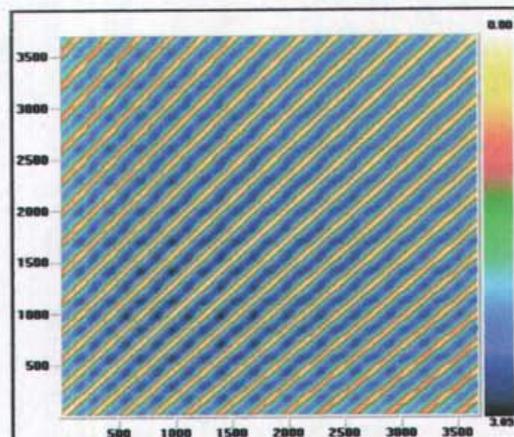


Figura III.3.1.10

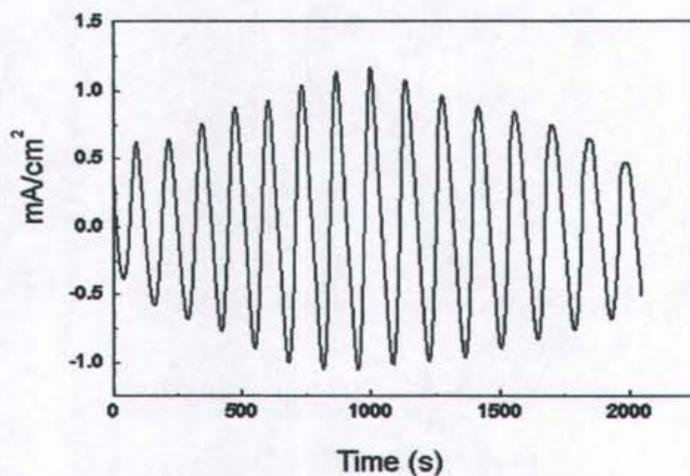


Figura III.3.1.11

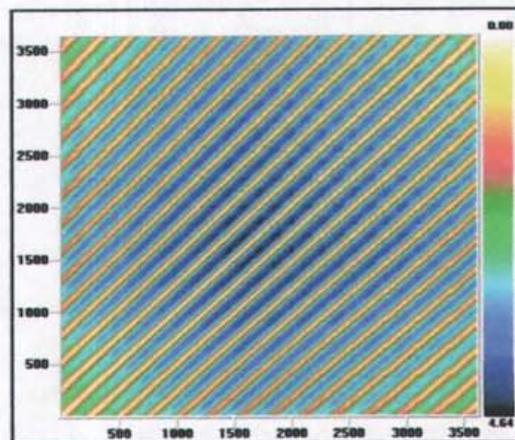


Figura III.3.1.12

Figuras III.3.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (III.3.1.9 y III.3.1.10) 622 mV,  $dE=9$ ,  $\tau=52$ ; (III.3.1.11 y III.3.1.12) 690 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=53$ ; en solución F: 26.50 g/l NaCl and 3.89 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

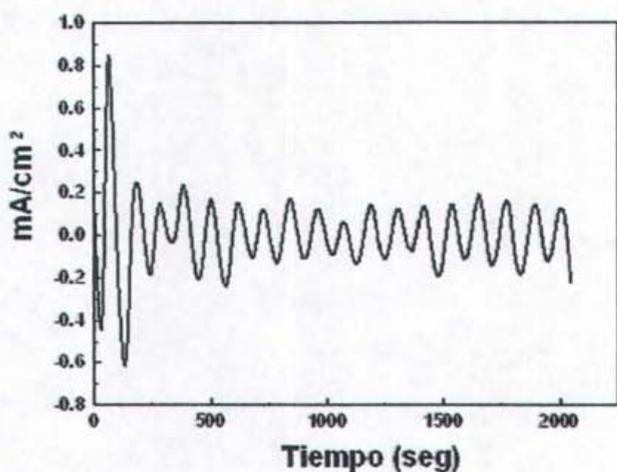


Figura III.3.1.13

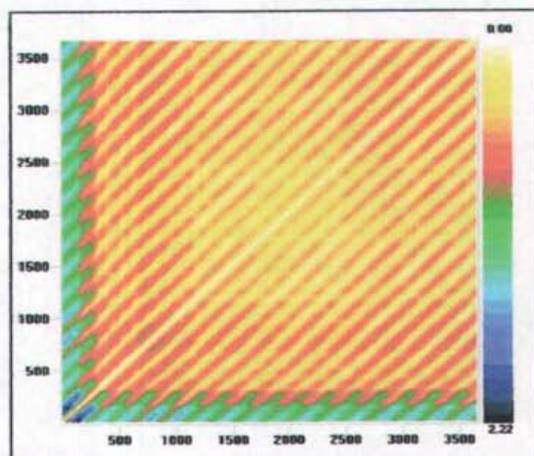


Figura III.3.1.14

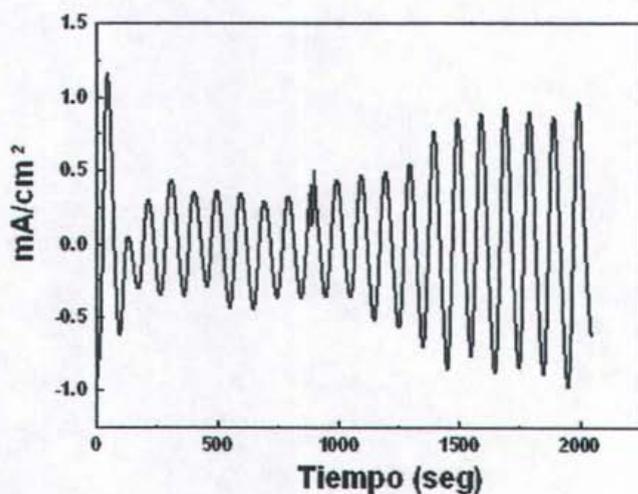


Figura III.3.1.15

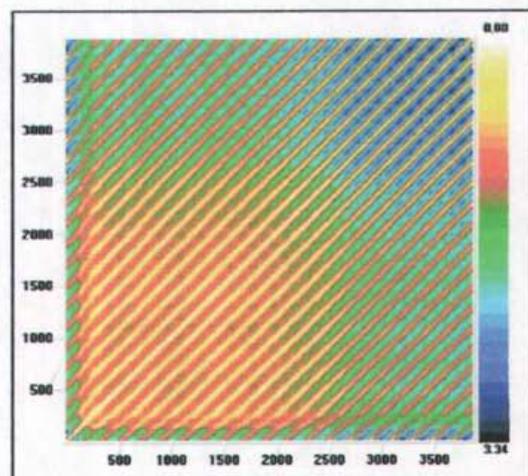


Figura III.3.1.16

Figuras III.3.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (III.3.1.13 y III.3.1.14) 775 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=49$ ; (III.3.1.15 y III.3.1.16) 895 mV,  $dE=6$ ,  $\tau=46$ ; en solución F: 26.50 g/l NaCl and 3.89 g/l  $Na_2SO_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

### III.3.2 Solución M (26.5 g/l NaCl y 0.64 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

En este caso se disminuyó la cantidad empleada de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 0.64 g/l y se observó que en las series de tiempo en corriente obtenidas a potenciales inferiores y superiores (194, 328, 361, 396, 475, 554, 680, 772 y 840 mV) en torno al potencial de picado aparente de 554 mV e inclusive considerando la serie de tiempo en corriente de este potencial (figuras III.3.2.1, III.3.2.3, III.3.2.5, III.3.2.7, III.3.2.9, III.3.2.11, III.3.2.13, III.3.2.15 y III.3.2.15); no se observa en estas series de tiempo en corriente oscilaciones cuasiperiódicas ,además, de no estar presente la picadura como se mostrará mas adelante en la parte correspondiente a la morfología de ataque (sección III.5). Es claro ahora que, cuando las oscilaciones cuasi-periódicas aparecen, el fenómeno de corrosión por picadura está siempre presente. En el otro caso, en la ausencia de las oscilaciones cuasi-periódicas solamente se pudo observar un fenómeno de corrosión homogénea.

En ésta condición de concentración, donde el potencial aparente de picado  $E_p$  es igual a 554 mV (Figuras III.3.2.11 y III.3.2.12), el  $E_{oc}$  no esta presente. Esto significa simplemente que no hay oscilaciones cuasi-periódicas en ese potencial. Por lo cual, al observar los gráficos recursivos se aprecia claramente que en potenciales superiores o inferiores a  $E_p$ , (194, 328, 361, 396, 475, 554, 680, 772 y 840 mV) nunca se observó un patrón perteneciente a una señal cuasi-periódica, es decir, no se aprecian líneas ni estructuras paralelas (Figuras III.3.2.2, III.3.2.4, III.3.2.6, III.3.2. 8, III.3.2.10, III.3.2.12, III.3.2.14, III.3.2.16 y III.3.2.18).

Esto significa que la dinámica de formación de la capa pasiva genera una señal de oscilación electroquímica la cual esta completamente no correlacionada.

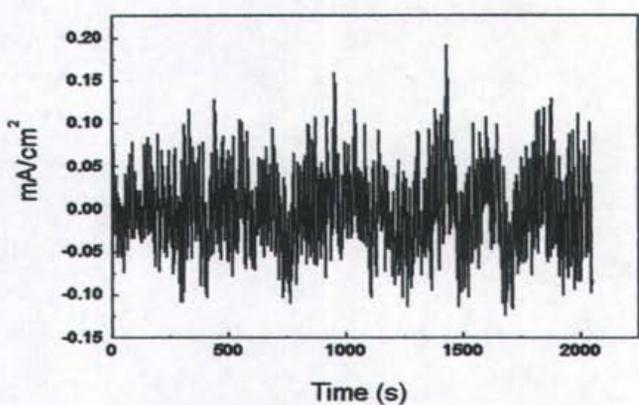


Figura III.3.2.1

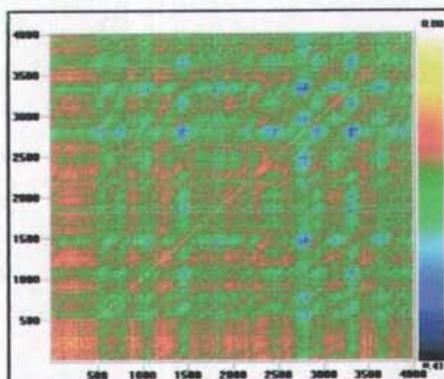


Figura III.3.2.2

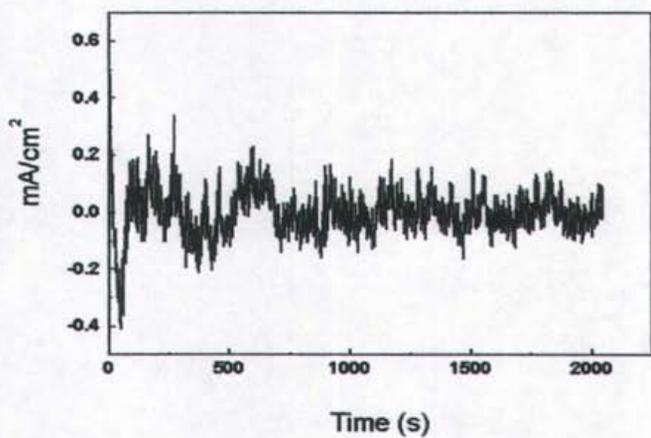


Figura III.3.2.3

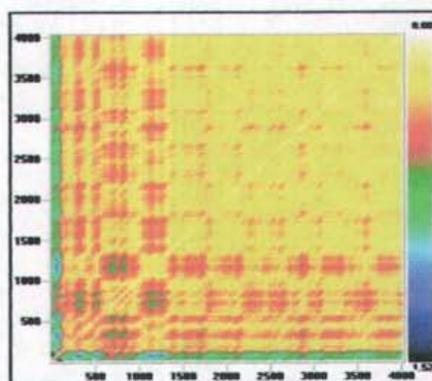


Figura III.3.2.4

Figuras III.3.2 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (III.3.2.1 y III.3.2.2) 194 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=11$ ; (III.3.2.3 y III.3.2.4) 328 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=8$  en solución M: 26.50 g/l NaCl y 0.64 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS)

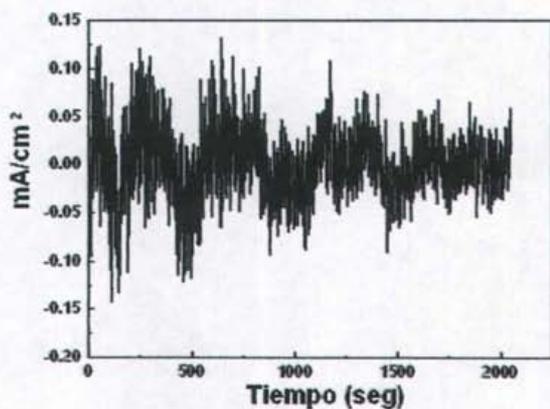


Figura III.3.2.5

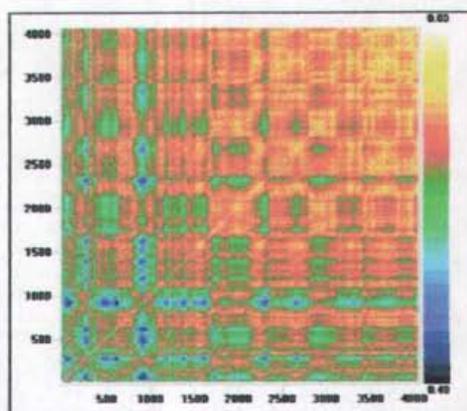


Figura III.3.2.6

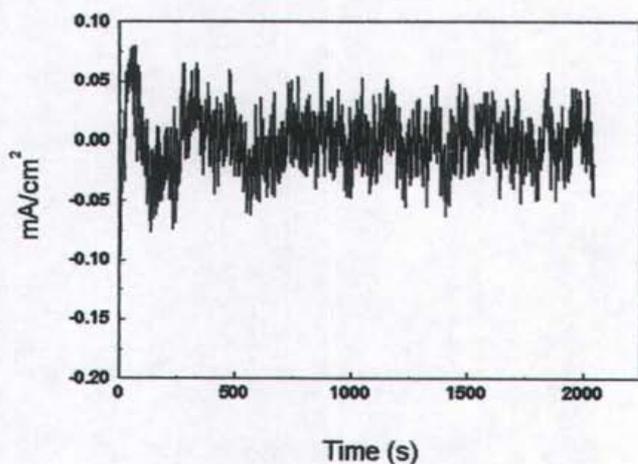


Figura III.3.2.7

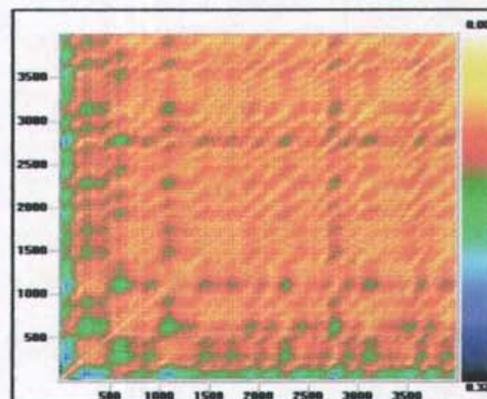


Figura III.3.2.8

Figuras III.4.2 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (III.3.2.5 y III.3.2.6) 361 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=12$ ; . (III.3.2.7 y III.3.2.8) 396 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=5$  en solución M: 26.50 g/l NaCl y 0.64 g/l  $Na_2SO_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS)

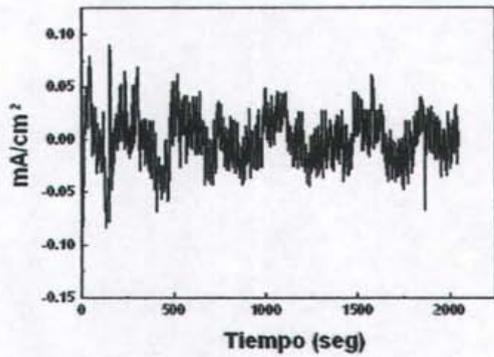


Figura III.3.2.9

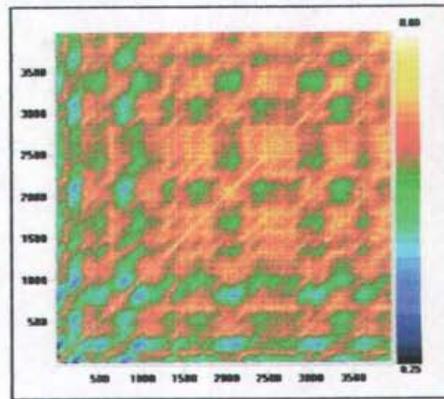


Figura III.3.2.10

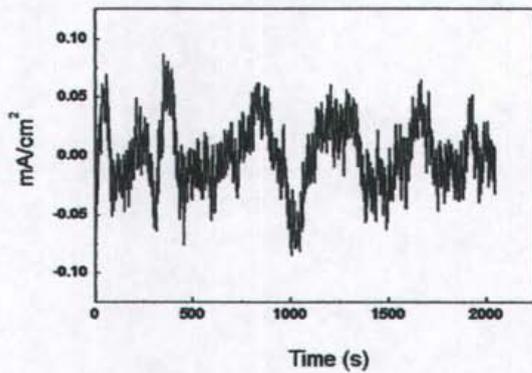


Figura III.3.2.11

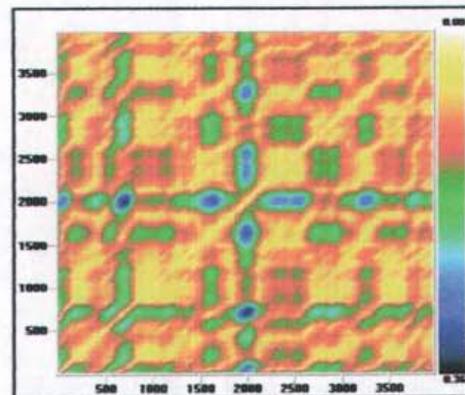


Figura III.3.2.12

Figuras III.3.2 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (III.3.2.9 y III.3.2.10) 475 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=15$ ; (III.3.2.11 y III.3.2.12) 554 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=14$ ; en solución M: 26.50 g/l NaCl y 0.64 g/l  $Na_2SO_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

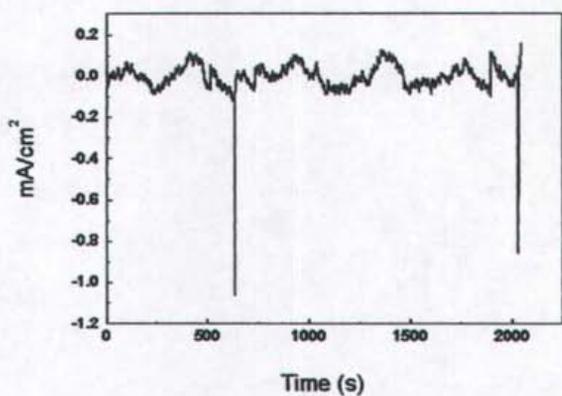


Figura III.3.2.13

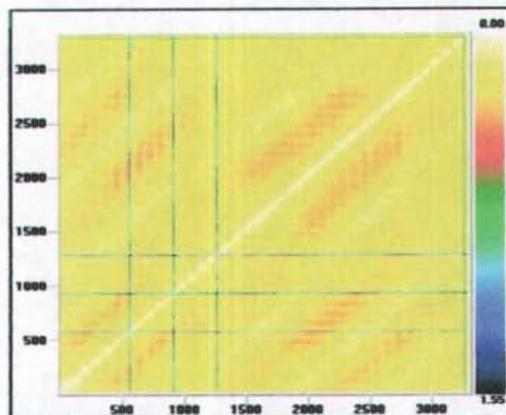


Figura III.3.2.14

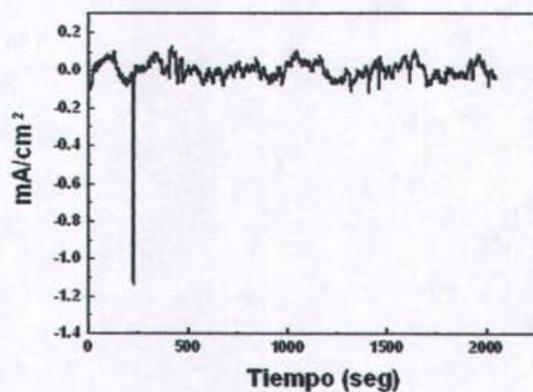


Figura III.3.2.15

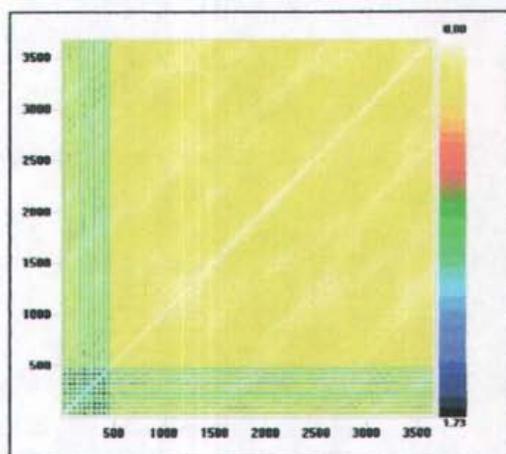


Figura III.3.2.16

Figuras III.3.2 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (III.3.2.13 y III.3.2.14) 680 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=88$ ; (III.3.2.15 y III.3.2.16) 772 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=48$ ; en solución M: 26.50 g/l NaCl y 0.64 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

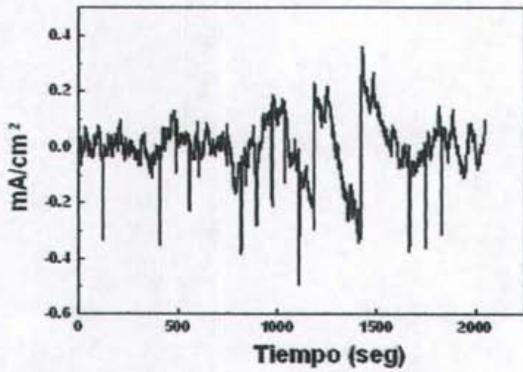


Figura III.3.2.17

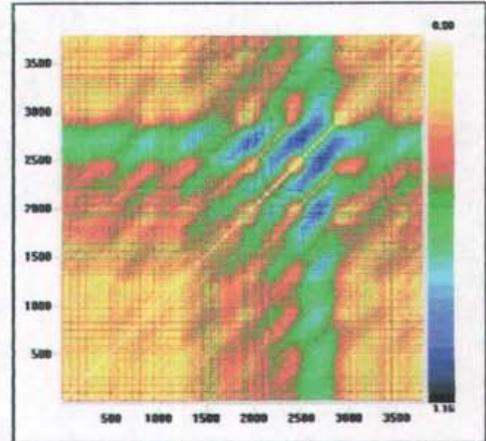


Figura III.3.2.18

**Figuras III.3.2 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (III.3.2.17 y III.3.2.18) 840 mV,  $dE=9$ ,  $\tau=40$ ; en solución M: 26.50 g/l NaCl y 0.64 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).**

### III.3.3 Solución D (13.25 g/l NaCl y 3.89 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Al considerar la figura III.3.3.3 se puede notar que la serie de tiempo en corriente empieza a exhibir una cierta regularidad desde los 1250 segundos; sin embargo, la cuasi-periodicidad no ha sido completamente desarrollada a este potencial ( $E_p = 702$  mV), al cual hemos denominado potencial de picado aparente. Hasta este momento, en este potencial de picado no esta presente la corrosión por picadura. La formación de un patrón perteneciente a una señal cuasi-periódica esta por iniciarse (Figuras III.3.3.1 y III.3.3.2; III.3.3.3, y III.3.3.4). Esto indica, como ya se dijo anteriormente, una señal con algún grado de correlación. Resulta pertinente mencionar nuevamente la aparición de estructuras paralelas (no líneas). Inclusive podemos decir que al irse acercando a los 1054 mV ( $E_{oc}$ ), las series de tiempo en corriente a 895 y 920 mV (figuras III.3.3.5 y III.3.3.7) presentan una cierto incremento de periodicidad cómo si las oscilaciones se estuviesen preparando para adquirir la misma magnitud, lo cual se puede apreciar también en los gráfico recursivos al aumentar su tendencia a la formación de líneas paralelas. (figuras III.3.3.6 y III.3.3.8).

En la figura III.3.3.9 se observa una serie de tiempo, la cual empieza exhibir un comportamiento cuasi-periódico cuando se han alcanzado los 1900 segundos y en un potencial (1054 mV), el cual es más grande que el potencial de picado aparente (702 mV). Este es el potencial en el que la picadura realmente ocurre y será denominado potencial de oscilación cuasi-periódico ( $E_{oc}$ ) y tiene un valor de 1054 mV.

Se puede decir que al potencial  $E_{oc}$  y a valores superiores, 1054 y 1154 mV (Figuras III.3.3.9, y III.3.3.11) la señal es altamente correlacionada; manifestando claramente, un patrón perteneciente a una señal cuasi-periódica. Adicionalmente, la serie de tiempo en corriente en 1154 mV muestra la aparición de porciones o segmentos de dichas series, con oscilaciones características a diferentes amplitudes (figura III.3.3.11); lo cual corresponde a

intervalos de tiempo de cuasi-periodicidad, manifestando importantes modificaciones, más propias de la dinámica del proceso en esas condiciones. Además, el gráfico recursivo correspondiente (Figura III.3.3.12), presenta porciones importantes de líneas paralelas pudiéndose diferenciar en similitud y magnitud al igual que las oscilaciones observadas en la serie de tiempo; es decir, cesa la cuasi-periodicidad y desaparecen las líneas paralelas, lo cual pone de manifiesto la sensibilidad de los gráficos recursivos.

Esto se puede corroborar nuevamente al observar la serie de tiempo en corriente a 1267 mV (figura III.3.3.13) donde las oscilaciones presentan una menor periodicidad, el gráfico recursivo correspondiente disminuye también sus estructuras con líneas paralelas. (Figura III.3.3.14).

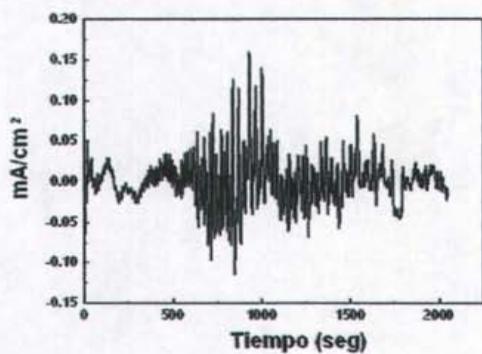


Figura III.3.3.1

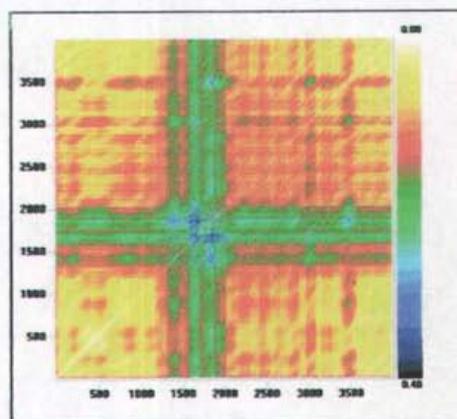


Figura III.3.3.2

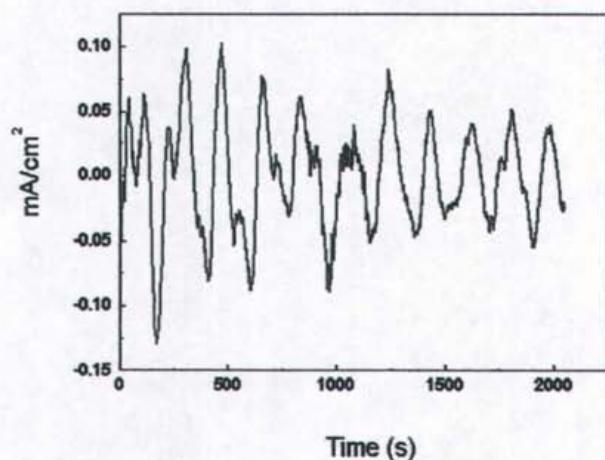
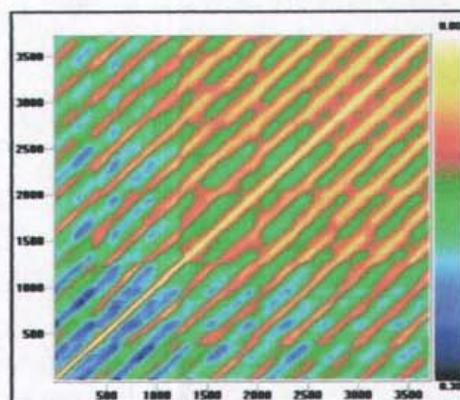


Fig  
ura



III.3.3.3

Figura III.3.3.4

Figuras III.3.3 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (III.3.3.1, III.3.3.2) 652 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=12$ ; (III.3.3.3, III.3.3.4) 702 mV,  $dE=9$ ,  $\tau=48$ ; en solución D: 13.25 g/l NaCl y 3.89 g/l  $Na_2SO_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

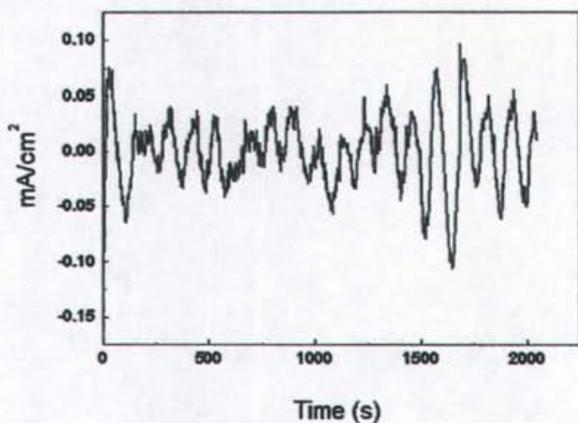


Figura III.3.3.5

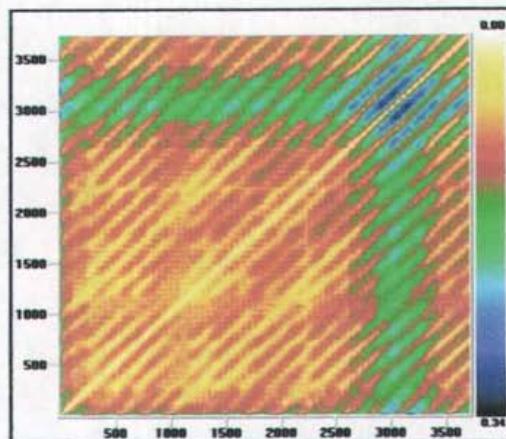


Figura III.3.3.6

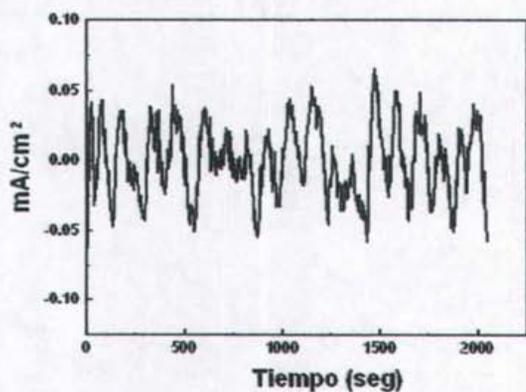


Figura III.3.3.7

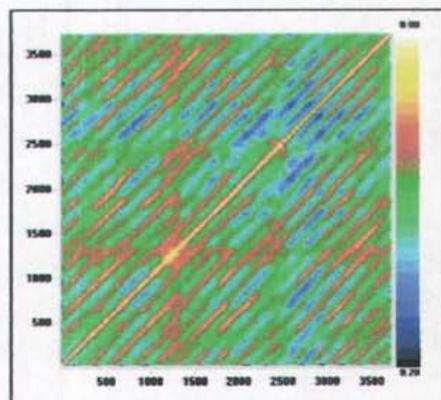


Figura III.3.3.8

Figuras III.3.3 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (III.3.3.5, III.3.3.6) 895 mV,  $dE=8$ ,  $\tau=54$ ; (III.3.3.7, III.3.3.8) 920 mV,  $dE=9$ ,  $\tau=47$ ; en solución D: 13.25 g/l NaCl y 3.89 g/l  $Na_2SO_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

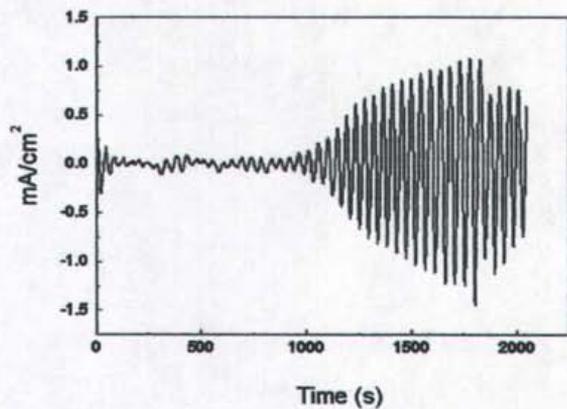


Figura III.3.3.9

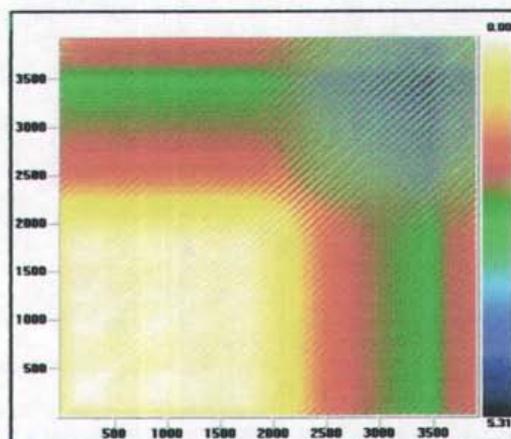


Figura III.3.3.10

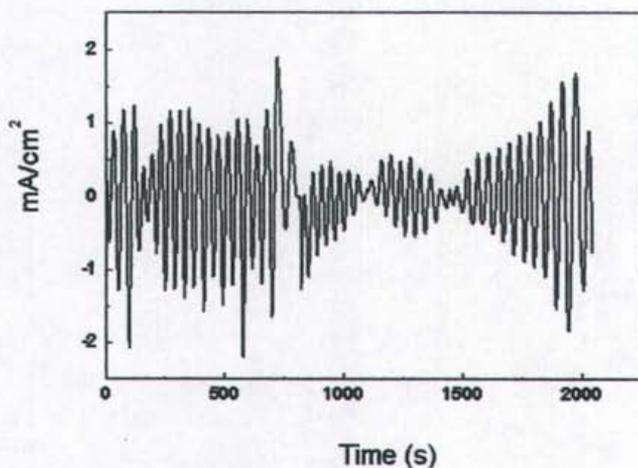


Figura III.3.3.11

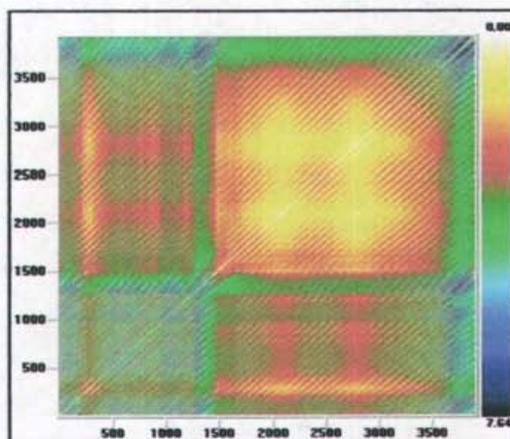
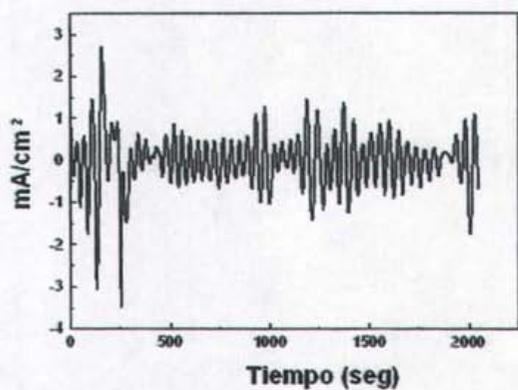
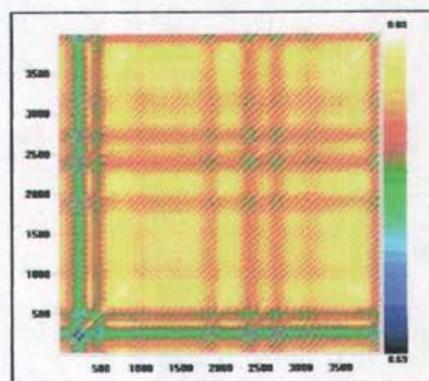


Figura III.3.3.12

Figuras III.3.3 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (III.3.3.9, III.3.3.10) 1054 mV,  $dE=9$ ,  $\tau=23$ ; y (III.3.3.11, III.3.3.12) 1154 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=21$ ; en solución D: 13.25 g/l NaCl and 3.89 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).



**Figura III.3.3.13**

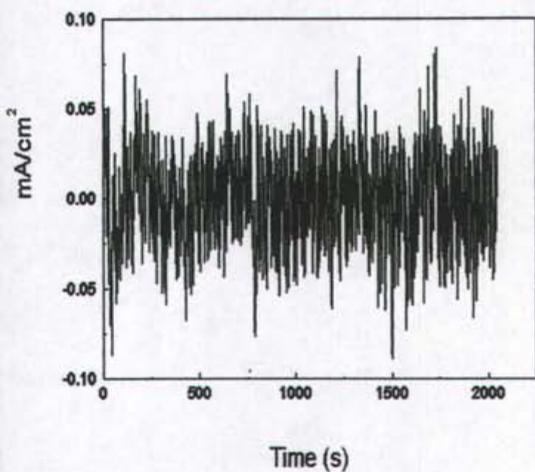


**Figura III.3.3.14**

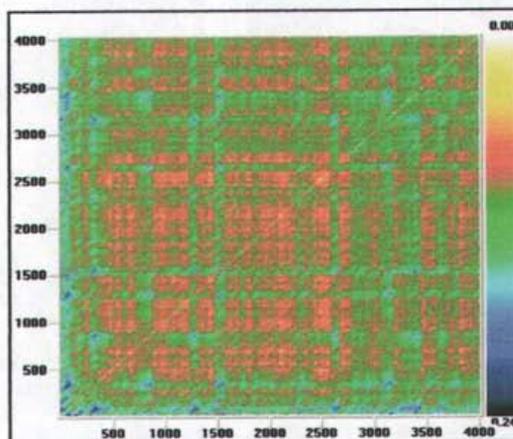
**Figuras III.3.3 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (III.3.3.13, III.3.3.114) 1267 mV,  $dE=6$ ,  $\tau=21$ ; en solución D: 13.25 g/l NaCl and 3.89 g/l  $Na_2SO_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).**

### III.3.4 Solución G (26.5 g/l NaCl, 1.75 g/l y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

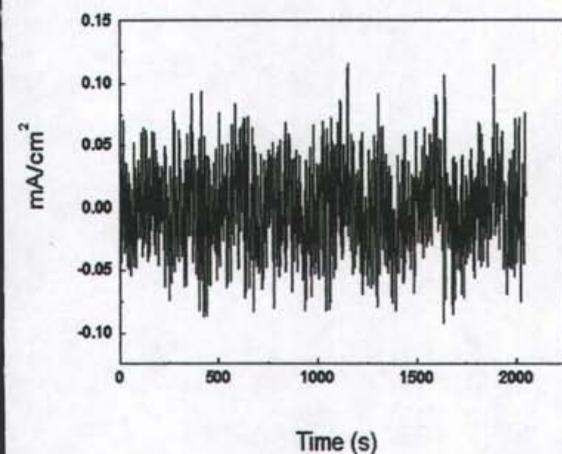
Otro caso intermedio corresponde a las series de tiempo y gráficos recursivos a una concentración de 26.5 g/l NaCl, 1.75 g/l y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (solución G). Para potenciales inferiores al  $E_p$  (Figuras III.3.4.1 y III.3.4.2; III.3.4.3, III.3.4.4, III.3.4.5, III.3.4.6, III.3.4.7 y III.3.4.8), las series de tiempo no presentan ningún grupo ó conjunto de oscilaciones que posean alguna periodicidad y los gráficos recursivos no presentan ninguna clase de líneas ni estructuras paralelas, lo cual es indicativo de un comportamiento estocástico. Cuando el  $E_p$  es igual a 420 mV (Figuras III.3.4.9 y III.3.4.10) no hay ningún valor para  $E_{oc}$ , porque no se ha observado ningún tipo de oscilación cuasi-periódica. Sin embargo, en esta condición de concentración, el gráfico recursivo de la figura III.3.4.10 muestra un porción débilmente consolidada de estructuras paralelas (todavía no líneas); lo cual es indicativo de alguna clase de periodicidad, pero en ningún caso, se alcanzó un claro estado de cuasi-periodicidad en forma de pulsación (beat), es decir, oscilaciones de un tamaño aproximadamente similar, las cuales son características de este comportamiento. Inclusive, se muestran series de tiempo y sus correspondientes gráficos recursivos a potenciales superiores, 482, 636 y 765 mV. (Figuras III.3.4.11, III.3.4.12, III.3.4.13, III.3.4.14, III.3.4.15 y III.3.4.16), las cuales tampoco presentan ninguna clase de periodicidad.



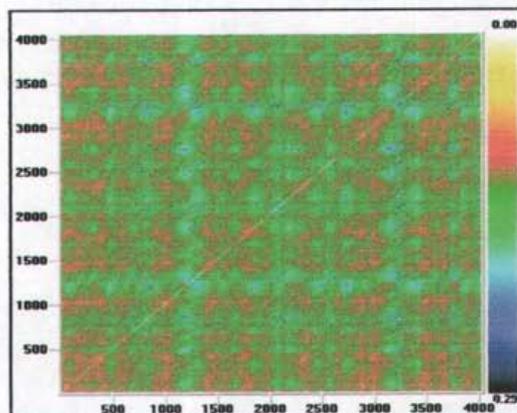
**Figura III.3.4.1**



**Figura III.3.4.2**

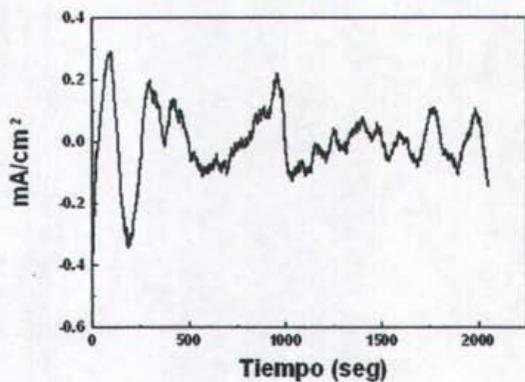


**Figura III.3.4.3**

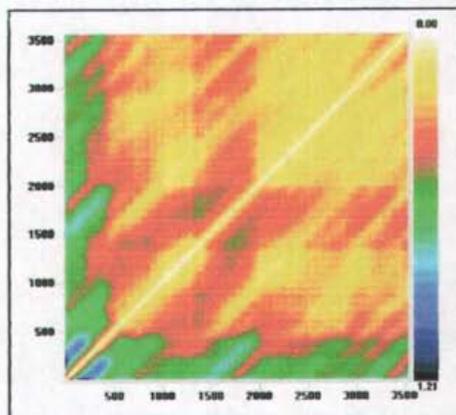


**Figura III.3.4.4**

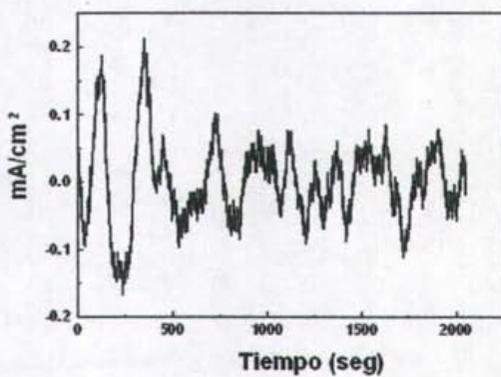
Figuras III.3.4 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (III.3.4.1, III.3.4.2) 183 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=9$ ; (III.3.4.3, III.3.4.4) 212 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=7$  en solución G: 26.50 g/l NaCl y 1.75 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).



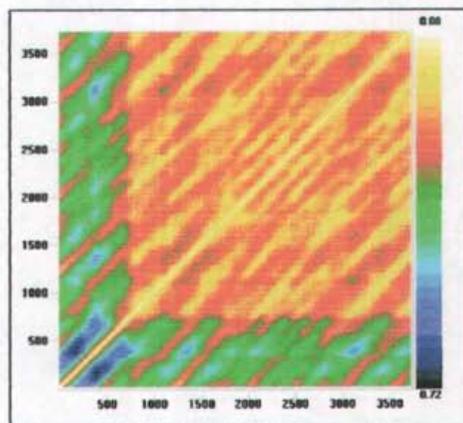
**Figura III.3.4.5**



**Figura III.3.4.6**

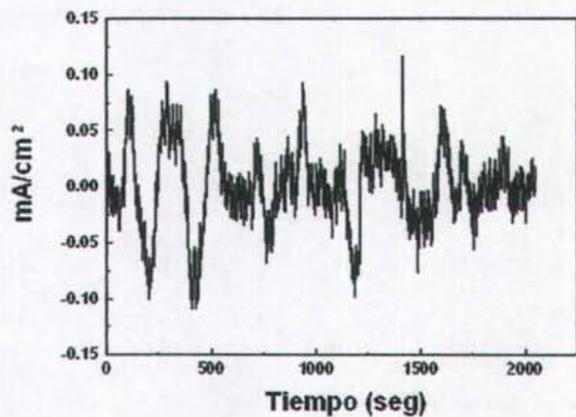


**Figura III.3.4.7**

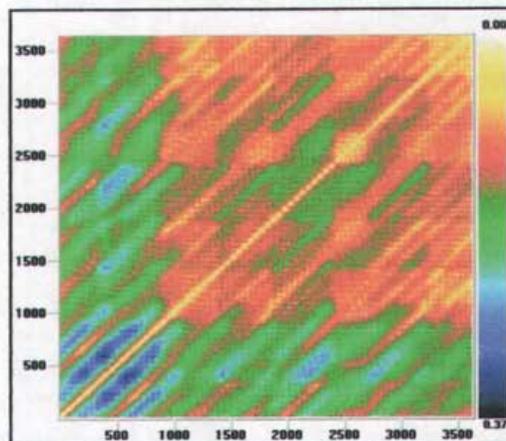


**Figura III.3.4.8**

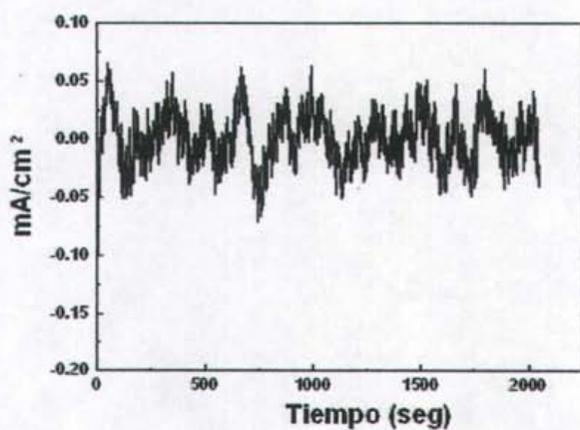
Figuras III.3.4 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (III.3.4.5, III.3.4.6) 309 mV,  $dE=8$ ,  $\tau=79$ ; (III.3.4.7, III.3.4.8) 386 mV,  $dE=9$ ,  $\tau=47$  en solución G: 26.50 g/l NaCl y 1.75 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ); todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).



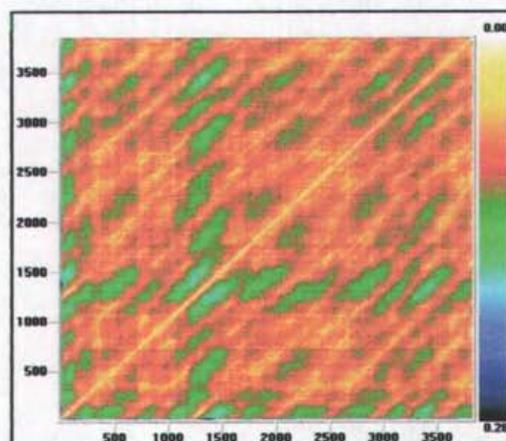
**Figura III.3.4.9**



**Figura III.3.4.10**

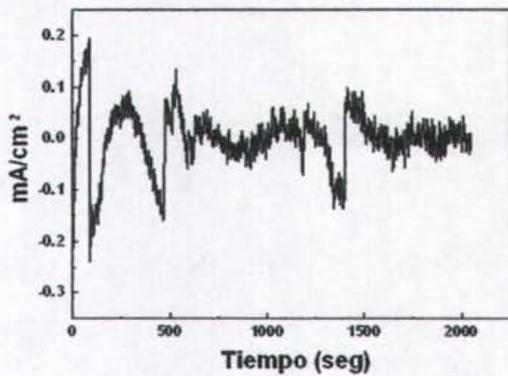


**Figura III.3.4.11**

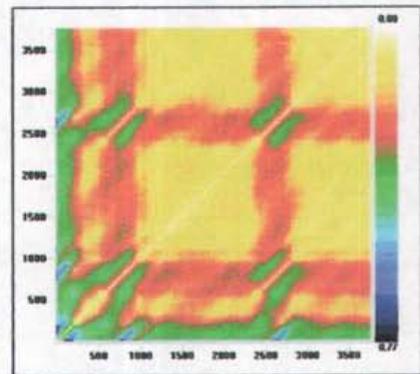


**Figura III.3.4.12**

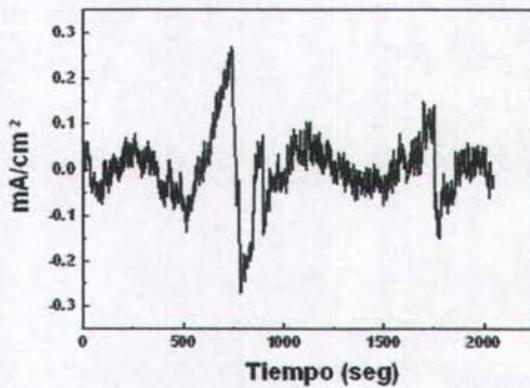
Figuras III.3.4 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (III.3.4.9, III.3.4.10) 420 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=52$ ; y (III.3.4.11, III.3.4.12) 482 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=29$ ; en solución G: 26.50 g/l NaCl y 1.75 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).



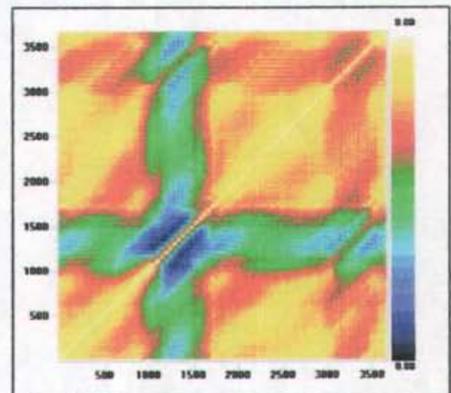
**Figura III.3.4.13**



**Figura III.3.4.14**



**Figura III.3.4.15**



**Figura III.3.4.16**

**Figuras III.3.4** Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (III.3.4.13, III.3.4.14) 636 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=38$ ; y (III.3.4.15, III.3.4.16) 765 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=48$ ; en solución G: 26.50 g/l NaCl y 1.75 g/l  $Na_2SO_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

### III.4 Resultados del Análisis Recursivo Cuantitativo

Por lo revisado hasta ahora, los patrones característicos de las concentraciones salinas en las cuales el fenómeno de corrosión por picadura esta presente, son manifiestas, lo mismo ocurre con los medio salinos en los cuales el fenómeno de corrosión por picadura no esta presente, lo cual indica que en este sistema se puede caracterizar las dinámicas implicadas por medio del análisis de los gráficos recursivos. Se puede mencionar que hasta este punto la evaluación del sistema ha sido meramente cualitativa. El análisis recursivo también presenta la posibilidad de poder realizarse en forma cuantitativa; entre las magnitudes que son usualmente calculadas en el (RQA, por sus siglas en inglés) se seleccionaron el % de Det. (Porcentaje de determinismo) y la Línea Máxima; debido a que estos parámetros fueron los más adecuados y relevantes en el estudio de la corrosión por picadura del cobre. A continuación se describen los diferentes gráficos de análisis recursivo cuantitativo (RQA por sus siglas en inglés), considerando las diferentes concentraciones empleadas y potenciales medidos.

#### III.4.1 Solución F (26.5 g/l NaCl y 3.89 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Se observa que para la concentración de 26.5 g/l NaCl y 3.89 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (solución F); la cual es el medio donde las oscilaciones cuasiperiódicas se manifiestan; %Det se mantiene en niveles superiores en aproximadamente 448 mV arriba del  $E_p$  (Figura III.4.1.1); y para un valor de 52 mV debajo del  $E_p = E_{oc} = 622$  mV, podemos apreciar que el %Det cae a 86.61, alcanzando un mínimo relativo en 483 mV; siendo el %Det = 60.30. Para valores más bajos de potencial, por ejemplo, en el intervalo de potencial de 178mV a 410 mV, donde se observa (en la misma figura) que el %Det eleva su valor a un %Det de aproximadamente de 84 a 90% en promedio. Dentro del intervalo de 178 mV a 410 mV,

no se observaron pulsaciones en las series de tiempo en corriente; sin embargo, si se pudo ver la formación de estructuras paralelas geométricas en los gráficos recursivos como ya fue mostrado en las Figuras (III.3.1.2 y III.3.1.4). En la figura III.4.1.2 que muestra la graficación de línea máxima contra potencial correspondiente a la solución F, en la cual se puede apreciar fácilmente que la Línea Máxima se mantiene, en un promedio, y casi un valor constante de aproximadamente de 3645; dentro de un intervalo de potencial, el cual está 273 mV arriba del  $E_p = E_{oc} = 622$  mV, y 444 mV debajo del  $E_p$ . Nótese que en el intervalo de potenciales entre 622 mV y 895 mV, se obtuvieron valores de Línea Máxima del orden de aproximadamente de 3645; pudiendo resaltarse que desde un valor de 622 mV (el cual coincide con el potencial de picado aparente) aparece una pulsación en las series de tiempo en corriente con su correspondiente gráfico recursivo, mostrándose la presencia de líneas paralelas (ver Figura III.3.1.5 y III.3.1.6); también se puede notar que la Figura III.3.1.7 muestra una pulsación en 690 mV, cuyas líneas paralelas han sido ya ilustradas en la Figura III.3.1.8.

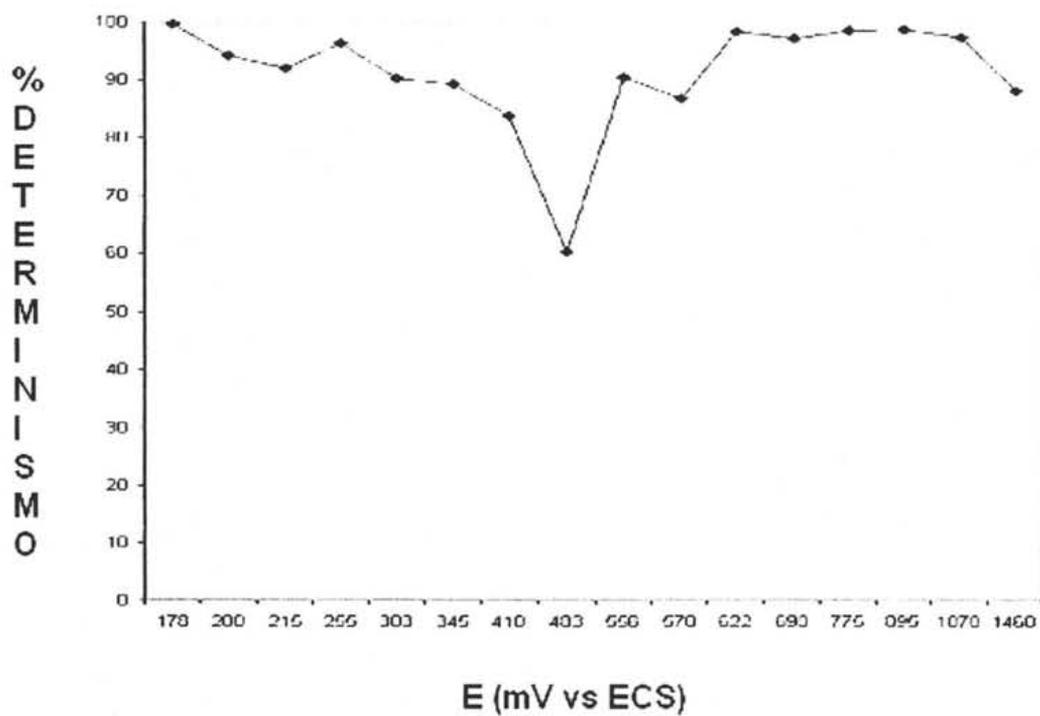


Fig. III.4.1.1 Gráfica de % de Determinismo en función de los potenciales aplicados, en diferentes medios salinos. Solución F: 26.50 g/l NaCl y 3.89 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

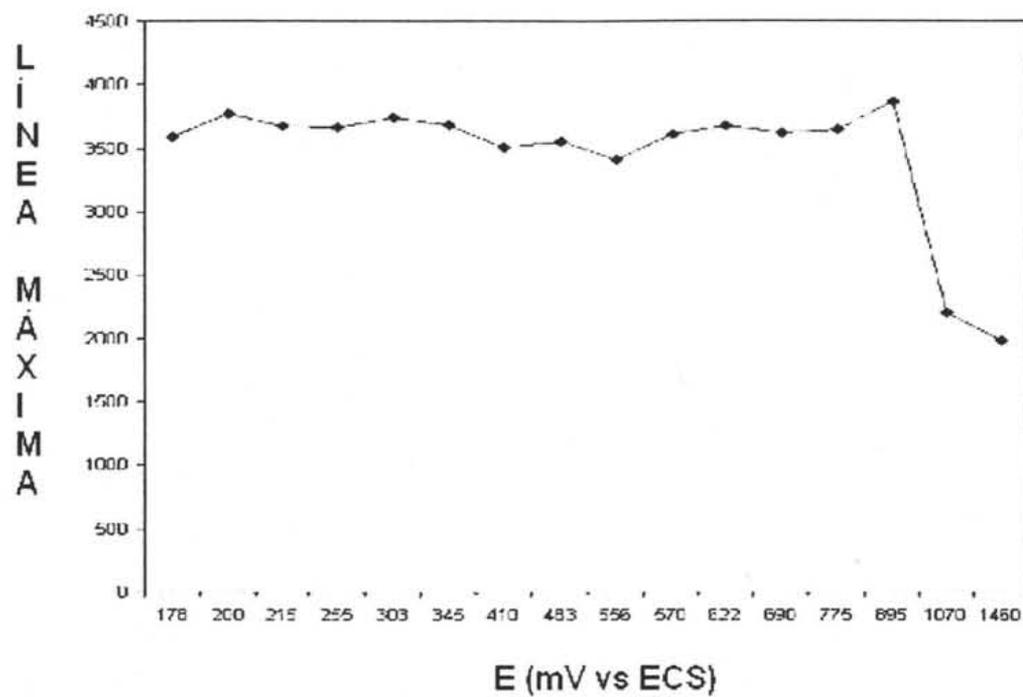


Fig. III.4.1.2 Gráfica de Línea Máxima en función de los potenciales aplicados, en diferentes medios salinos. Solución F: 26.50 g/l NaCl y 3.89 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

### III.4.2 Solución M (26.5 g/l NaCl y 0.64 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

En el caso del medio correspondiente a 26.5 g/l NaCl y 0.64 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (solución M); el cual es característicamente opuesto al anteriormente citado (solución F), ambos parámetros caen muy abajo, y adquirieron, en general, muy bajos valores de %Det y Línea Máxima, inclusive con valores de 0 ( Figuras III.4.2.1 y III.4.2.2). Obsérvese que en la solución M, el % Det eleva su valor precisamente cuando el  $E_p = 554$  mV, alcanzando un mínimo relativo en un valor de potencial igual a 680 mV, y elevando su valor otra vez para un potencial de 772 mV, cayendo al llegar al potencial de 840 mV. Esto puede ser interpretado considerando que entre 614 mV y 772 mV; el sistema se encuentra en una región metaestable. Para aquellos puntos en la figura III.4.2.1 en los cuales el %Det = 0, podemos asegurar que se tiene un comportamiento estocástico, y por supuesto no se observó corrosión por picadura en el electrodo de cobre.

En la figura III.4.2.2, se encontraron 2 regiones en las cuales la Línea Máxima fue igual a 0, lo cual significa un comportamiento estocástico; esto coincide con las mismas regiones de la Figura III.4.2.1, en la cual observamos un %Det = 0 . Es importante también destacar la presencia de un pico de Línea Máxima = 1747 en la Figura III.4.2.2 en un potencial de 328 mV, y un pico con %Det = 10.99 en 257 mV, alrededor del cual se puede asociar una región de comportamiento dinámico no estable. Una comparación de estos resultados con las figuras III.3.2.1, III.3.2.2, III.3.2.3, III.3.2. 4, III.3.2.5, III.3.2.6 y III.3.2.7, III.3.2.8 confirman que en el intervalo de potenciales donde el % Det es igual a 0 o tiene valores muy bajos, se dice que el comportamiento dinámico del sistema tiende a ser estocástico, lo cual significa que la corrosión por picadura de cobre no estará presente.

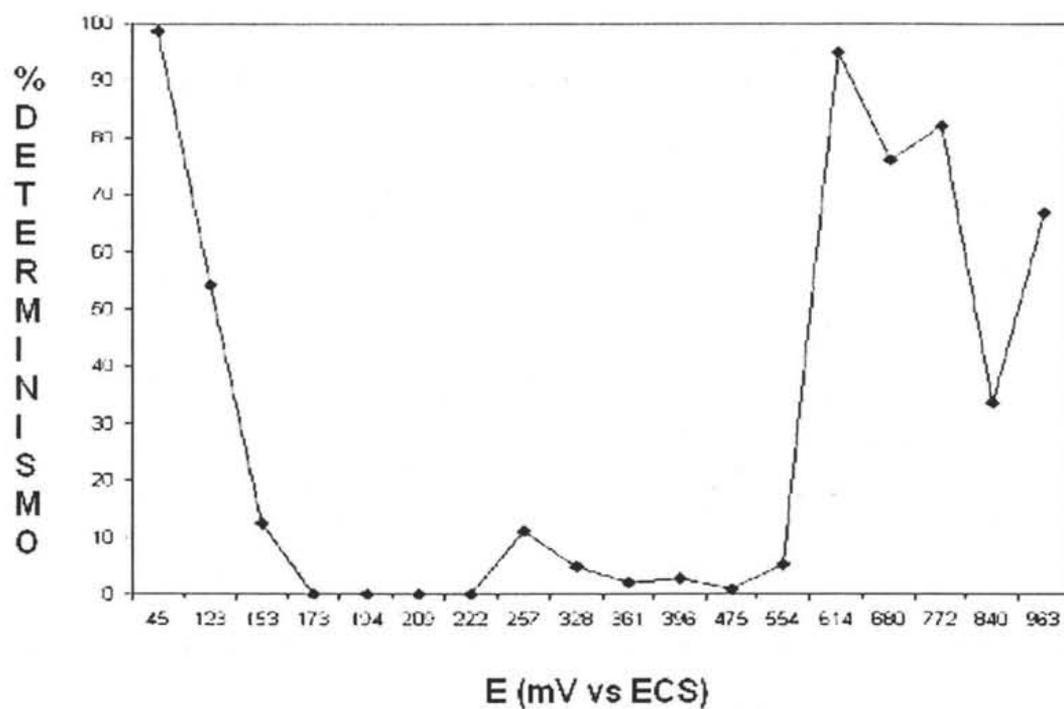


Fig. III.4.2.1 Gráfica de % de Determinismo en función de los potenciales aplicados, en diferentes medios salinos. Solución M: 26.50 g/l NaCl y 0.64 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

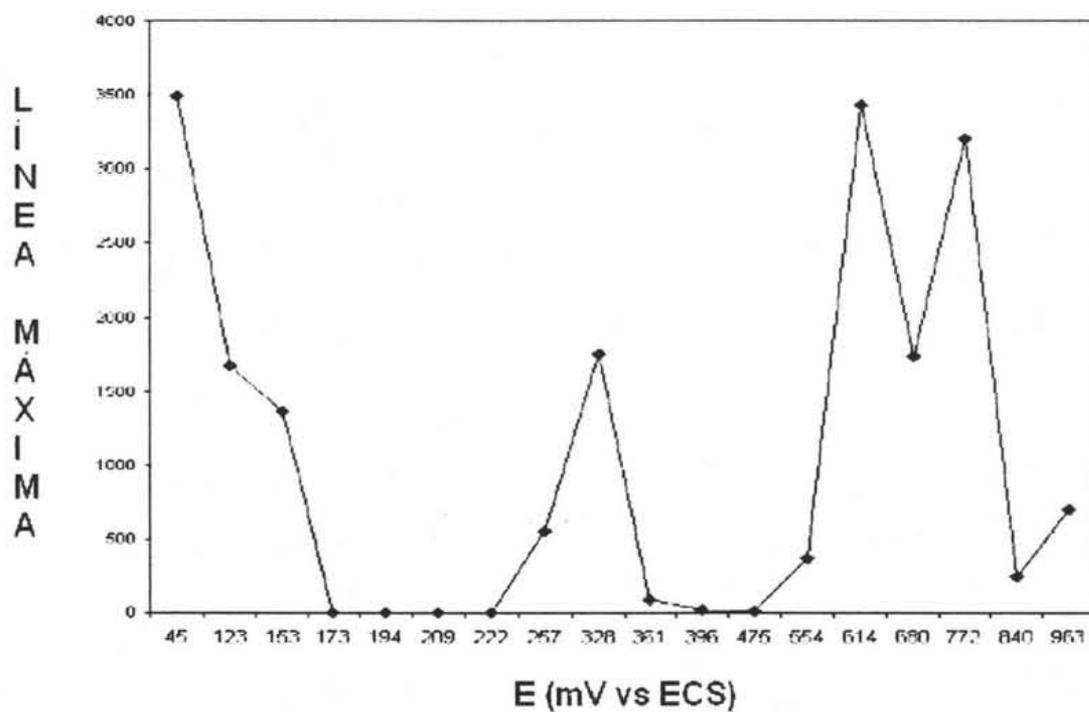


Fig. III.4.2.2 Gráfica de Línea Máxima en función de los potenciales aplicados, en diferentes medios salinos. Solución M: 26.50 g/l NaCl y 0.64 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

### III.4.3 Solución D (13.25 g/l NaCl, 3.89 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

En los casos intermedios, las tendencias de ambos medios caen entre estos dos extremos. Considerando el medio salino en 13.25 g/l NaCl, 3.89 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Solución D y Figuras III.4.3.1 y III.4.3.2), donde el  $E_p = 702$  mV y el  $E_{oc} = 1054$  mV, se puede apreciar que en la vecindad de  $E_p$ , donde el % Det = 89.92; por ejemplo, en un potencial de 652 mV %Det cayó a un valor de 61.46 y en un potencial de 830 mV, el %Det tiene un valor de 82.88; así en el vecindario de  $E_p$  existe una clase de inestabilidad de comportamiento dinámico mostrado por el electrodo de cobre en la solución D. Realmente, para el electrodo de cobre que estuvo inmerso en la solución D, se observa un comportamiento fluctuante dentro del rango comprendido de 75 mV a 652 mV donde se pudo localizar un mínimo para el %Det. Si se considera, en esta solución, el valor de  $E_{oc} = 1054$  mV, se nota que aparentemente desde este valor, el %Det empieza a mostrar una clase de comportamiento dinámico metaestable el cual puede ser asociado a la presencia de pulsaciones. Como fue observado en la figura III.3.3.5, donde se aprecia una serie de pulsaciones con diferentes amplitudes y aparecen en diferentes periodos de tiempo, exhibiendo intermitencia. La Figura III.3.3.6 ya mostrada del gráfico recursivo correspondiente a la serie de tiempo en corriente de la figura III.3.3.5 en  $E_{oc} = 1154$  mV. La solución D también presentó corrosión por picadura.

La Figura III.4.3.2 muestra una situación similar al de la figura III.4.3.1, aquí uno puede observar un intervalo fluctuante de los valores de Línea Máxima desde un potencial de 75 mV a un 652 mV, alcanzando una meseta de inestabilidad dinámica en  $E_p = 702$  mV y entonces se alcanzó otra meseta cercana al potencial cuasi-periódico en aproximadamente 1054 mV.

Resulta importante también destacar, que en la vecindad del potencial de picado cuasi-periódico ( $E_{oc} = 1054$  mV, para solución D), los valores de Línea Máxima alcanzaron un valor constante de 3911.

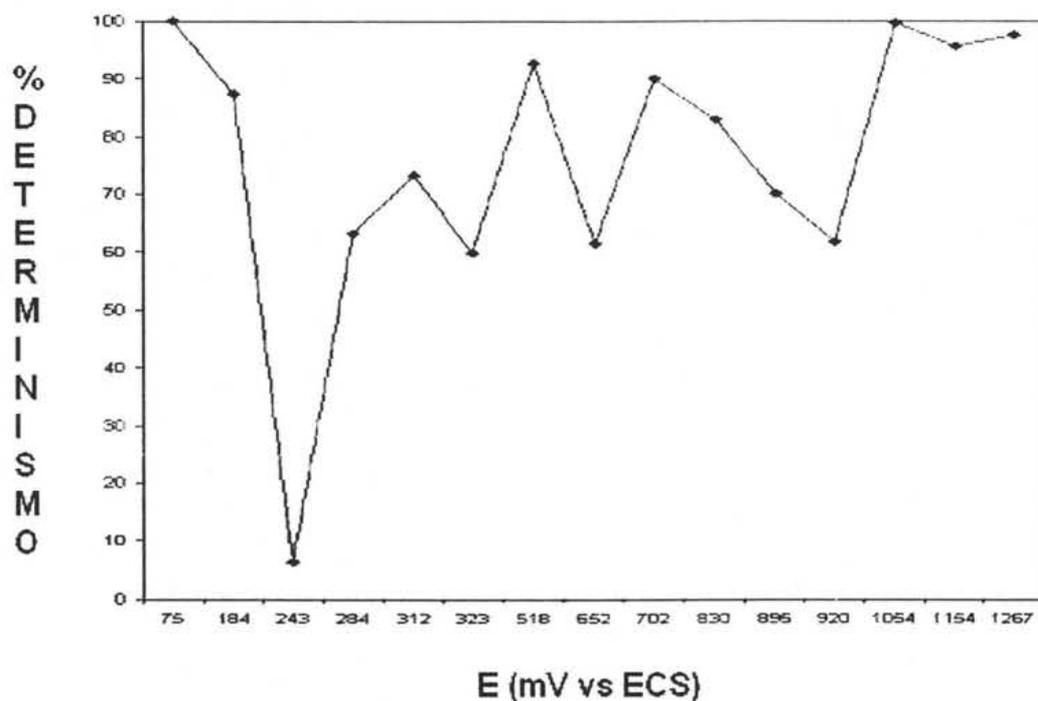


Fig. III.4.3.1 Gráfica de % de Determinismo en función de los potenciales aplicados, en diferentes medios salinos Solución D: 13.25 g/l NaCl y 3.89 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

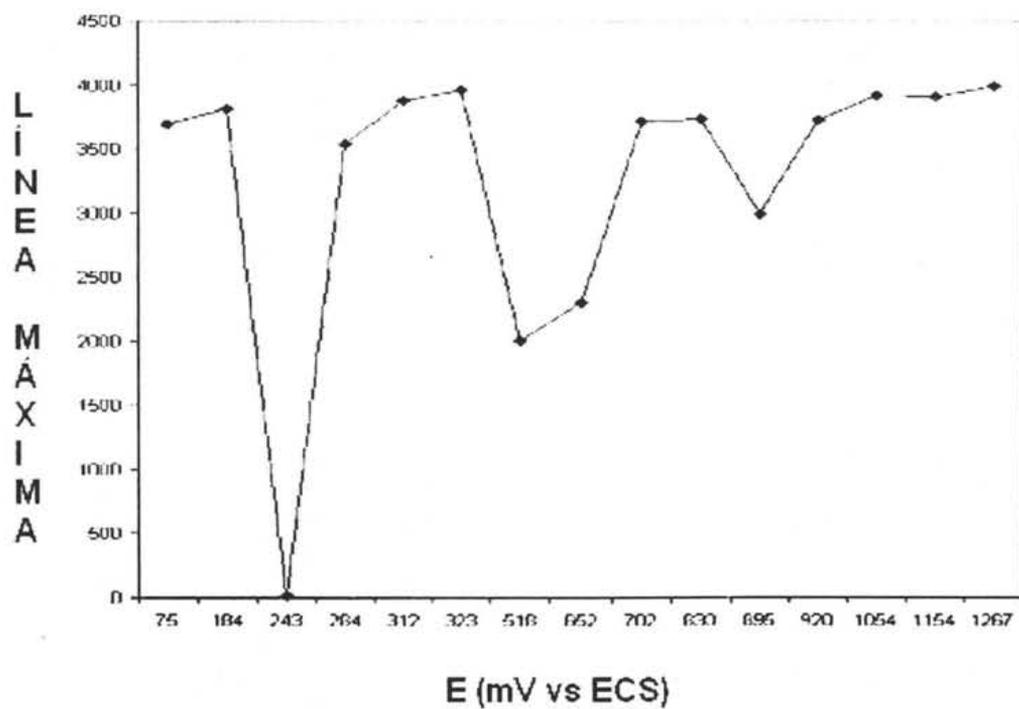


Fig. III.4.3.2 Gráfica de Línea Máxima en función de los potenciales aplicados, en diferentes medios salinos Solución D:13.25 g/l NaCl y 3.89 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

#### III.4.4 Solución G (26.5 g/l NaCl y 1.75 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

El análisis recursivo cuantitativo (RQA por sus siglas en inglés) calculado para evaluar los efectos producidos en la dinámica de la picadura en un electrodo de cobre inmerso en la solución G: 26.5 g/l NaCl y 1.75 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ver figuras III.4.4.1 y III.4.4.2); indicaron que este es un medio en el cual las oscilaciones cuasi-periódicas y la corrosión por picadura de cobre están ausentes. La Figura III.4.4.1 muestra un comportamiento dinámico complejo en el intervalo de los potenciales considerados en este trabajo (50 mV a 1264 mV), siendo el  $E_p = 420$  mV. En la vecindad del potencial de picado aparente Fig. III.4.4.1; se encontró que a bajos niveles de potencial, se conduce a valores altos de % Det. Por ejemplo, si el potencial es igual a 420 mV, % Det = 65 y cuando el potencial alcanza un valor de 482 mV, %Det = 20. Existe una situación similar en la figura III.4.4.2, en la cual se puede apreciar que alrededor del potencial de picado aparente, la Línea Máxima es igual a 0; lo cual puede ser interpretado como un comportamiento dinámico estocástico y que también puede ser asociado a la ausencia de oscilaciones cuasi-periódicas y ausencia de corrosión por picadura de cobre. En el otro caso, la Línea Máxima se eleva a un valor aproximado de 1500 cuando el potencial es igual a 636 mV y dicho parámetro adquiere un valor aproximado de 1100, cuando el potencial es igual a 420 mV. Además, se puede observar una región con comportamiento dinámico metaestable para potenciales situados en el intervalo de 309-386 mV. Otra región de comportamiento dinámico metaestable puede ser encontrado en la figura III.4.4.2, para valores de potencial situados en el rango de 636 – 913 mV.

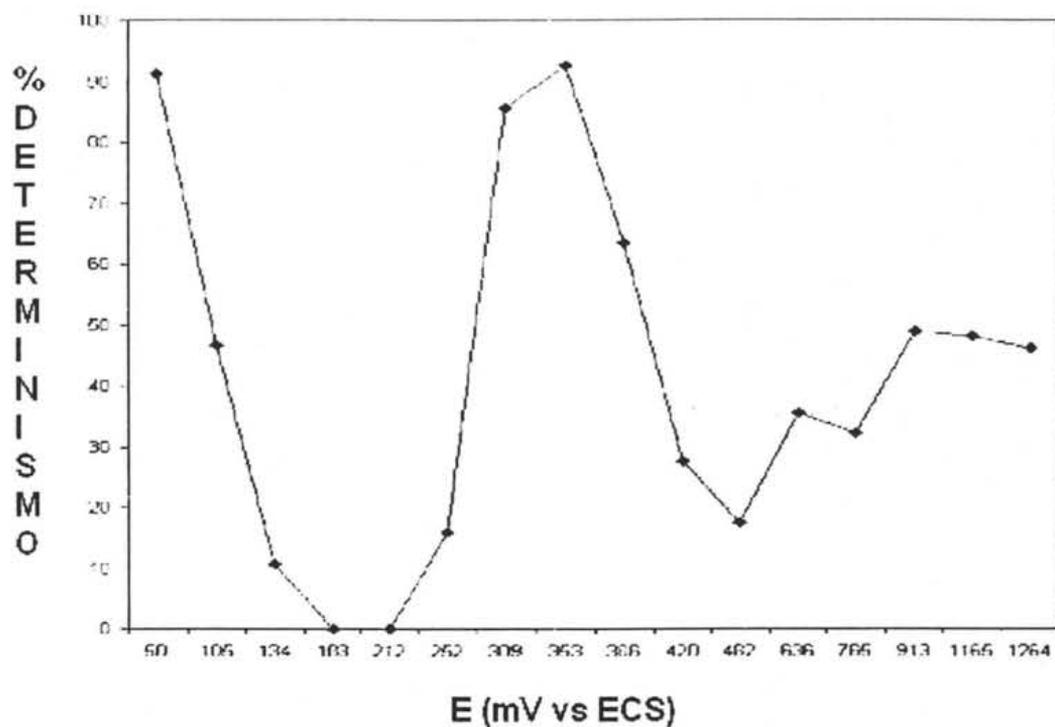


Fig. III.4.4.1 Gráfica de % de Determinismo en función de los potenciales aplicados, en diferentes medios salinos. Solución G: 26.50 g/l NaCl y 1.75 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

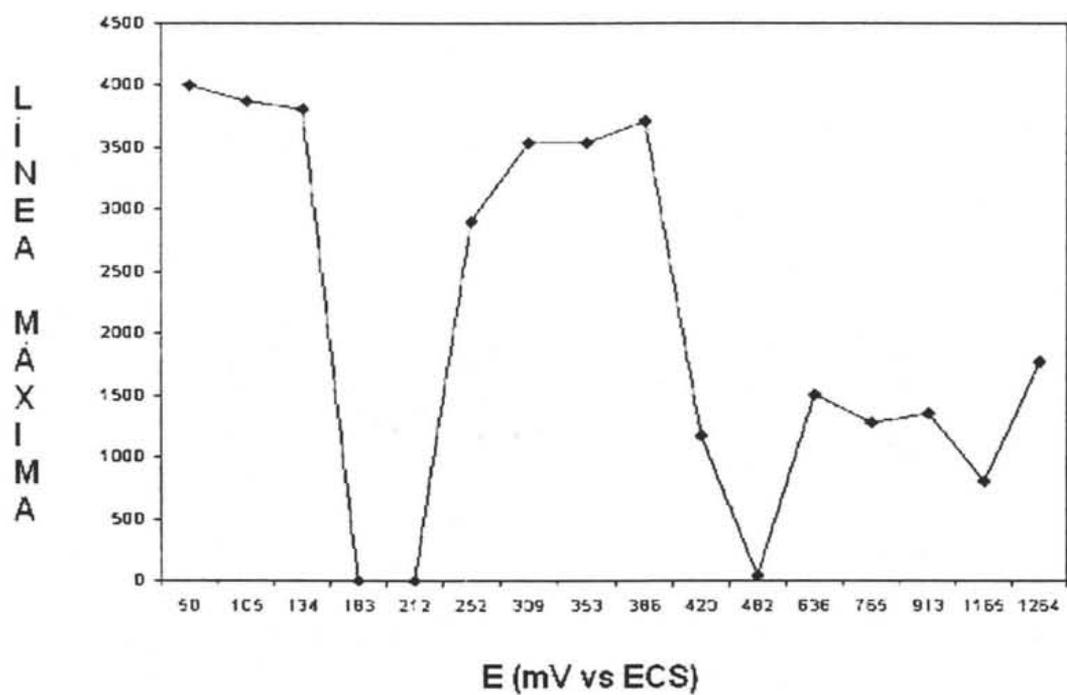
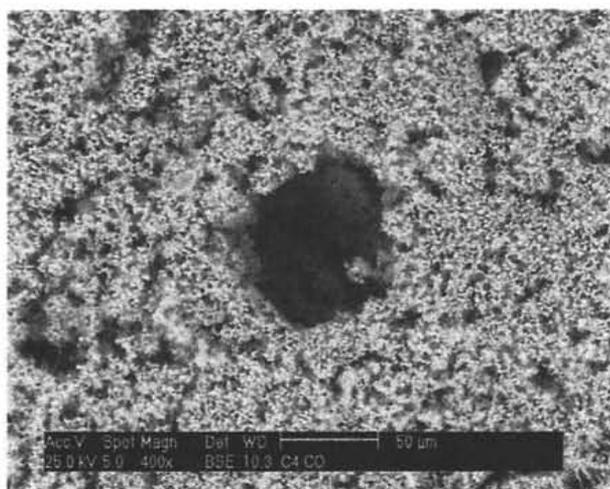
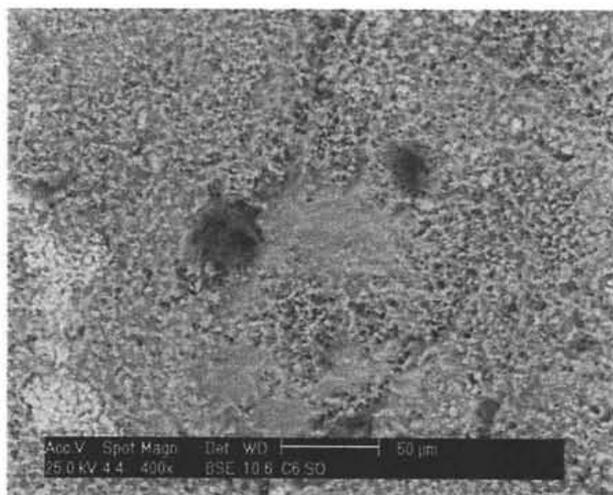


Fig. III.4.4.2 Gráfica de Línea Máxima en función de los potenciales aplicados, en diferentes medios salinos. Solución G: 26.50 g/l NaCl y 1.75 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

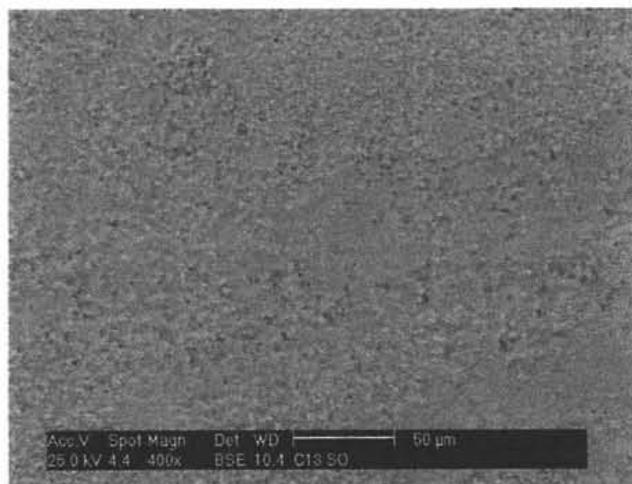
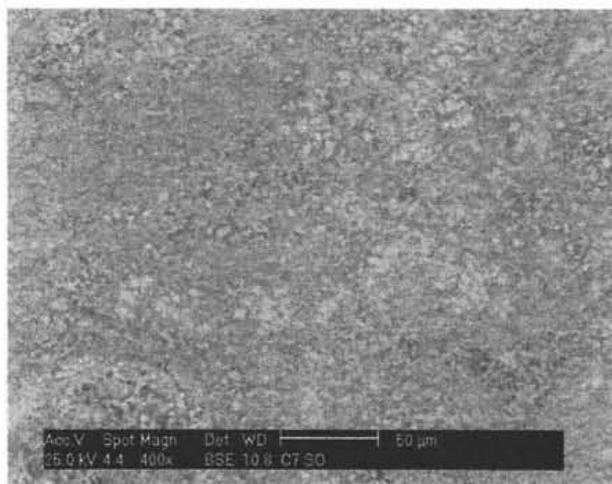
### III.5 Resultados del Análisis de la Morfología de Ataque

Las microfotografías obtenidas a través de MEB de la superficie de los 4 electrodos de cobre sometidos a potenciales más altos que los correspondientes al potencial de picado ( $E_p$ ) son presentadas desde la figura III.5.1 hasta la figura III.5.4. Aquí podemos observar que la morfología de ataque está en función de la composición del medio en el cual los electrodos estuvieron inmersos. Por ejemplo, en la figura III.5.1 y III.5.2 se aprecia claramente la presencia del fenómeno de corrosión por picadura, aquí las soluciones empleadas fueron F y D respectivamente.



**Figuras III.5.1 y III.5.2 Microfotografías electrónica de electrodos de cobre después de haber estado expuesto a la solución F: 26.50 g/l NaCl y 3.89 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y a la solución D: 13.25 g/l NaCl y 3.89 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  respectivamente.**

Para las figuras III.5.3 y III.5.4, podemos notar que no se observa la presencia de picadura y las soluciones empleadas fueron G y M respectivamente.



**Figuras III.2.3 y III.2.4 Microfotografías electrónica de electrodos de cobre después de haber estado expuesto a la solución G: 26.50 g/l NaCl y 1.75 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y solución M: 26.50 g/l NaCl y 0.64 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> respectivamente.**

Se puede notar que la composición del medio presenta una relación directa con la presencia o ausencia del fenómeno de corrosión por picadura ya que al disminuir el contenido del ión sulfato de 3.89 g/l a 1.75 g/l y 0.64 g/l no se aprecia la picadura (Figuras III.5.3 y III.5.4), lo cual muestra una mayor sensibilidad de nuestro sistema al disminuir la cantidad de este ión, esta situación se puede corroborar al examinar las figuras III.5.1 y III.5.2 donde la existencia del picado es por demás elocuente y aquí por ejemplo en el caso de la figura III.5.2 se ha disminuido la cantidad de 26.50 g/l de cloruro a 13.25 g/l y por otra parte conservando la cantidad de sulfato en 3.89 g/l para esto dos últimos casos. Aquí vale la pena resaltar que la sensibilidad de la técnica de voltametría de barrido inverso presentada con los voltaamperogramas de la figura III.1.1 no es suficiente para poder establecer

diferencia con la presencia o ausencia de picado aseverando con mayor énfasis la denominación de potencial de picado aparente ( $E_p$ ) para el potencial de picado clásico.

Por lo tanto, se puede establecer con claridad que la dinámica de formación de los productos de corrosión determina que tan factible es la corrosión por picadura pueda ser generada, al menos para el caso del cobre.

Esto abre una interesante posibilidad en el estudio de la corrosión por picadura, desde un punto vista predictivo para otros metales, siendo ésta una circunstancia muy difícil de alcanzar con los métodos clásicos de evaluación de corrosión como por ejemplo, el espectro de Fourier obtenido a partir de las series de tiempo la cual es convencionalmente utilizada como herramienta en el estudio de corrosión por picadura.

## ***IV. CONCLUSIONES***

#### IV. CONCLUSIONES

- La técnica de voltametría de barrido inverso no es suficiente para determinar si algún metal (el cobre en esta investigación) expuesto a algún medio corrosivo (en nuestro caso constituido esencialmente de cloruros y sulfatos), es susceptible a la corrosión por picadura
  
- La señal de oscilación electroquímica en corriente ha mostrado la presencia de picadura en la superficie del cobre, a través de la presencia de oscilaciones cuasi-periódicas en forma de pulsaciones, indicando adicionalmente un fenómeno de sincronización entre las picaduras generadas.
  
- La corrosión por picadura para el caso de las condiciones aquí planteadas, inicia en el potencial de oscilación cuasi-periódica ( $E_{oc}$ ) y no el llamado potencial de picado ( $E_p$ ). Esto fue probado mediante las microfotografías obtenidas por la técnica de microscopía de barrido electrónico (MEB), las series de tiempo obtenidas por ruido electroquímico (RE) y los análisis recursivos cualitativo y cuantitativo realizados a las diferentes series de tiempo mencionadas.
  
- El análisis de recurrencia visual también denominado cualitativo aplicado a la señal de oscilación electroquímica en corriente pudo caracterizar la dinámica sobre la superficie metálica, mostrando claramente las dinámicas de formación de la capa pasiva, así como la presencia de la corrosión por picadura del cobre.

- Cuando el Análisis Recursivo Cuantitativo (RQA por sus siglas en inglés) mantiene un valor casi constante de % Det de aproximadamente 90 %; se puede asociar que esto corresponde físicamente a la corrosión por picadura y el comportamiento del sistema dinámico como ha sido mencionado es cuasi-periódico.
  
- En el caso donde la corrosión por picadura está ausente, el % de Det es 0 para algunos intervalos de potencial, esto también corresponde a un comportamiento estocástico; se puede inferir de los resultados discutidos, que una condición necesaria para que la corrosión por picadura aparezca, debe ser un comportamiento cuasi-periódico en forma de pulsaciones ó un comportamiento con bajo nivel de caoticidad y en consecuencia un alto y casi constante nivel del % de Det.
  
- Los valores altos de Línea Máxima confirman un bajo nivel de caoticidad, corroborando de esta manera lo encontrado para este concepto en la bibliografía acerca de que la Línea Máxima, que es inversamente proporcional al nivel de caos encontrado en un sistema dinámico.
  
- Se puede decir que los gráficos recursivos son una excelente herramienta en el análisis de señales oscilatorias, abriendo la posibilidad de predecir la presencia de picadura.

- La presencia de líneas paralelas diagonales en los gráficos recursivos generados a partir de la señal de las oscilaciones electroquímicas en corriente están directamente asociada al comportamiento cuasi-periódico y por lo tanto se puede hacer el diagnóstico de la corrosión por picadura de cobre.

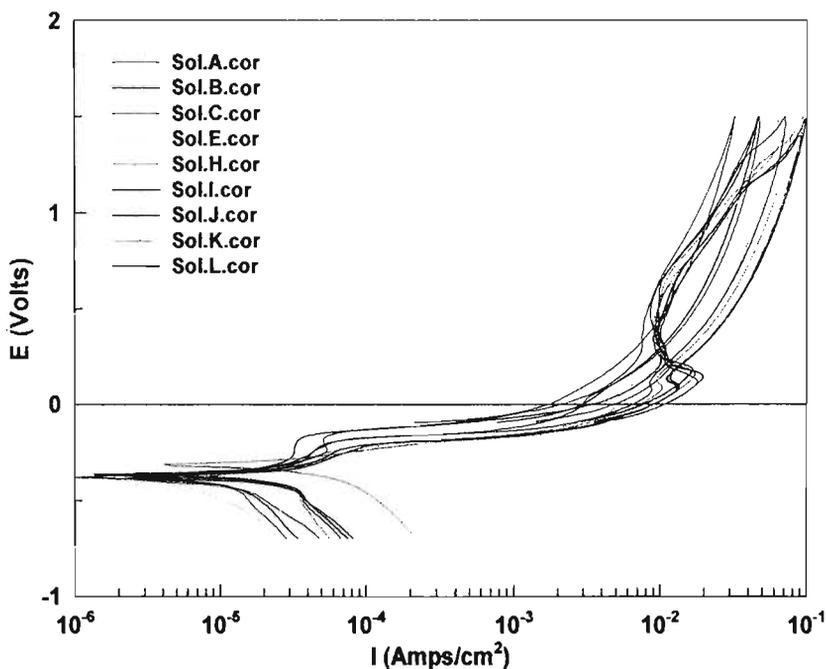
## ***V. APÉNDICES***

*Apéndice V.1 Zonas de  
Potencial (Voltametrías)*

*Soluciones:*

*A, B, C, E, H, I, J, K y L*

## Apéndice V.1 Voltametrías de soluciones: A, B, C, E, H, I, J, K y L



**Figura V.1.1 Voltamperogramas cíclicos obtenidos con polarización de barrido inverso a una velocidad de barrido de 5 mV s<sup>-1</sup> Solución A: 6.62 g/l NaCl y 3.89 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Solución B: 8.48 g/l NaCl y 3.89 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Solución C: 10.60 g/l NaCl y 3.89 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Solución E: 19.87 g/l NaCl y 3.89 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; H: 26.50 g/l NaCl y 1.32 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; I: 26.50 g/l NaCl y 1.05 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; J: 26.50 g/l NaCl y 0.85 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; K: 26.50 g/l NaCl y 0.70 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; L: 26.50 g/l NaCl y 0.66 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.**

***Apéndice V.2 Solución A***  
***(6.62 g/l NaCl y 3.89 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)***

***V.2.1 Series de tiempo y los diferentes  
gráficos recursivos obtenidos***

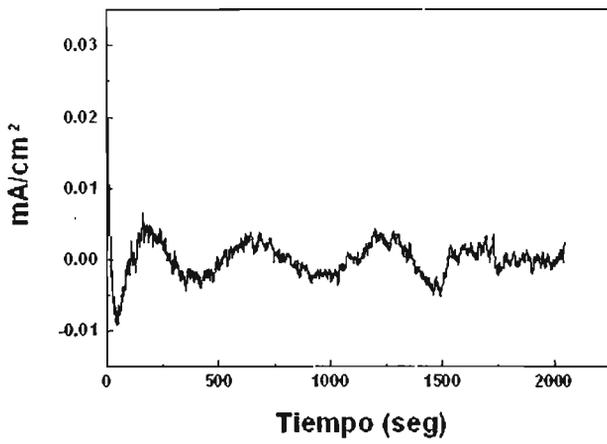


Figura V.2.1.1

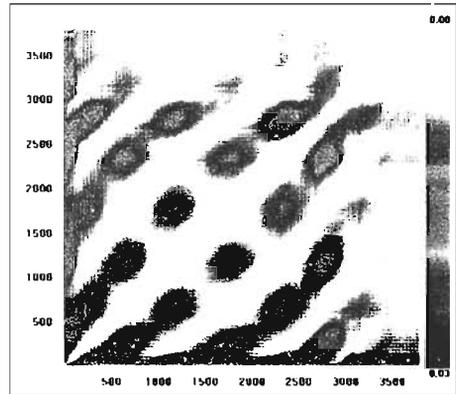


Figura V.2.1.2

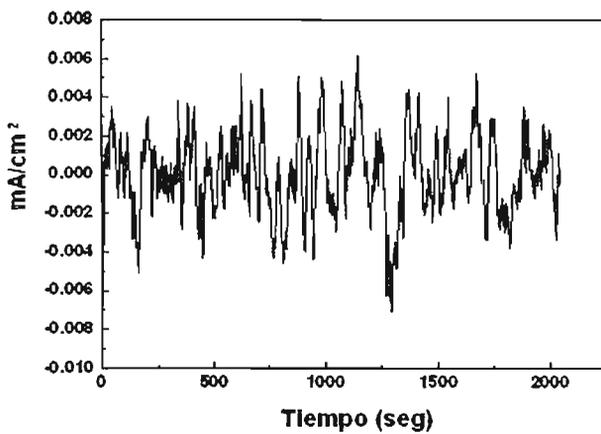


Figura V.2.1.3

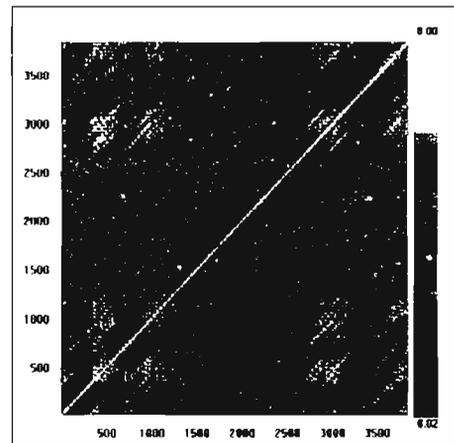


Figura V.2.1.4

**Figuras V.2.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.2.1.1 y V.2.1.2) 273 mV,  $dE=9$ ,  $\tau=37$ ; (V.2.1.3 y V.2.1.4) 303 mV,  $dE=8$ ,  $\tau=36$ ; en solución A: 6.62 g/l NaCl y 3.89 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS)**

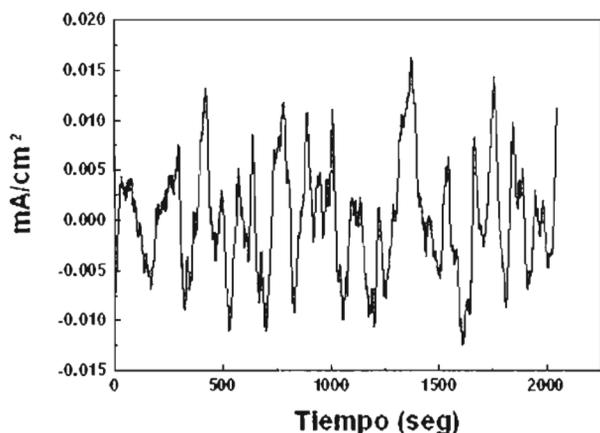


Figura V.2.1.5

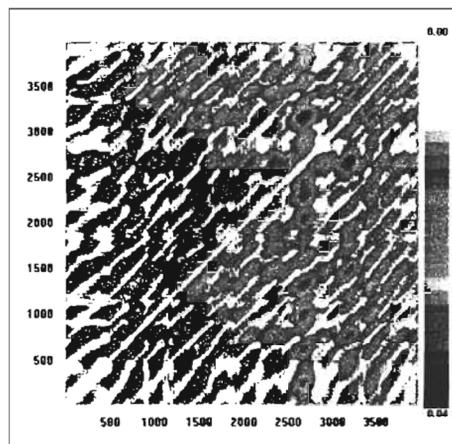


Figura V.2.1.6

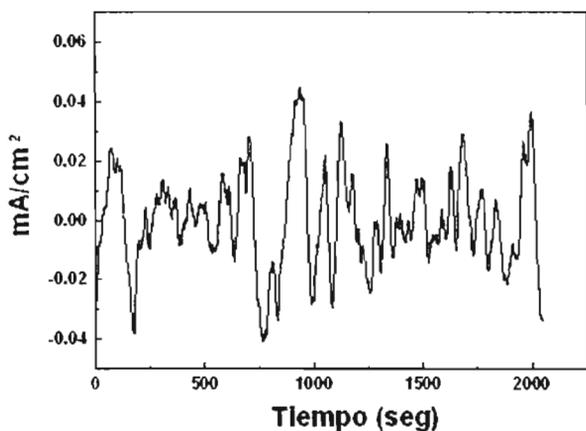


Figura V.2.1.7

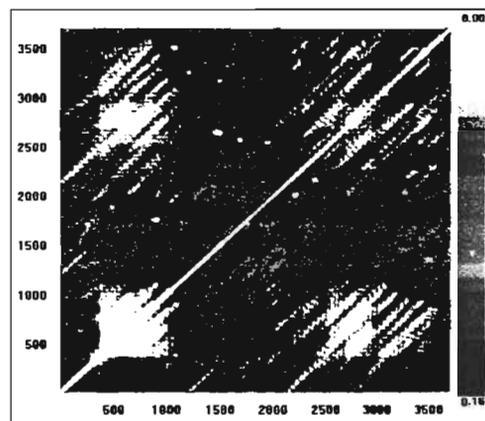


Figura V.2.1.8

Figuras V.2.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.2.1.5 y V.2.1.6) 329 mV,  $dE=4$ ,  $\tau=37$ ; (V.2.1.7 y V.2.1.8) 421 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=43$ ; en solución A: 6.62 g/l NaCl y 3.89 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

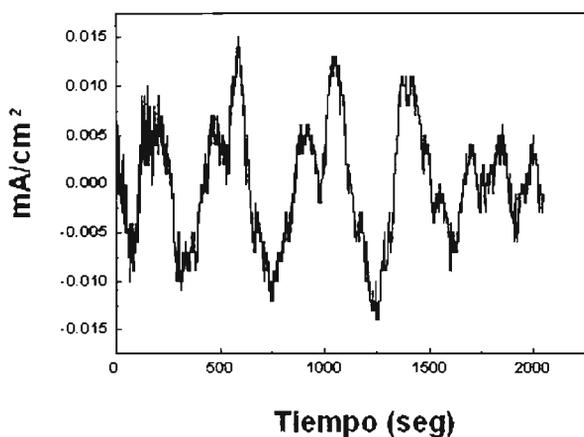


Figura V.2.1.9

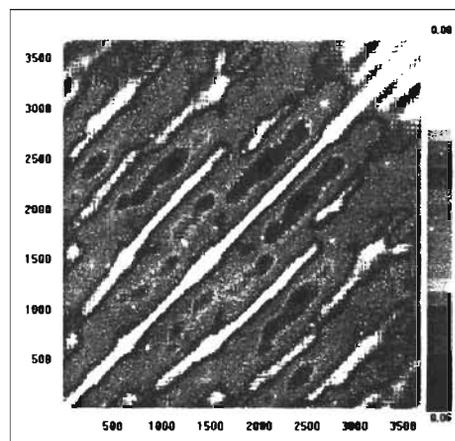


Figura V.2.1.10

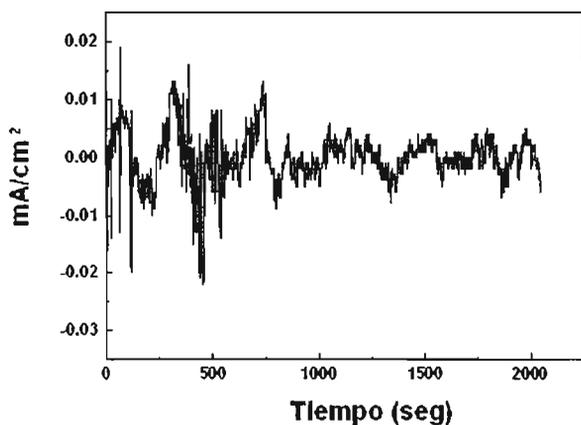


Figura V.2.1.11

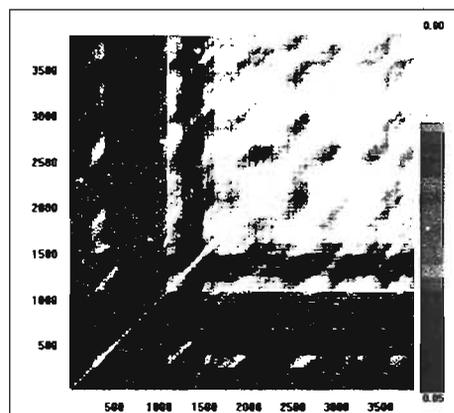


Figura V.2.1.12

**Figuras V.2.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.2.1.9 y V.2.1.10) 676 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=46$ ; (V.2.1.11 y V.2.1.12) 687 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=24$ ; en solución A: 6.62 g/l NaCl y 3.89 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).**

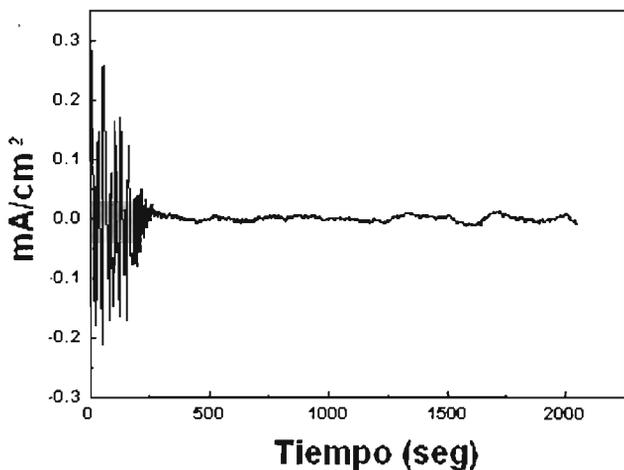


Figura V.2.1.13

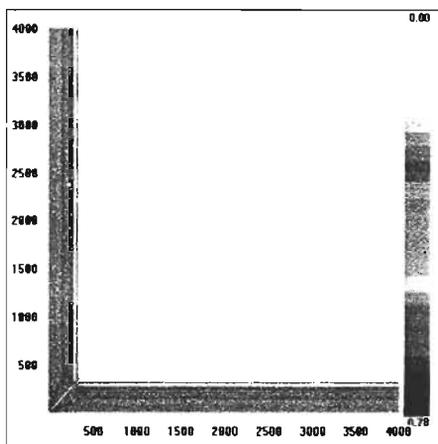


Figura V.2.1.14

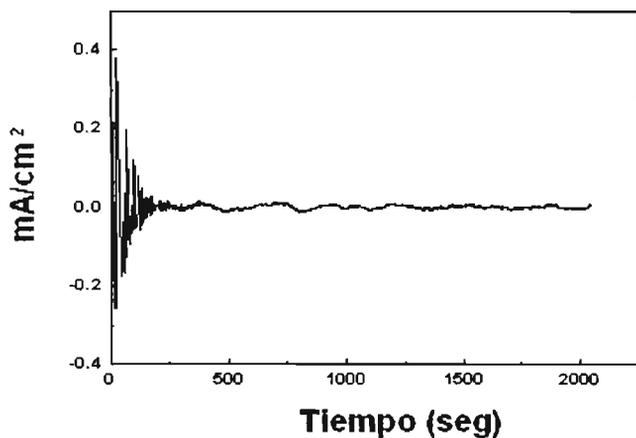


Figura V.2.1.15

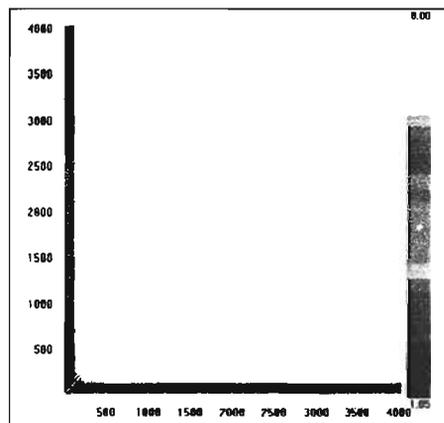


Figura V.2.1.16

**Figuras V.2.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.2.1.13 y V.2.1.14) 726 mV,  $dE=9$ ,  $\tau=11$ ; (V.2.1.15 y V.2.1.16) 792 mV,  $dE=9$ ,  $\tau=8$ ; en solución A: 6.62 g/l NaCl y 3.89 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).**

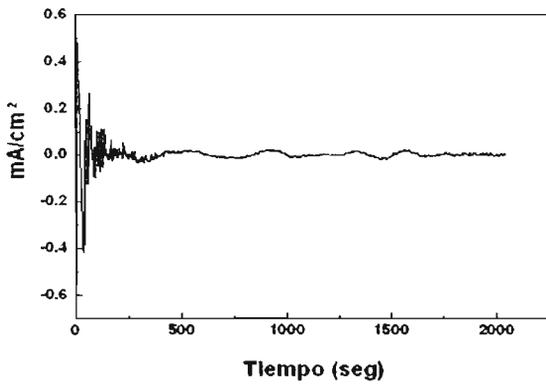


Figura V.2.1.15

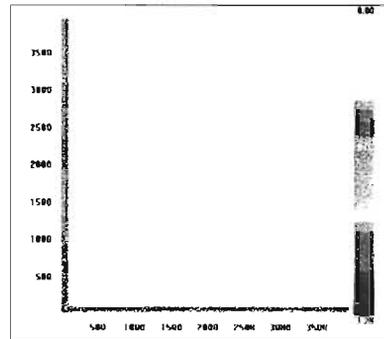


Figura V.2.1.16

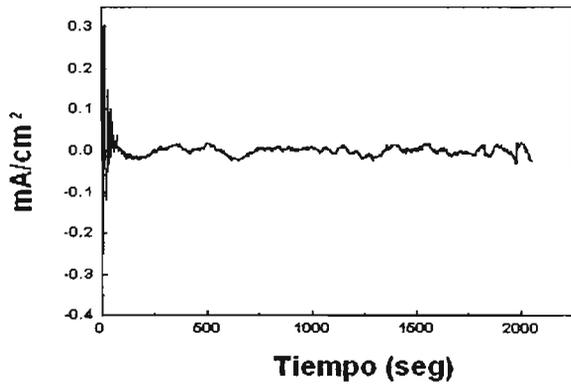


Figura V.2.1.17

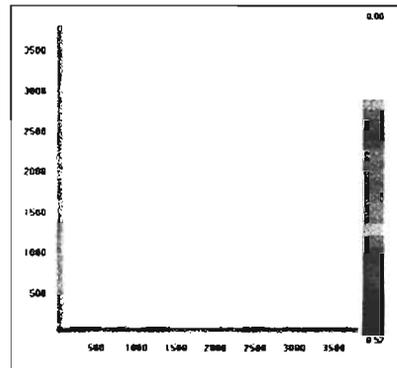


Figura V.2.1.18

**Figuras V.2.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.2.1.17 y V.2.1.18) 879 mV,  $dE=8$ ,  $\tau=21$ ; (V.2.1.19 y V.2.1.20) 989 mV,  $dE=9$ ,  $\tau=36$ ; en solución A: 6.62 g/l NaCl y 3.89 g/l  $Na_2SO_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).**

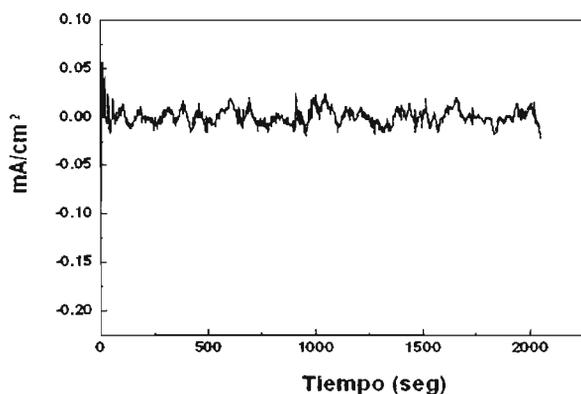


Figura V.2.1.19

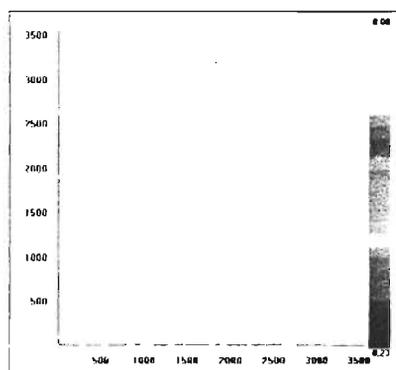


Figura V.2.1.20

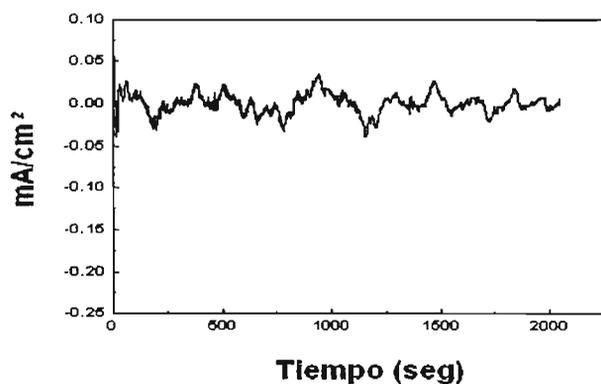


Figura V.2.1.21

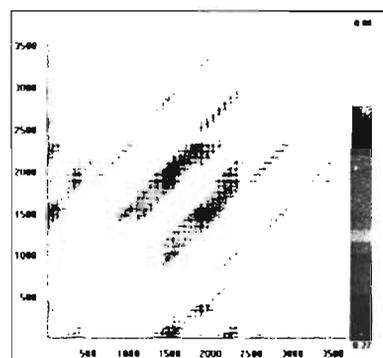


Figura V.2.1.22

**Figuras V.2.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.2.1.19 y V.2.1.20) 1059 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=60$ ; (V.2.1.21 y V.2.1.22) 1113 mV,  $dE=7$ ,  $\tau=71$ ; en solución A: 6.62 g/l NaCl y 3.89 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).**

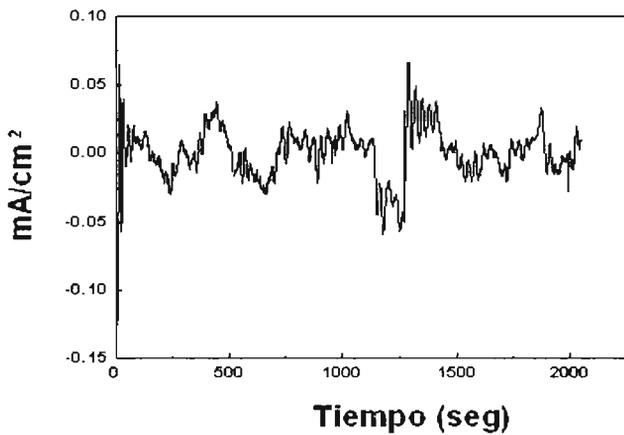


Figura V.2.1.23

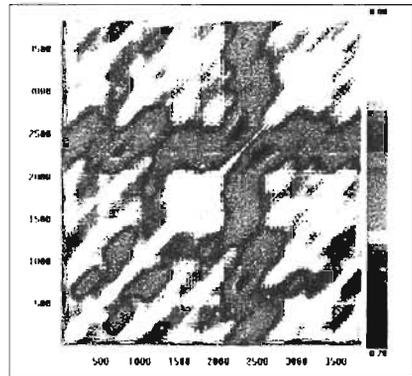


Figura V.2.1.24

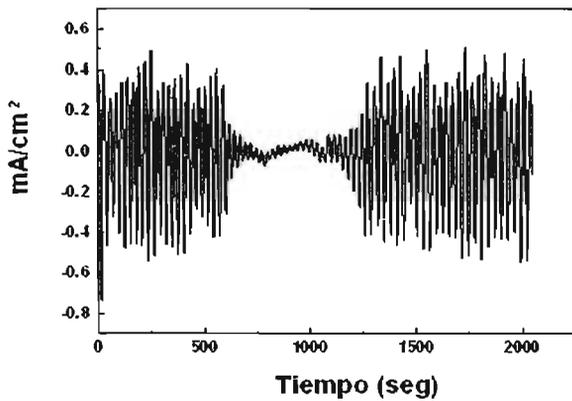


Figura V.2.1.25

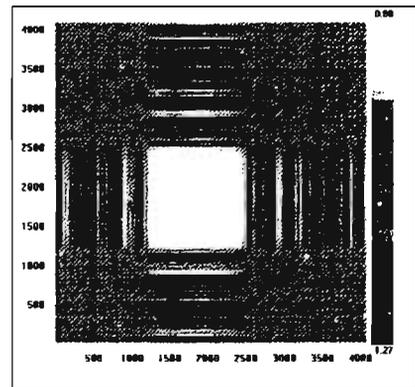


Figura V.2.1.26

**Figuras V.2.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.2.1.23 y V.2.1.24) 1230 mV,  $dE=8$ ,  $\tau=38$ ; (V.2.1.25 y V.2.1.26) 1315 mV,  $dE=2$ ,  $\tau=15$ ; en solución A: 6.62 g/l NaCl y 3.89 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).**

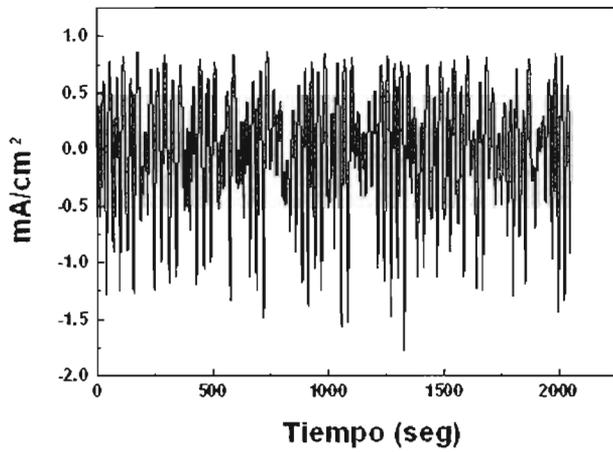


Figura V.2.1.27

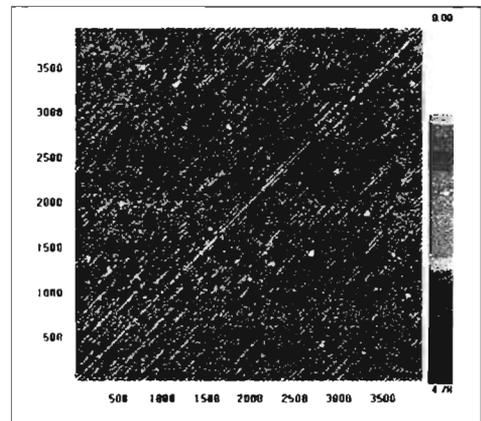
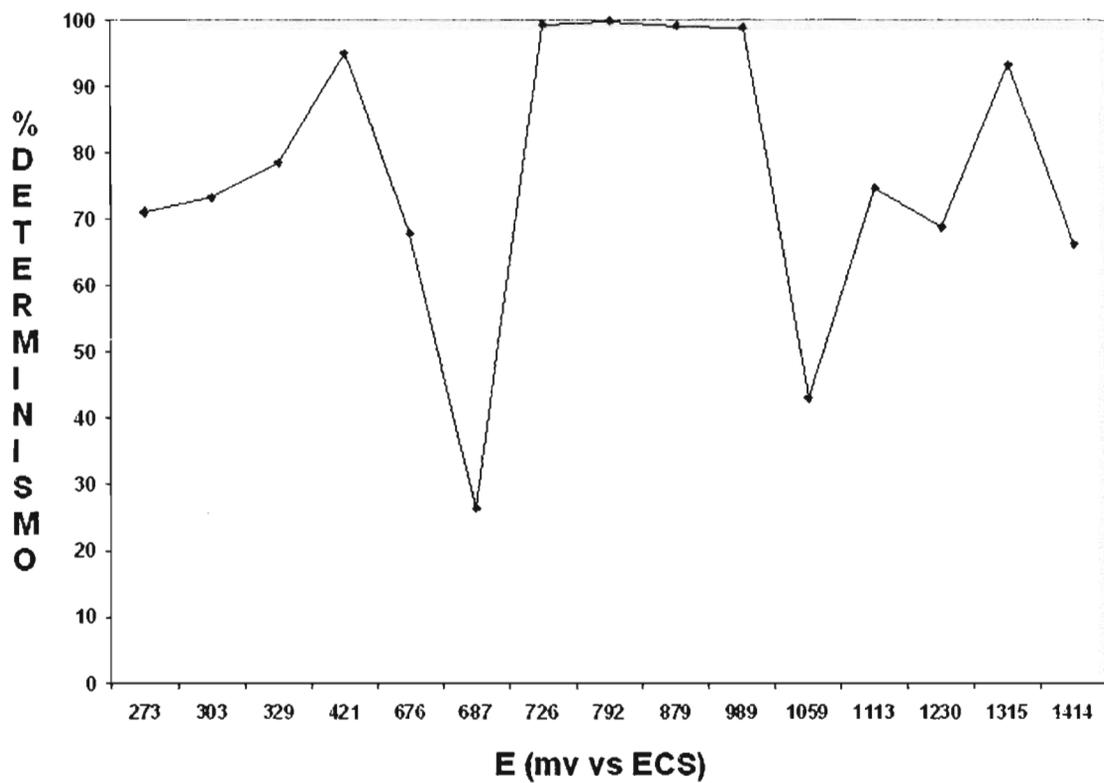


Figura V.2.1.28

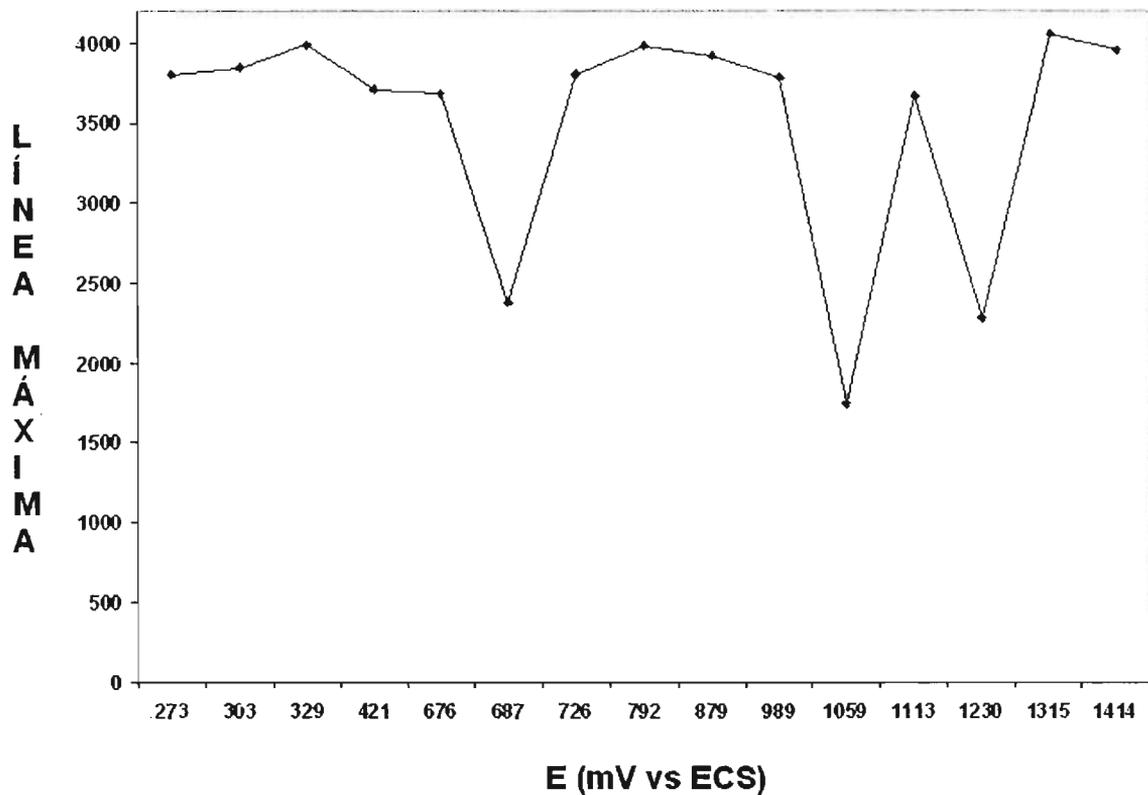
**Figuras V.2.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.2.1.27 y V.2.1.28) 1414 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=16$ ; en solución A: 6.62 g/l NaCl y 3.89 g/l  $Na_2SO_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).**

***Apéndice V.2 Solución A***  
***(6.62 g/l NaCl y 3.89 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)***

***V.2.2 Resultados del Análisis***  
***Recursivo Cuantitativo***



Apéndice V.2.2 Figura V.2.2.1 Gráfica de % de Determinismo en función de los potenciales aplicados, en diferentes medios salinos. Solución A: 6.62 g/l NaCl y 3.89 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).



Apéndice V.2.2 Figura V.2.2.2 Gráfica de Línea Máxima en función de los potenciales aplicados, en diferentes medios salinos. Solución A: 6:62 g/l NaCl y 3.89 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

***Apéndice V.3 Solución B***  
***(8.48 g/l NaCl y 3.89 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)***

***V.3.1 Series de tiempo y los diferentes  
gráficos recursivos obtenidos***

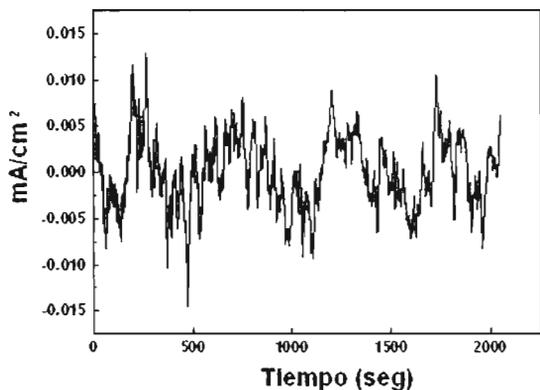


Figura V.3.1.1

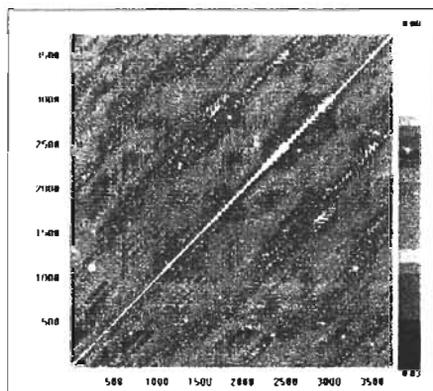


Figura V.3.1.2

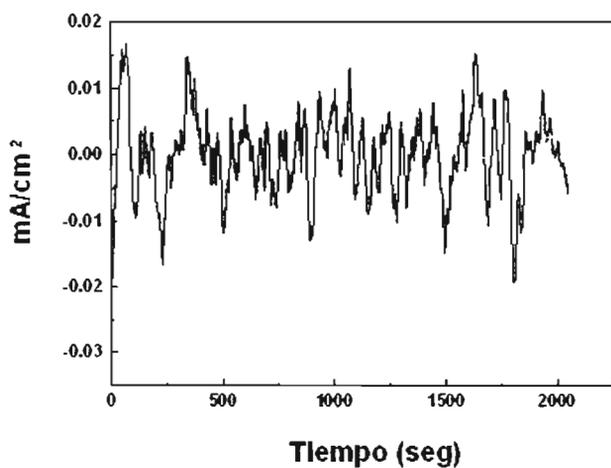


Figura V.3.1.3

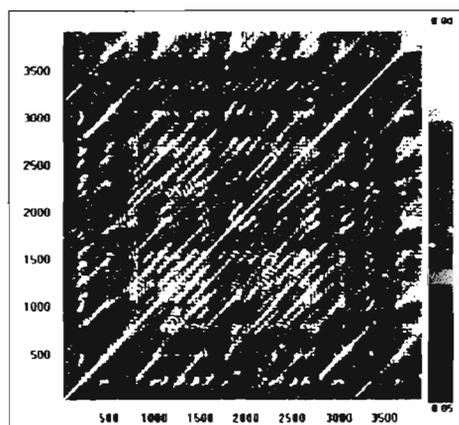


Figura V.3.1.4

**Figuras V.3.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.3.1.1 y V.3.1.2) 251 mV,  $dE=9$ ,  $\tau=43$ ; (V.3.1.3 y V.3.1.4) 270 mV,  $dE=9$ ,  $\tau=37$ ; en solución B: 8.48 g/l NaCl y 3.89 g/l  $Na_2SO_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).**

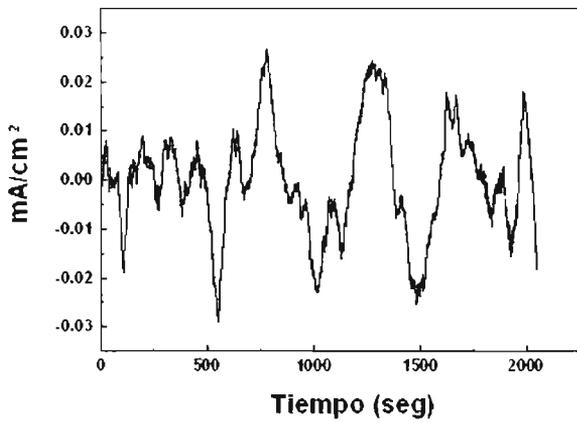


Figura V.3.1.5

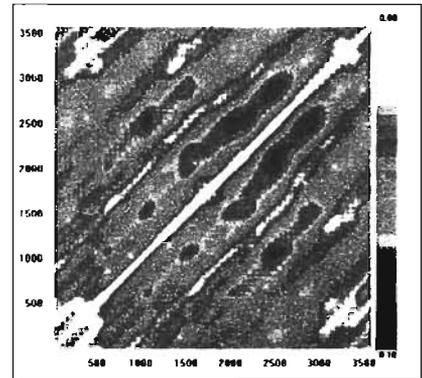
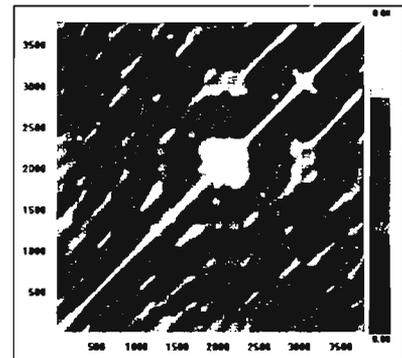
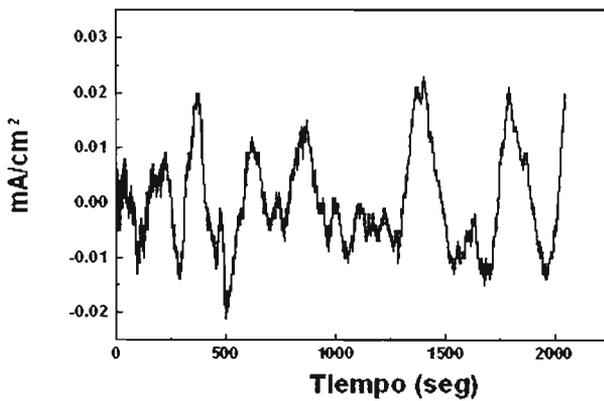


Figura V.3.1.6



**Figuras V.3.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.3.1.5 y V.3.1.6) 419 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=58$ ; (V.3.1.7 y V.3.1.8) 474 mV,  $dE=9$ ,  $\tau=39$ ; en solución B: 8.48 g/l NaCl y 3.89 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).**

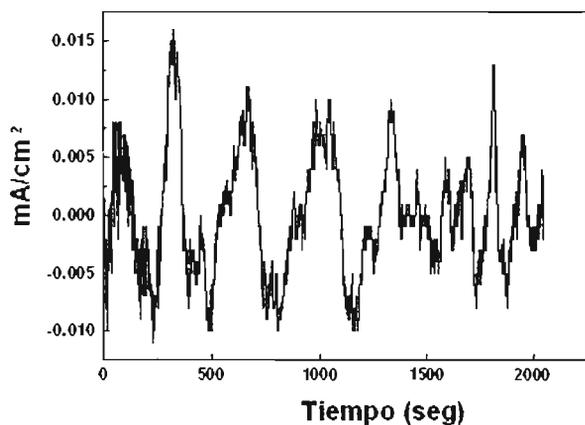


Figura V.3.1.9

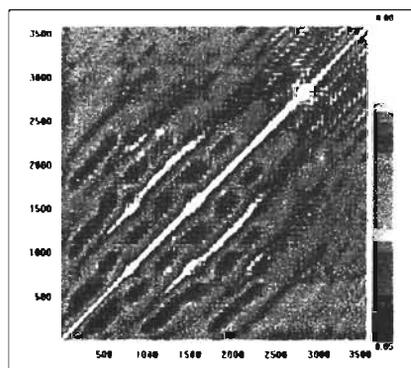


Figura V.3.1.10

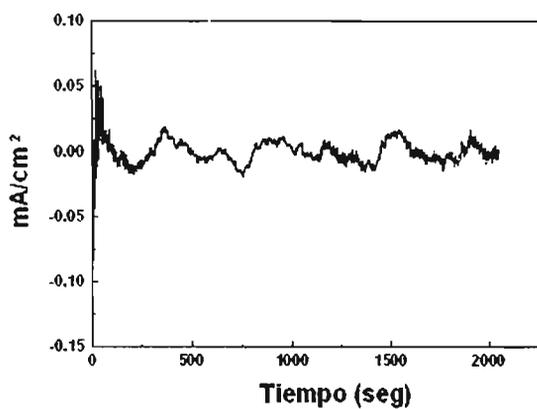


Figura V.3.1.11

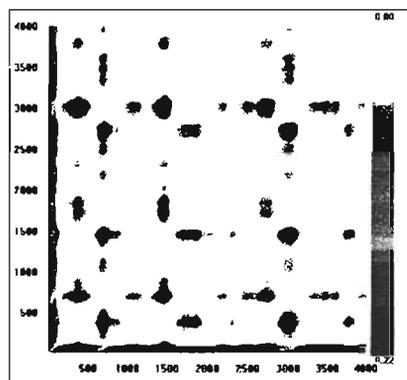


Figura V.3.1.12

**Figuras V.3.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.3.1.9 y V.3.1.10) 549 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=57$ ; (V.3.1.11 y V.3.1.12) 677 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=10$ ; en solución B: 8.48 g/l NaCl y 3.89 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).**

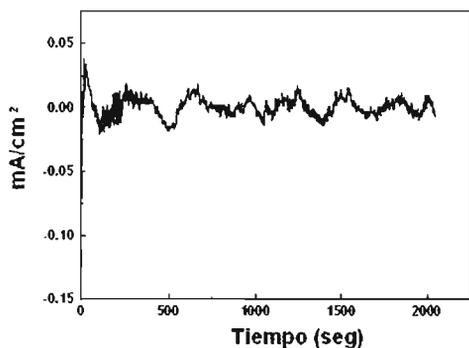


Figura V.3.1.13

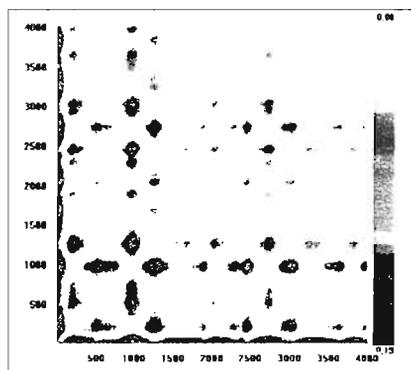


Figura V.3.1.14

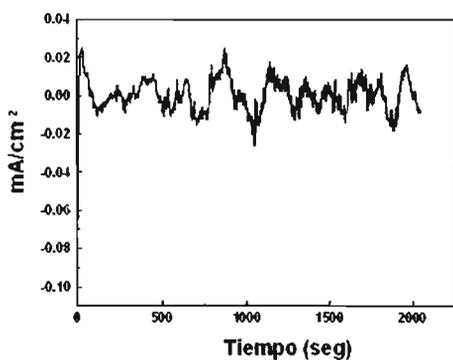


Figura V.3.1.15

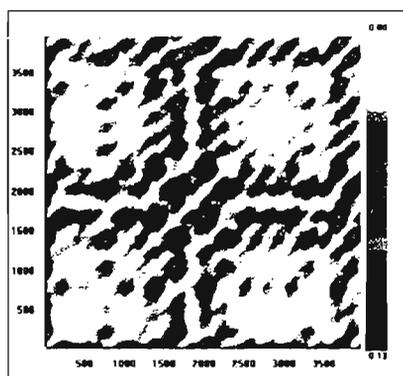


Figura V.3.1.16

Figuras V.3.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.3.1.13 y V.3.1.14) 723 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=9$ ; (V.3.1.15 y V.3.1.16) 763 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=15$ ; en solución B: 8.48 g/l NaCl y 3.89 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

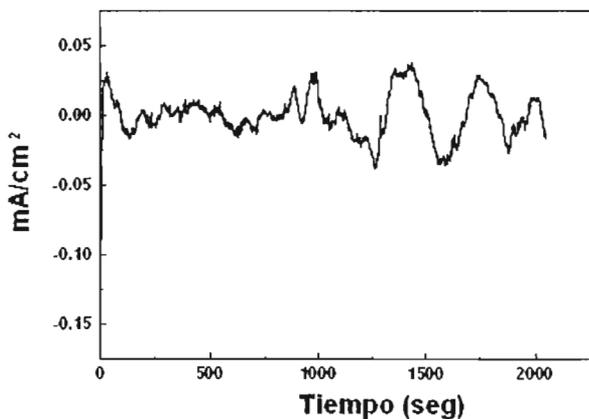


Figura V.3.1.17

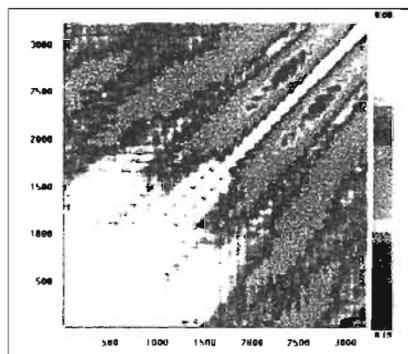


Figura V.3.1.18

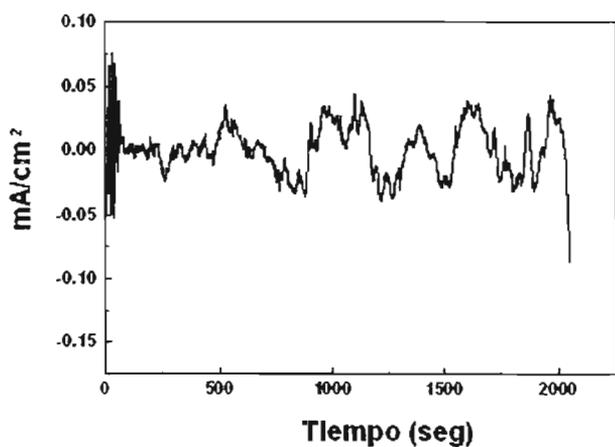


Figura V.3.1.19

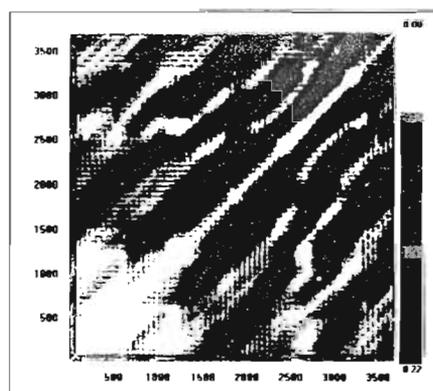


Figura V.3.1.20

**Figuras V.3.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.3.1.17 y V.3.1.18) 812 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=97$ ; (V.3.1.19 y V.3.1.20) 921 mV,  $dE=8$ ,  $\tau=57$ ; en solución B: 8.48 g/l NaCl y 3.89 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).**

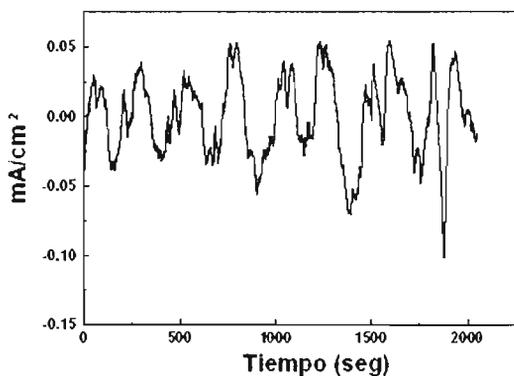


Figura V.3.1.21

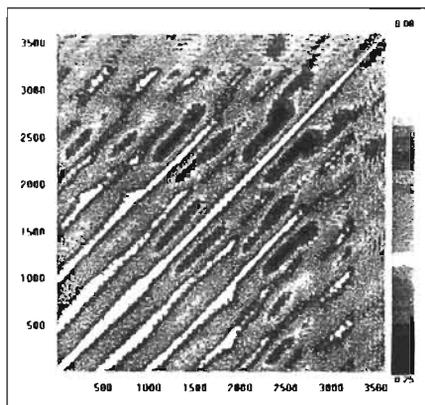


Figura V.2.2.22

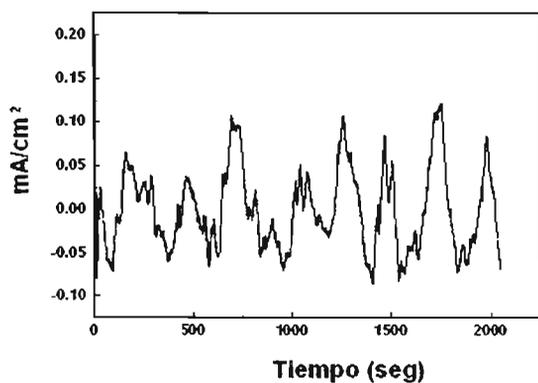


Figura V.3.1.23

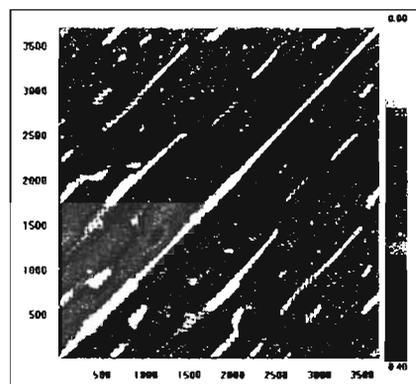


Figura V.3.2.24

**Figuras V.3.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.3.1.21 y V.3.1.22) 1011 mV,  $dE= 10$ ,  $\tau =54$ ; (V.3.1.23 y V.3.1.24) 1129 mV,  $dE= 9$ ,  $\tau =49$ ; en solución B: 8.48 g/l NaCl y 3.89 g/l  $Na_2SO_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).**

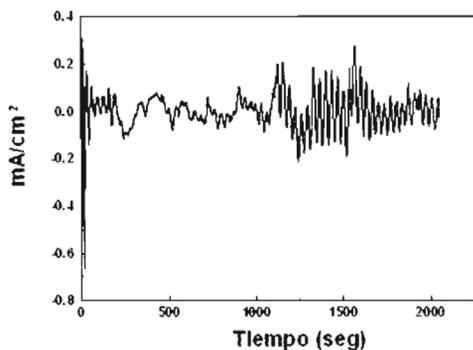


Figura V.3.1.25

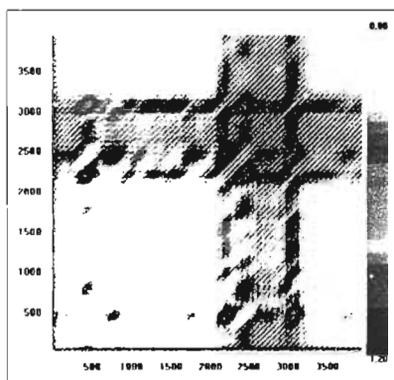


Figura V.3.1.26

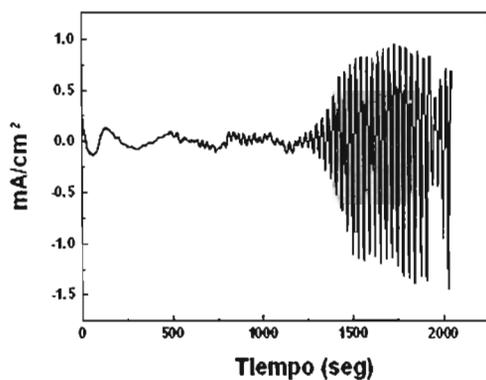


Figura V.3.1.27

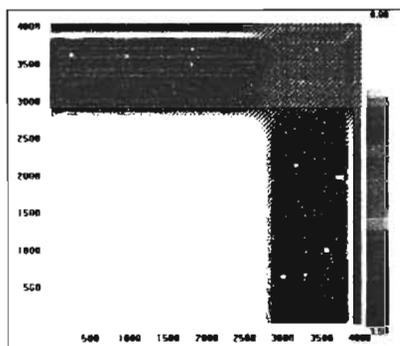


Figura V.3.1.28

**Figuras V.3.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.3.1.25 y V.3.1.26) 1207 mV,  $dE=8$ ,  $\tau=22$ ; (V.3.1.27 y V.3.1.28) 1287 mV,  $dE=4$ ,  $\tau=20$ ; en solución B: 8.48 g/l NaCl y 3.89 g/l  $Na_2SO_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).**

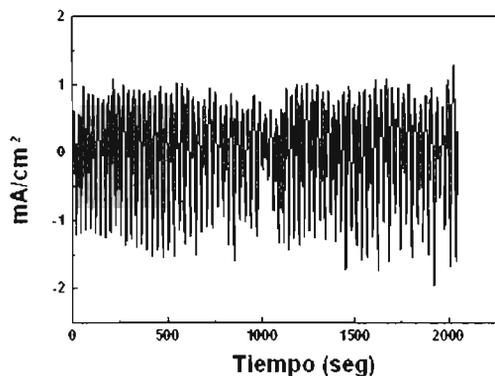


Figura V.3.1.29

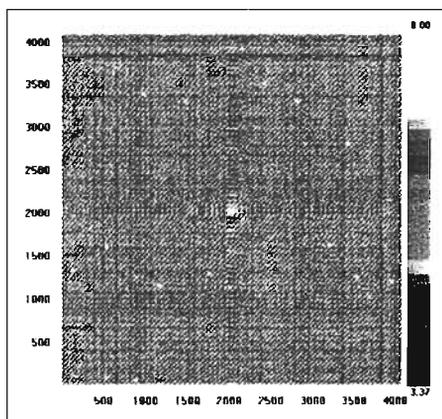


Figura V.2.2.30

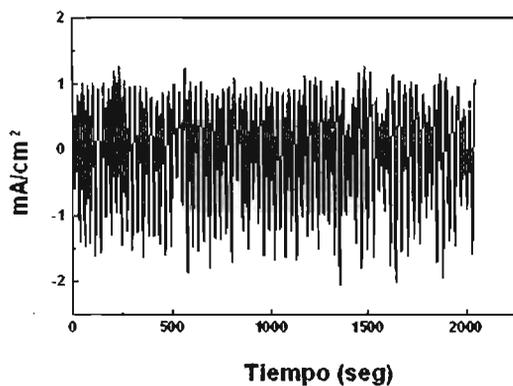


Figura V.3.1.31

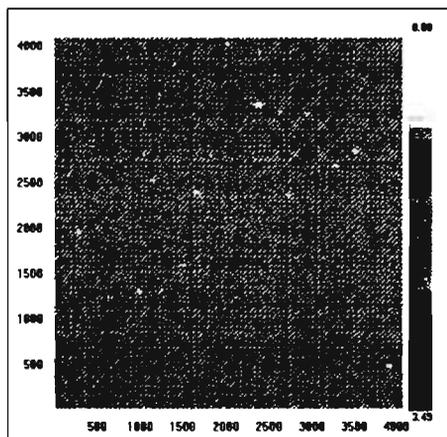
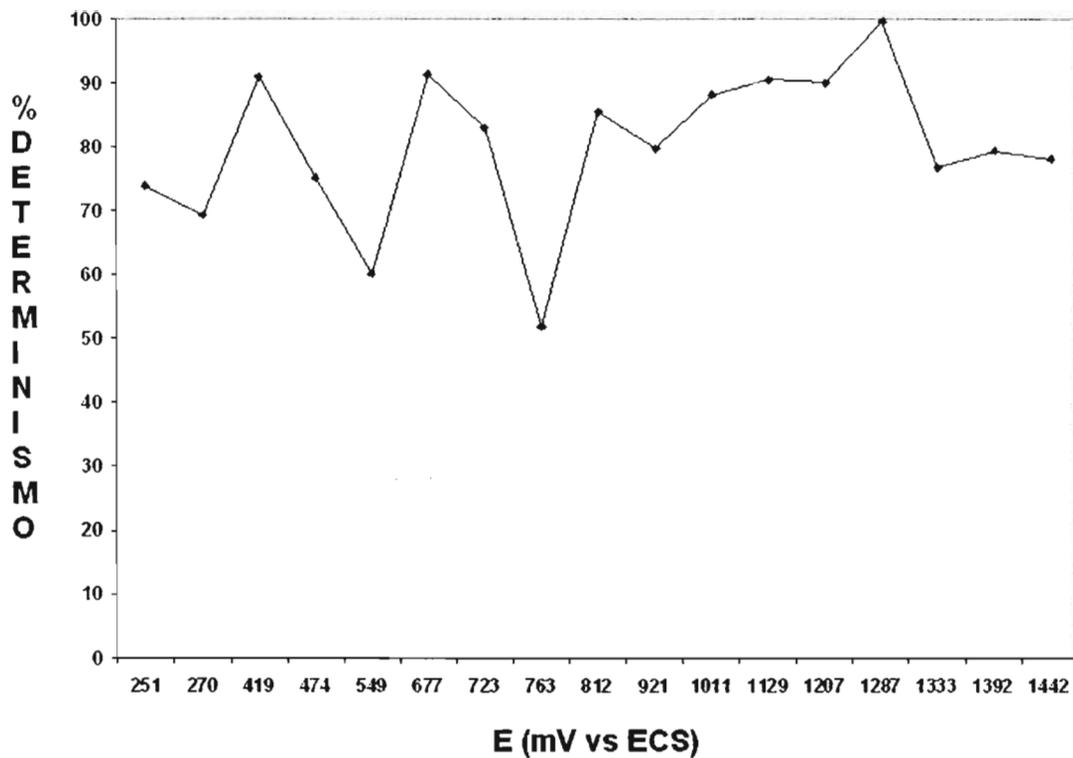


Figura V.3.1.32

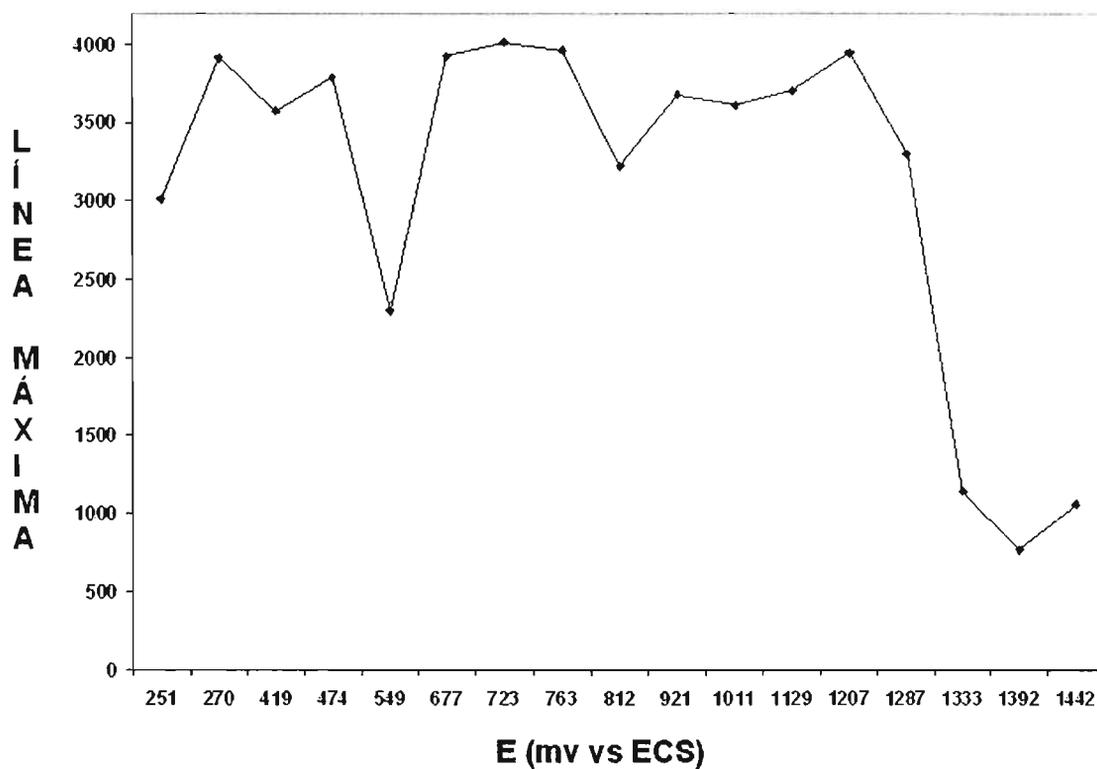
Figuras V.3.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.3.1.29 y V.3.1.30) 1333 mV,  $dE=2$ ,  $\tau=17$ ; (V.3.1.31 y V.3.1.32) 1392 mV,  $dE=2$ ,  $\tau=15$ ; en solución B: 8.48 g/l NaCl y 3.89 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

***Apéndice V.3 Solución B***  
***(8.48 g/l NaCl y 3.89 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)***

***V.3.2 Resultados del Análisis***  
***Recursivo Cuantitativo***



Apéndice V.3.2 Figura V.3.2.1 Gráfica de % de Determinismo en función de los potenciales aplicados, en diferentes medios salinos. Solución B: 8.48 g/l NaCl y 3.89 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).



Apéndice V.3.2 Figura V.3.2.2 Gráfica de Línea Máxima en función de los potenciales aplicados, en diferentes medios salinos. Solución B: 8.48 g/l NaCl y 3.89 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

***Apéndice V.4 Solución C***  
***(10.60 g/l NaCl y 3.89 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)***

***V.4.1 Series de tiempo y los diferentes  
gráficos recursivos obtenidos***

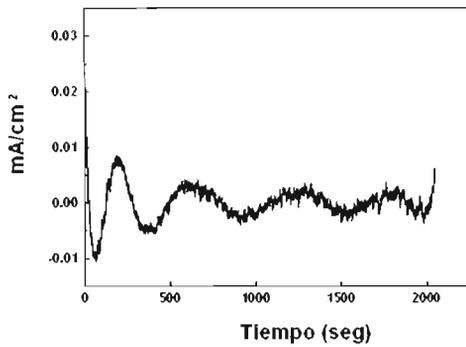


Figura V.4.1.1

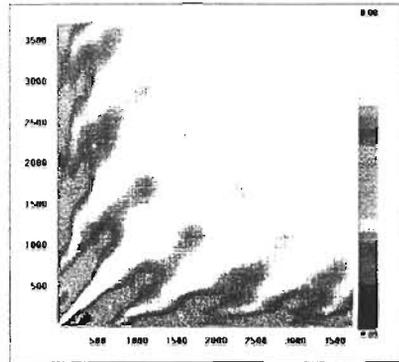


Figura V.4.1.2

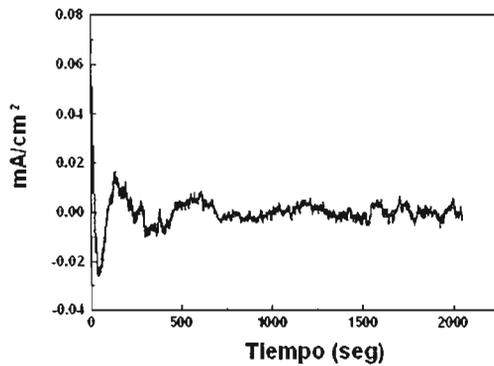


Figura V.4.1.3

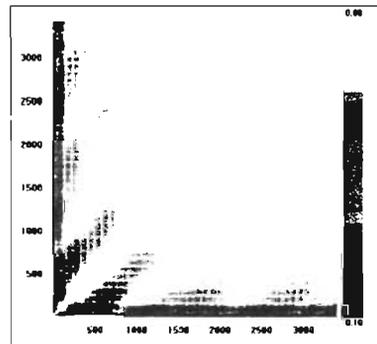


Figura V.4.1.4

**Figuras V.4.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.4.1.1 y V.4.1.2) 209 mV,  $dE= 10$ ,  $\tau=41$ ; (V.4.1.3 y V.4.1.4) 239 mV,  $dE= 9$ ,  $\tau=85$ ; en solución C: 10.60 g/l NaCl y 3.89 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).**

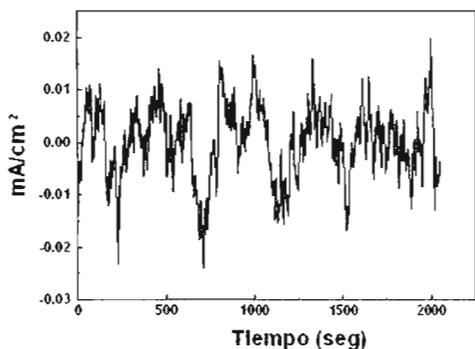


Figura V.4.1.5

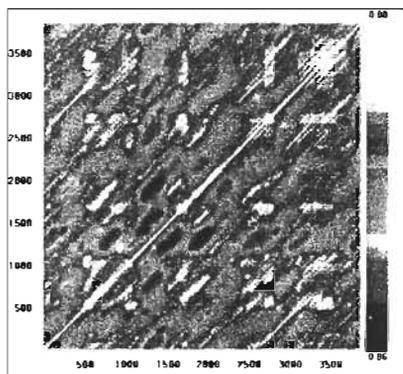


Figura V.4.1.6

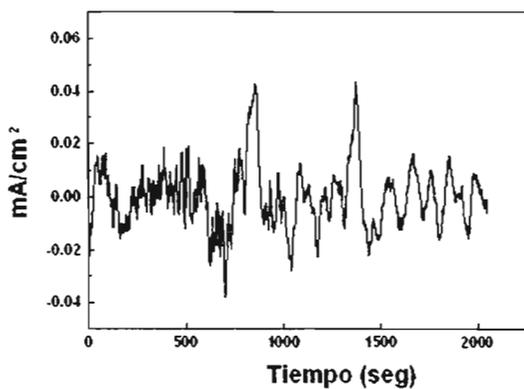


Figura V.4.1.7

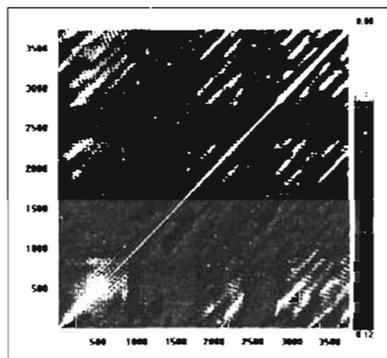


Figura V.4.1.8

**Figuras V.4.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.4.1.5 y V.4.1.6) 289 mV,  $dE=9$ ,  $\tau=30$ ; (V.4.1.7 y V.4.1.8) 418 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=40$ ; en solución C: 10.60 g/l NaCl y 3.89 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).**

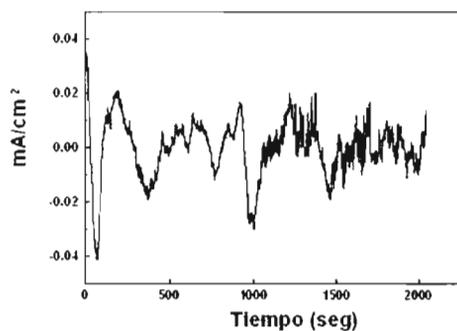


Figura V.4.1.9

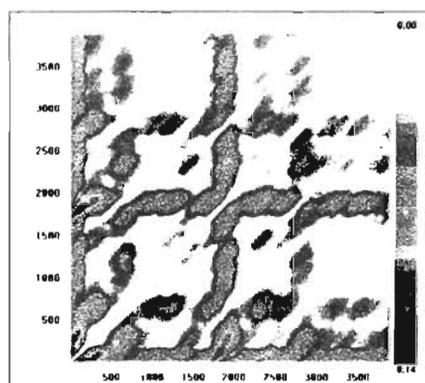


Figura V.4.1.10

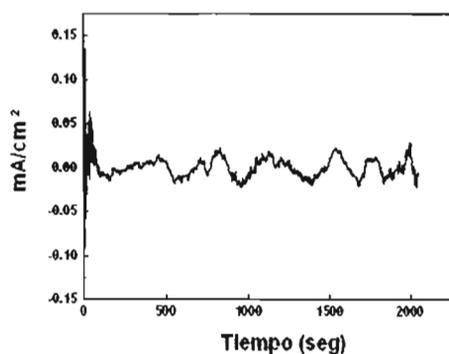


Figura V.4.1.11

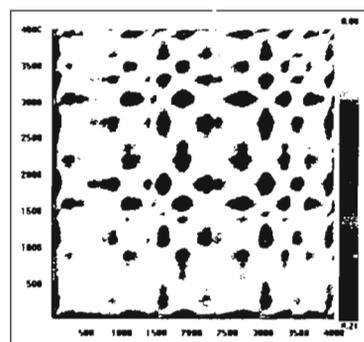


Figura V.4.1.12

**Figuras V.4.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.4.1.9 y V.4.1.10) 543 mV,  $dE=9$ ,  $\tau=27$ ; (V.4.1.11 y V.4.1.12) 670 mV,  $dE=8$ ,  $\tau=13$ ; en solución C: 10.60 g/l NaCl y 3.89 g/l  $Na_2SO_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).**

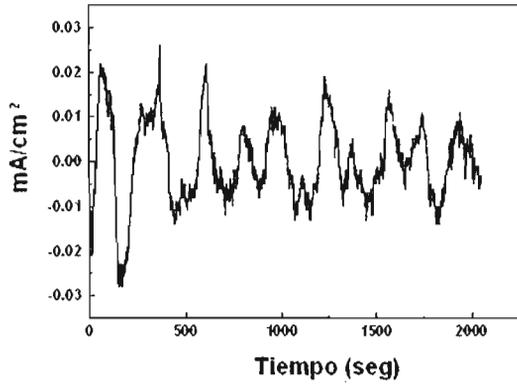


Figura V.4.1.13

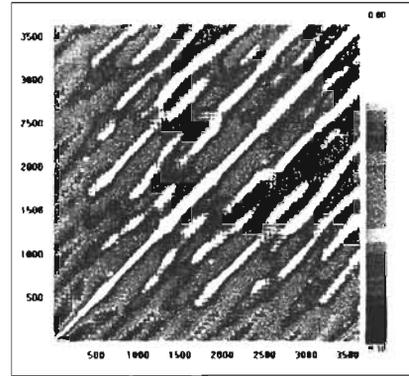


Figura V.4.1.14

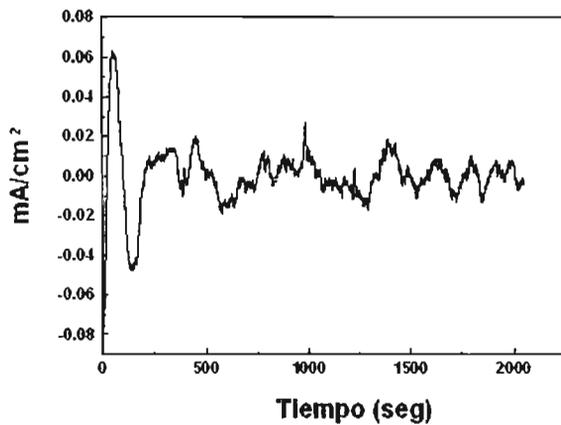


Figura V.4.1.15

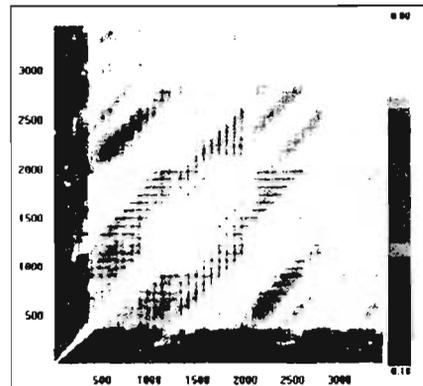


Figura V.4.1.16

Figuras V.4.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.4.1.13 y V.4.1.14) 726 mV,  $dE = 10$ ,  $\tau = 50$ ; (V.4.1.15 y V.4.1.16) 805 mV,  $dE = 9$ ,  $\tau = 80$ ; en solución C: 10.60 g/l NaCl y 3.89 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

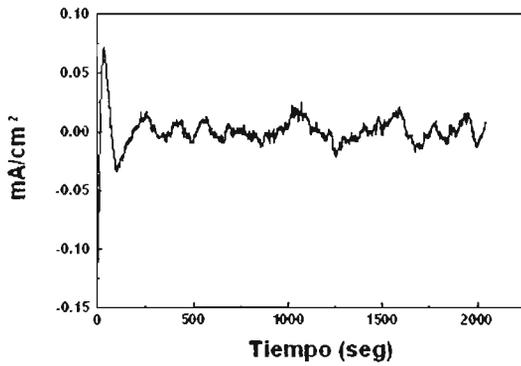


Figura V.4.1.17

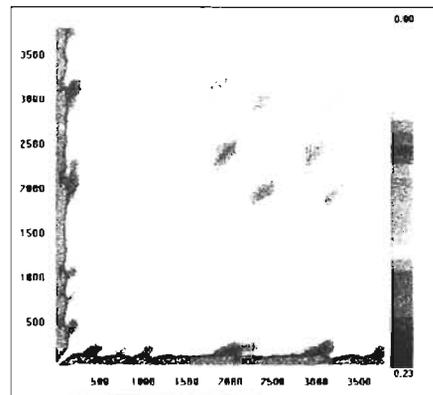


Figura V.4.1.18

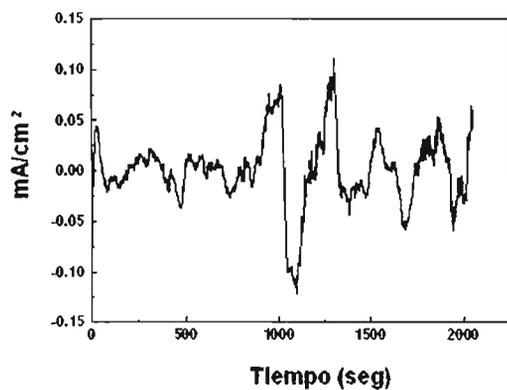


Figura V.4.1.19

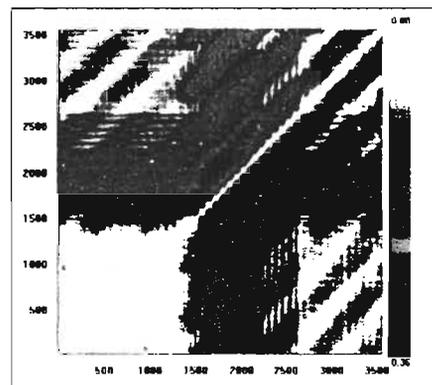


Figura V.4.1.20

**Figuras V.2.3 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.2.3.17 y V.2.3.18) 919 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=33$ ; (V.2.3.19 y V.2.3.20) 1034 mV,  $dE=8$ ,  $\tau=77$ ; en solución C: 10.60 g/l NaCl y 3.89 g/l  $Na_2SO_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).**

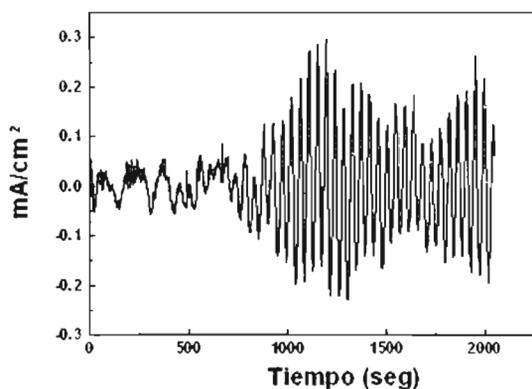


Figura V.4.1.21

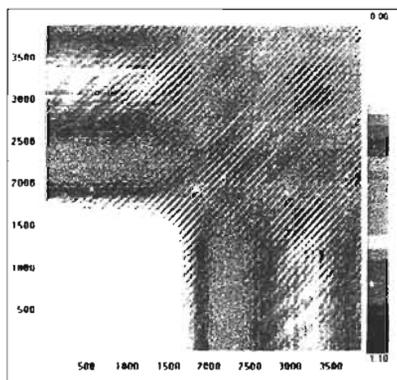


Figura V.4.1.22

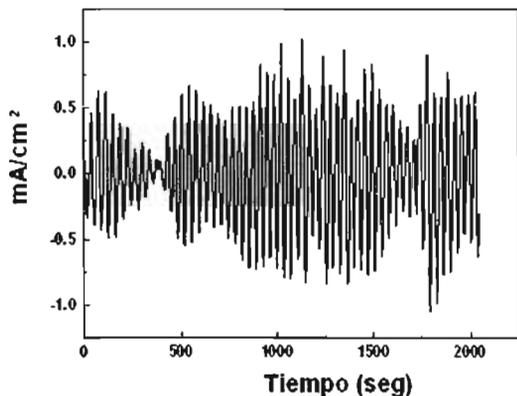


Figura V.4.1.23

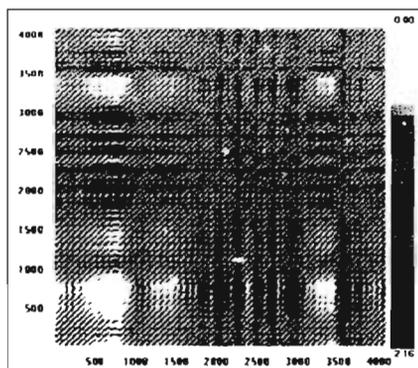


Figura V.4.1.24

**Figuras V.4.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.4.1.21 y V.4.1.22) 1212 mV,  $dE= 10$ ,  $\tau=24$ ; (V.4.1.23 y V.4.1.24) 1356 mV,  $dE= 2$ ,  $\tau=18$ ; en solución C: 10.60 g/l NaCl y 3.89 g/l  $Na_2SO_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).**

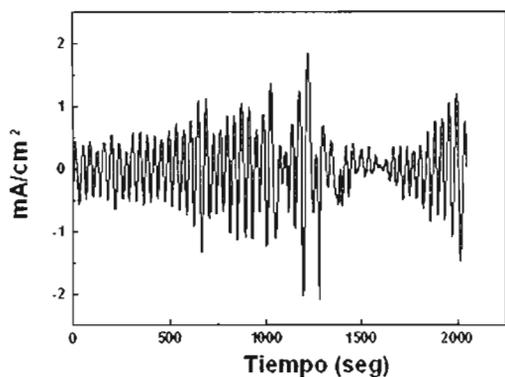


Figura V.4.1.25

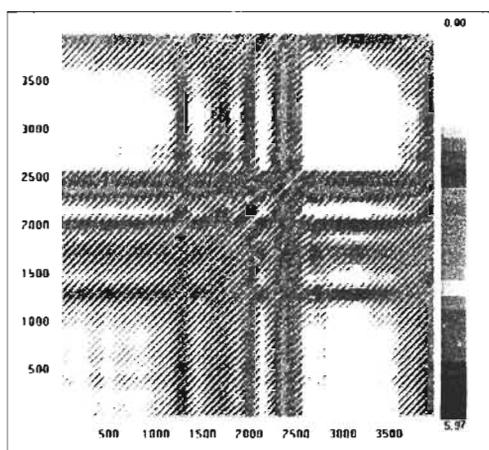
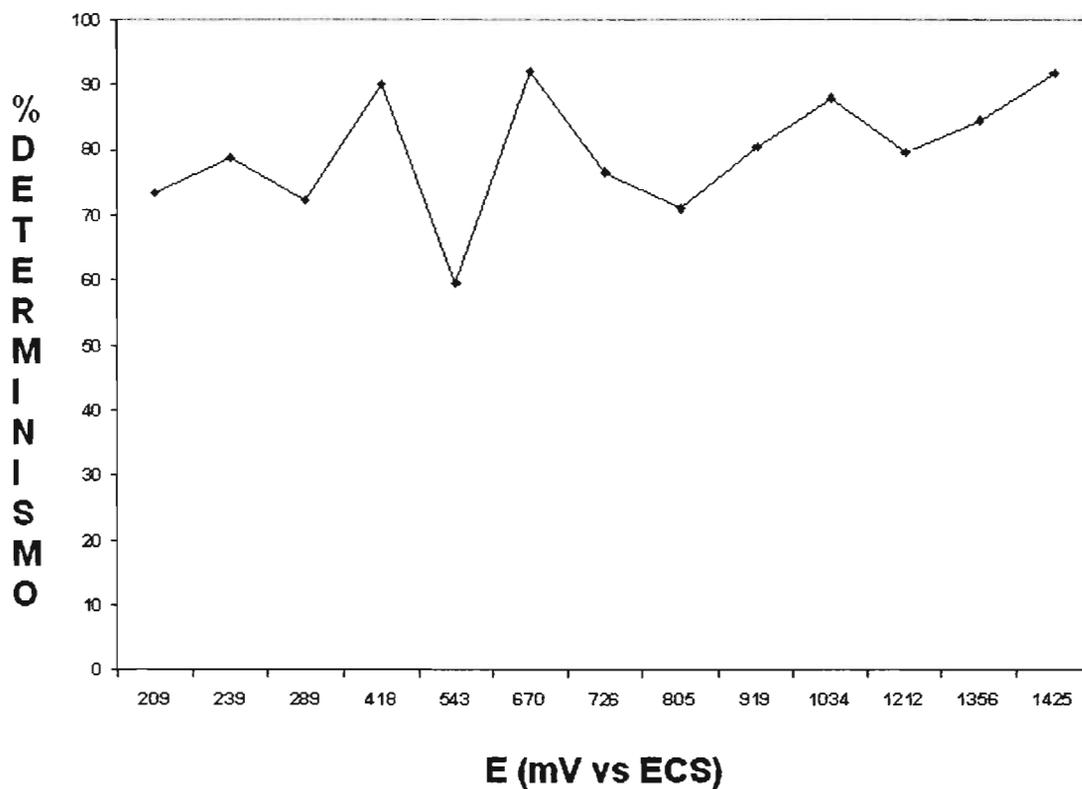


Figura V.4.1.26

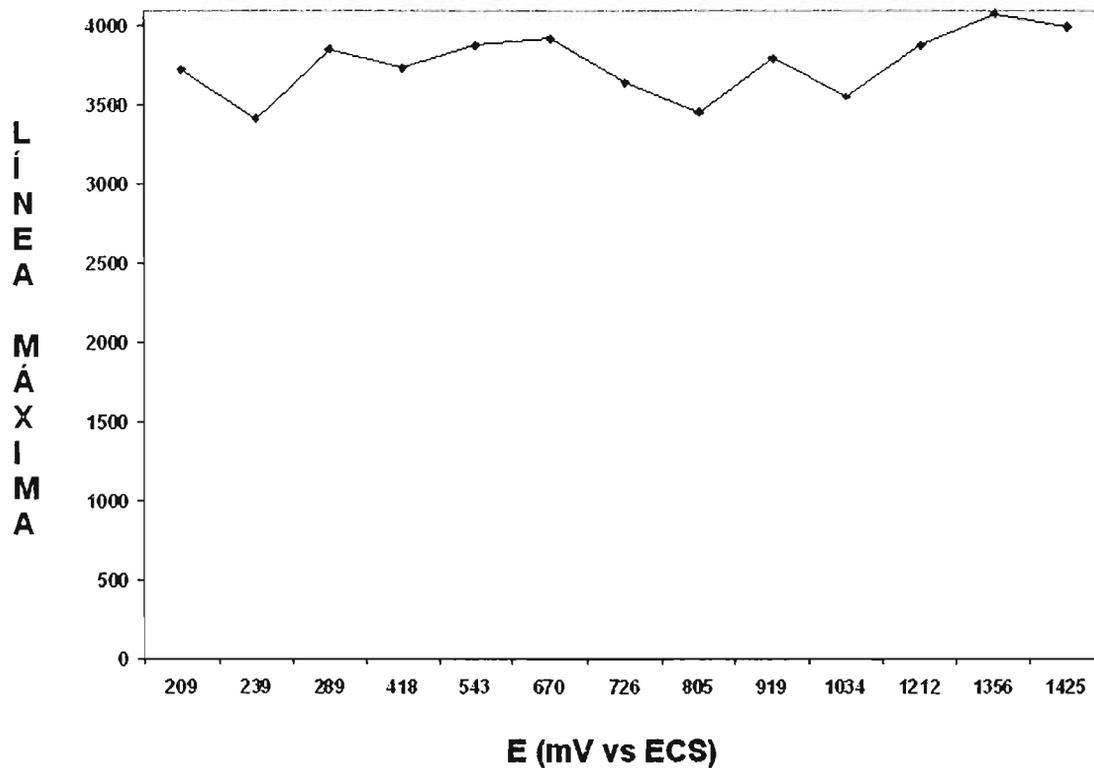
**Figuras V.2.3 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.2.3.25 y V.2.3.26) 1425 mV,  $dE=6$ ,  $\tau=20$ ; en solución C: 10.60 g/l NaCl y 3.89 g/l  $Na_2SO_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).**

***Apéndice V.4 Solución C***  
***(10.60 g/l NaCl y 3.89 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)***

***V.4.2 Resultados del Análisis***  
***Recursivo Cuantitativo***



**Apéndice V.4.2 Figura V.4.2.1 Gráfica de % de Determinismo en función de los potenciales aplicados, en diferentes medios salinos. Solución C: 10.60 g/l NaCl y 3.89 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).**



Apéndice V.4.2 Figura V.4.2.2 Gráfica de Línea Máxima en función de los potenciales aplicados, en diferentes medios salinos. Solución C: 10.60 g/l NaCl y 3.89 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

***Apéndice V.5 Solución E***  
***(19.87 g/l NaCl y 3.89 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)***

***V.5.1 Series de tiempo y los diferentes  
gráficos recursivos obtenidos***

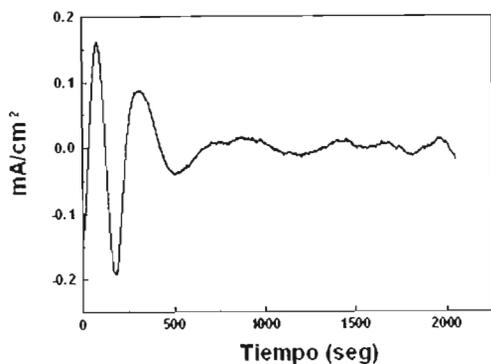


Figura V.5.1.1

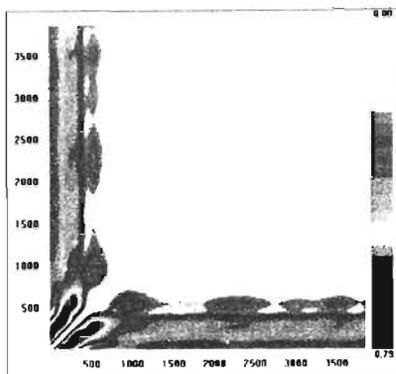


Figura V.5.1.2

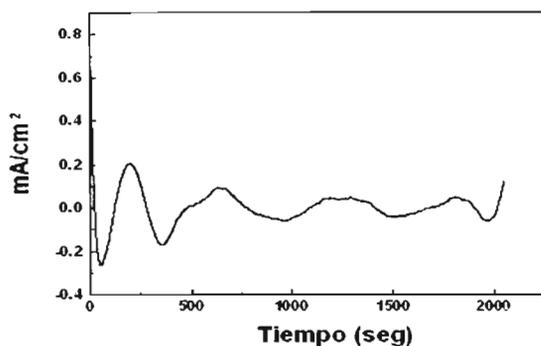


Figura V.5.1.3

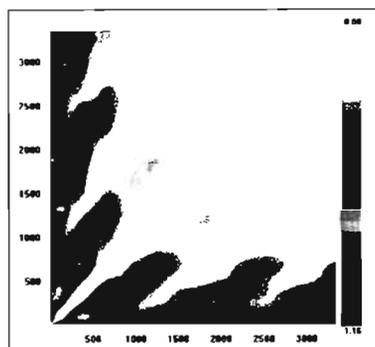


Figura V.5.1.4

**Figuras V.5.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.5.1.1 y V.5.1.2) 104 mV,  $dE= 10$ ,  $\tau =25$ ; (V.5.1.3 y V.5.1.4) 158 mV,  $dE= 9$ ,  $\tau =93$ ; en solución E: 19.87 g/l NaCl y 3.89 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).**

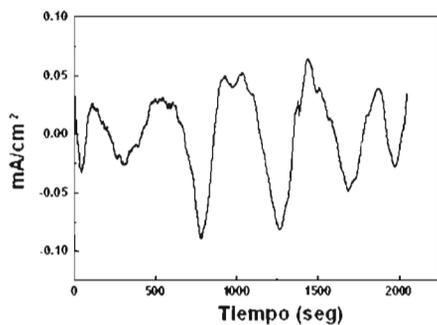


Figura V.5.1.5

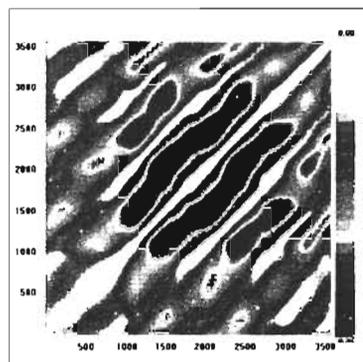


Figura V.5.1.6

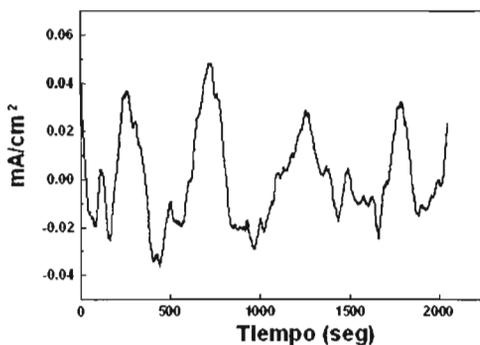


Figura V.5.1.7

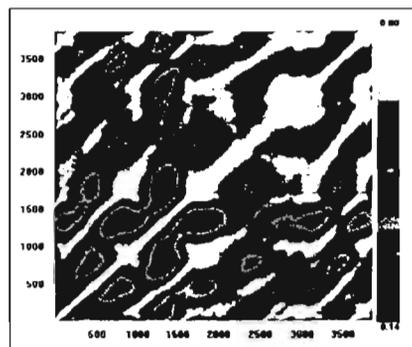


Figura V.5.1.8

**Figuras V.5.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.5.1.5 y V.5.1.6) 185 mV,  $dE= 10$ ,  $\tau =59$ ; (V.5.1.7 y V.5.1.8) 203 mV,  $dE= 5$ ,  $\tau =59$ ; en solución E: 19.87 g/l NaCl y 3.89 g/l  $Na_2SO_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).**

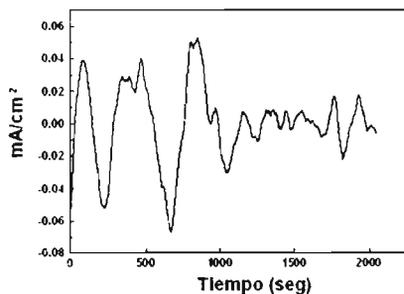


Figura V.5.1.9

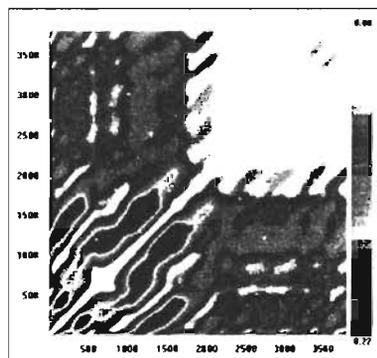


Figura V.5.1.10

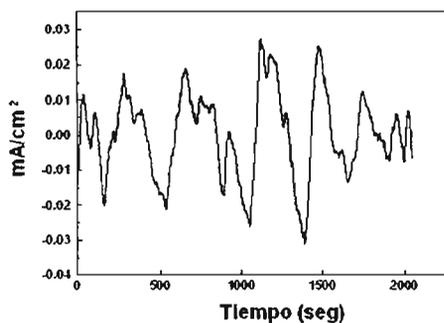


Figura V.5.1.11

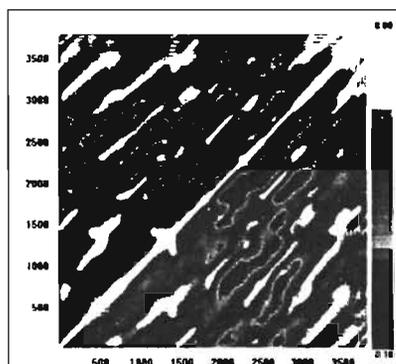


Figura V.5.1.12

Figuras V.2.5 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.2.5.9 y V.2.5.10) 223 mV,  $dE=7$ ,  $\tau=50$ ; (V.2.5.11 y V.2.5.12) 227 mV,  $dE=7$ ,  $\tau=50$ ; en solución E: 19.87 g/l NaCl y 3.89 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

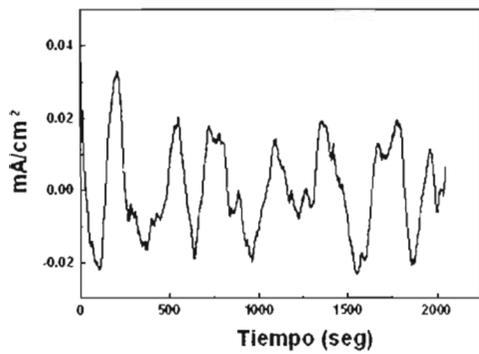


Figura V.5.1.13

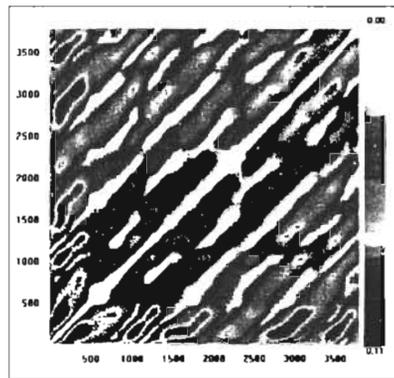


Figura V.5.1.14

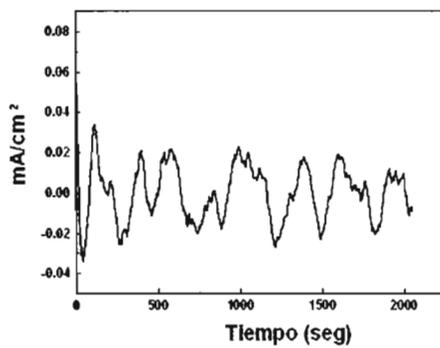


Figura V.5.1.15

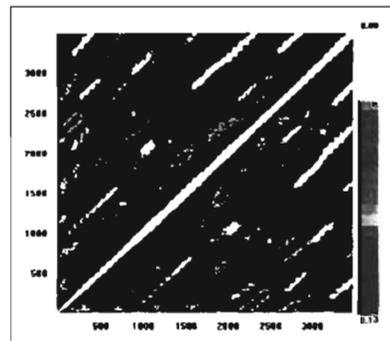


Figura V.5.1.16

**Figuras V.5.1** Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.5.1.13 y V.5.1.14) 240 mV,  $dE = 7$ ,  $\tau = 52$ ; (V.5.1.15 y V.5.1.16) 282 mV,  $dE = 10$ ,  $\tau = 68$ ; en solución E: 19.87 g/l NaCl y 3.89 g/l  $Na_2SO_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

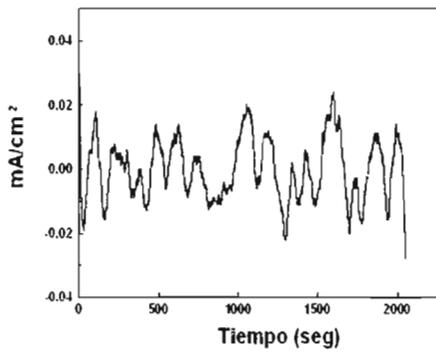


Figura V.5.1.17

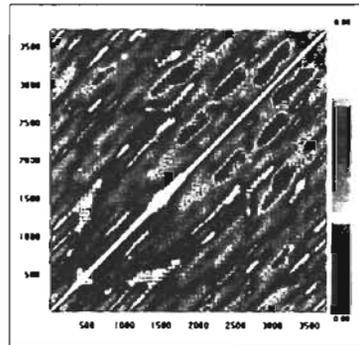


Figura V.5.1.18

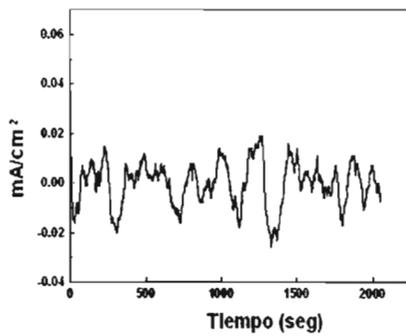


Figura V.5.1.19

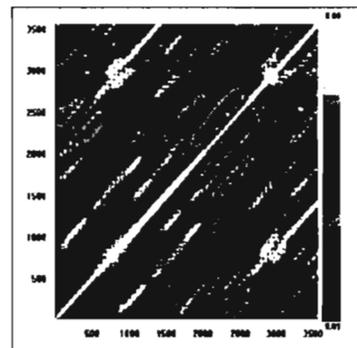


Figura V.5.1.20

Figuras V.5.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.5.1.17 y V.5.1.18) 312 mV,  $dE=8$ ,  $\tau =53$ ; (V.5.1.19 y V.5.1.20) 352 mV,  $dE= 10$ ,  $\tau =59$ ; en solución E: 19.87 g/l NaCl y 3.89 g/l  $Na_2SO_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

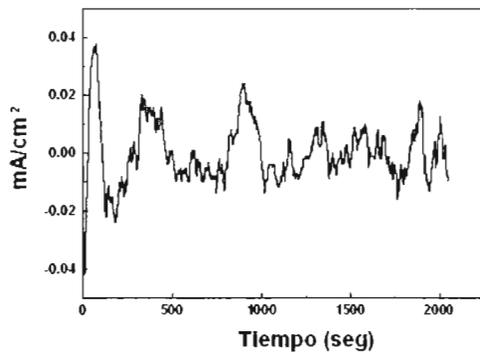


Figura V.5.1.21

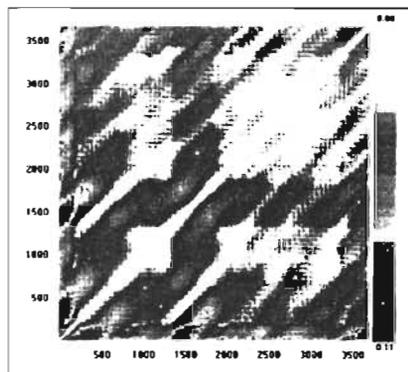


Figura V.5.1.22

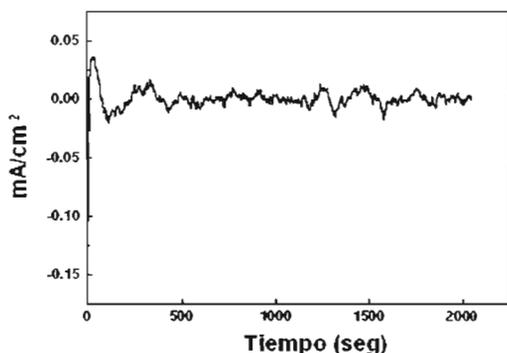


Figura V.5.1.23

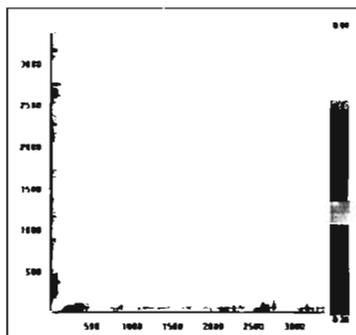


Figura V.5.1.24

**Figuras V.5.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.5.1.21 y V.5.1.22) 415 mV,  $dE=9$ ,  $\tau=53$ ; (V.5.1.23 y V.5.1.24) 550 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=80$ ; en solución E: 19.87 g/l NaCl y 3.89 g/l  $Na_2SO_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).**

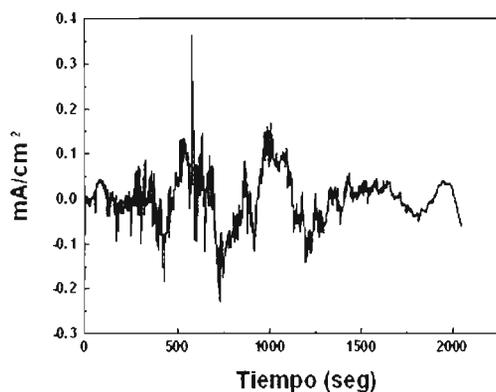


Figura V.5.1.25

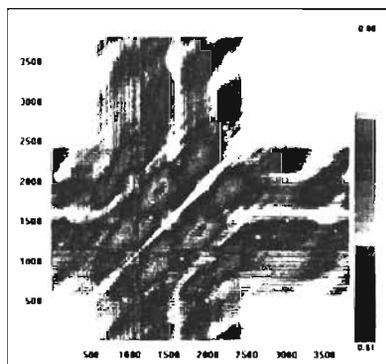


Figura V.5.1.26

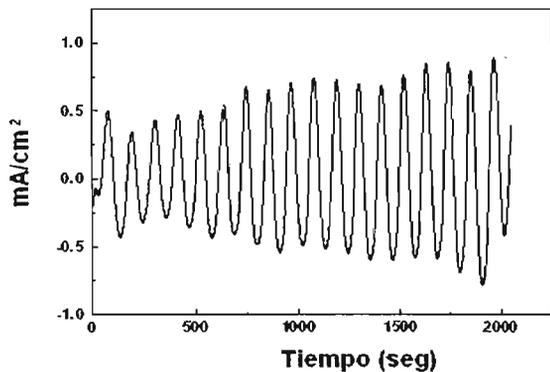


Figura V.5.1.27

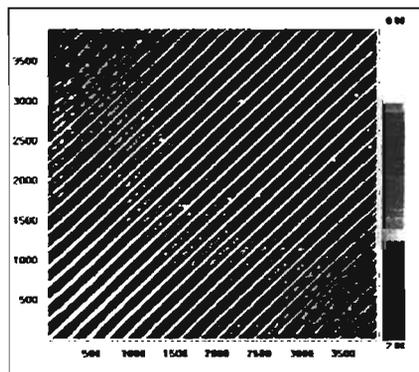


Figura V.5.1.28

**Figuras V.2.5 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.5.1.25 y V.2.5.26) 685 mV,  $dE=9$ ,  $\tau=35$ ; (V.5.1.27 y V.5.1.28) 705 mV,  $dE=6$ ,  $\tau=40$ ; en solución E: 19.87 g/l NaCl y 3.89 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).**

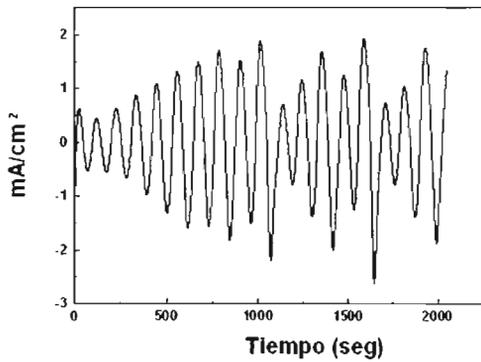


Figura V.5.1.29

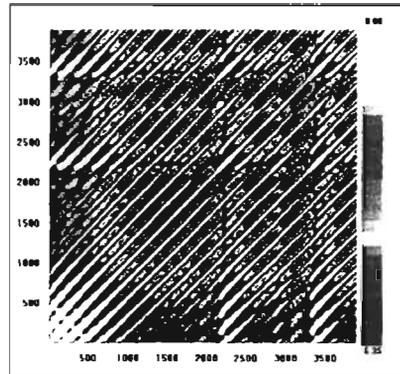


Figura V.5.1.30

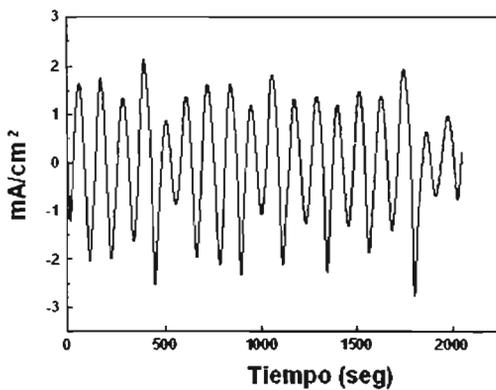


Figura V.5.1.31

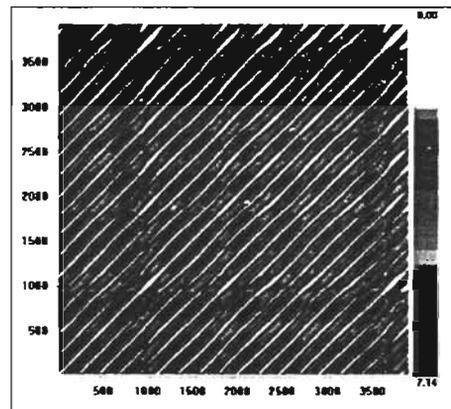


Figura V.5.1.32

**Figuras V.5.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.5.1.29 y V.5.1.30) 749 mV,  $dE=5$ ,  $\tau=50$ ; (V.5.1.31 y V.5.1.32) 780 mV,  $dE=6$ ,  $\tau=37$ ; en solución E: 19.87 g/l NaCl y 3.89 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).**

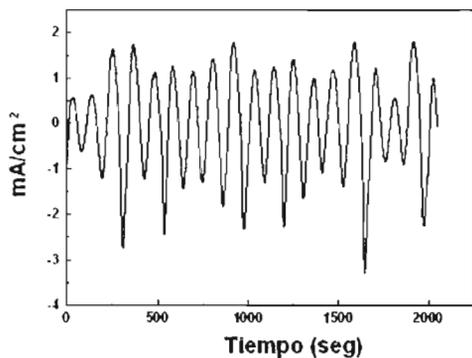


Figura V.5.1.33

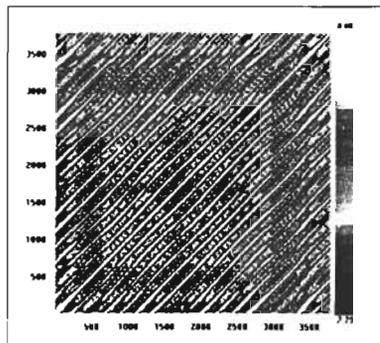


Figura V.5.1.34

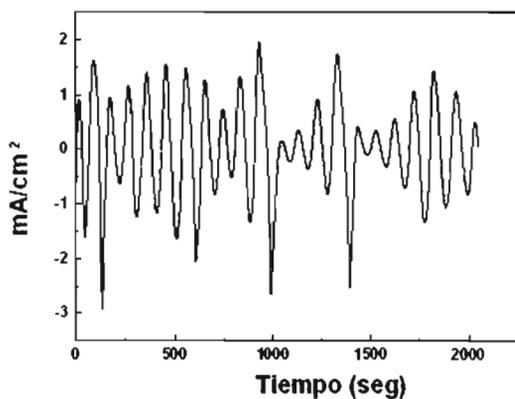


Figura V.5.1.35

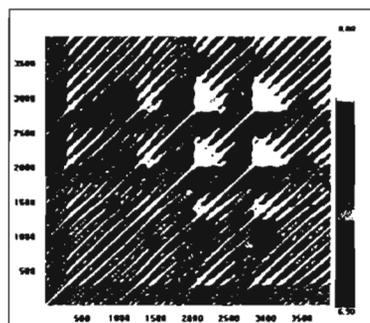


Figura V.5.1.36

**Figuras V.5.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.5.1.33 y V.5.1.34) 815 mV,  $dE=7$ ,  $\tau=53$ ; (V.5.1.35 y V.5.1.36) 969 mV,  $dE=6$ ,  $\tau=40$ ; en solución E: 19.87 g/l NaCl y 3.89 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).**

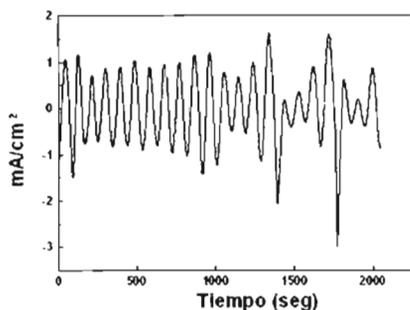


Figura V.5.1.37

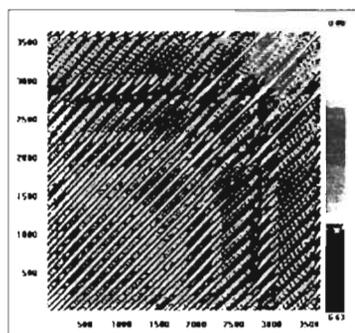


Figura V.5.1.38

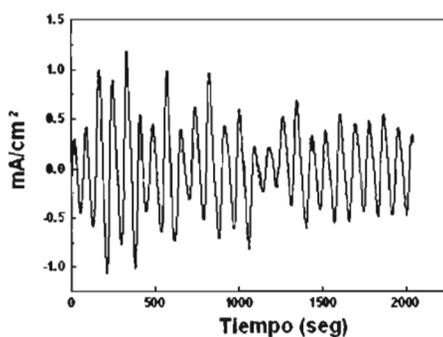


Figura V.5.1.39

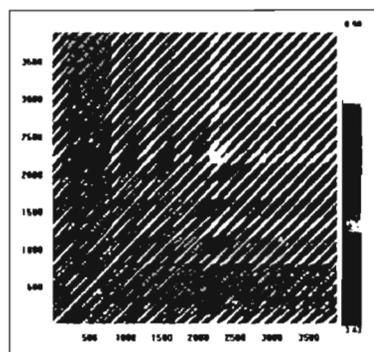
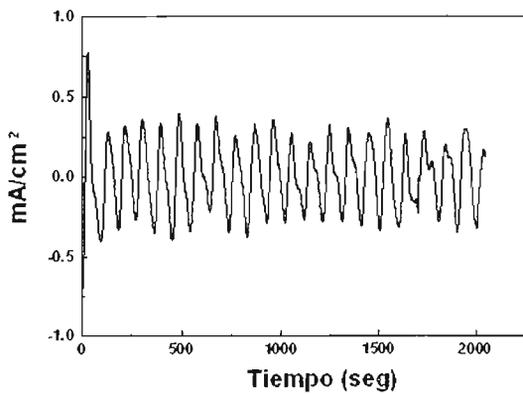
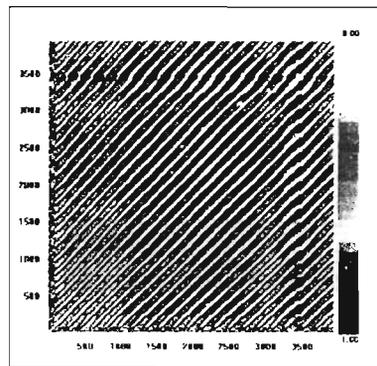


Figura V.5.1.40

**Figuras V.5.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.5.1.37 y V.5.1.38 ) 1077 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=49$ ; (V.5.1.39 y V.5.1.40) 1290 mV,  $dE=6$ ,  $\tau=41$ ; en solución E: 19.87 g/l NaCl y 3.89 g/l  $Na_2SO_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).**



**Figura V.5.1.41**

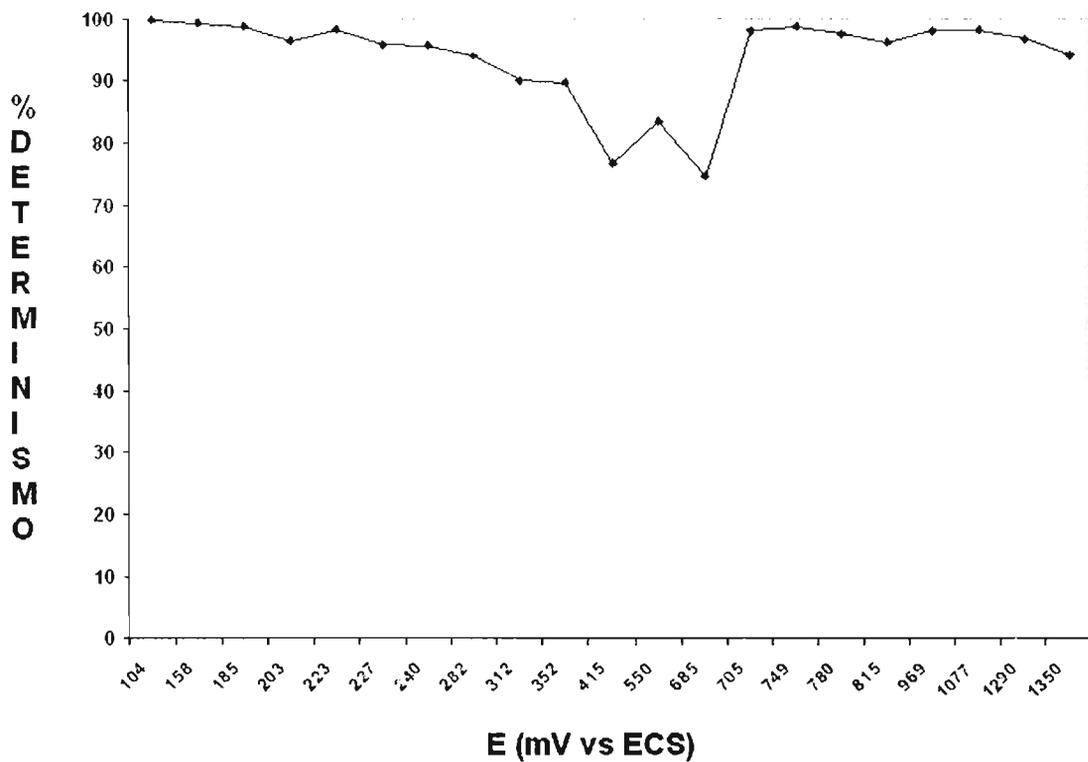


**Figura V.5.1.42**

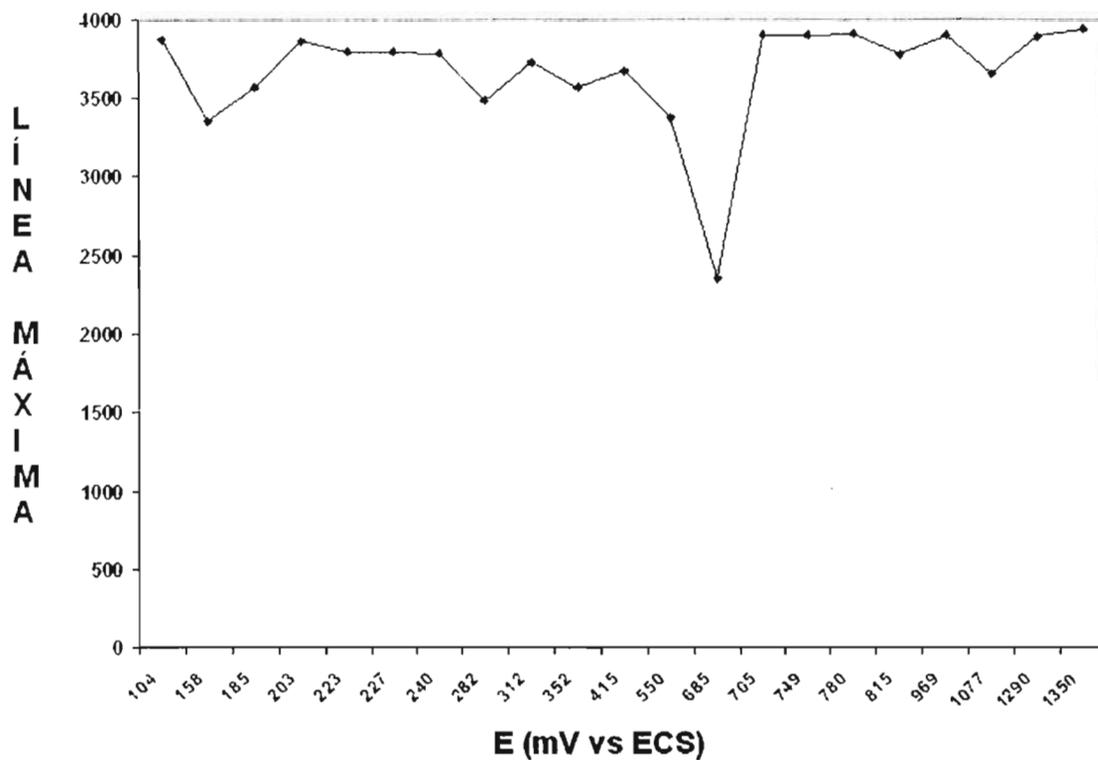
**Figuras V.2.5 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.5.1.41 y V.5.1.42 ) 1350 mV,  $dE=5$ ,  $\tau=39$ ; en solución E: 19.87 g/l NaCl y 3.89 g/l  $Na_2SO_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).**

***Apéndice V.5 Solución E***  
***(19.87 g/l NaCl y 3.89 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)***

***V.5.2 Resultados del Análisis***  
***Recursivo Cuantitativo***



Apéndice V.5.2 Figura V.5.2.1 Gráfica de % de Determinismo en función de los potenciales aplicados, en diferentes medios salinos. Solución E: 19.87 g/l NaCl y 3.89 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).



Apéndice V.5.2 Figura V.5.2.2 Gráfica de Línea Máxima en función de los potenciales aplicados, en diferentes medios salinos. Solución E: 19.87 g/l NaCl y 3.89 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

***Apéndice V.6. Solución H***  
***(26.50 g/l NaCl y 1.32 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)***

***V.6.1 Series de tiempo y los diferentes  
gráficos recursivos obtenidos***

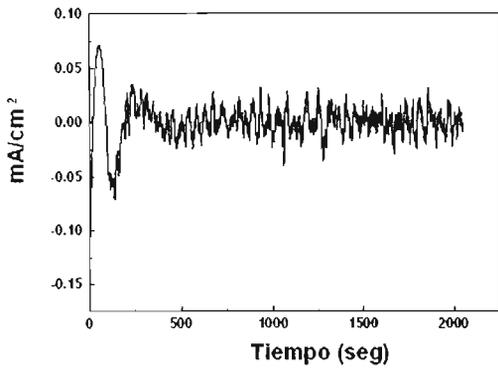


Figura V.6.1.1

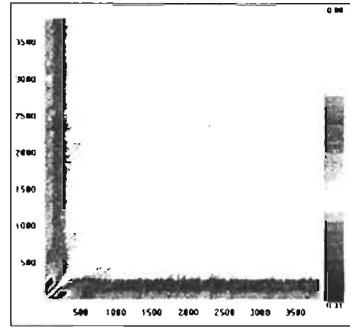


Figura V.6.1.2

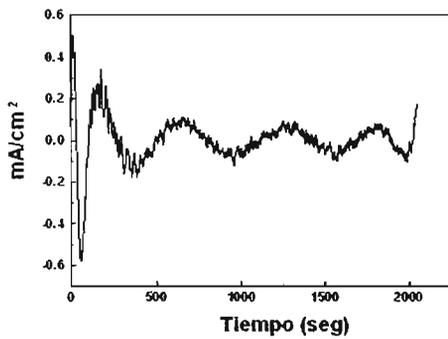


Figura V.6.1.3

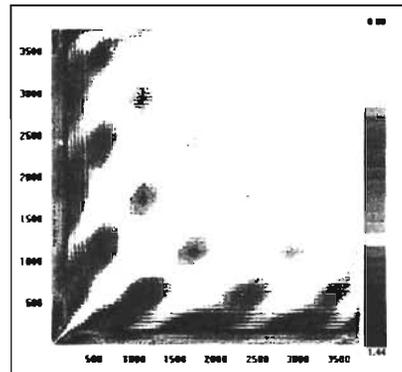


Figura V.6.1.4

Figuras V.6.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.6.1.1 y V.6.1.2 ) 122 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=29$ ; (V.6.1.3 y V.6.1.4) 158 mV,  $dE=9$ ,  $\tau=43$ ; en solución H: 26.50 g/l NaCl y 1.32 g/l  $Na_2SO_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

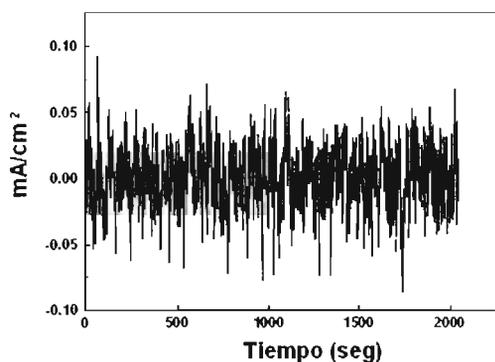


Figura V.6.1.5

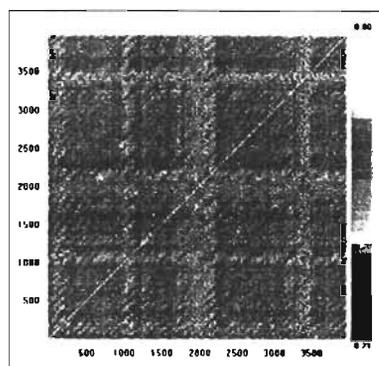


Figura V.6.1.6

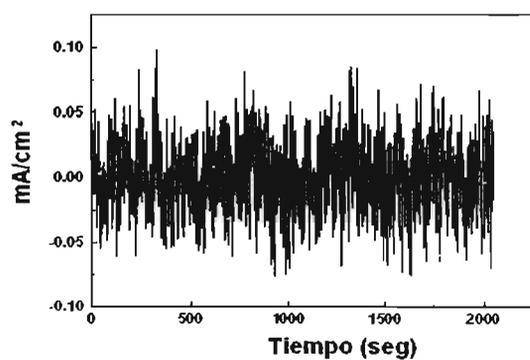


Figura V.6.1.7

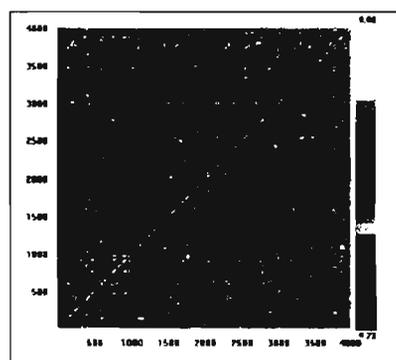


Figura V.6.1.8

Figuras V.6.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.6.1.5 y V.6.1.6 ) 194 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=13$ ; (V.6.1.7 y V.6.1.8) 207 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=10$ ; en solución H: 26.50 g/l NaCl y 1.32 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

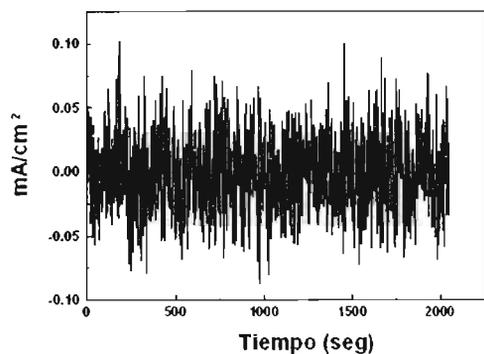


Figura V.6.1.9

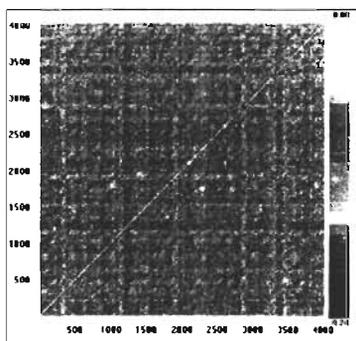


Figura V.6.1.10

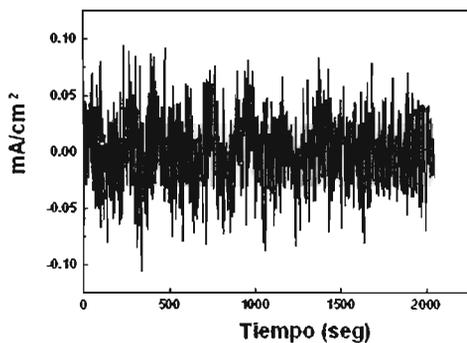


Figura V.6.1.11

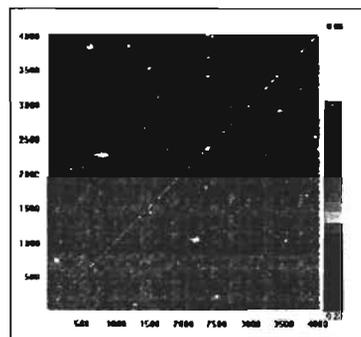


Figura V.6.1.12

Figuras V.2.8 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.6.1.9 y V.6.1.10 ) 216 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=7$ ; (V.2.8.11 y V.2.8.12) 249 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=7$ ; en solución H: 26.50 g/l NaCl y 1.32 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

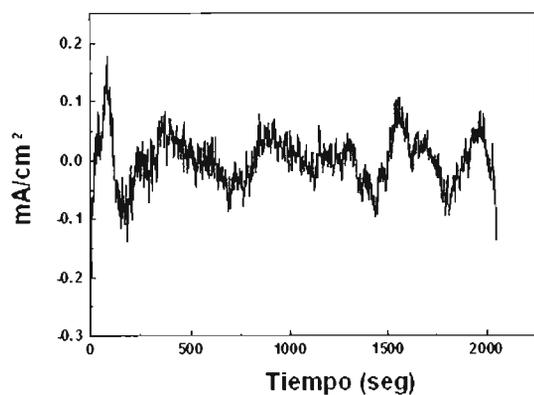


Figura V.6.1.13

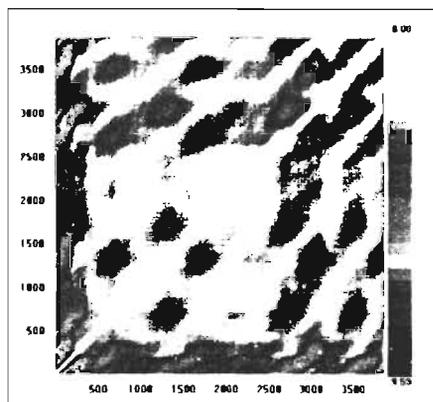


Figura V.6.1.14

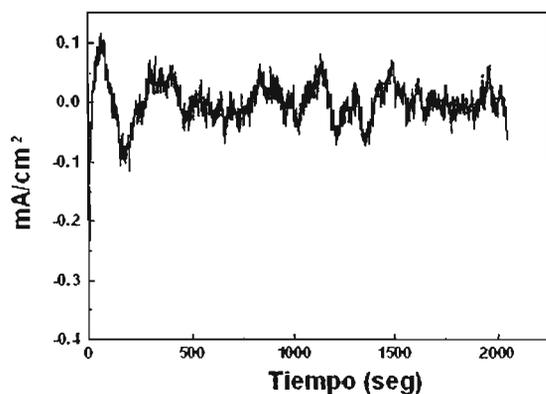


Figura V.6.1.15

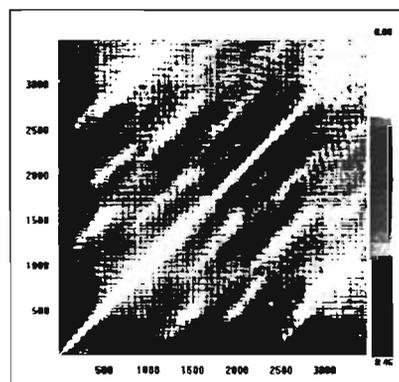


Figura V.6.1.16

Figuras V.6.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.6.1.13 y V.6.1.14 ) 302 mV,  $dE=9$ ,  $\tau=29$ ; (V.6.1.15 y V.6.1.16) 346 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=68$ ; en solución H: 26.50 g/l NaCl y 1.32 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

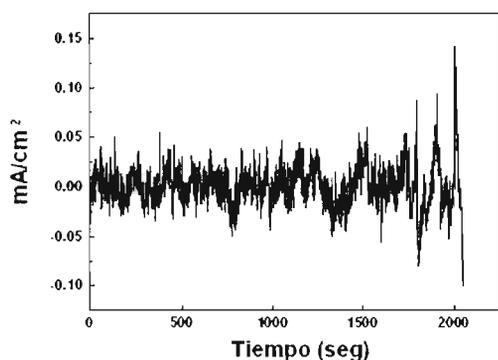


Figura V.6.1.17

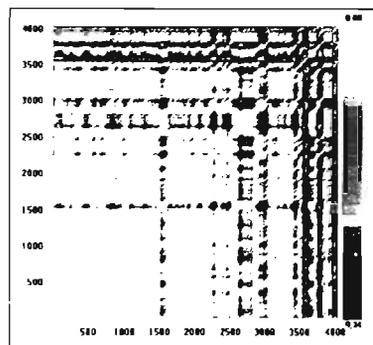


Figura V.6.1.18

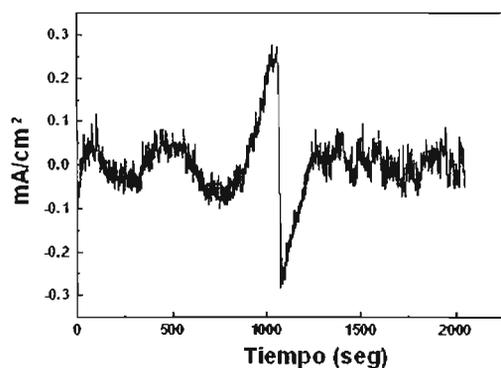


Figura V.6.1.19

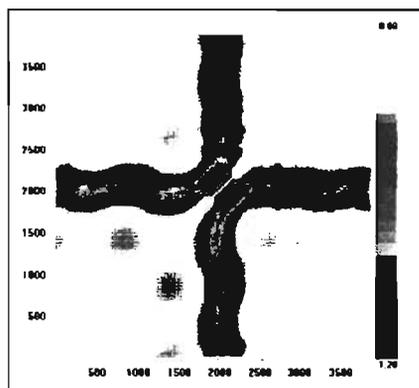


Figura V.6.1.20

**Figuras V.2.8 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.2.8.17 y V.2.8.18 )570 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=6$ ; (V.2.8.19 y V.2.8.20 ) 637 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=24$ ; en solución H: 26.50 g/l NaCl y 1.32 g/l  $Na_2SO_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).**

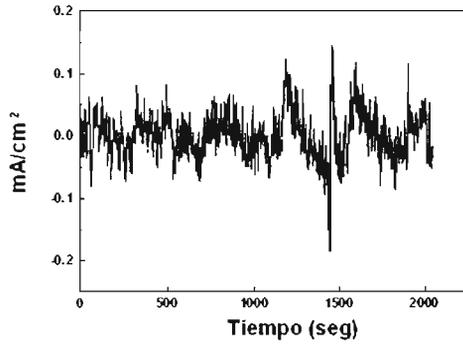


Figura V.6.1.21

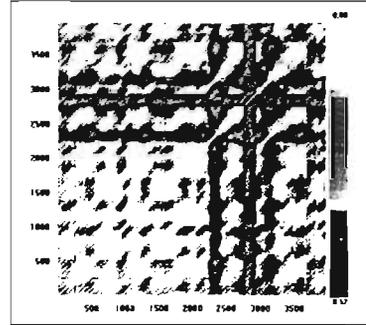


Figura V.6.1.22

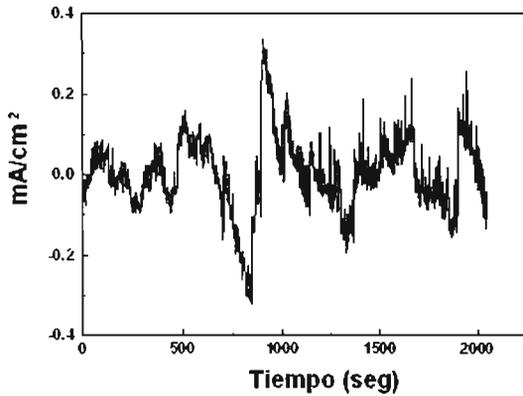


Figura V.6.1.23

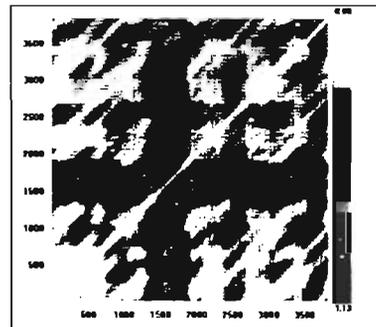


Figura V.6.1.24

Figuras V.2.8 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.2.8.21 y V.2.8.22 )780 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=14$ ; (V.2.8.23 y V.2.8.24 ) 876 mV,  $dE= 9$ ,  $\tau=33$ ; en solución H: 26.50 g/l NaCl y 1.32 g/l  $Na_2SO_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

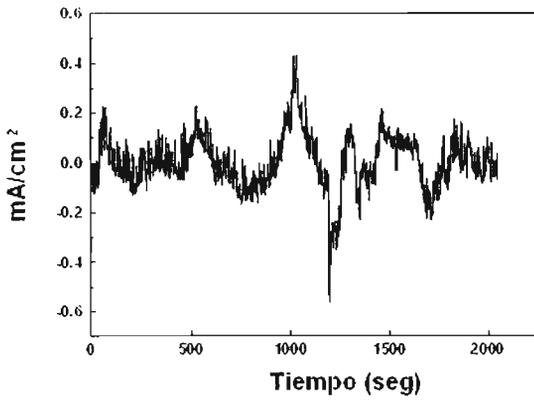


Figura V.6.1.25

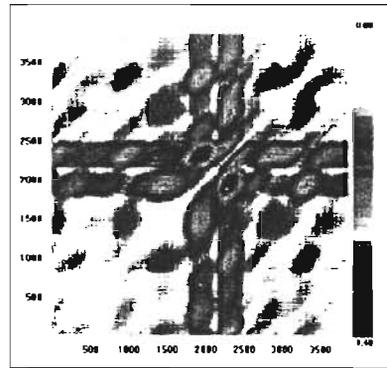


Figura V.6.1.26

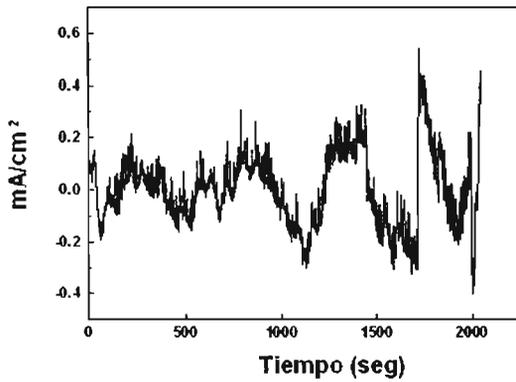


Figura V.6.1.27

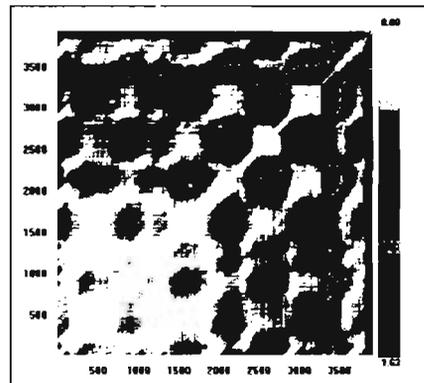


Figura V.6.1.28

Figuras V.6.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.6.1.25 y V.6.1.26) 968 mV,  $dE=8$ ,  $\tau=33$ ; (V.6.1.27 y V.6.1.28) 1253 mV,  $dE=9$ ,  $\tau=21$ ; en solución H: 26.50 g/l NaCl y 1.32 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

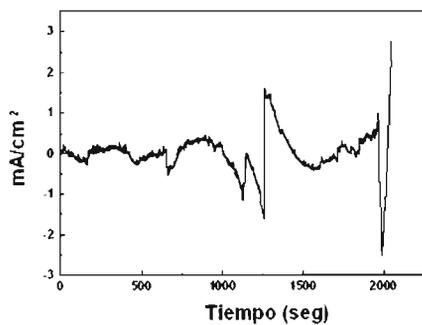


Figura V.6.1.29

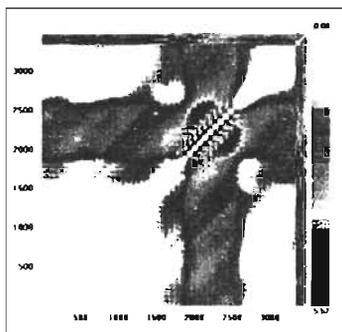
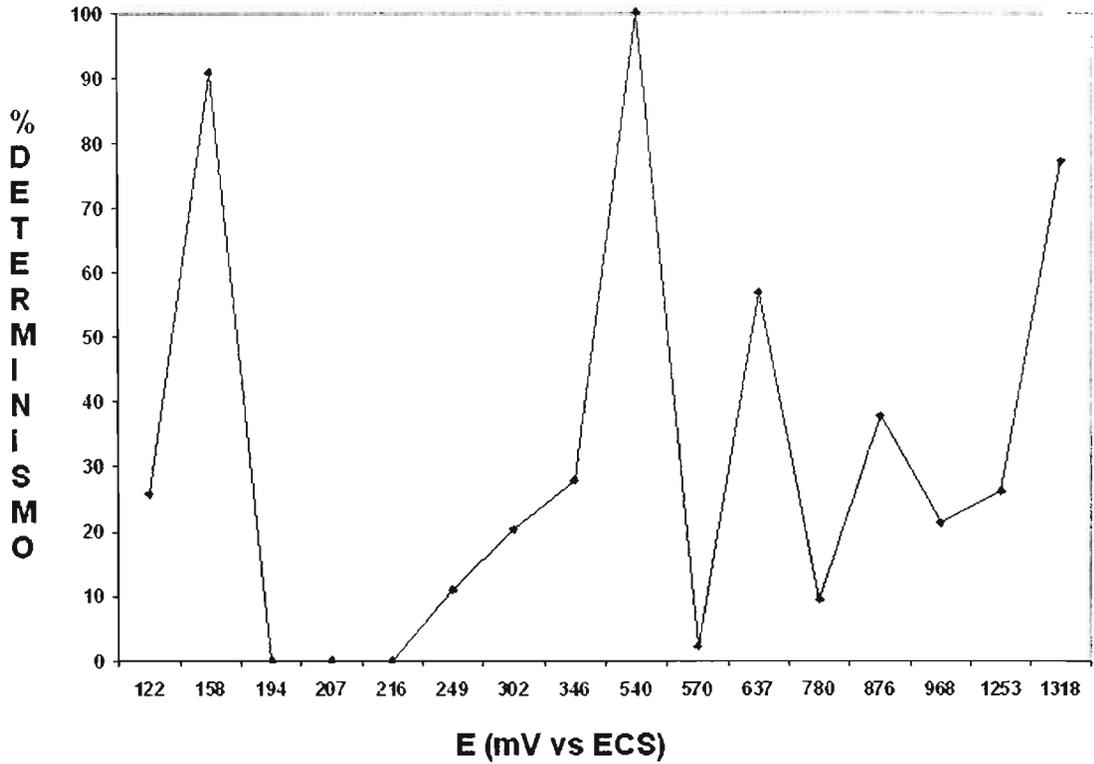


Figura V.6.1.30

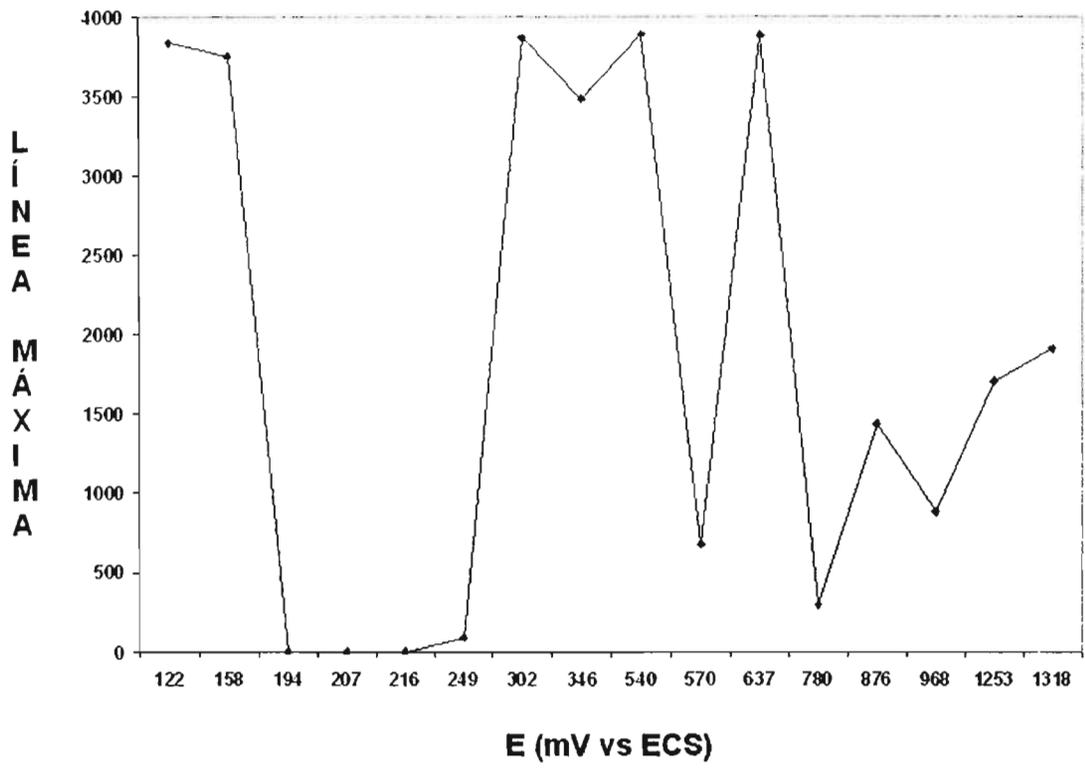
**Figuras V.6.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.6.1.29 y V.6.1.30 )1318 mV,  $dE=10$ ,  $\tau =68$ ;; en solución H: 26.50 g/l NaCl y 1.32 g/l  $Na_2SO_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).**

***Apéndice V.6 Solución H  
(26.50 g/l NaCl y 1.32 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)***

***V.6.2 Resultados del Análisis  
Recursivo Cuantitativo***



Apéndice V.6.2 Figura V.6.2.1 Gráfica de % de Determinismo en función de los potenciales aplicados, en diferentes medios salinos. Solución H: 26.50 g/l NaCl y 1.32 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).



Apéndice V.6.2 Figura V.6.2.2 Gráfica de Línea Máxima en función de los potenciales aplicados, en diferentes medios salinos. Solución H: 26.50 g/l NaCl y 1.32 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

***Apéndice V.7 Solución I***  
***(26.50 g/l NaCl y 1.05 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)***

***V.7.1 Series de tiempo y los diferentes  
gráficos recursivos obtenidos***

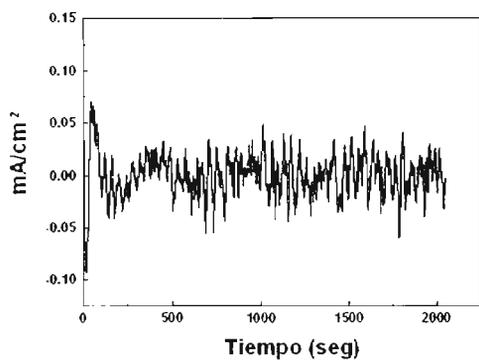


Figura V.7.1.1

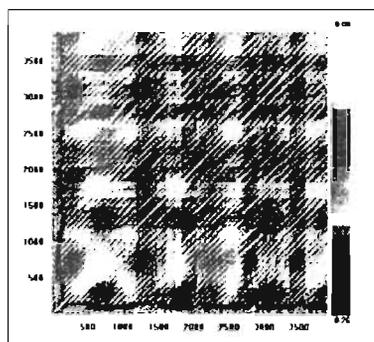


Figura V.7.1.2

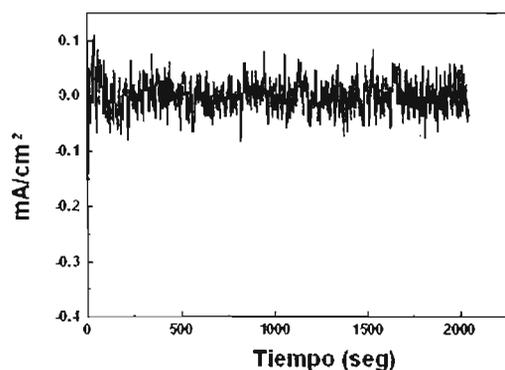


Figura V.7.1.3

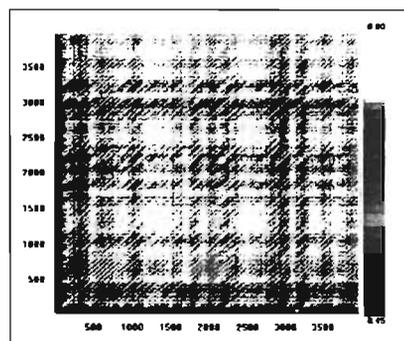


Figura V.7.1.4

Figuras V.7.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.7.1.1 y V.7.1.2 ) 118 mV,  $dE=9$ ,  $\tau =24$ ; (V.7.1.3 y V.7.1.4) 175 mV,  $dE= 9$ ,  $\tau =16$ ; en solución I: 26.50 g/l NaCl y 1.05 g/l  $Na_2SO_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

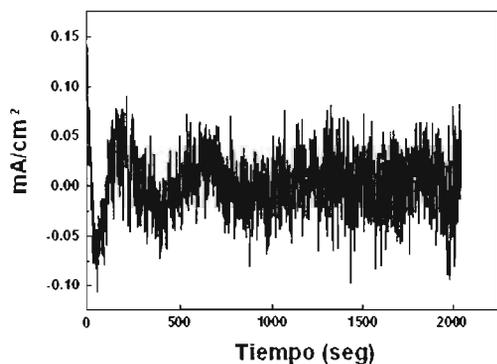


Figura V.7.1.5

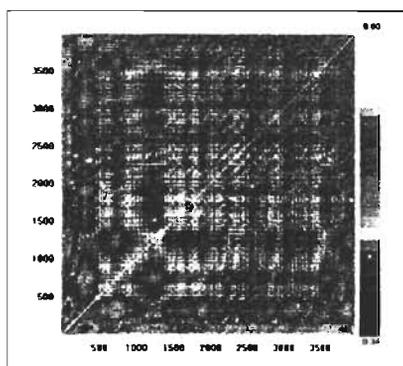


Figura V.7.1.6

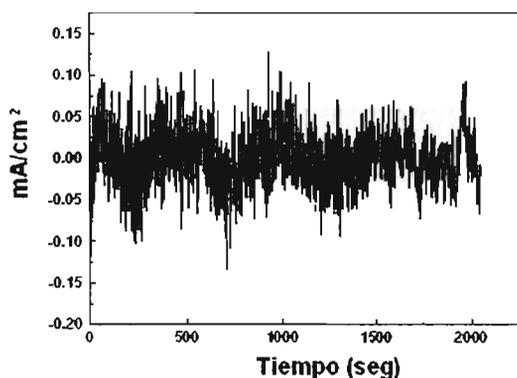


Figura V.7.1.7

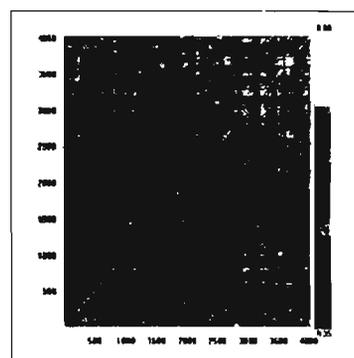


Figura V.7.1.8

**Figuras V.2.9 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.7.1.5 y V.7.1.6 ) 247 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=12$ ; (V.7.1.7 y V.7.1.8) 293 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=7$ ; en solución I: 26.50 g/l NaCl y 1.05 g/l  $Na_2SO_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).**

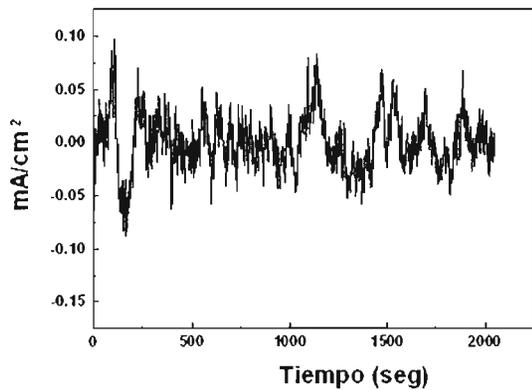


Figura V.7.1.9

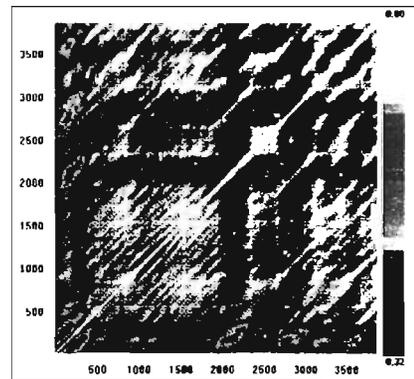


Figura V.7.1.10

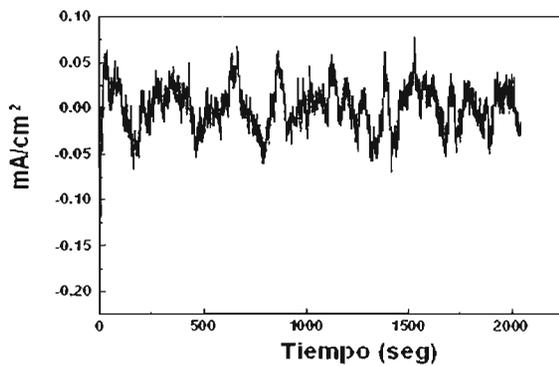


Figura V.7.1.11

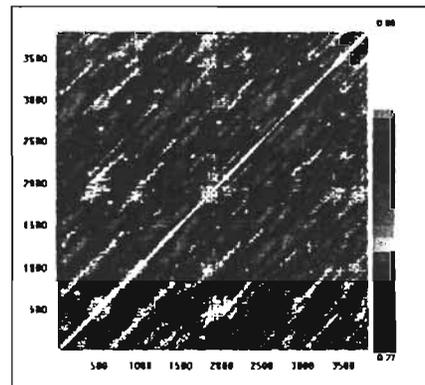


Figura V.7.1.12

Figuras V.2.9 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.2.9.9 y V.2.9.10 ) 318 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=26$ ; (V.2.9.11 y V.2.9.12) 348 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=31$ ; en solución I: 26.50 g/l NaCl y 1.05 g/l  $Na_2SO_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

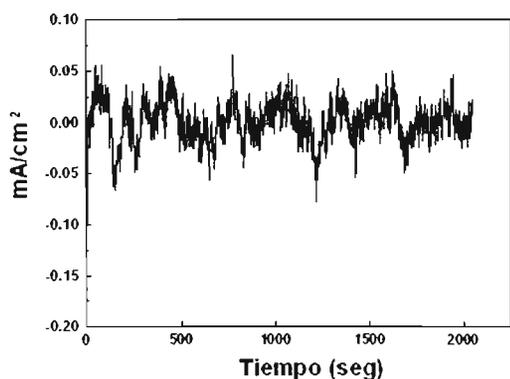


Figura V.7.1.13

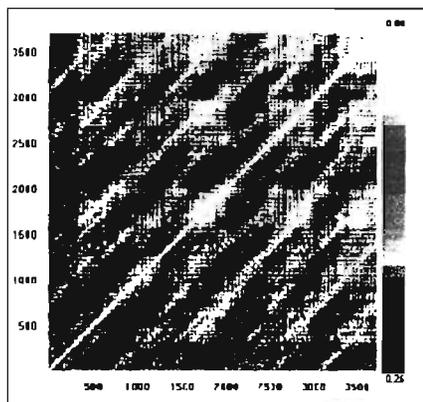


Figura V.7.1.14

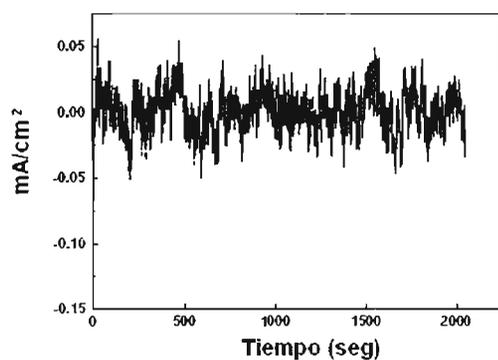


Figura V.7.1.15

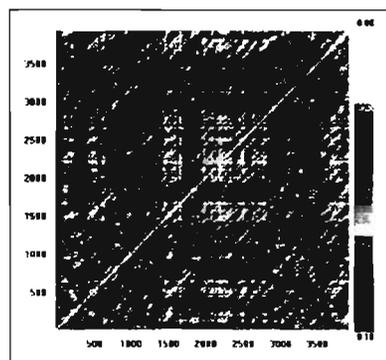


Figura V.7.1.16

Figuras V.2.9 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.2.9.13 y V.2.9.14 ) 386 mV,  $dE=10$ ,  $\tau =42$ ; (V.2.9.15 y V.2.9.16) 476 mV,  $dE=10$ ,  $\tau =18$ ; en solución I: 26.50 g/l NaCl y 1.05 g/l  $Na_2SO_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

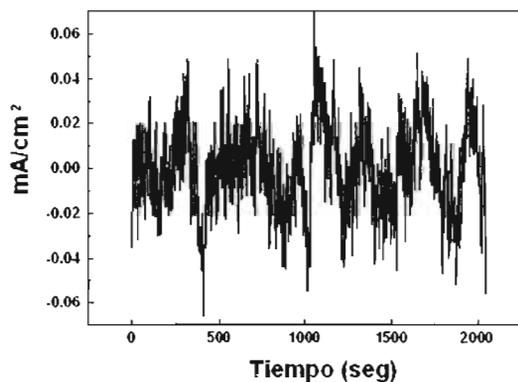


Figura V.7.1.17

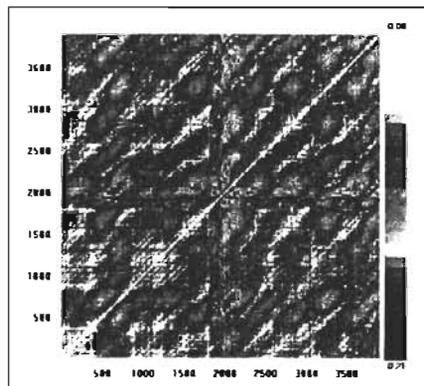


Figura V.7.1.18

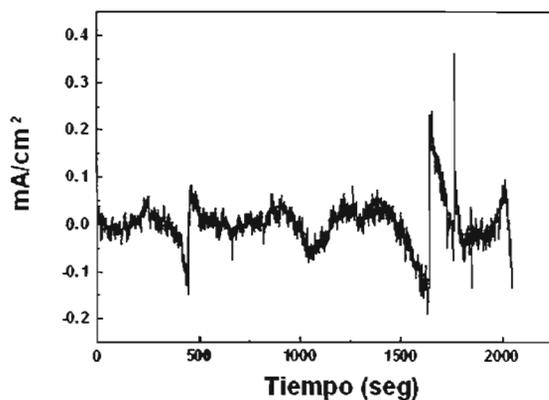


Figura V.7.1.19

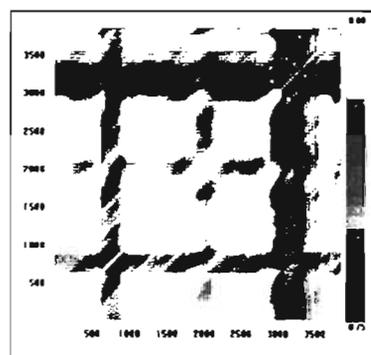


Figura V.7.1.20

Figuras V.7.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.7.1.17 y V.7.1.18 ) 566 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=22$ ; (V.7.1.19 y V.7.1.20) 658 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=27$ ; en solución I: 26.50 g/l NaCl y 1.05 g/l  $Na_2SO_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

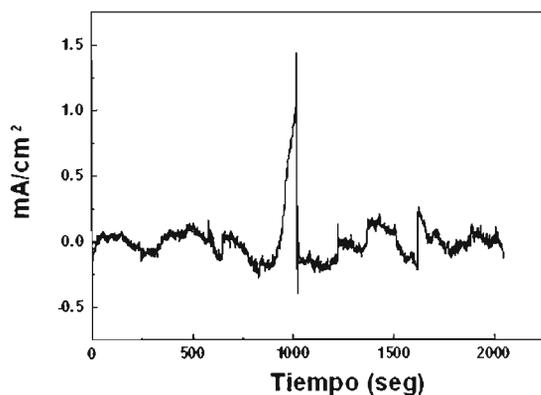


Figura V.7.1.21

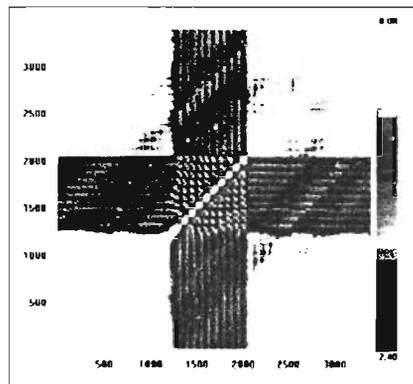


Figura V.7.1.22

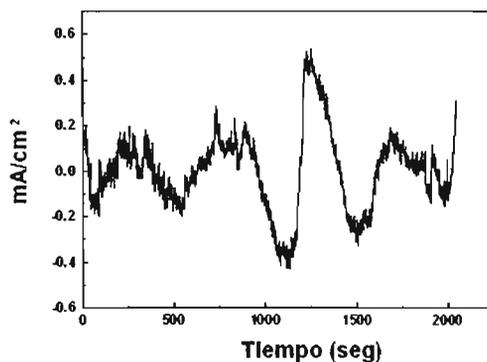


Figura V.7.1.23

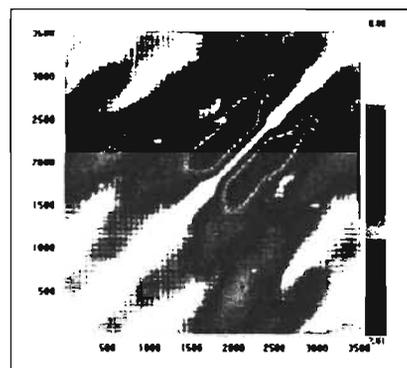


Figura V.7.1.24

Figuras V.7.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.7.1.21 y V.7.1.22 ) 764 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=79$ ; (V.7.1.23 y V.7.1.24) 883 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=64$ ; en solución I: 26.50 g/l NaCl y 1.05 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

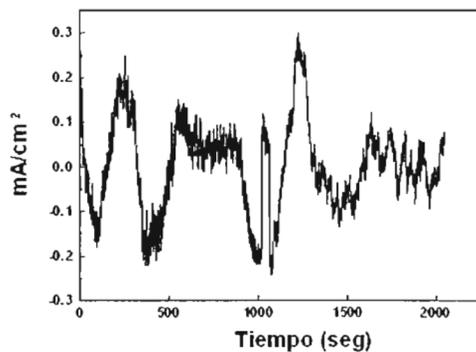


Figura V.7.1.25

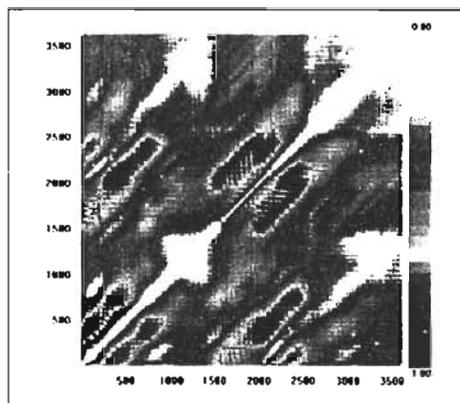


Figura V.7.1.26

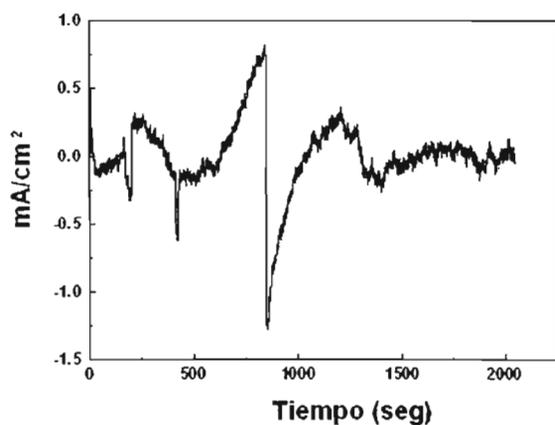


Figura V.7.1.27

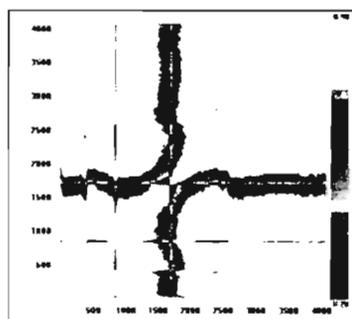


Figura V.7.1.28

Figuras V.7.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.7.1.25 y V.7.1.26 ) 969 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=53$ ; (V.7.1.27 y V.7.1.28) 1230 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=3$ ; en solución I: 26.50 g/l NaCl y 1.05 g/l  $Na_2SO_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

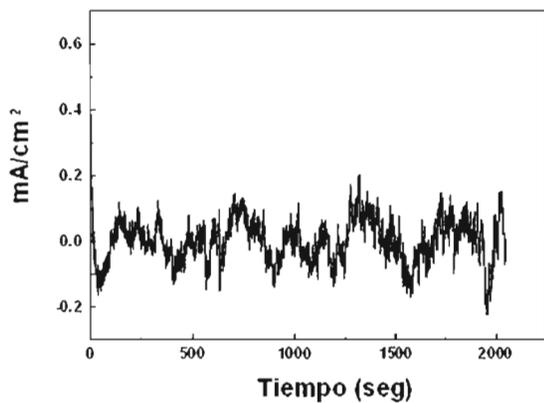


Figura V.7.1.29

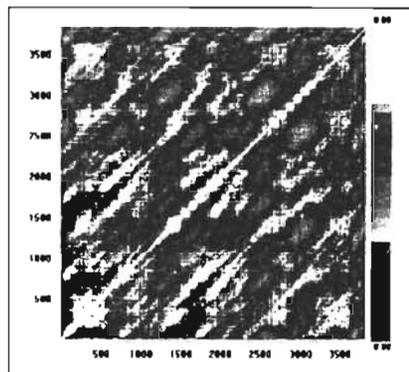
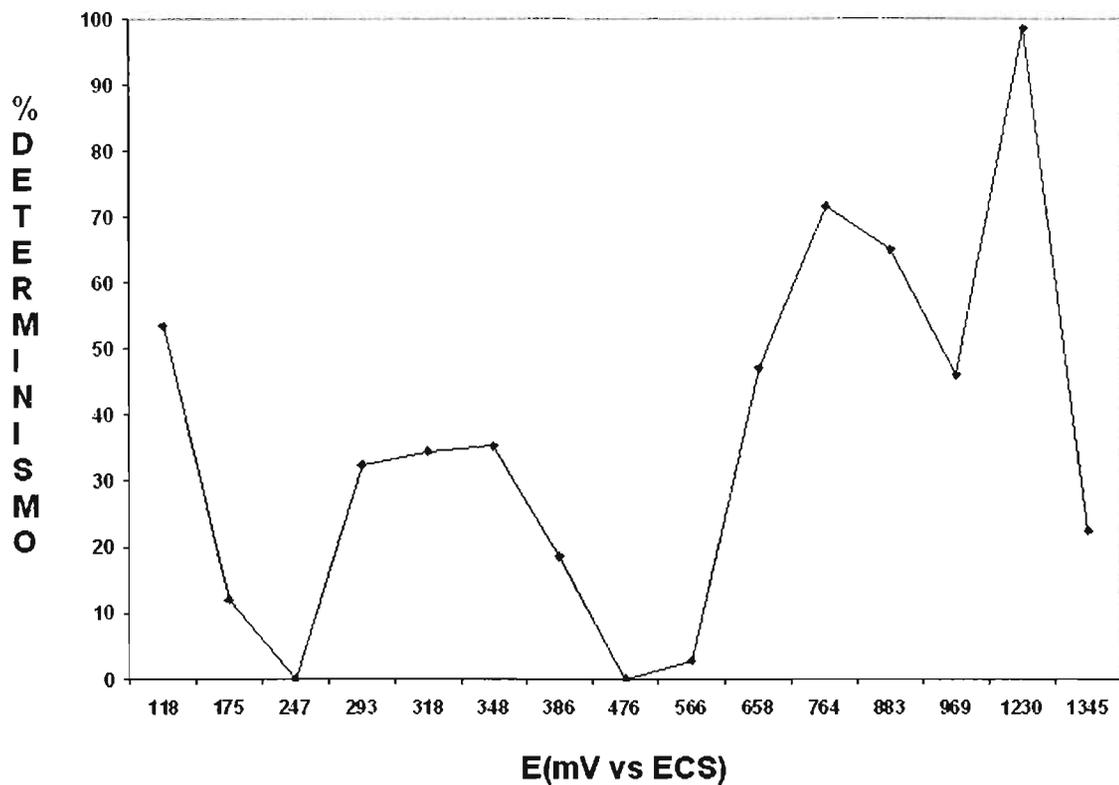


Figura V.7.1.30

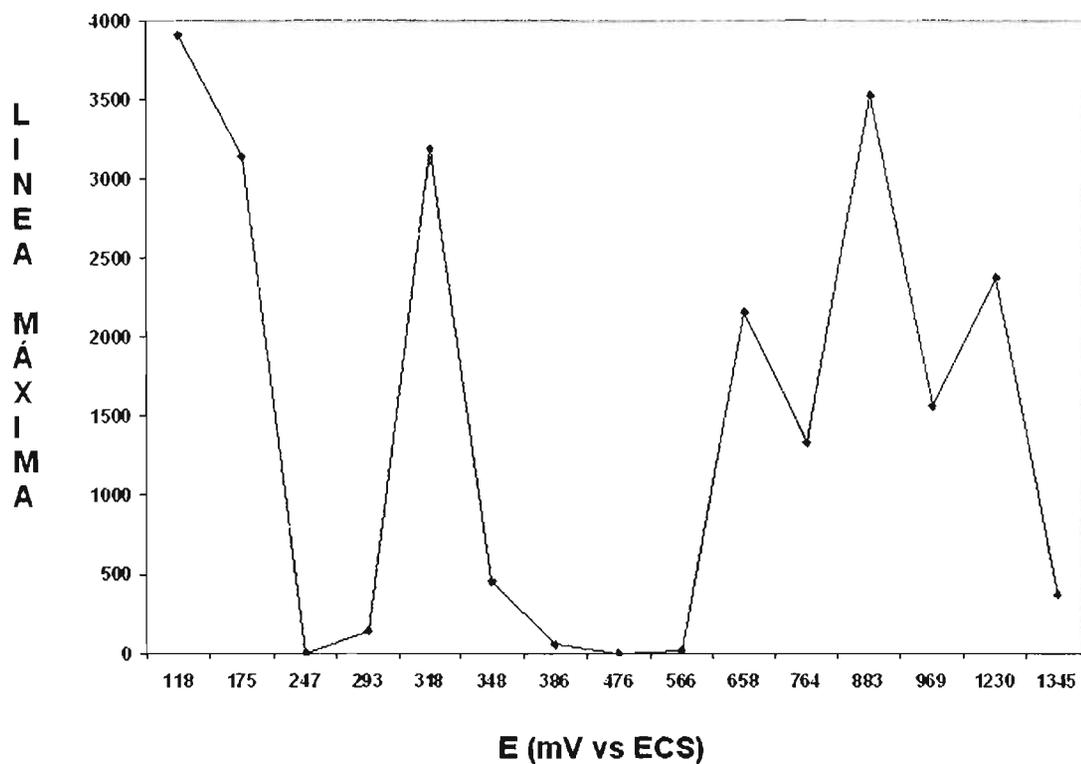
**Figuras V.7.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.7.1.29 y V.7.1.30 ) 1345 mV,  $dE=10$ ,  $\tau =30$ ; en solución I: 26.50 g/l NaCl y 1.05 g/l  $Na_2SO_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).**

***Apéndice V.7 Solución I***  
***(26.50 g/l NaCl y 1.05 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)***

***V.7.2 Resultados del Análisis***  
***Recursivo Cuantitativo***



**Apéndice V.7.2 Figura V.7.2.1** Gráfica de % de Determinismo en función de los potenciales aplicados, en diferentes medios salinos. Solución I: 26.50 g/l NaCl y 1.05 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).



**Apéndice V.7.2 Figura V.7.2.2** Gráfica de Línea Máxima en función de los potenciales aplicados, en diferentes medios salinos. Solución I: 26.50 g/l NaCl y 1.05 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

***Apéndice V.8 Solución J***  
***(26.50 g/l NaCl y 0.85 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)***

***V.8.1 Series de tiempo y los diferentes  
gráficos recursivos obtenidos***

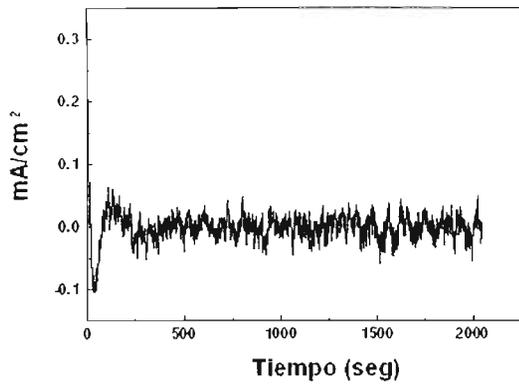


Figura V.8.1.1

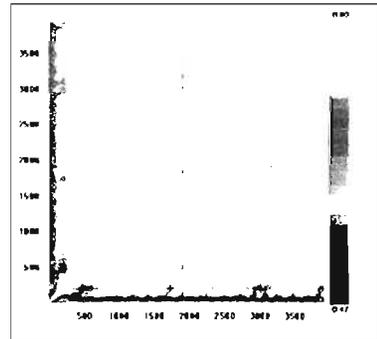


Figura V.8.1.2

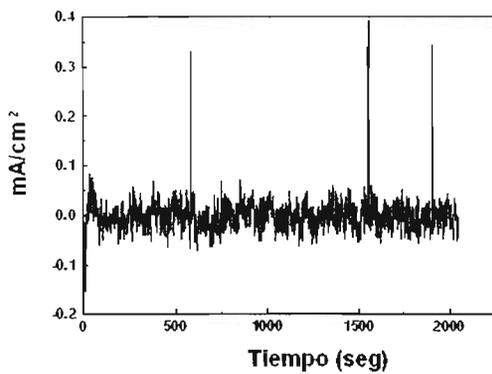


Figura V.8.1.3

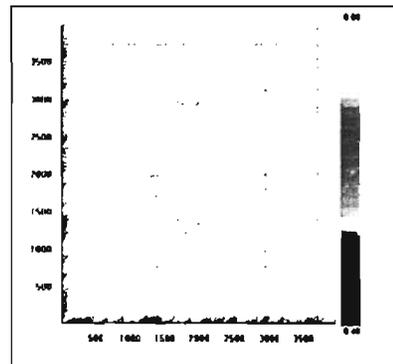


Figura V.8.1.4

Figuras V.8.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.8.1.1 y V.8.1.2 ) 137 mV,  $dE=10$ ,  $\tau =17$ ; (V.8.1.3 y V.8.1.4 ) 168 mV,  $dE=8$ ,  $\tau =16$ ; en solución J: 26.50 g/l NaCl y 0.85 g/l  $Na_2SO_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

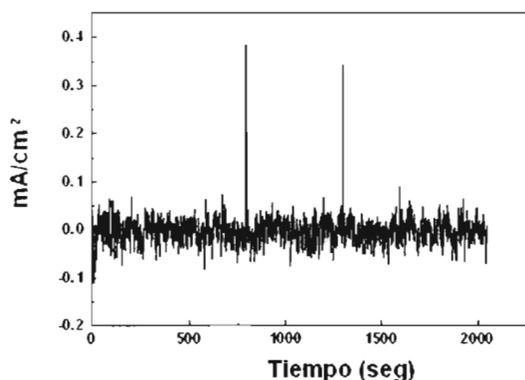


Figura V.8.1.5

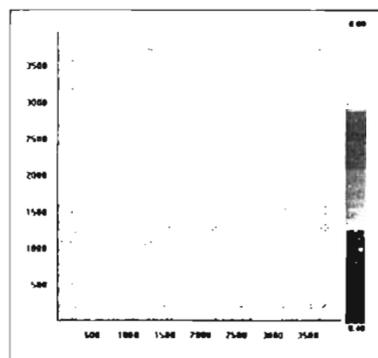


Figura V.8.1.6

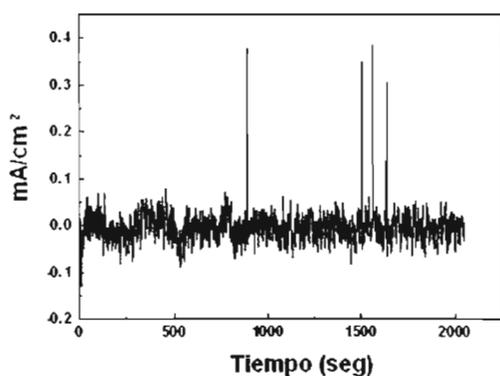


Figura V.8.1.7

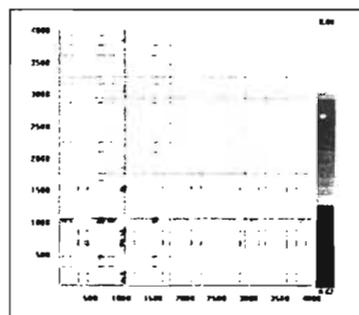


Figura V.8.1.8

**Figuras V.8.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.8.1.5 y V.8.1.6 ) 179 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=14$ ; (V.8.1.7 y V.8.1.8 ) 188 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=9$ ; en solución J: 26.50 g/l NaCl y 0.85 g/l  $Na_2SO_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).**

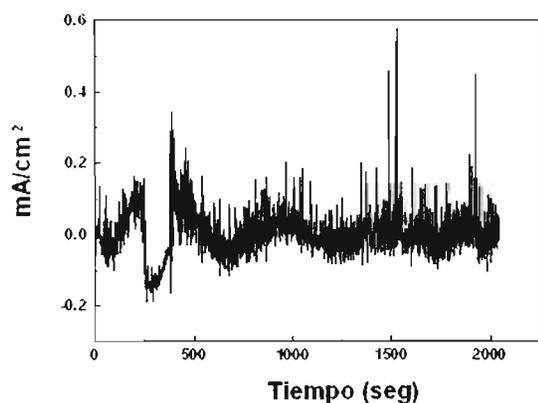


Figura V.8.1.9

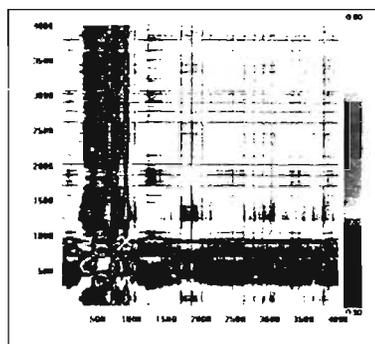


Figura V.8.1.10

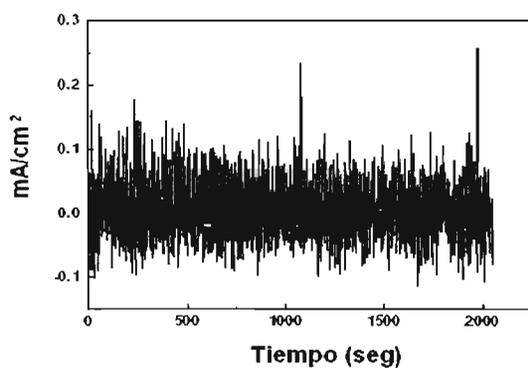


Figura V.8.1.11

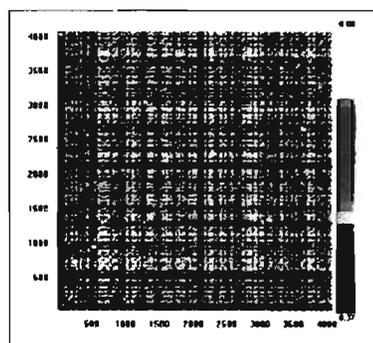


Figura V.8.1.12

Figuras V.8.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.8.1.9 y V.8.1.10 ) 293 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=9$ ; (V.8.1.11 y V.8.1.12 ) 313 mV,  $dE=5$ ,  $\tau=5$ ; en solución J: 26.50 g/l NaCl y 0.85 g/l  $Na_2SO_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

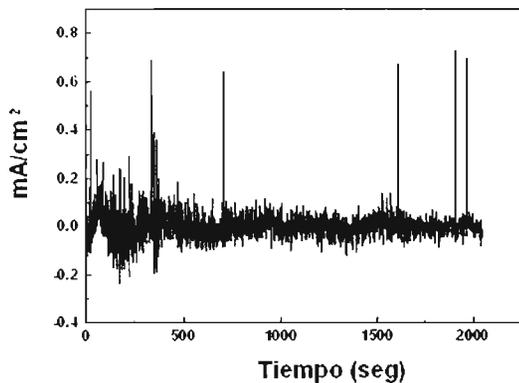


Figura V.8.1.13

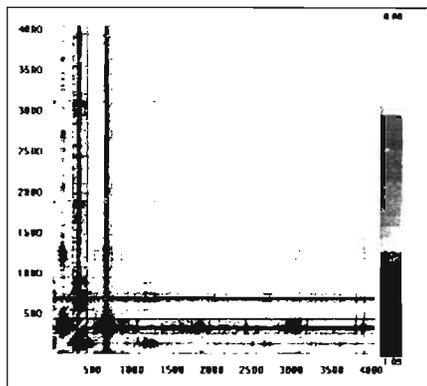


Figura V.8.1.14

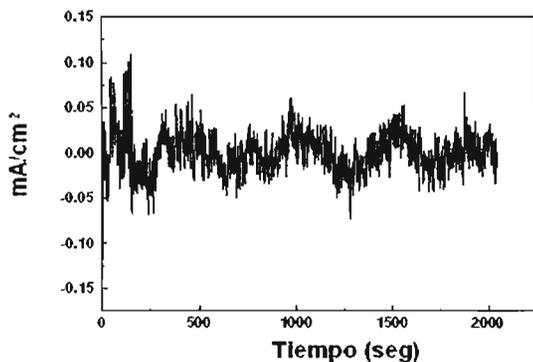


Figura V.8.1.15

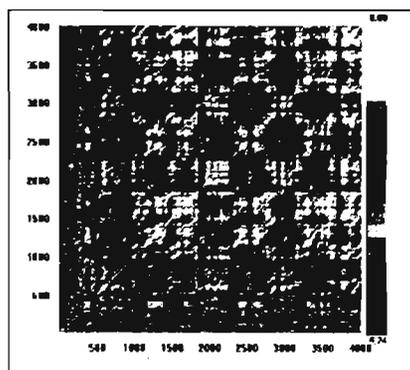


Figura V.8.1.16

Figuras V.8.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.8.1.13 y V.8.1.14 ) 392 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=5$ ; (V.8.1.15 y V.8.1.16 ) 460 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=9$ ; en solución J: 26.50 g/l NaCl y 0.85 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

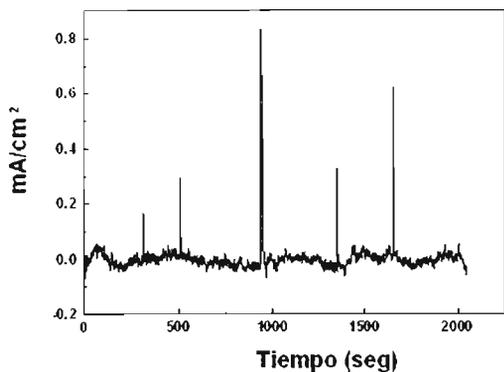


Figura V.8.1.17

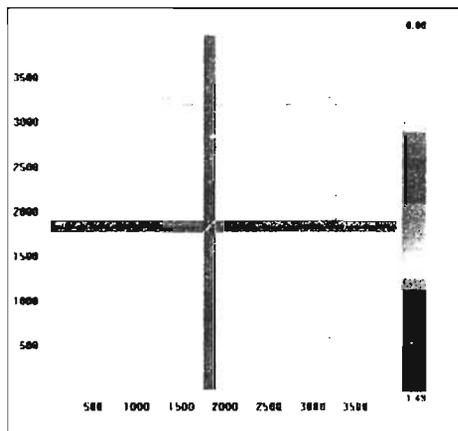


Figura V.8.1.18

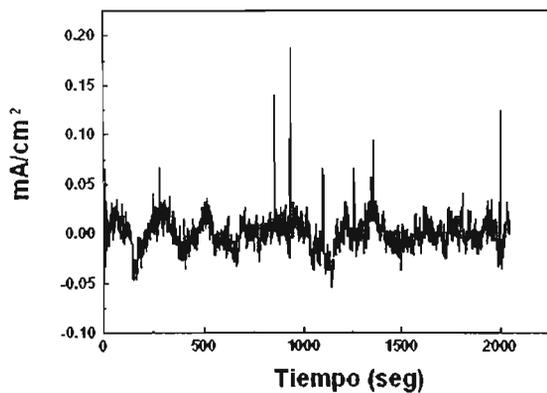


Figura V.8.1.19

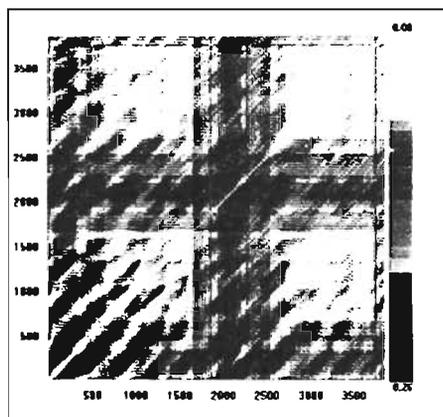


Figura V.8.1.20

Figuras V.8.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.8.1.17 y V.8.1.18 ) 537 mV,  $dE=9$ ,  $\tau=15$ ; (V.8.1.19 y V.8.1.20 ) 635 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=27$ ; en solución J: 26.50 g/l NaCl y 0.85 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

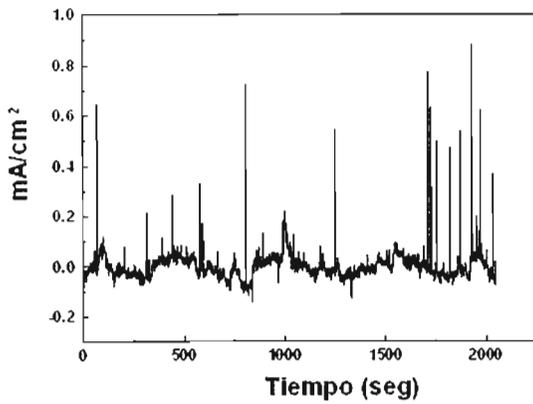


Figura V.8.1.21

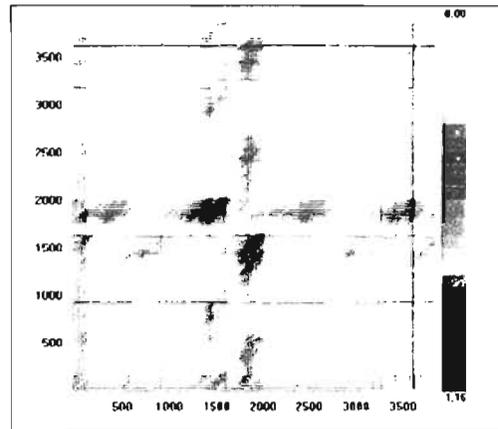


Figura V.8.1.22

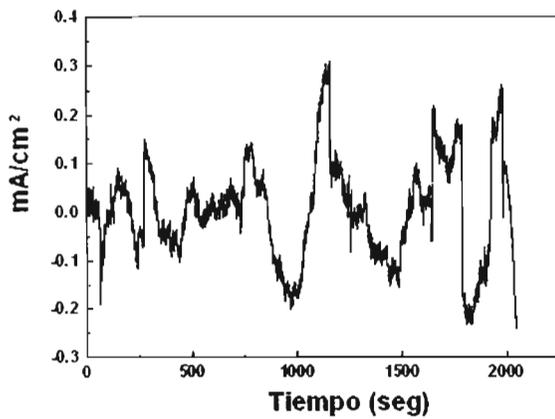


Figura V.8.1.23

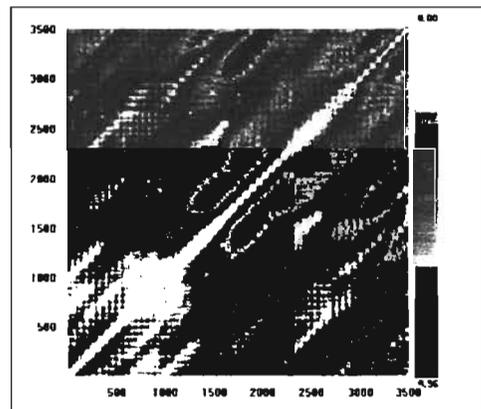
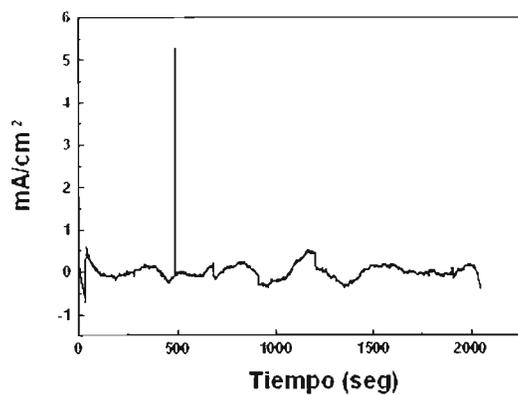
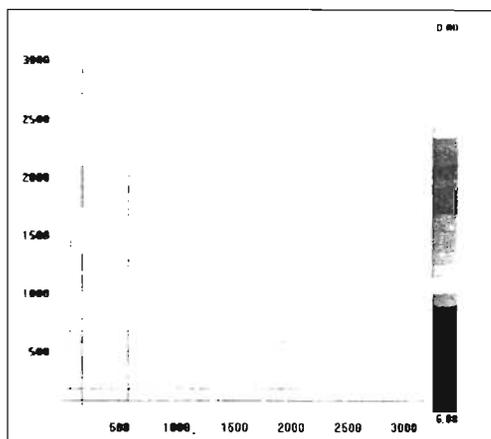


Figura V.8.1.24

Figuras V.8.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.8.1.21 y V.8.1.22 ) 799 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=27$ ; (V.8.1.23 y V.8.1.24 ) 1061 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=65$ ; en solución J: 26.50 g/l NaCl y 0.85 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).



**Figura V.8.1.25**

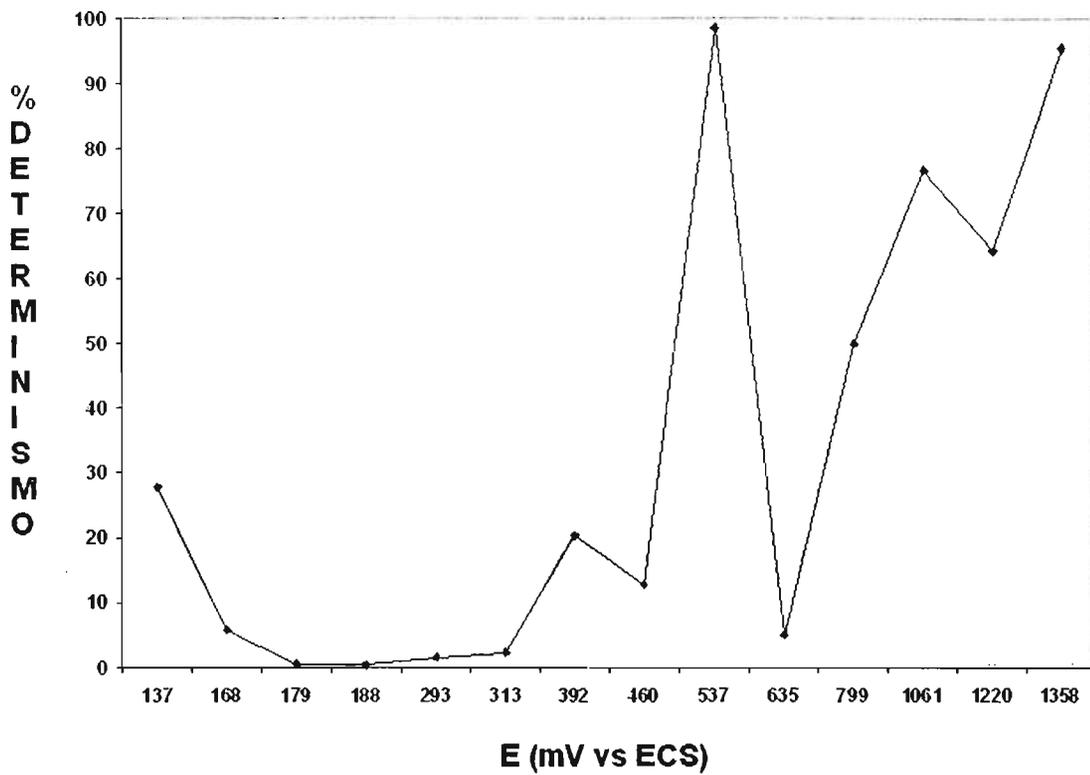


**Figura V.8.1.26**

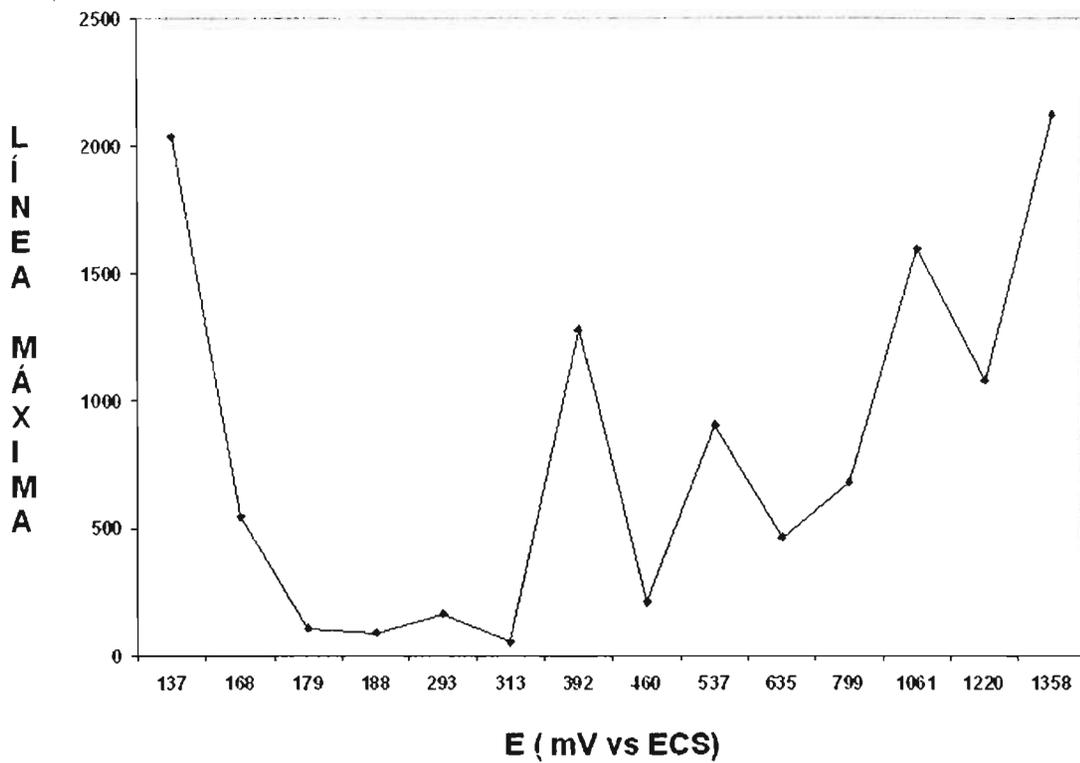
**Figuras V.8.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.2.10.25 y V.2.10.26 ) 1358 mV,  $dE=10$ ,  $\tau =100$ ; en solución J: 26.50 g/l NaCl y 0.85 g/l  $Na_2SO_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).**

***Apéndice V.8 Solución J***  
***(26.50 g/l NaCl y 0.85 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)***

***V.8.2 Resultados del Análisis***  
***Recursivo Cuantitativo***



Apéndice V.8.2 Figura V.8.2.1 Gráfica de % de Determinismo en función de los potenciales aplicados, en diferentes medios salinos. Solución J: 26.50 g/l NaCl y 0.85 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).



Apéndice V.8.2 Figura V.8.2.2 Gráfica de Línea Máxima en función de los potenciales aplicados, en diferentes medios salinos. Solución J: 26.50 g/l NaCl y 0.85 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

***Apéndice V.9 Solución K  
(26.50 g/l NaCl y 0.70 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)***

***V.9.1 Series de tiempo y los diferentes  
gráficos recursivos obtenidos***

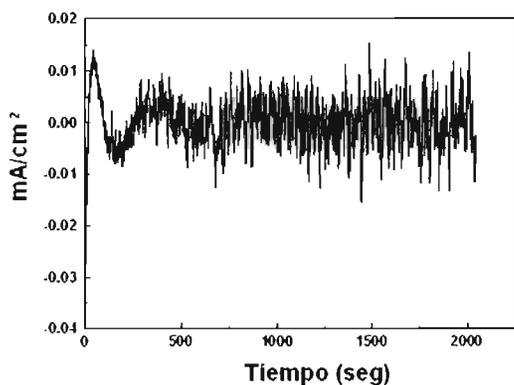


Figura V.9.1.1

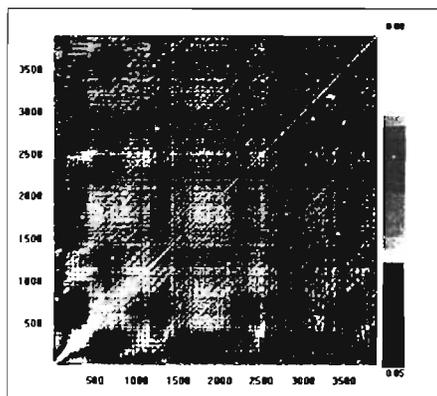


Figura V.9.1.2

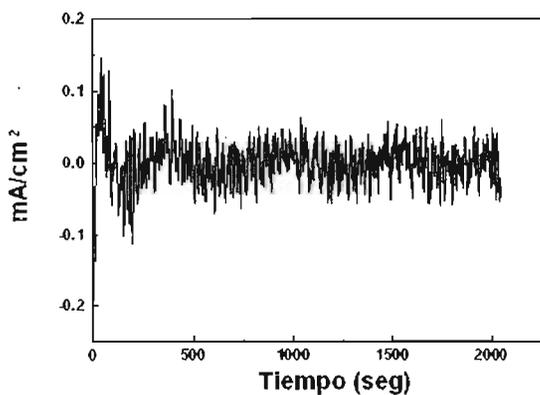


Figura V.9.1.3

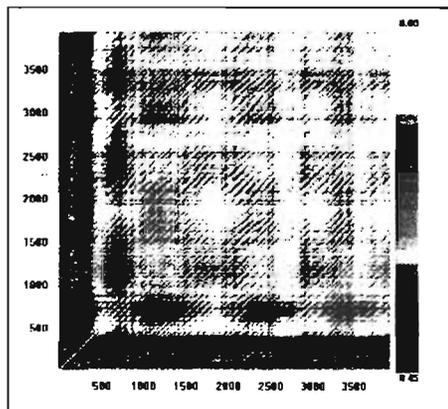


Figura V.9.1.4

Figuras V.9.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.9.1.1 y V.9.1.2 ) 90 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=22$ ; (V.9.1.3 y V.9.1.4 ) 144 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=18$ ; en solución K: 26.50 g/l NaCl y 0.70 g/l  $Na_2SO_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

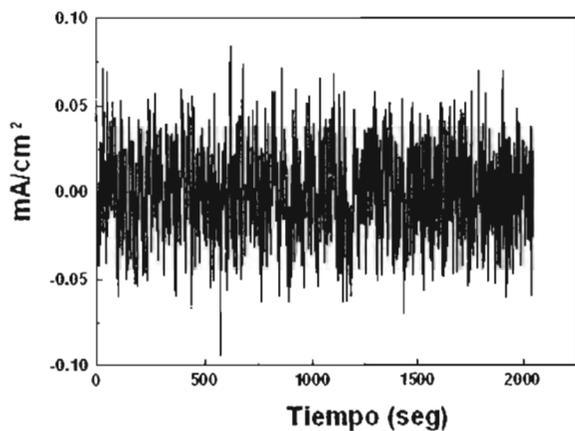


Figura V.9.1.5

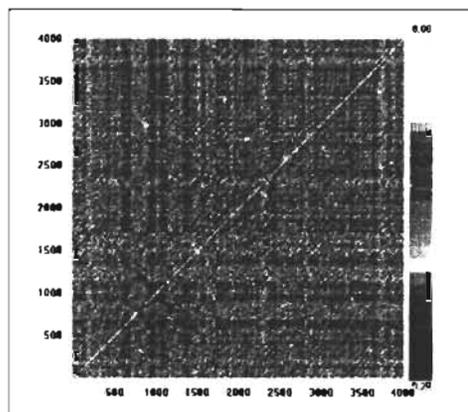


Figura V.9.1.6

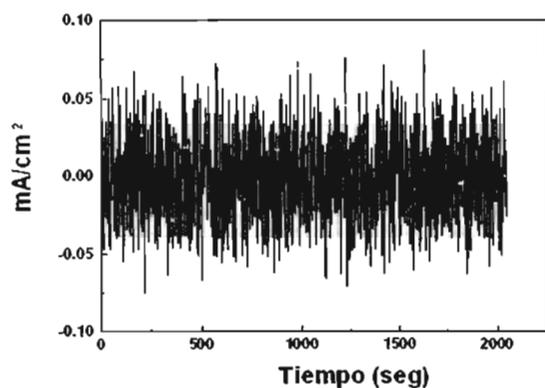


Figura V.9.1.7

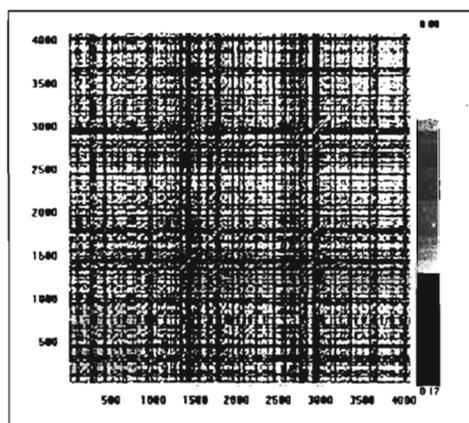


Figura V.9.1.8

Figuras V.9.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.9.1.5 y V.9.1.6 ) 183 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=10$ ; (V.9.1.7 y V.9.1.8 ) 191 mV,  $dE=3$ ,  $\tau=9$ ; en solución K: 26.50 g/l NaCl y 0.70 g/l  $Na_2SO_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

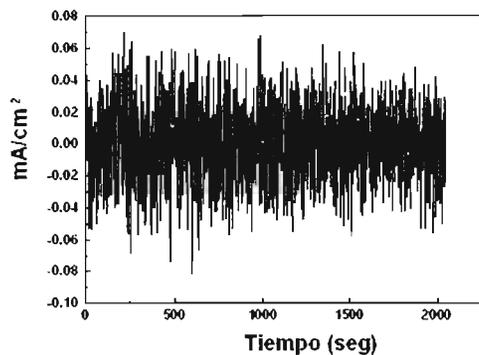


Figura V.9.1.9

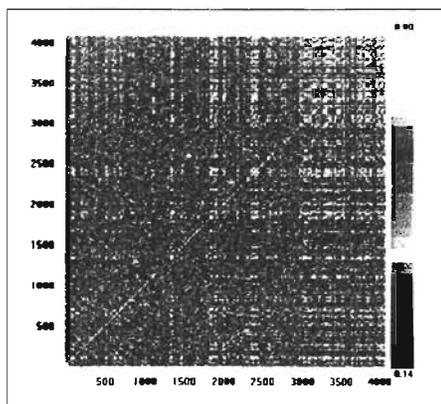


Figura V.9.1.10

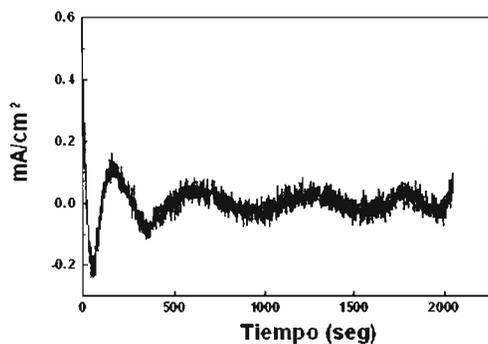


Figura V.9.1.11

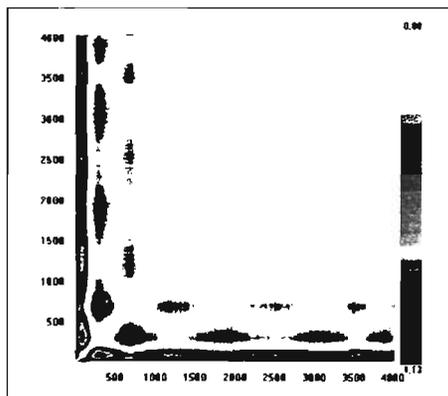


Figura V.9.1.12

Figuras V.9.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.9.1.9 y V.9.1.10 ) 203 mV,  $dE=4$ ,  $\tau=5$ ; (V.9.1.11 y V.9.1.12 ) 298 mV,  $dE=9$ ,  $\tau=8$ ; en solución K: 26.50 g/l NaCl y 0.70 g/l  $Na_2SO_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

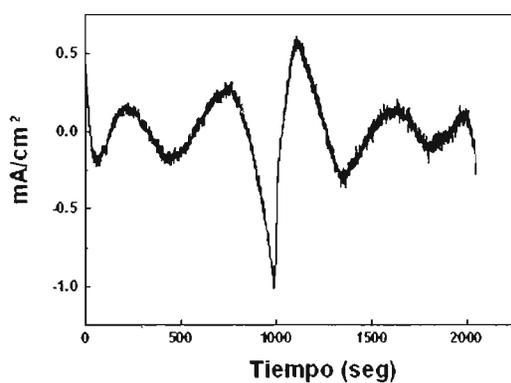


Figura V.9.1.13

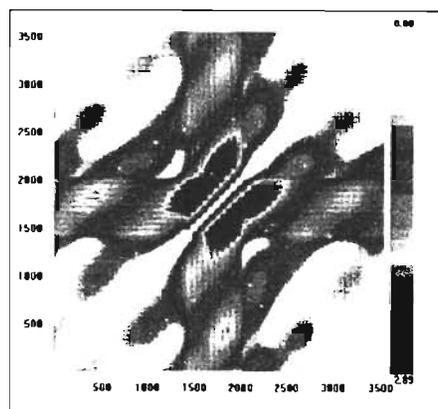


Figura V.9.1.14

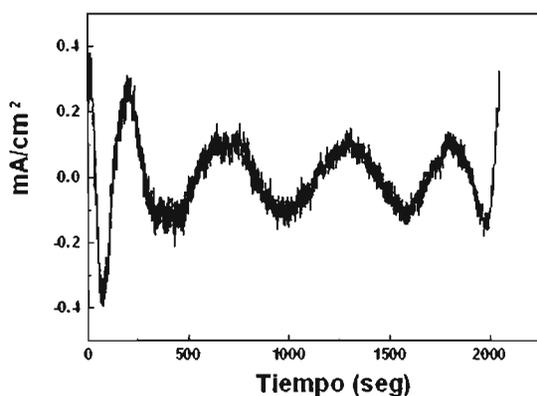


Figura V.9.1.15

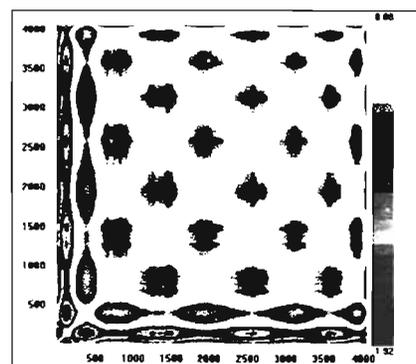


Figura V.9.1.16

Figuras V.9.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.9.1.13 y V.9.1.14 ) 323 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=61$ ; (V.9.1.15 y V.9.1.16 ) 421 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=6$ ; en solución K: 26.50 g/l NaCl y 0.70 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

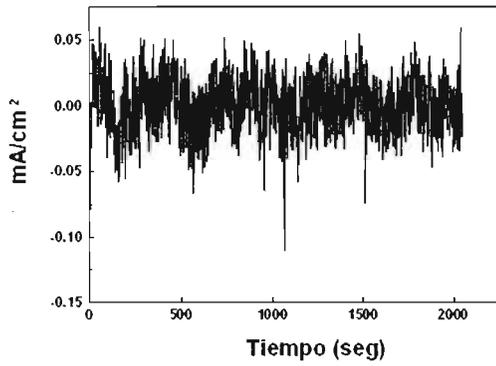


Figura V.9.1.17

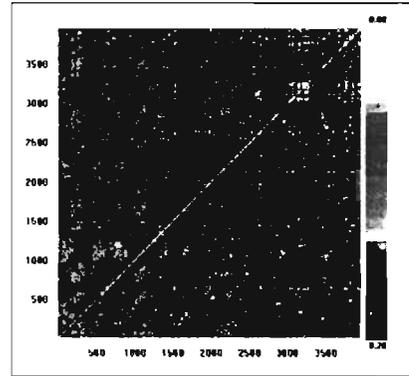


Figura V.9.1.18

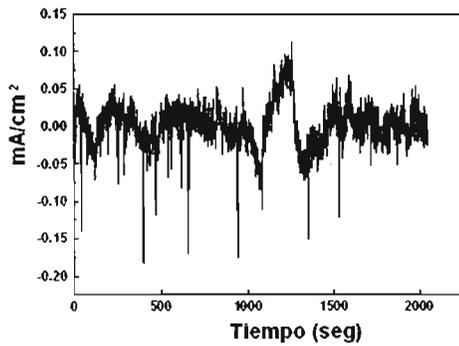


Figura V.9.1.19

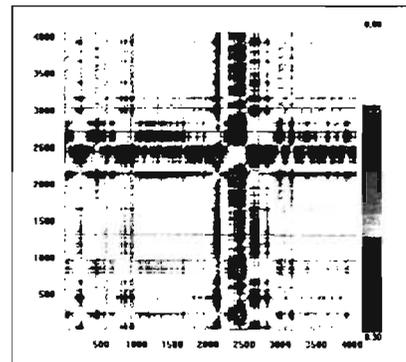


Figura V.9.1.20

Figuras V.9.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.9.1.17 y V.9.1.18 ) 464 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=15$ ; (V.9.1.19 y V.9.1.20 ) 622 mV,  $dE=3$ ,  $\tau=14$ ; en solución K: 26.50 g/l NaCl y 0.70 g/l  $Na_2SO_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

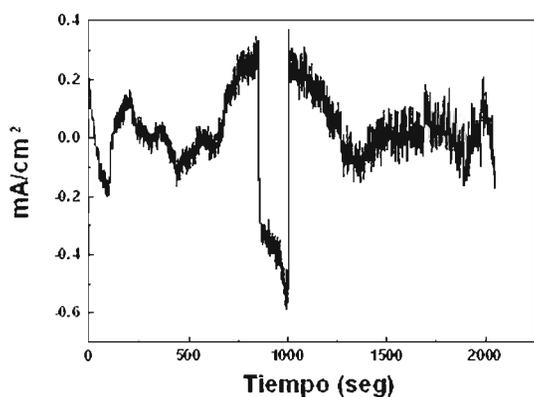


Figura V.9.1.21

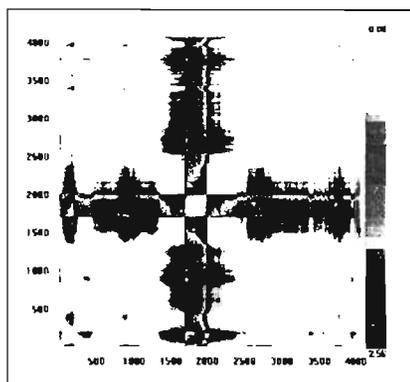


Figura V.9.1.22

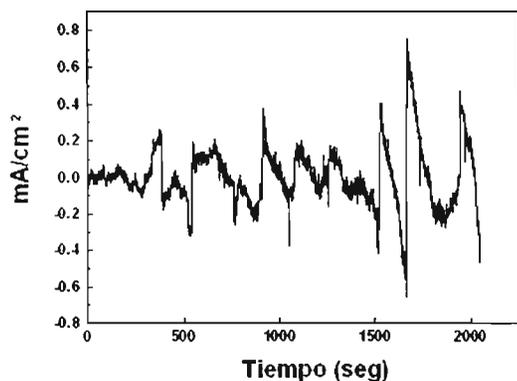


Figura V.9.1.23

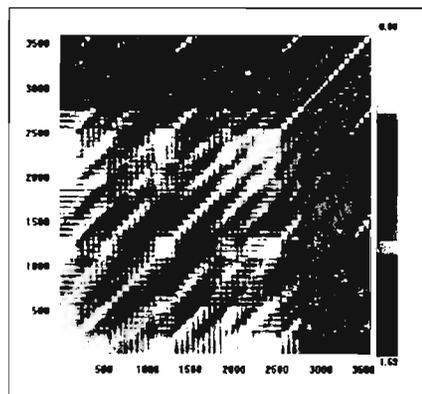


Figura V.9.1.24

Figuras V.9.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V9.1.21 y V.9.1.22 ) 730 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=3$ ; (V.9.1.23 y V.9.1.24 ) 899 mV,  $dE=9$ ,  $\tau=63$ ; en solución K: 26.50 g/l NaCl y 0.70 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

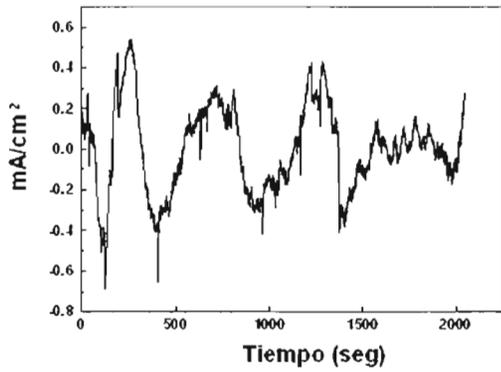


Figura V.9.1.25

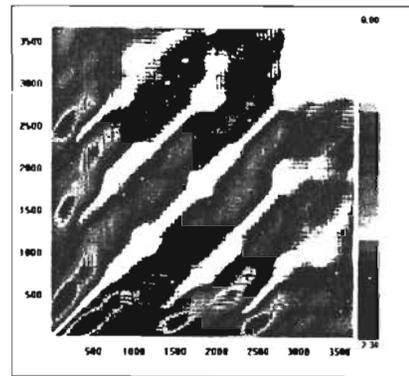


Figura V.9.1.26

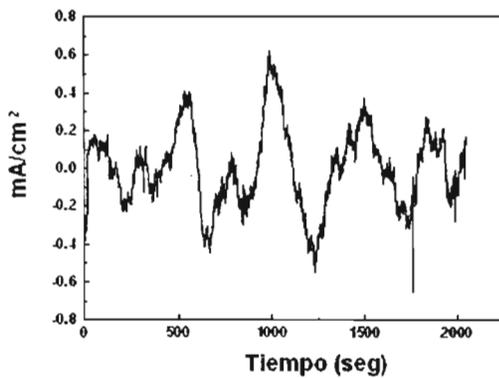


Figura V.9.1.27

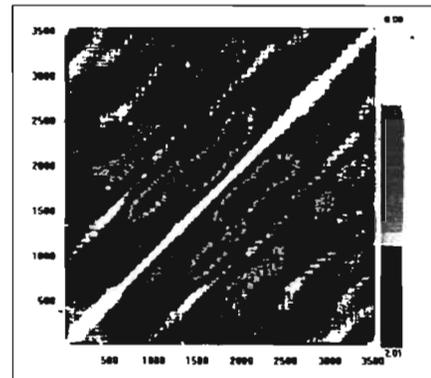
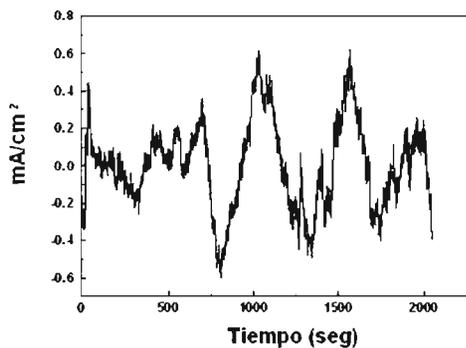
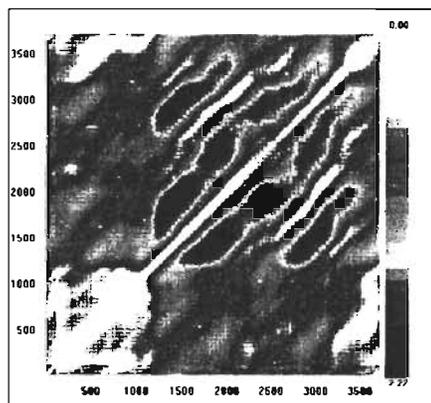


Figura V.9.1.28

Figuras V.9.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.9.1.25 y V.9.1.26 )1156 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=48$ ; (V.9.1.27 y V.9.1.28 ) 1255 mV,  $dE=9$ ,  $\tau=70$ ; en solución K: 26.50 g/l NaCl y 0.70 g/l  $Na_2SO_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).



**Figura V.9.1.29**

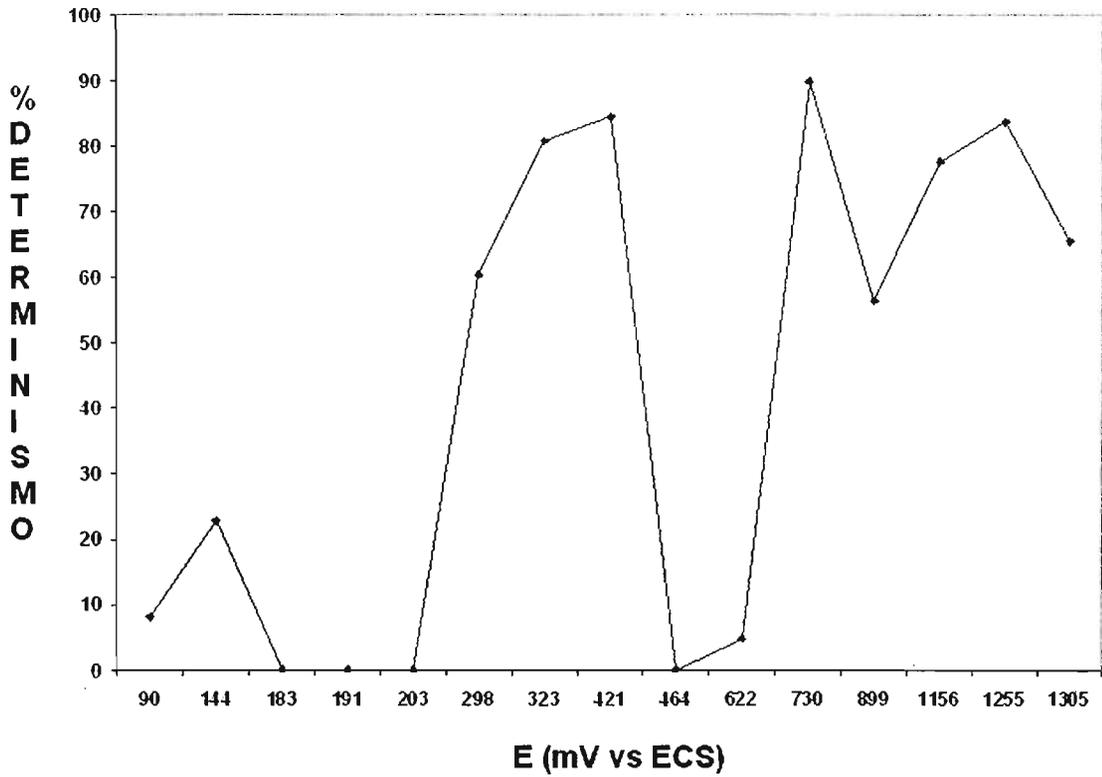


**Figura V.9.1.30**

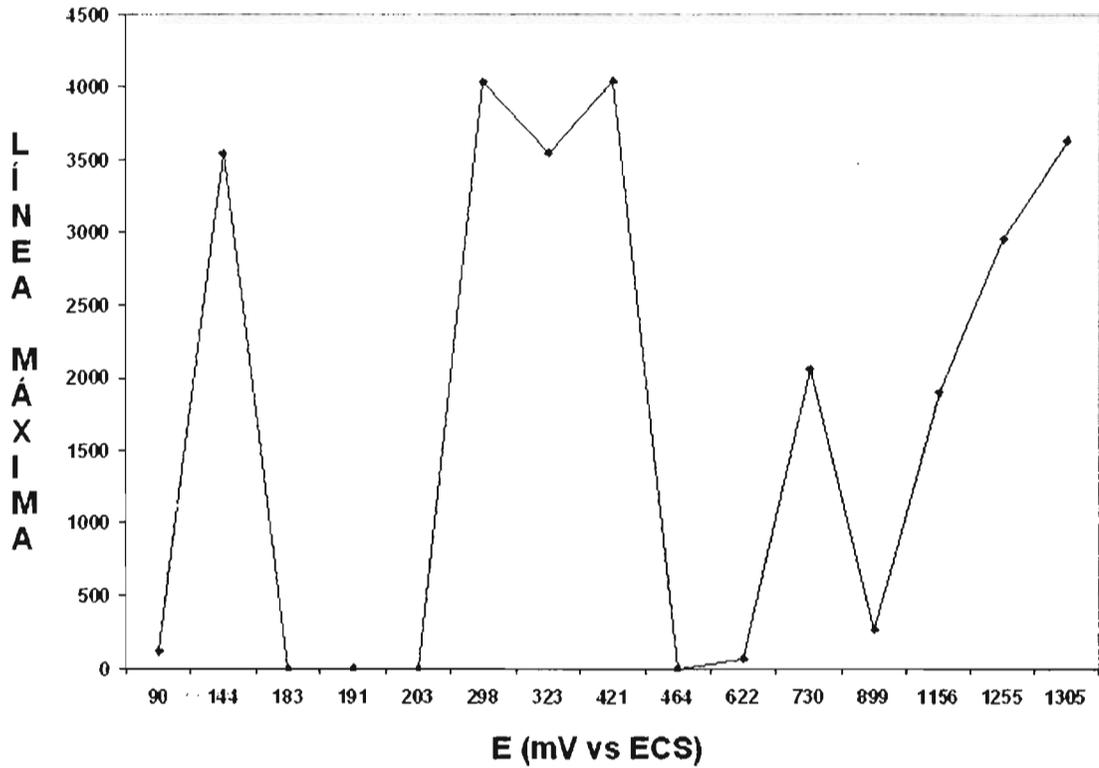
**Figuras V.9.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.9.1.29 y V.9.1.30 )1305 mV,  $dE=10$ ,  $\tau =42$ ; en solución K: 26.50 g/l NaCl y 0.70 g/l  $Na_2SO_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).**

***Apéndice V.9 Solución K  
(26.50 g/l NaCl y 0.70 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)***

***V.9.2 Resultados del Análisis  
Recursivo Cuantitativo***



Apéndice V.9.2 Figura V.9.2.1 Gráfica de % de Determinismo en función de los potenciales aplicados, en diferentes medios salinos. Solución K: 26.50 g/l NaCl y 0.70 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).



Apéndice V.9.2 Figura V.9.2.2 Gráfica de Línea Máxima en función de los potenciales aplicados, en diferentes medios salinos. Solución K: 26.50 g/l NaCl y 0.70 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

***Apéndice V.10 Solución L***  
***(26.50 g/l NaCl y 0.66 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)***

***V.10.1 Series de tiempo y los  
diferentes gráficos recursivos  
obtenidos***

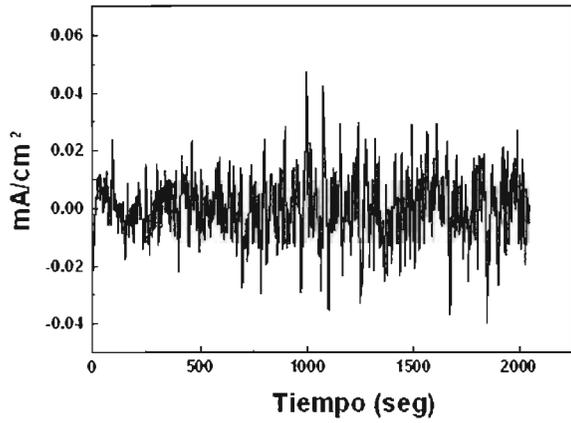


Figura V.10.1.1

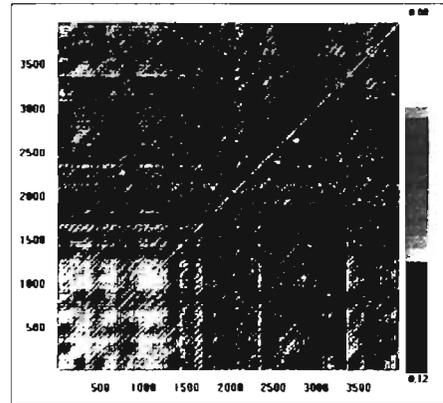


Figura V.10.1.2

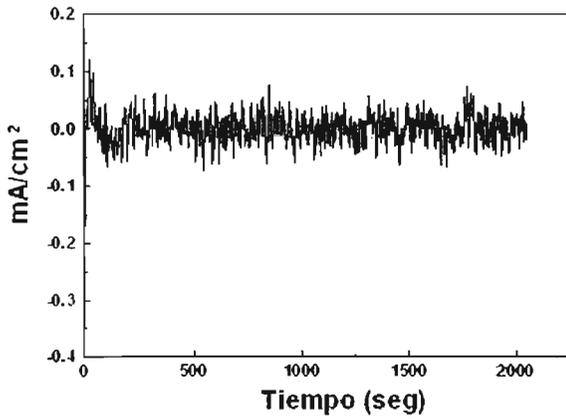


Figura V.10.1.3

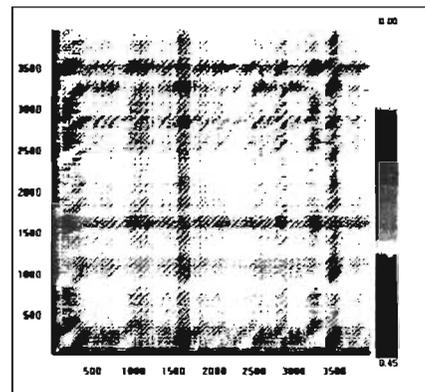


Figura V.10.1.4

Figuras V.10.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.10.1.1 y V.10.1.2 )128 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=13$ ; (V.10.1.3 y V.10.1.4 ) 170 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=15$ ; en solución L: 26.50 g/l NaCl y 0.66 g/l  $Na_2SO_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

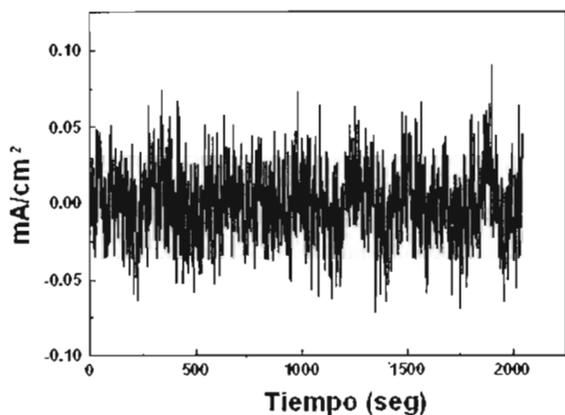


Figura V.10.1.5

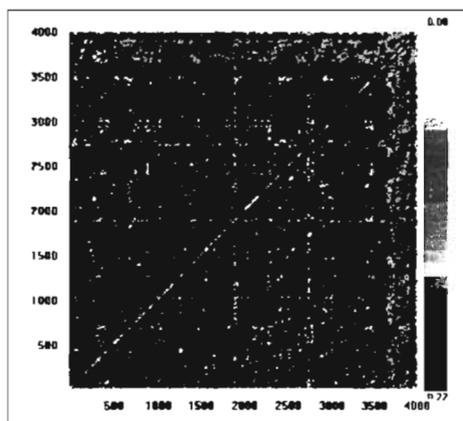


Figura V.10.1.6

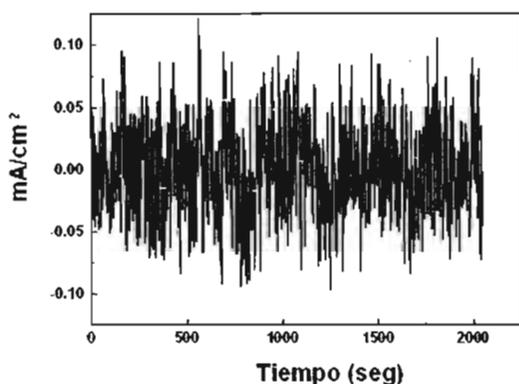


Figura V.10.1.7

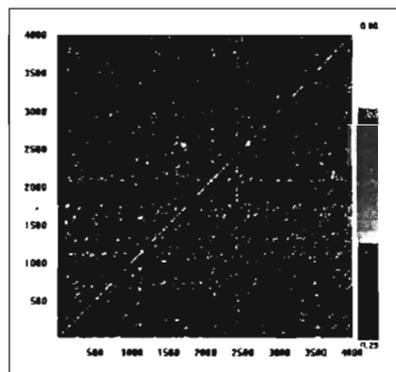


Figura V.10.1.8

Figuras V.10.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.10.1.5 y V.10.1.6 )203 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=10$ ; (V.10.1.7 y V.10.1.8 ) 220 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=10$ ; en solución L: 26.50 g/l NaCl y 0.66 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

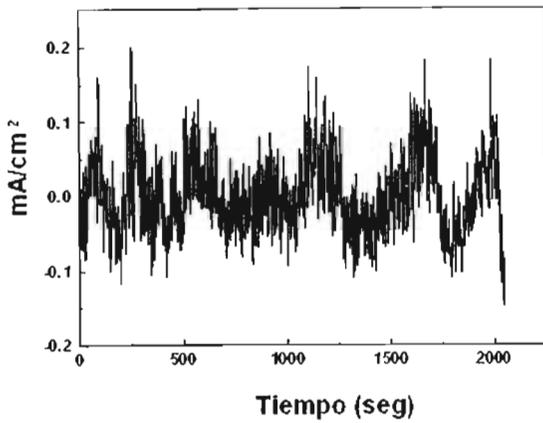


Figura V.10.1.9

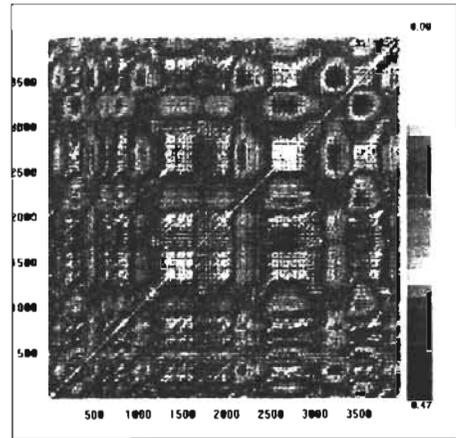


Figura V.10.1.10

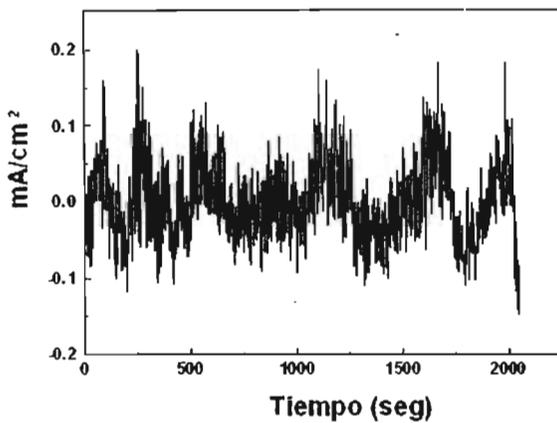


Figura V.10.1.11

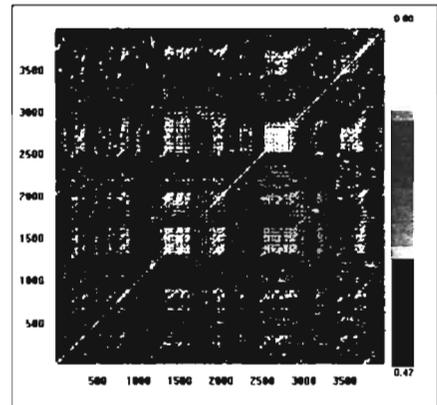


Figura V.10.1.12

Figuras V.10.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.10.1.9 y V.10.1.10) 234 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=12$ ; (V.10.1.11 y V.10.1.12) 353 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=12$ ; en solución L: 26.50 g/l NaCl y 0.66 g/l  $Na_2SO_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

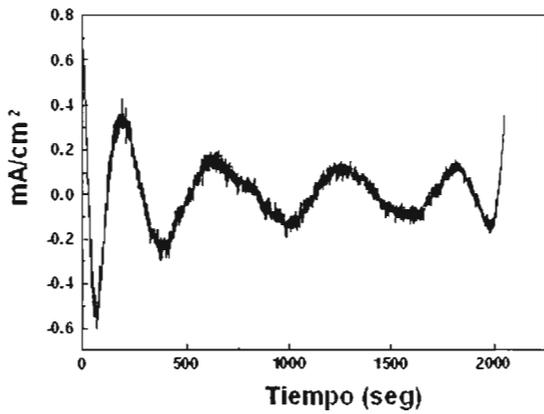


Figura V.10.1.13

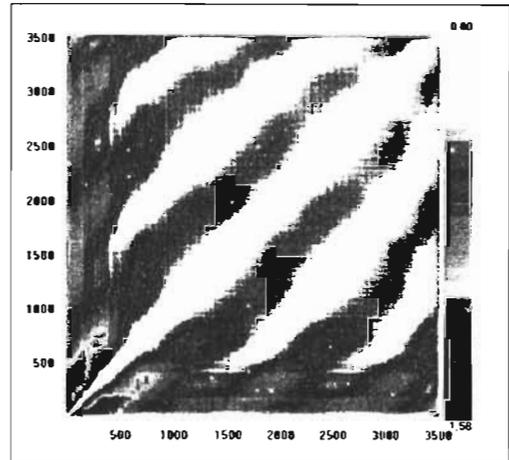


Figura V.10.1.14

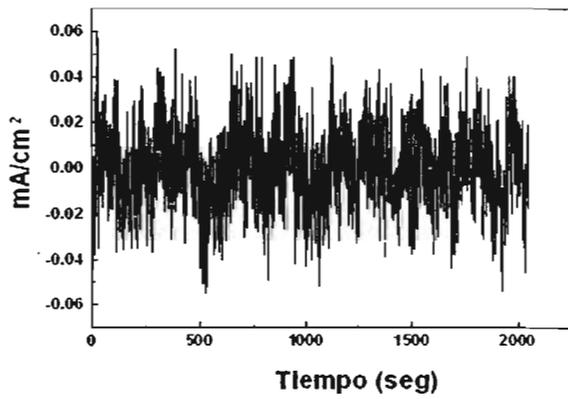


Figura V.10.1.15

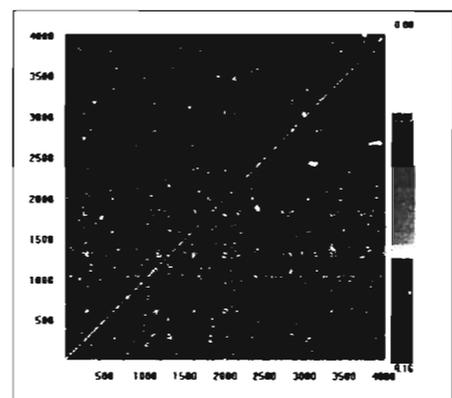


Figura V.10.1.16

Figuras V.10.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.10.1.13 y V.10. 1.14 )481 mV,  $dE=9$ ,  $\tau=73$ ; (V.10.1.15 y V.10.1.16 ) 507 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=7$ ; en solución L: 26.50 g/l NaCl y 0.66 g/l  $Na_2SO_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

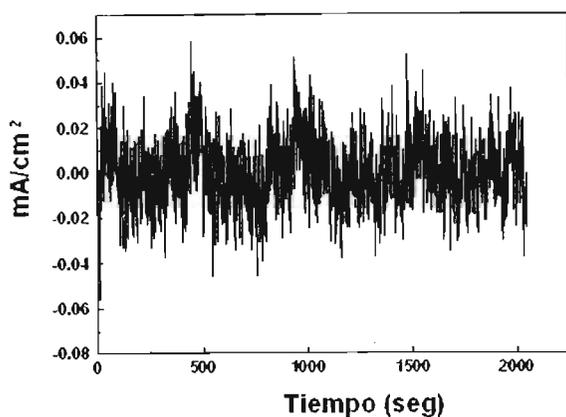


Figura V.10.1.17

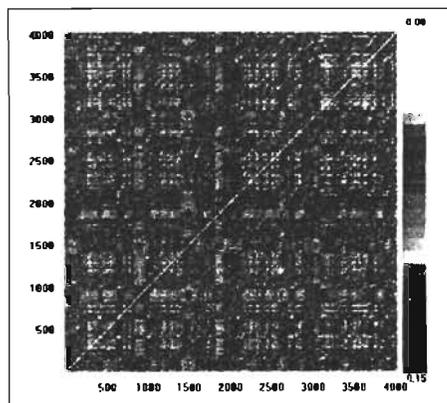


Figura V.10.1.18

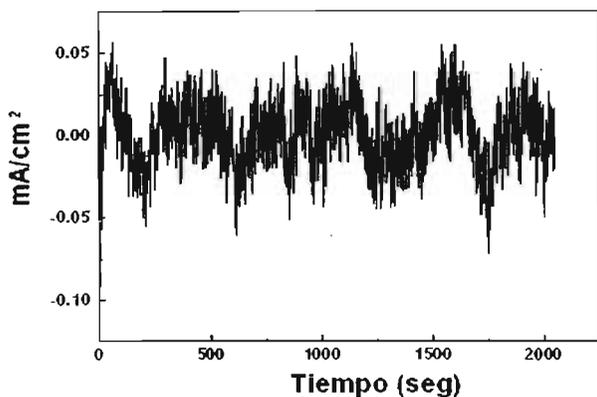


Figura V.10.1.19

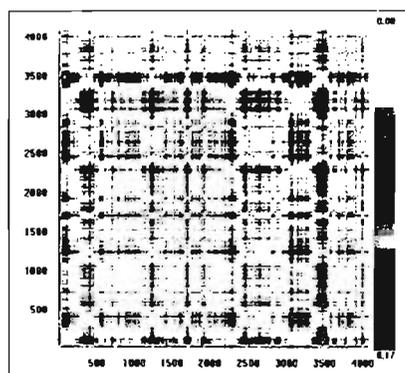


Figura V.10.1.20

Figuras V.10.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.10.1.17 y V.10.1.18 ) 537 mV,  $dE=9$ ,  $\tau =8$ ; (V.2.12.19 y V.2.12.20 ) 608 mV,  $dE=2$ ,  $\tau =15$ ; en solución L: 26.50 g/l NaCl y 0.66 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

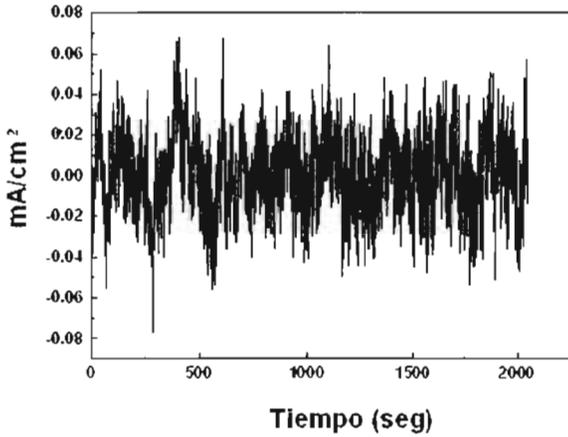


Figura V.10.1.21

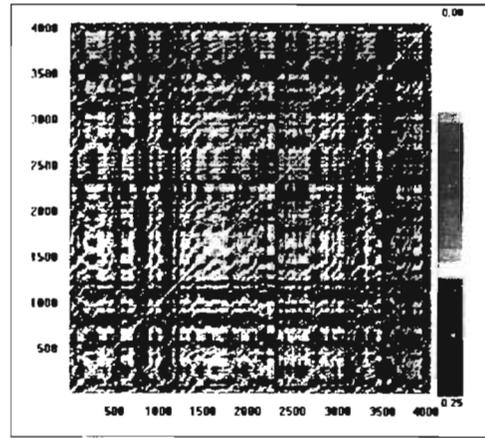


Figura V.10.1.22

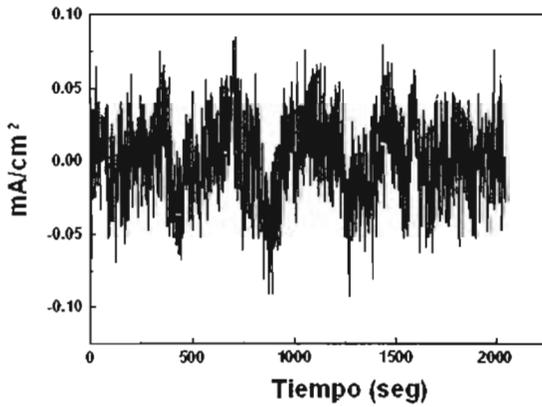


Figura V.10.1.23

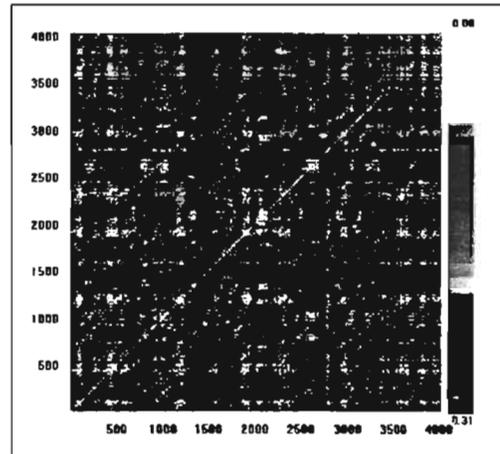


Figura V.2.12.24

Figuras V.10.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.10.1.21 y V.10.1.22 ) 632 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=4$ ; (V.10.1.23 y V.10.1.24 ) 682 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=7$ ; en solución L: 26.50 g/l NaCl y 0.66 g/l  $Na_2SO_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

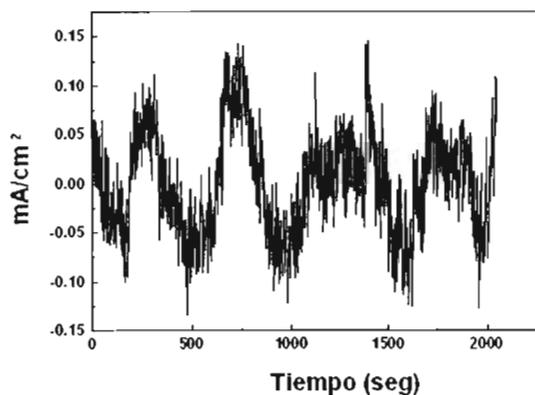


Figura V.10.1.25

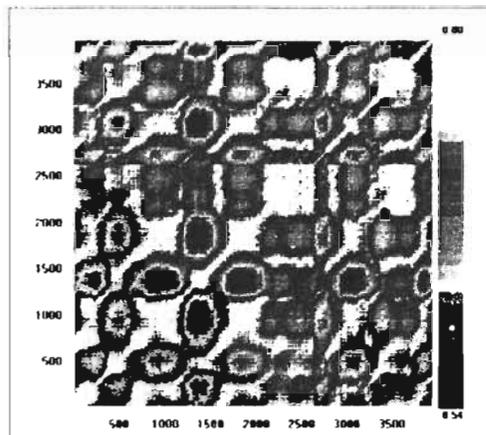


Figura V.10.1.26

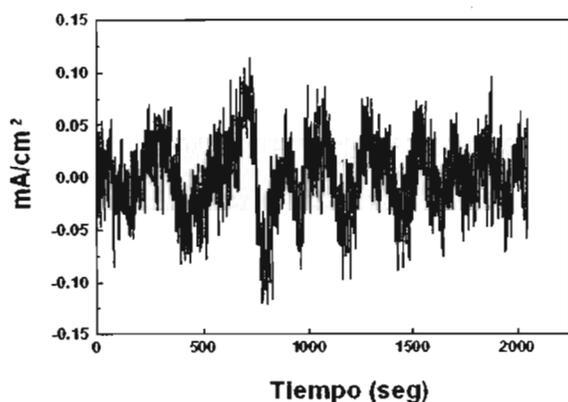


Figura V.10.1.27

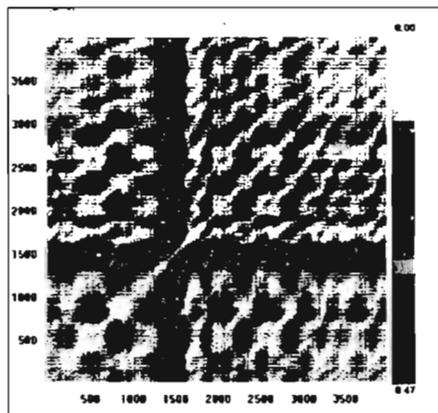


Figura V.10.1.28

Figuras V.10.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.10.1.25 y V.10.1.26 ) 776 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=15$ ; (V.10.1.27 y V.2.12.28 ) 810 mV,  $dE=9$ ,  $\tau=13$ ; en solución L: 26.50 g/l NaCl y 0.66 g/l  $Na_2SO_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

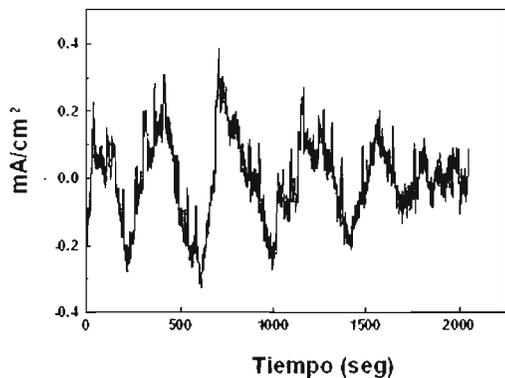


Figura V.10.1.29

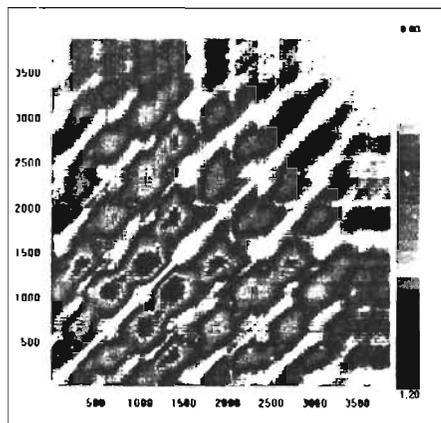


Figura V.10.1.30

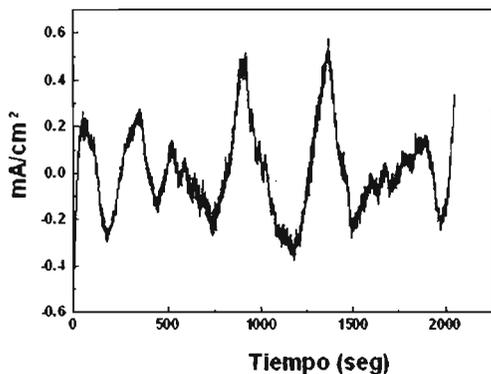


Figura V.10.1.31

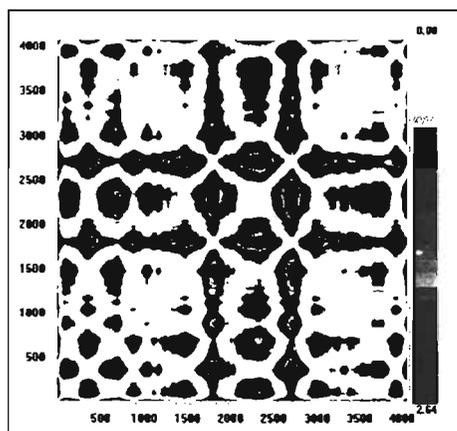
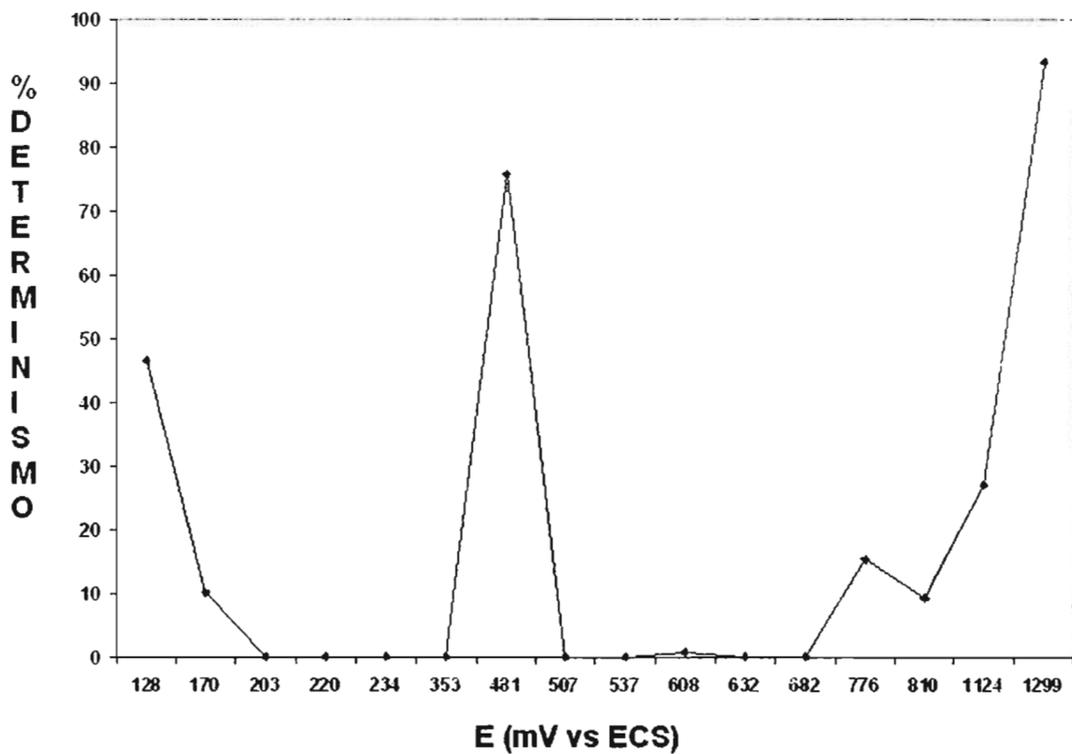


Figura V.10.1.32

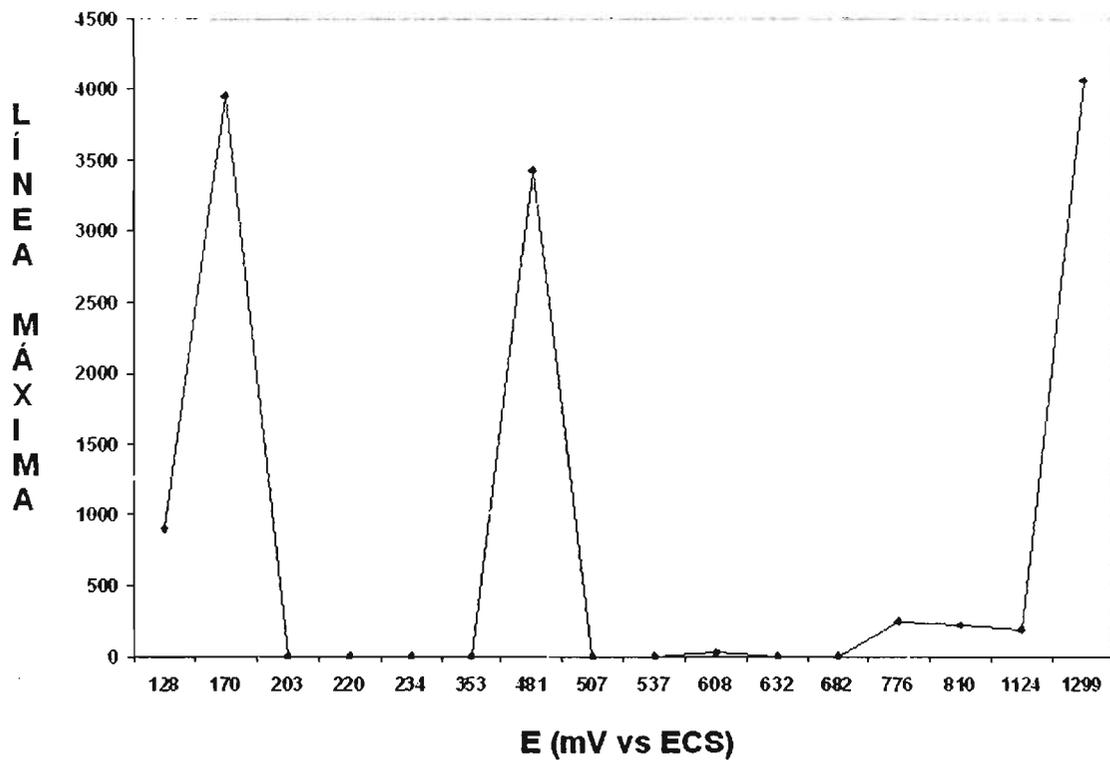
Figuras V.2.12 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.2.12.29 y V.2.12.30 ) 1124 mV,  $dE=7$ ,  $\tau=35$ ; (V.2.12.31 y V.2.12.32 ) 1299 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=4$ ; en solución L: 26.50 g/l NaCl y 0.66 g/l  $Na_2SO_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

***Apéndice V.10 Solución L  
(26.50 g/l NaCl y 0.66 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)***

***V.10.2 Resultados del Análisis  
Recursivo Cuantitativo***



Apéndice V.10.2 Figura V.10.2.1 Gráfica de % de Determinismo en función de los potenciales aplicados, en diferentes medios salinos. Solución L: 26.50 g/l NaCl y 0.66 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).



Apéndice V.10.2 Figura V.10.2.2 Gráfica de Línea Máxima en función de los potenciales aplicados, en diferentes medios salinos. Solución L: 26.50 g/l NaCl y 0.66 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

# *Apéndice V.11 Solución F<sub>1</sub>*

*Fuerza Iónica = 0.6*

*(8.77 g/l NaCl y 21.30 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)*

*V.11.1 Series de tiempo y los  
diferentes gráficos recursivos  
obtenidos*

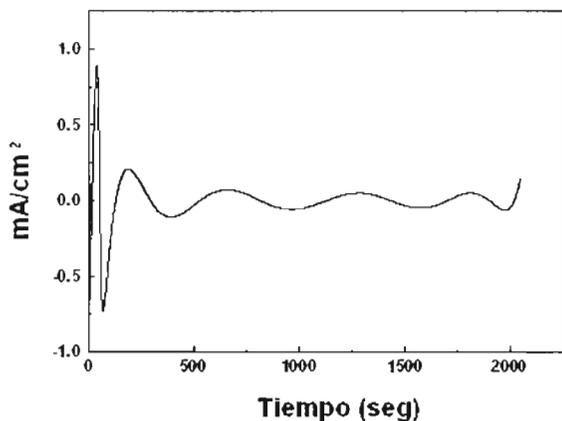


Figura V.11.1.1

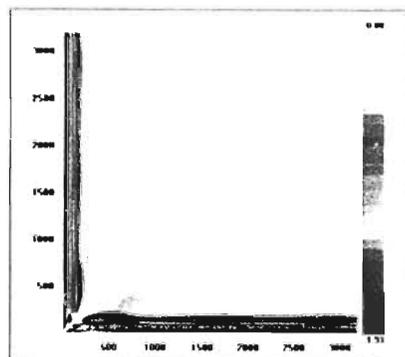


Figura V.11.1.2

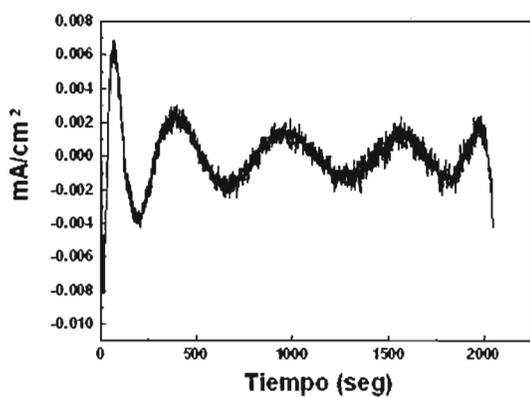


Figura V.11.1.3

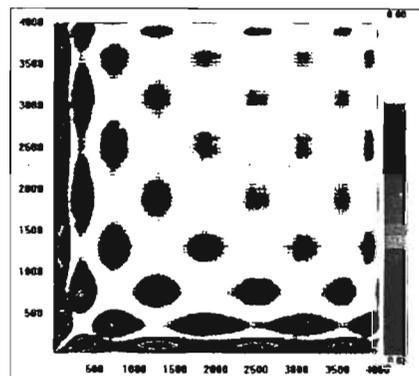


Figura V.11.1.4

Figuras V.11.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.11.1.1 y V.11.1.2) 16 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=100$ ; (V.3.2.3 y V.3.2.4) 55 mV,  $dE=9$ ,  $\tau=12$ ; en solución F1, (fuerza iónica = 0.6 ; 8.77 g/l NaCl y 21.30 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ); todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

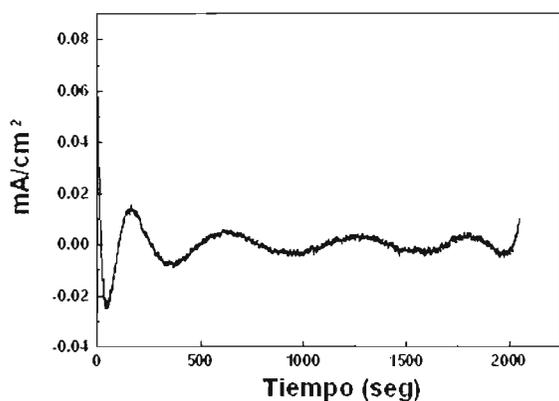


Figura V.11.1.5

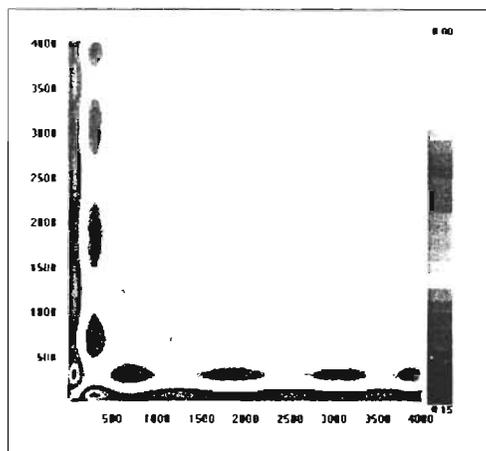


Figura V.11.1.6

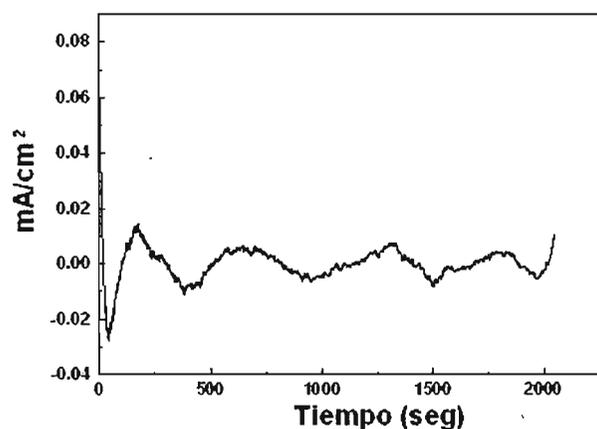


Figura V.11.1.7

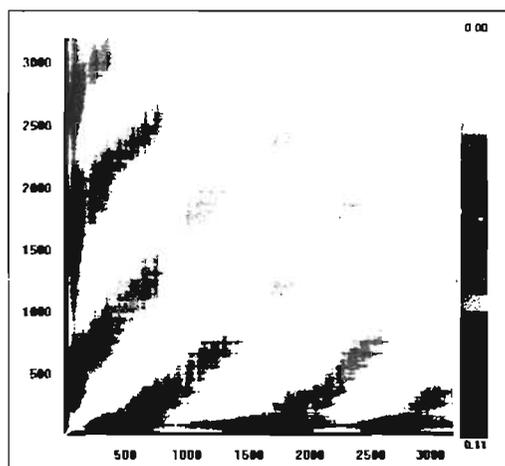


Figura V.11.1.8

Figuras V.11.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.11.1.5 y V.11.1.6 ) 84 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=8$ ; (V.11.1.7 y V.11.1.8 ) 128 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=100$ ; en solución F1: (fuerza iónica = 0.6 ; 8.77 g/l NaCl y 21.30 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ); todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

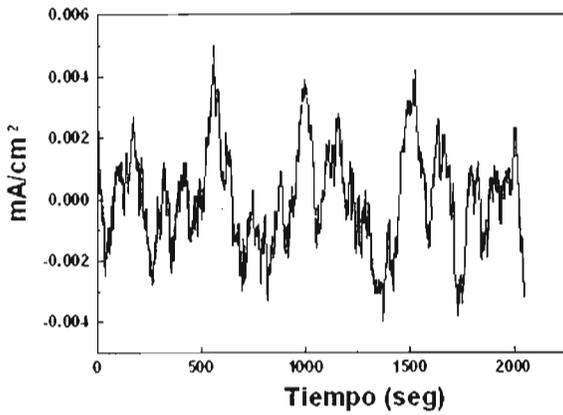


Figura V.11.1.9

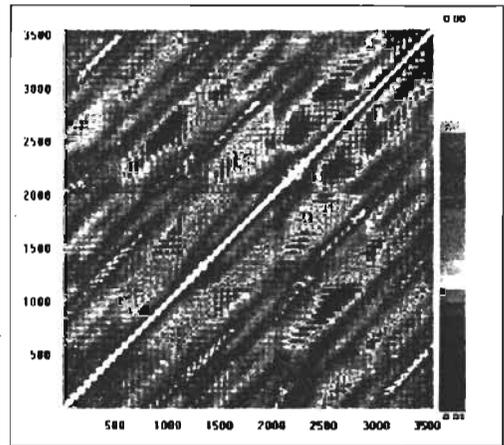


Figura V.11.1.10

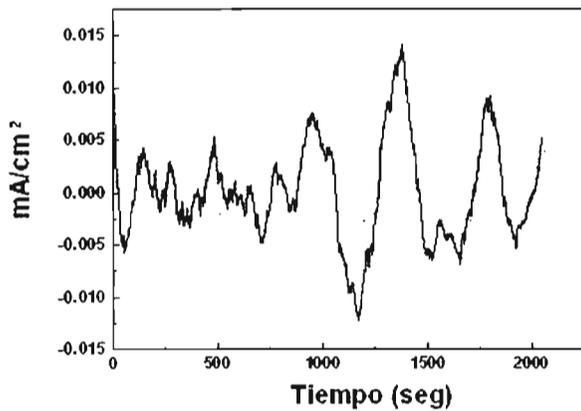


Figura V.11.1.11

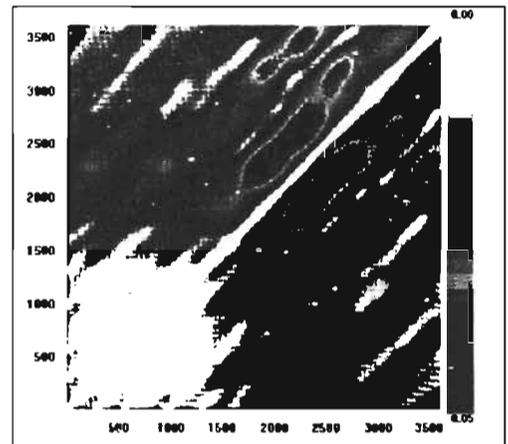


Figura V.11.1.12

Figuras V.11.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.11.1.9 y V.11.1.10 ) 133 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=60$ ; (V.11.1.11 y V.11.1.12 ) 153 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=53$ ; en solución F1: (fuerza iónica = 0.6 ; 8.77 g/l NaCl y 21.30 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ); todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

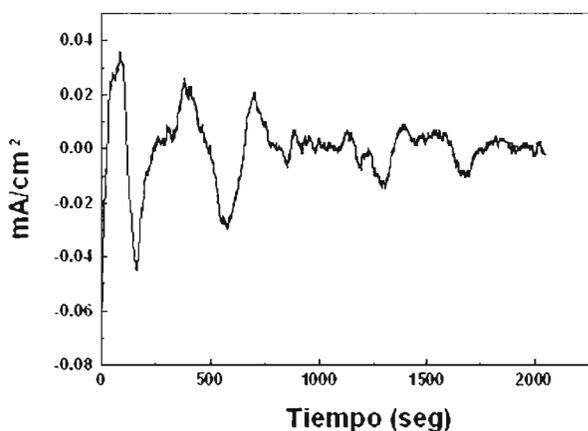


Figura V.11.1.13

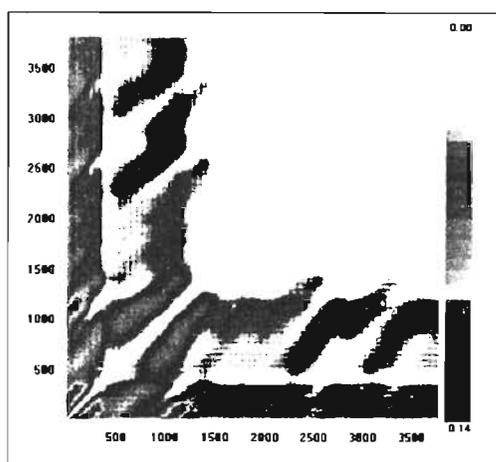


Figura V.11.1.14

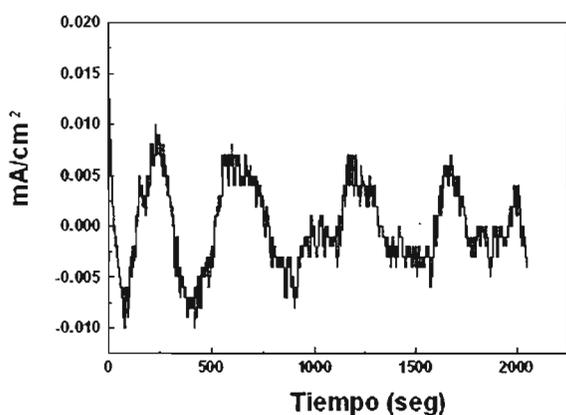


Figura V.11.1.15

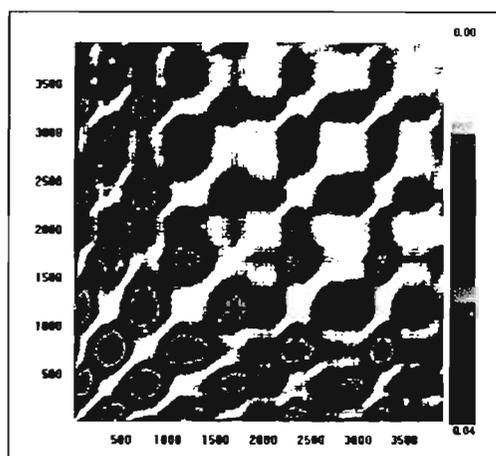


Figura V.11.1.16

Figuras V.11.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.11.1.13 y V.11.1.14 ) 259 mV,  $dE=6$ ,  $\tau=59$ ; (V.11.1.15 y V.11.1.16 ) 284 mV,  $dE=8$ ,  $\tau=23$ ; en solución F1: (fuerza iónica = 0.6 ; 8.77 g/l NaCl y 21.30 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ); todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

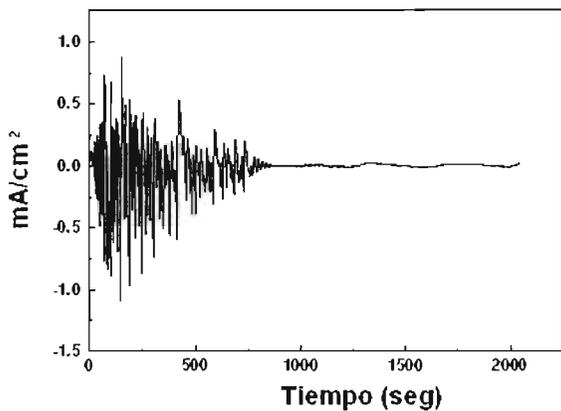


Figura V.11.1.17

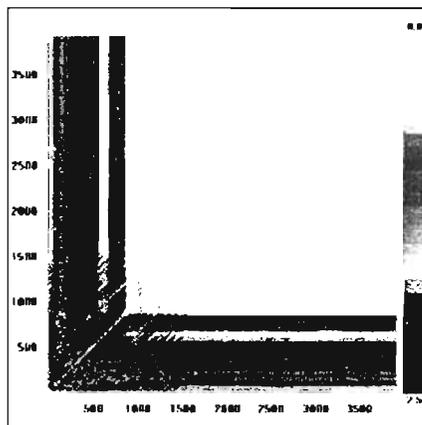


Figura V.11.1.18

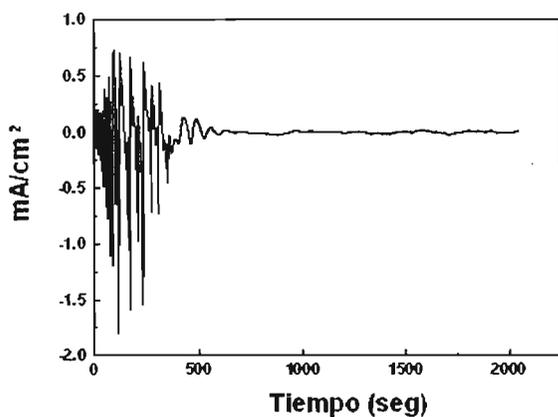


Figura V.11.1.19

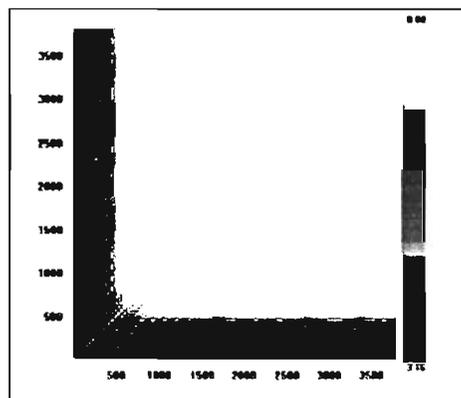


Figura V.11.1.20

Figuras V.11.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.11.1.17 y V.11.1.18 ) 339 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=19$ ; (V.11.1.19 y V.11.1.20 ) 363 mV,  $dE=9$ ,  $\tau=36$ ; en solución F1: (fuerza iónica = 0.6 ; 8.77 g/l NaCl y 21.30 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ); todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

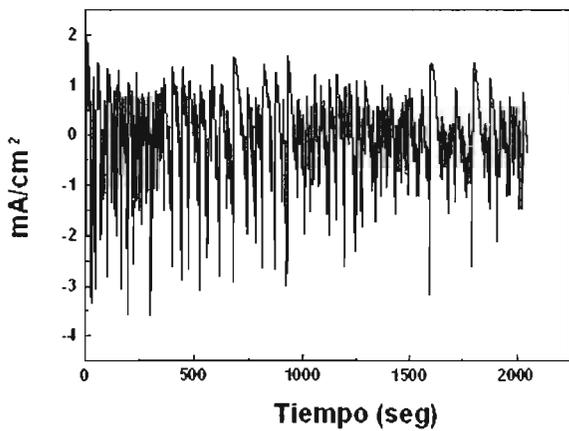


Figura V.11.1.21

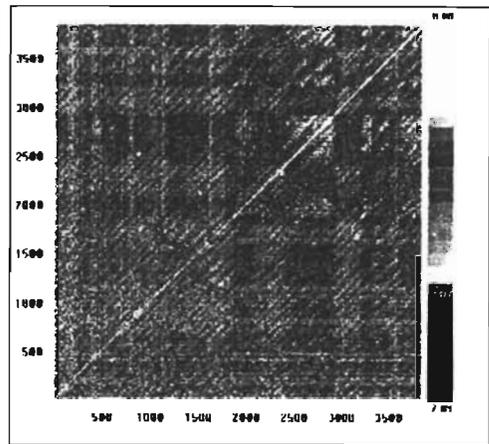


Figura V.11.1.22

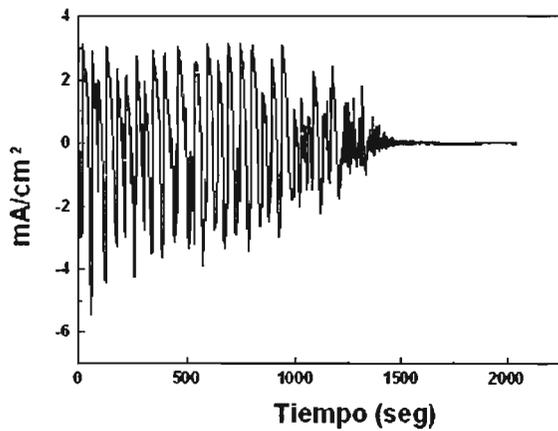


Figura V.11.1.23

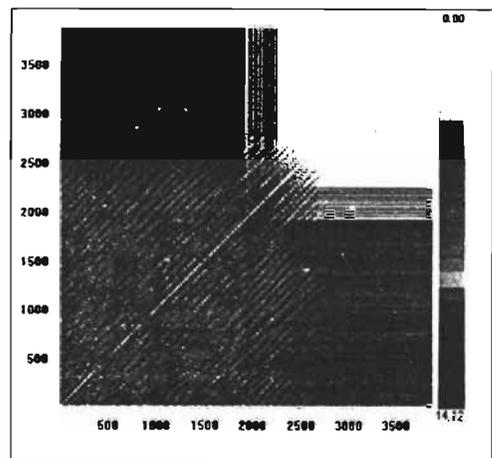


Figura V.11.1.24

Figuras V.11.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.3.2.21 y V.3.2.22 ) 406 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=28$ ; (V.3.2.23 y V.3.2.24 ) 447 mV,  $dE=9$ ,  $\tau=28$ ; en solución F1: (fuerza iónica = 0.6 ; 8.77 g/l NaCl y 21.30 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ); todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

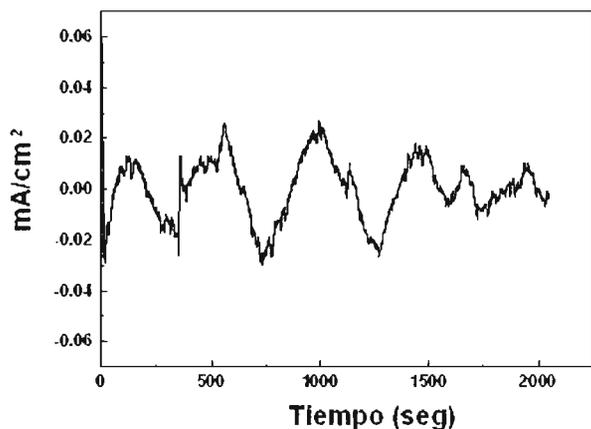


Figura V.11.1.25

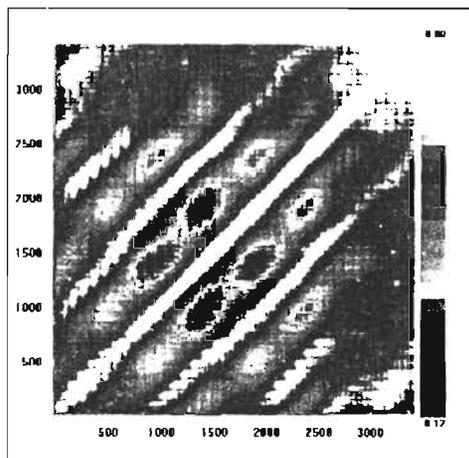


Figura V.11.1.26

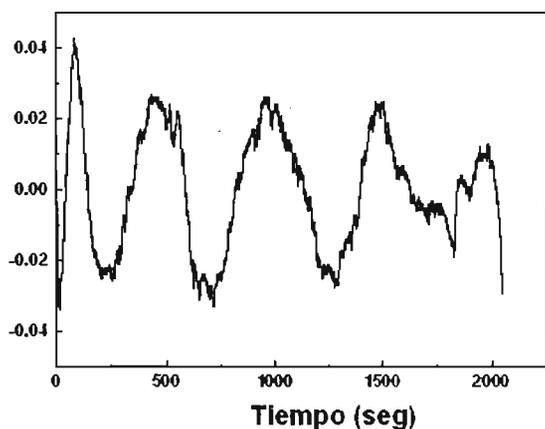


Figura V.11.1.27

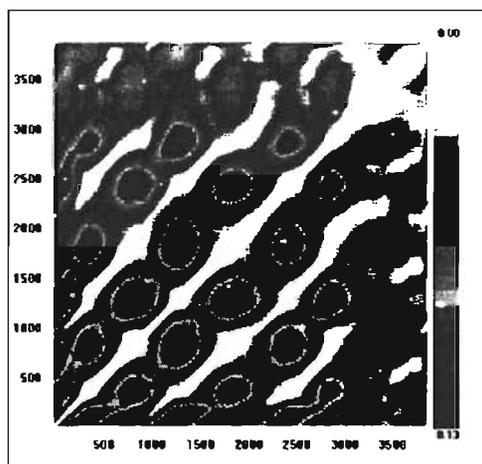


Figura V.11.1.28

Figuras V.11.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.11.1.25 y V.11.1.26 ) 481 mV,  $dE=8$ ,  $\tau=97$ ; (V.11.1.27 y V.11.1.28 ) 511 mV,  $dE=7$ ,  $\tau=39$ ; en solución F1: (fuerza iónica = 0.6 ; 8.77 g/l NaCl y 21.30 g/l  $Na_2SO_4$ ); todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

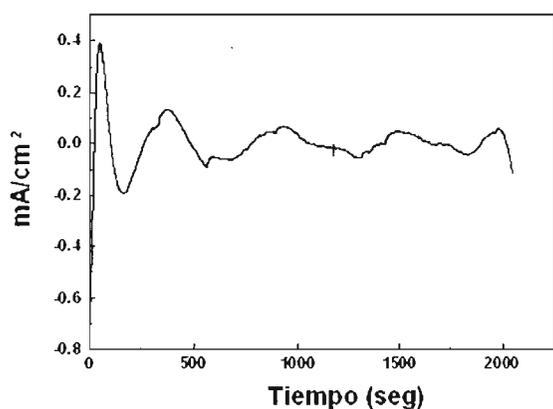


Figura V.11.1.29

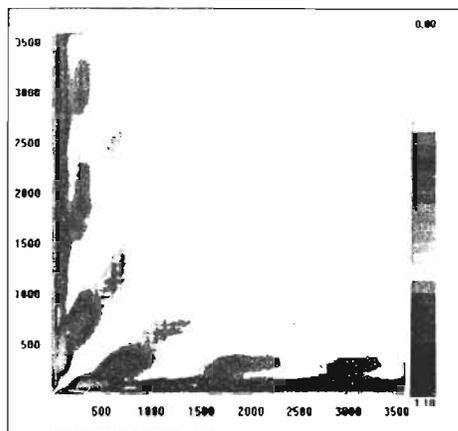


Figura V.11.1.30

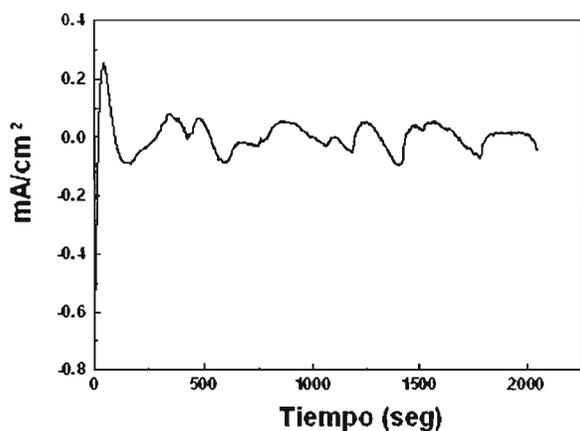


Figura V.11.1.31

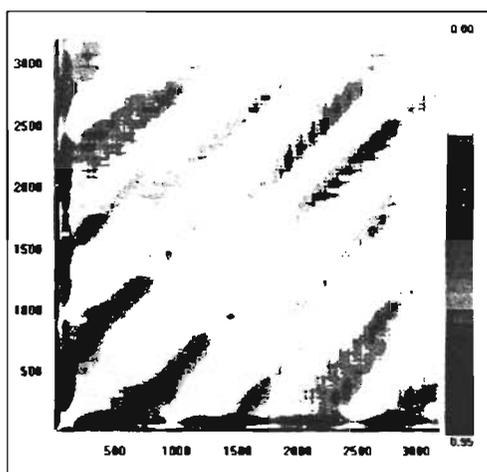


Figura V.11.1.32

Figuras V.11.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.11.1.29 y V.11.1.30 ) 619 mV,  $dE=7$ ,  $\tau=84$ ; (V.11.1.31 y V.11.1.32 ) 704 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=100$ ; en solución F1: (fuerza iónica = 0.6 ; 8.77 g/l NaCl y 21.30 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ); todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

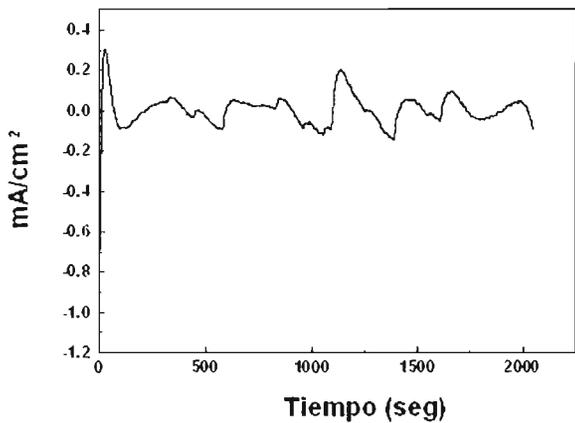


Figura V.11.1.33

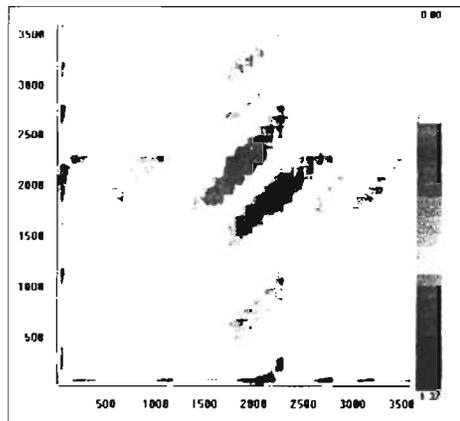


Figura V.11.1.34

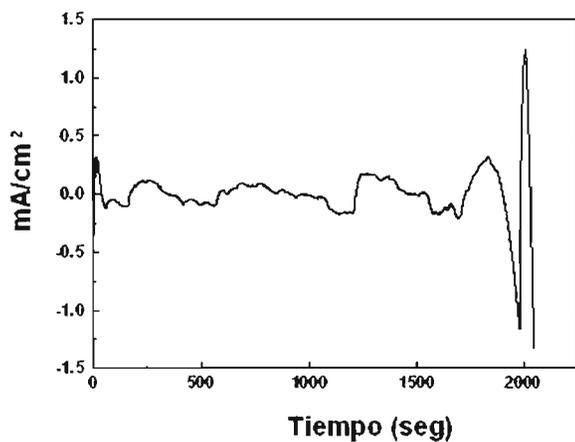


Figura V.11.1.35

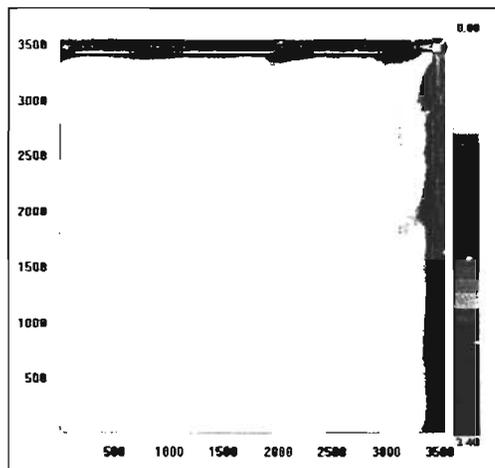


Figura V.11.1.36

Figuras V.11.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.11.1.33 y V.11.1.34 ) 807 mV,  $dE=6$ ,  $\tau=100$ ; (V.11.1.35 y V.11.1.36 ) 993 mV,  $dE=8$ ,  $\tau=77$ ; en solución F1: (fuerza iónica = 0.6 ; 8.77 g/l NaCl y 21.30 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ); todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

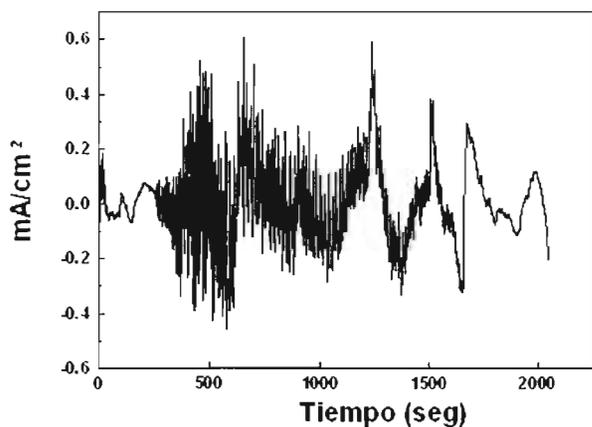


Figura V.11.1.37

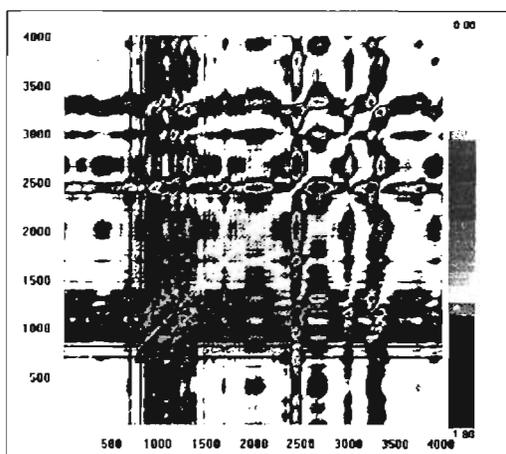


Figura V.11.1.38

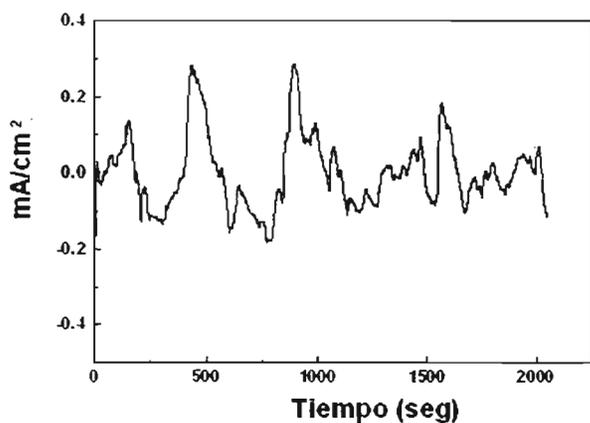


Figura V.11.1.39

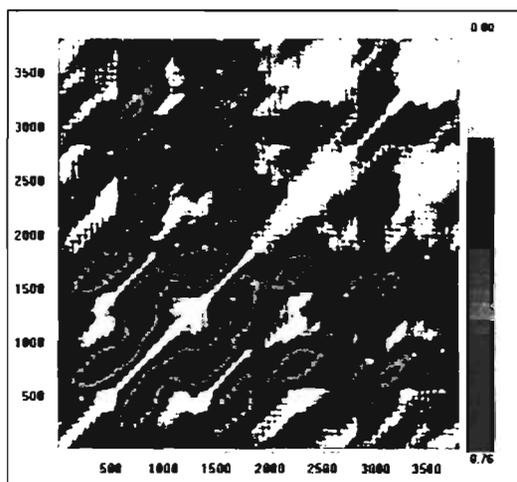


Figura V.11.1.40

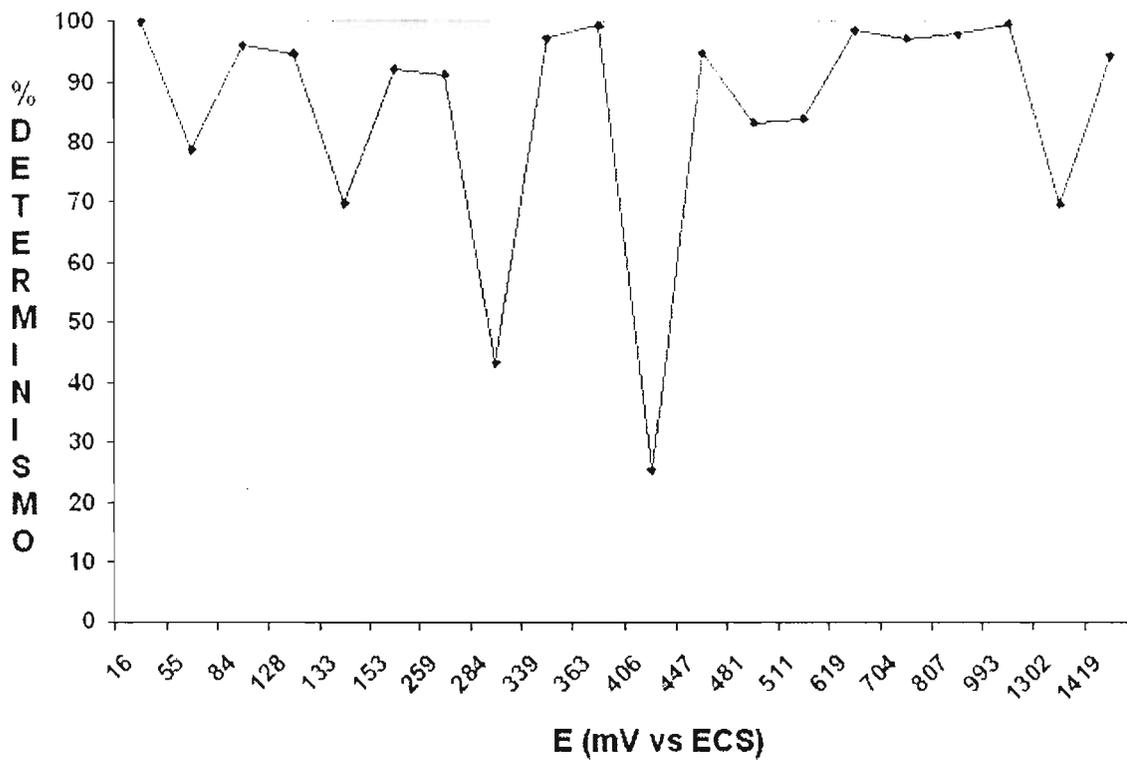
Figuras V.11.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.3.2.37 y V.3.2.38 ) 1302 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=9$ ; (V.3.2.39 y V.3.2.40 ) 1419 mV,  $dE=9$ ,  $\tau=56$ ; en solución F1: (fuerza iónica = 0.6 ; 8.77 g/l NaCl y 21.30 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ); todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

## ***Apéndice V.11 Solución F<sub>1</sub>***

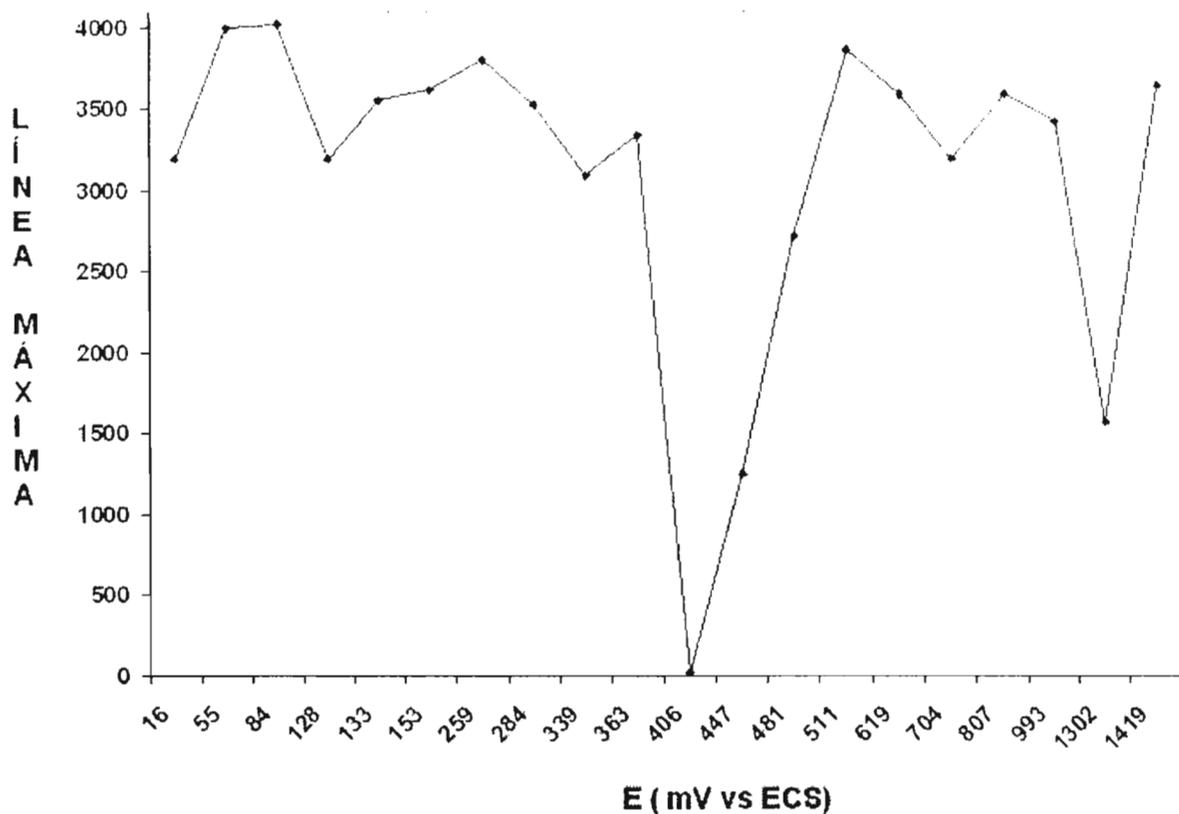
***Fuerza Iónica = 0.6***

***(8.77 g/l NaCl y 21.30 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)***

***V.11.2 Resultados del Análisis  
Recursivo Cuantitativo***



Apéndice V.11.2 Figura V.11.2.1 Gráfica de % de Determinismo en función de los potenciales aplicados, en diferentes medios salinos. Solución F1 (fuerza iónica 0.6): 8.77 g/l NaCl y 21.30 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).



**Apéndice V.11.2 Figura V.11.2.2 Gráfica de Línea máxima en función de los potenciales aplicados, en diferentes medios salinos. Solución F1 (fuerza iónica 0.6): 8.77 g/l NaCl y 21.30 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).**

## *Apéndice V.12 Solución F<sub>2</sub>*

*Fuerza Iónica = 0.6*

*(26.32 g/l NaCl y 7.10 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)*

*V.12.1 Series de tiempo y los  
diferentes gráficos recursivos  
obtenidos*

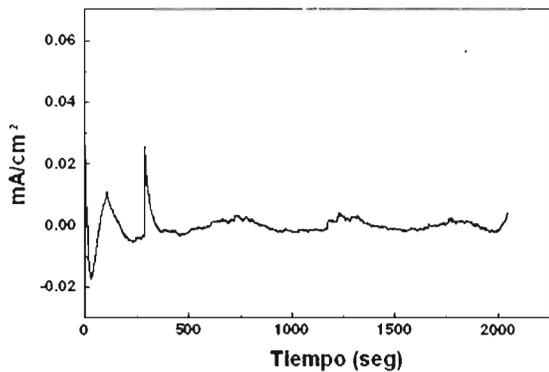


Figura V.12.1.1

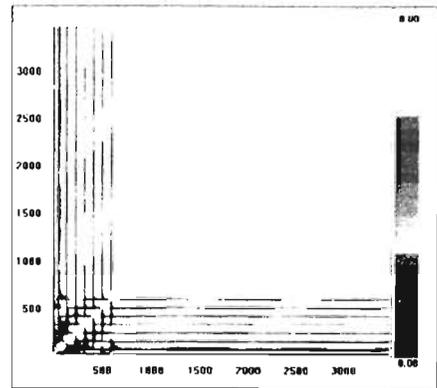


Figura V.12.1.2

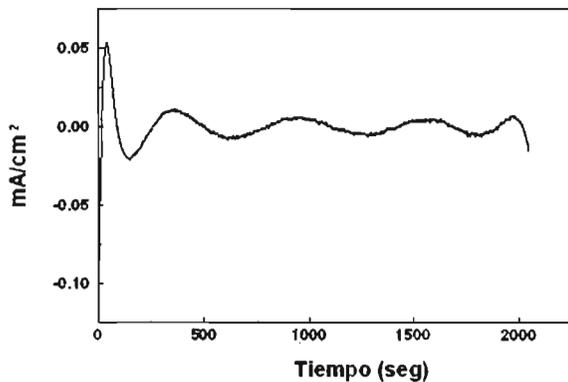


Figura V.12.1.3

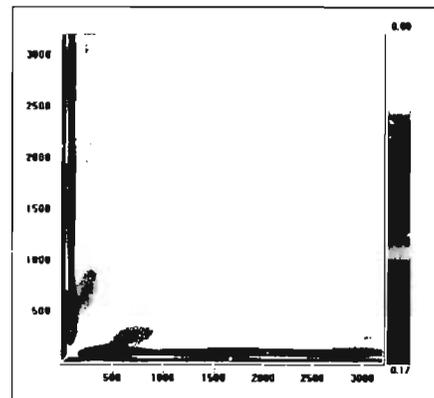


Figura V.12.1.4

Figuras V.12.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.12.1.1 y V.12.1.2 ) 45 mV,  $dE=8$ ,  $\tau=90$ ; (V.12.1.3 y V.12.1.4 ) 76 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=100$ ; en solución F2: (fuerza iónica = 0.6 ; 26.32 g/l NaCl y 7.10 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ); todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

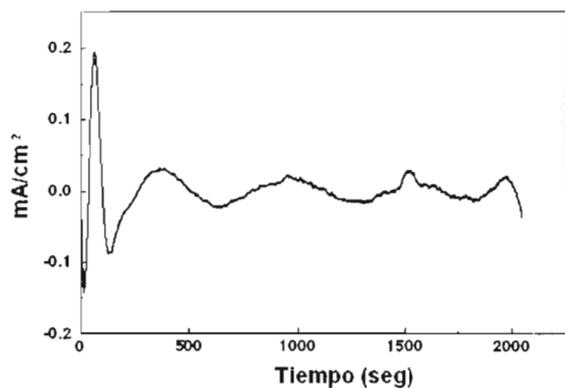


Figura V.12.1.5

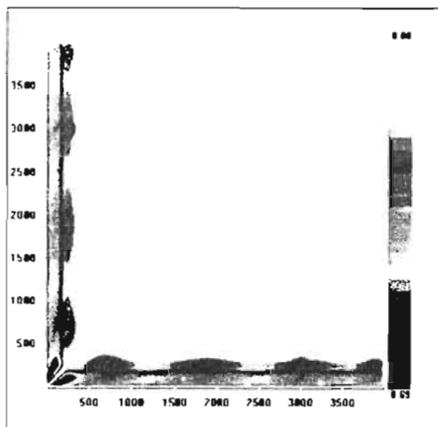


Figura V.12.1.6

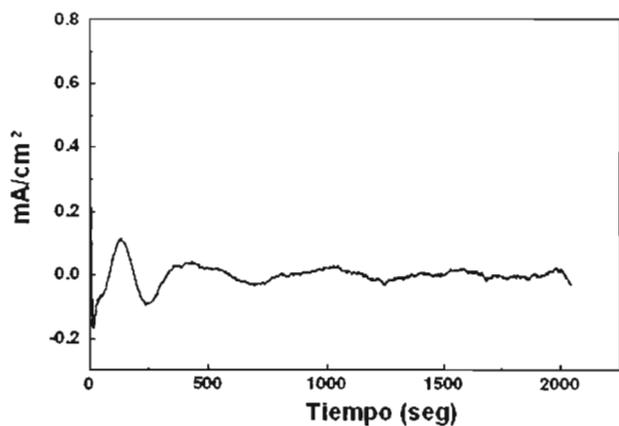


Figura V.12.1.7

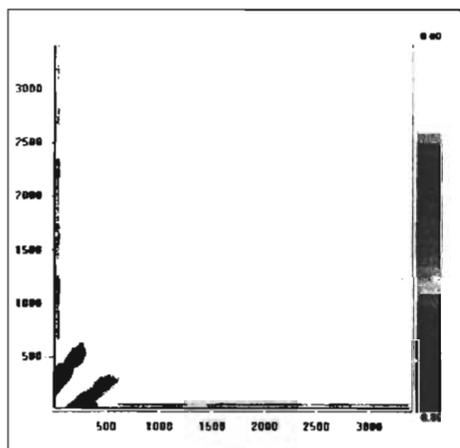


Figura V.12.1.8

Figuras V.12.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.12.1.5 y V.12.1.6 ) 110 mV,  $dE=9$ ,  $\tau=15$ ; (V.12.1.7 y V.12.1.8 ) 155 mV,  $dE=8$ ,  $\tau=100$ ; en solución F2: (fuerza iónica = 0.6 ; 26.32 g/l NaCl y 7.10 g/l  $Na_2SO_4$ ); todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

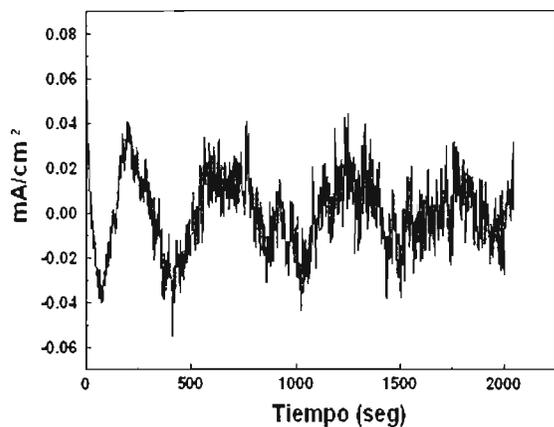


Figura V.12.1.9

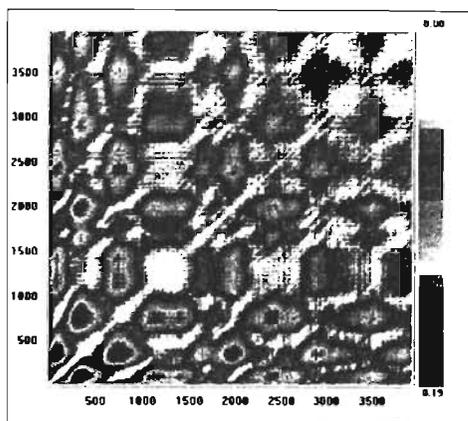


Figura V.12.1.10

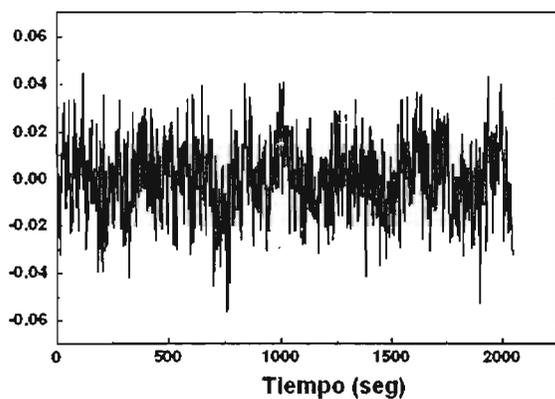


Figura V.12.1.11

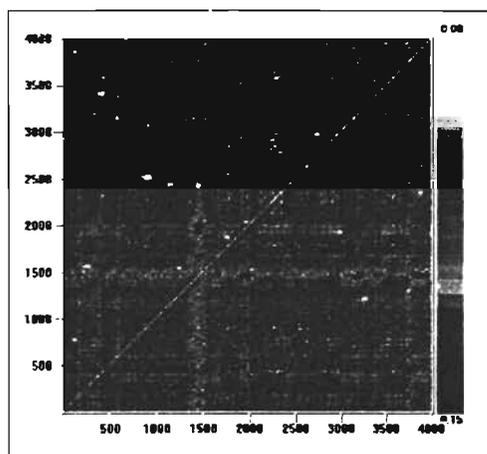


Figura V.12.1.12

Figuras V.12.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.12.1.9 y V.12.1.10 ) 162 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=16$ ; (V.12.1.11 y V.12.1.12 ) 177 mV,  $dE=9$ ,  $\tau=15$ ; en solución F2: (fuerza iónica = 0.6 ; 26.32 g/l NaCl y 7.10 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ); todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

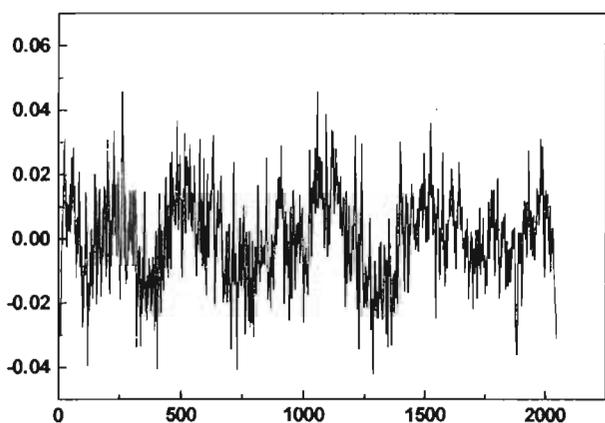


Figura V.12.1.13

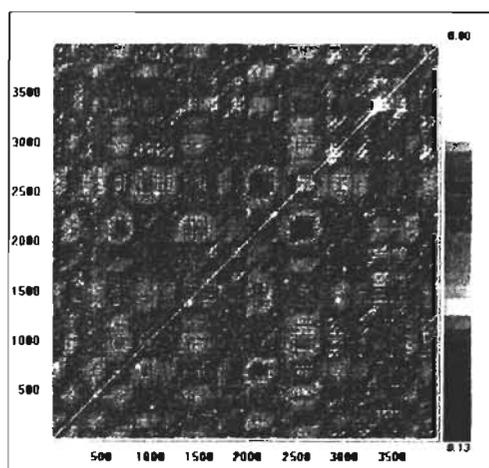


Figura V.12.1.14

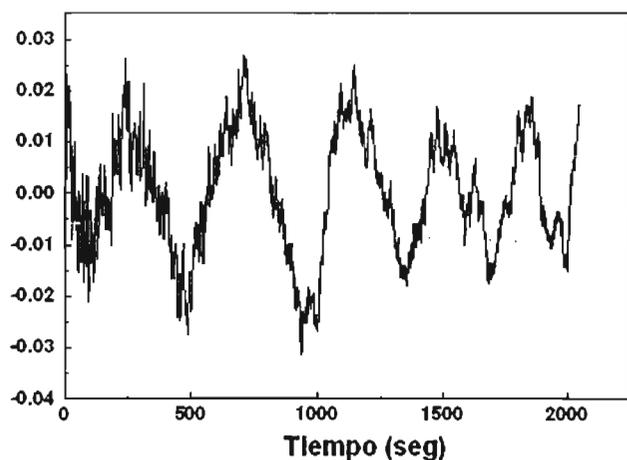


Figura V.12.1.15

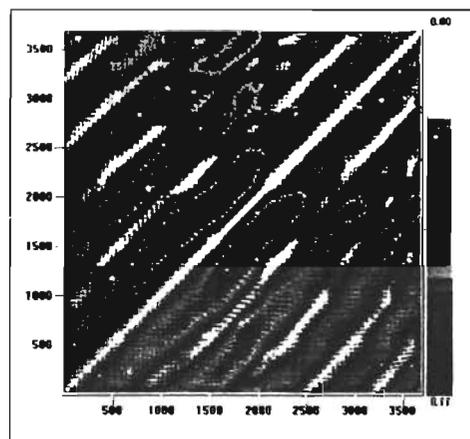


Figura V.12.1.16

Figuras V.12.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.12.1.13 y V.12.1.14 ) 187 mV,  $dE=9$ ,  $\tau=16$ ; (V.12.1.15 y V.12.1.16 ) 205 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=46$ ; en solución F2: (fuerza iónica = 0.6 ; 26.32 g/l NaCl y 7.10 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ); todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

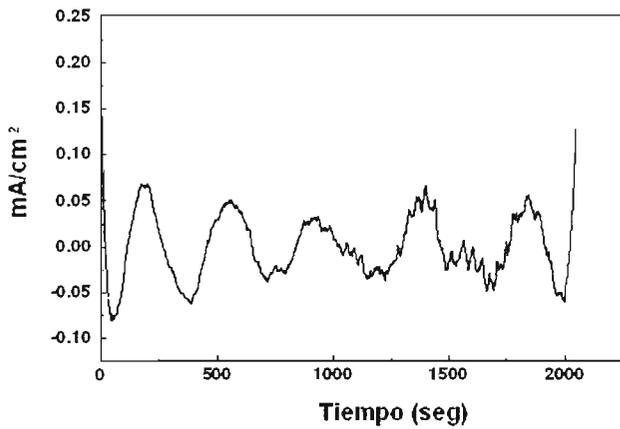


Figura V.12.1.17

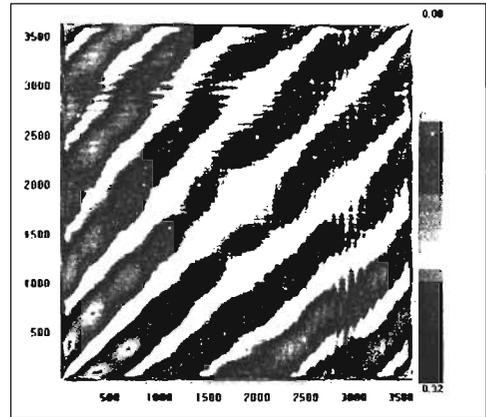


Figura V.12.1.18

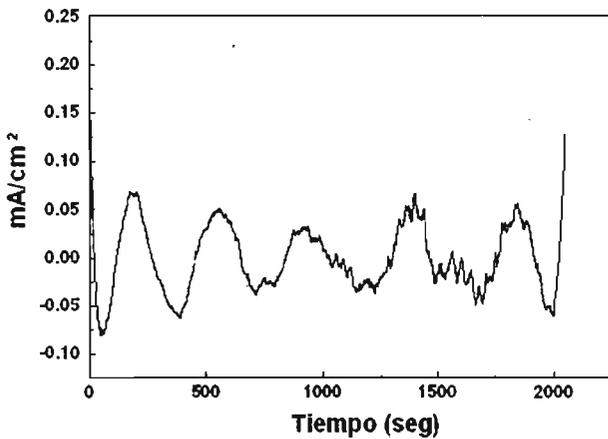


Figura V.12.1.19

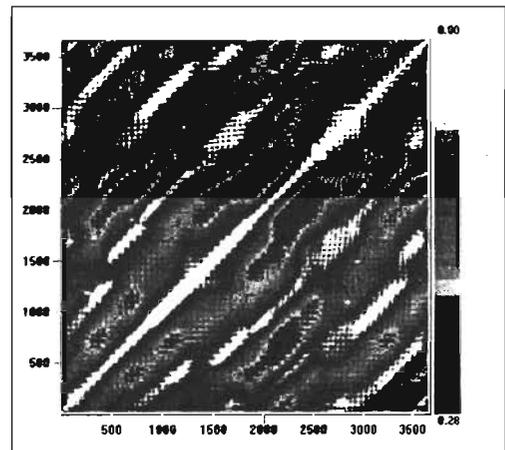


Figura V.12.1.20

**Figuras V.12.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.12.1.17 y V.12.1.18 ) 221 mV,  $dE=6$ ,  $\tau=94$ ; (V.12.1.19 y V.12.1.20 ) 250 mV,  $dE=9$ ,  $\tau=55$ ; en solución F2: (fuerza iónica = 0.6 ; 26.32 g/l NaCl y 7.10 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>); todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).**

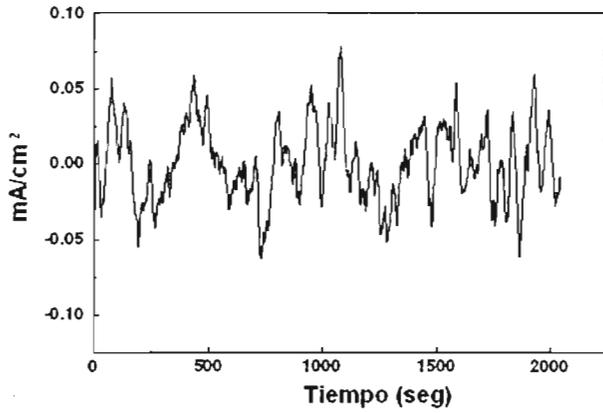


Figura V.12.1.21

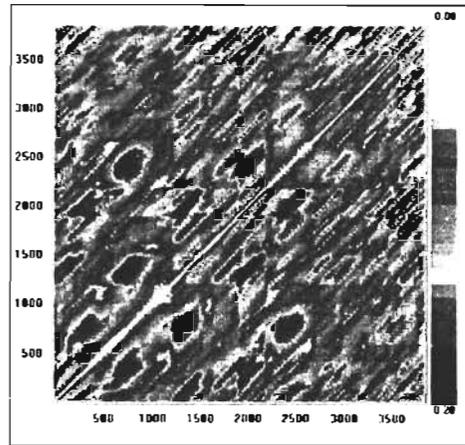


Figura V.12.1.22

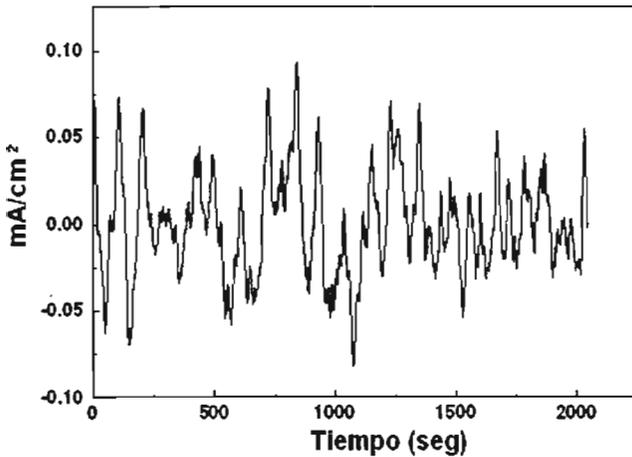


Figura V.12.1.23

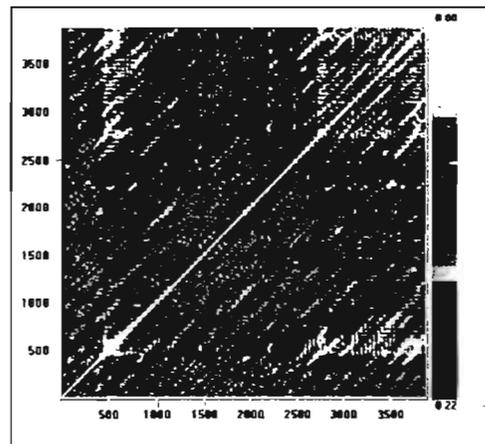


Figura V.12.1.24

**Figuras V.12.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.12.1.21 y V.12.1.22 ) 255 mV,  $dE=9$ ,  $\tau=32$ ; (V.12.1.23 y V.12.1.24 ) 274 mV,  $dE=6$ ,  $\tau=44$ ; en solución F2: (fuerza iónica = 0.6 ; 26.32 g/l NaCl y 7.10 g/l  $Na_2SO_4$ ); todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).**

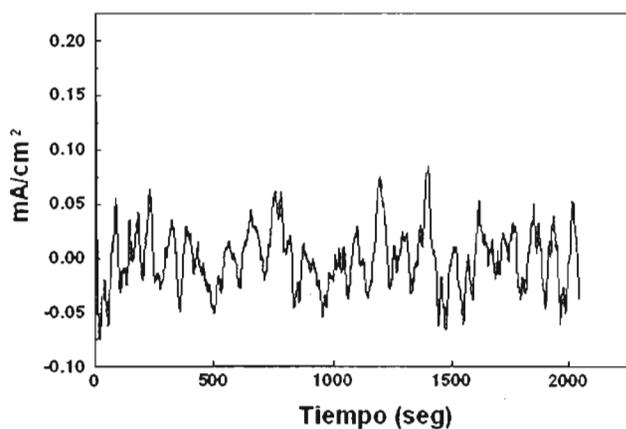


Figura V.12.1.25

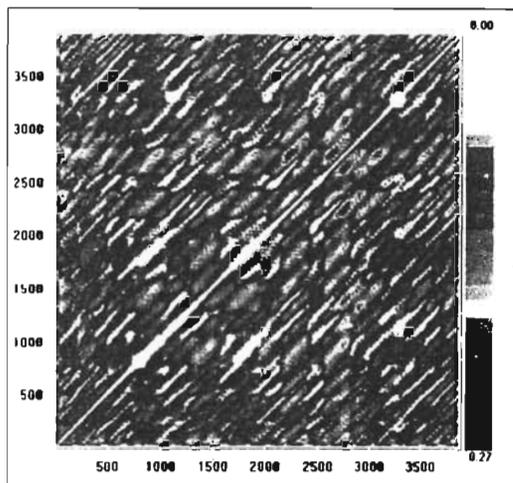


Figura V.12.1.26

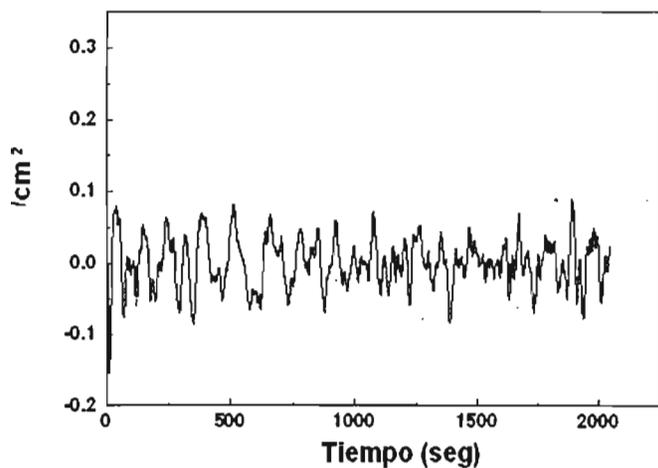


Figura V.12.1.27

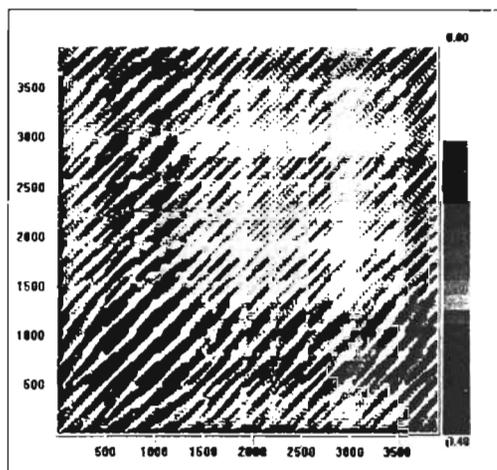


Figura V.12.1.28

Figuras V.12.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.12.1.25 y V.12.1.26 ) 315 mV,  $dE=8$ ,  $\tau=31$ ; (V.12.1.27 y V.12.1.28 ) 378 mV,  $dE=7$ ,  $\tau=32$ ; en solución F2: (fuerza iónica = 0.6 ; 26.32 g/l NaCl y 7.10 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ); todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

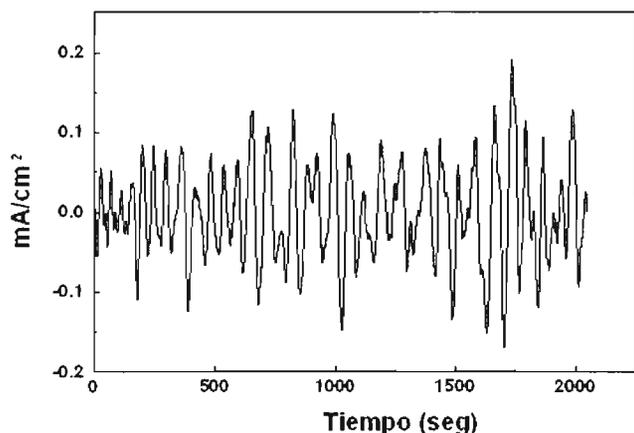


Figura V.12.1.29

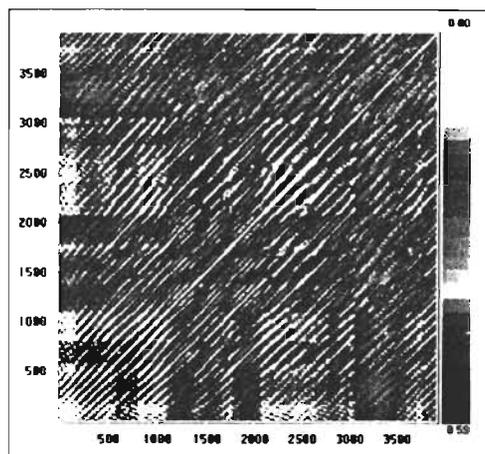


Figura V.12.1.30

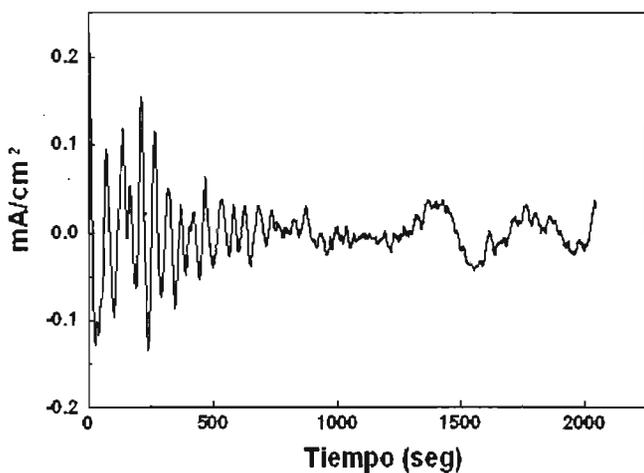


Figura V.12.1.31

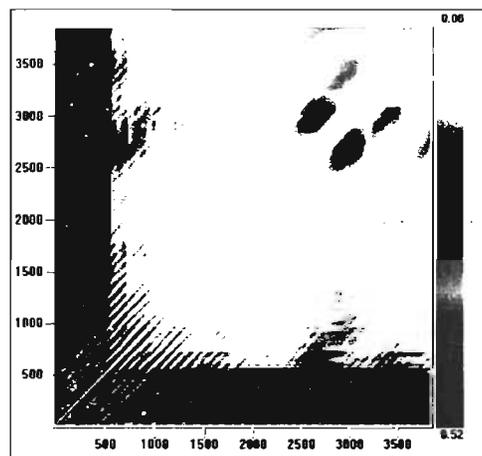


Figura V.12.1.32

Figuras V.12.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.12.1.29 y V.12.1.30 ) 498 mV,  $dE=7$ ,  $\tau=32$ ; (V.12.1.31 y V.12.1.32 ) 579 mV,  $dE=10$ ,  $\tau=29$ ; en solución F2: (fuerza iónica = 0.6 ; 26.32 g/l NaCl y 7.10 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ); todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

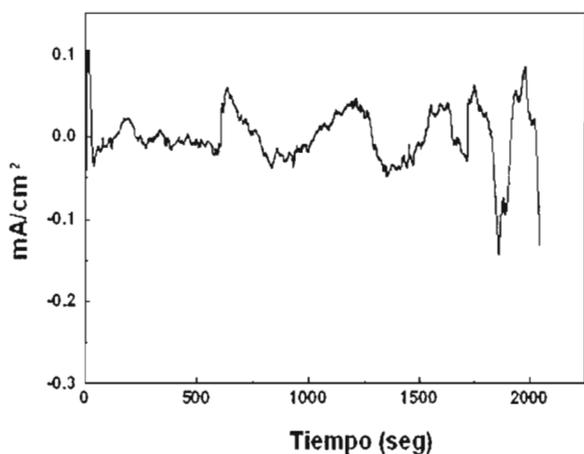


Figura V.12.1.33

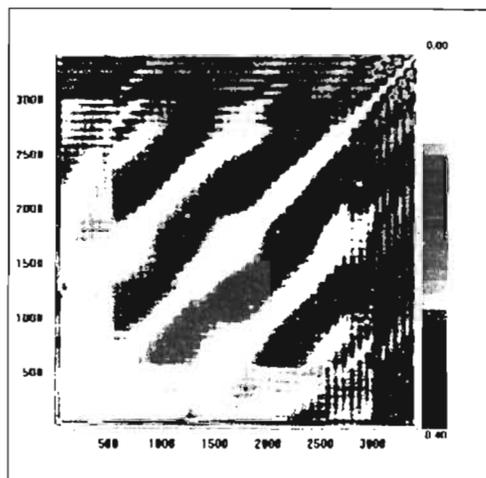


Figura V.12.1.34

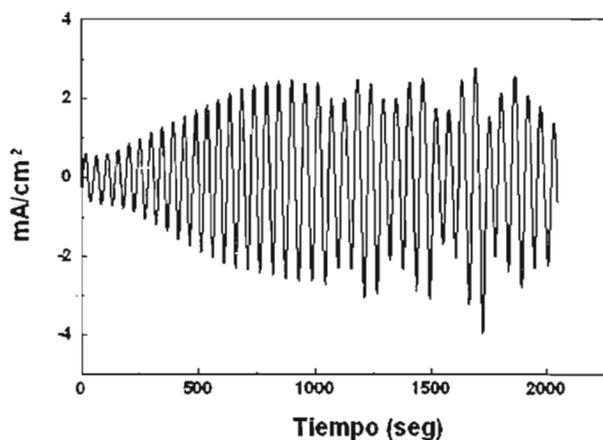


Figura V.12.1.35

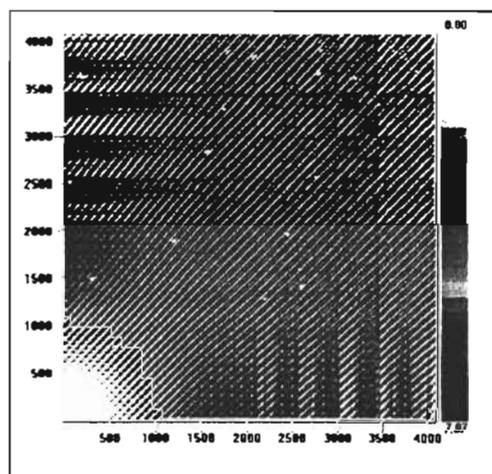


Figura V.12.1.36

Figuras V.12.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.12.1.33 y V.12.1.34 ) 618 mV,  $dE= 10$ ,  $\tau =76$ ; (V.12.1.35 y V.12.1.36 ) 637 mV,  $dE=2$ ,  $\tau =27$ ; en solución F2: (fuerza iónica = 0.6 ; 26.32 g/l NaCl y 7.10 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ); todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

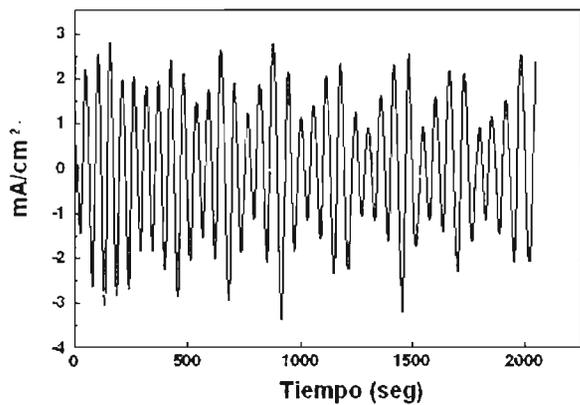


Figura V.12.1.37

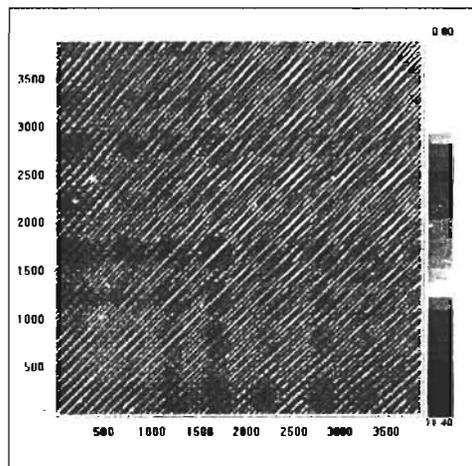


Figura V.12.1.38

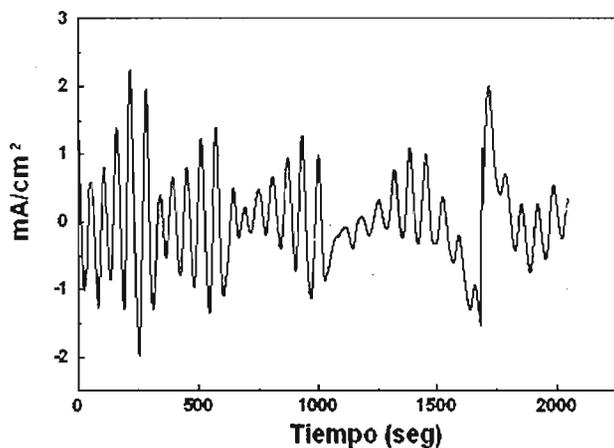


Figura V.12.1.39

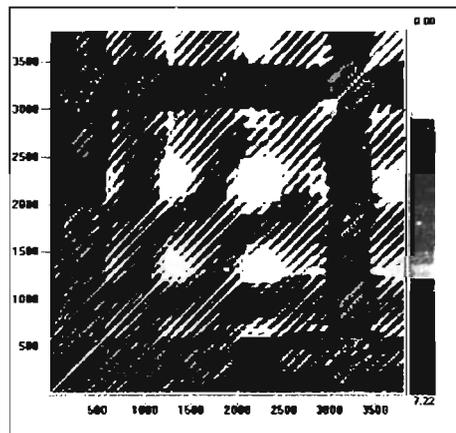


Figura V.12.1.40

Figuras V.12.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.12.1.37 y V.12.1.38 ) 688 mV,  $dE=8$ ,  $\tau=31$ ; (V.12.1.39 y V.12.1.40 ) 767 mV,  $dE=9$ ,  $\tau=35$ ; en solución F2: (fuerza iónica = 0.6 ; 26.32 g/l NaCl y 7.10 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ); todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

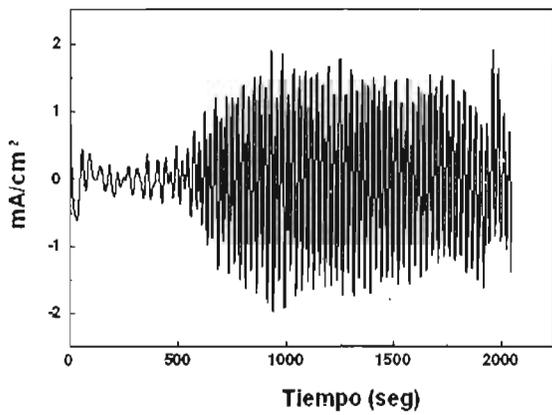


Figura V.12.1.41

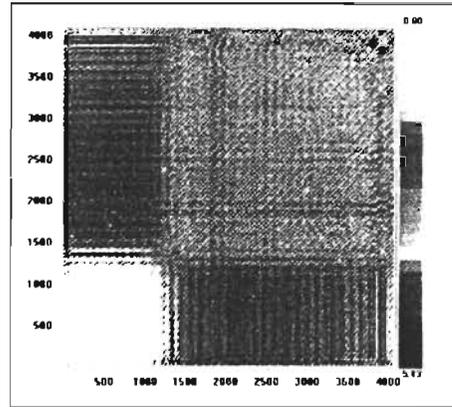


Figura V.12.1.42

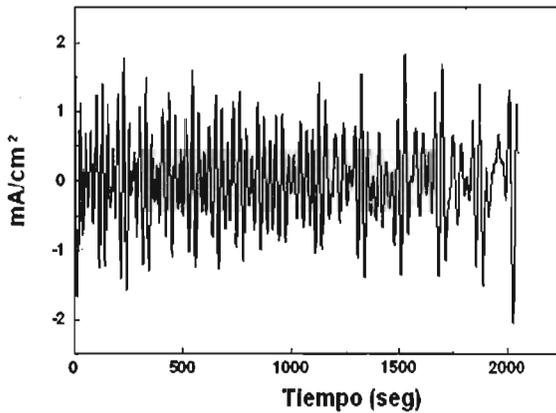


Figura V.12.1.43

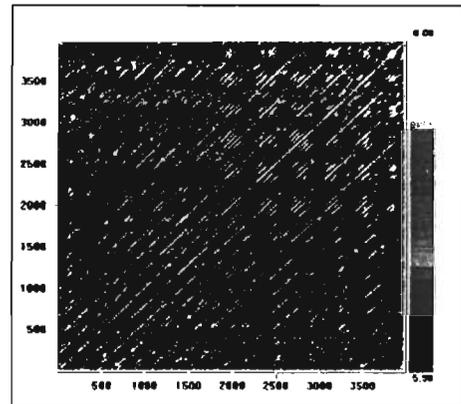


Figura V.12.1.44

Figuras V.12.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.12.1.41 y V.12.1.42 ) 900 mV,  $dE=3$ ,  $\tau=15$ ; (V.12.1.43 y V.12.1.44 ) 1081 mV,  $dE=9$ ,  $\tau=15$ ; en solución F2: (fuerza iónica = 0.6 ; 26.32 g/l NaCl y 7.10 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ); todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

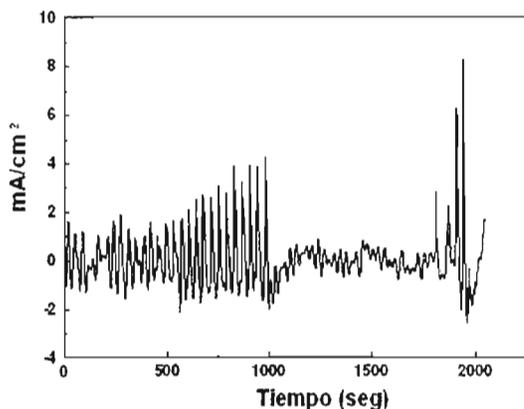


Figura V.12.1.45

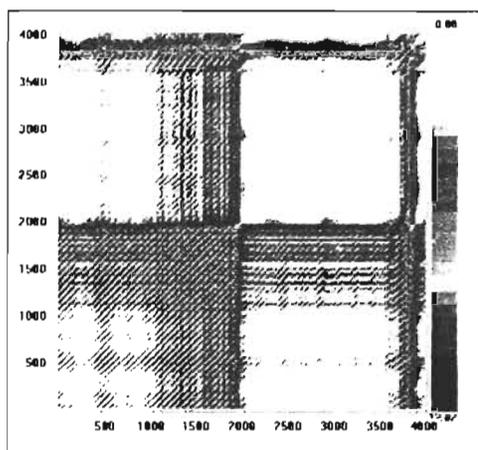


Figura V.12.1.46

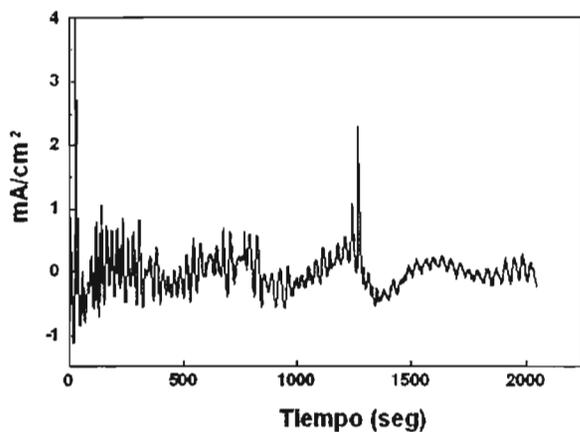


Figura V.12.1.47

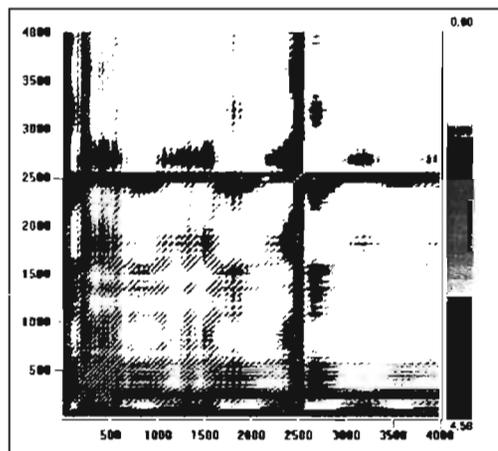


Figura V.12.1.48

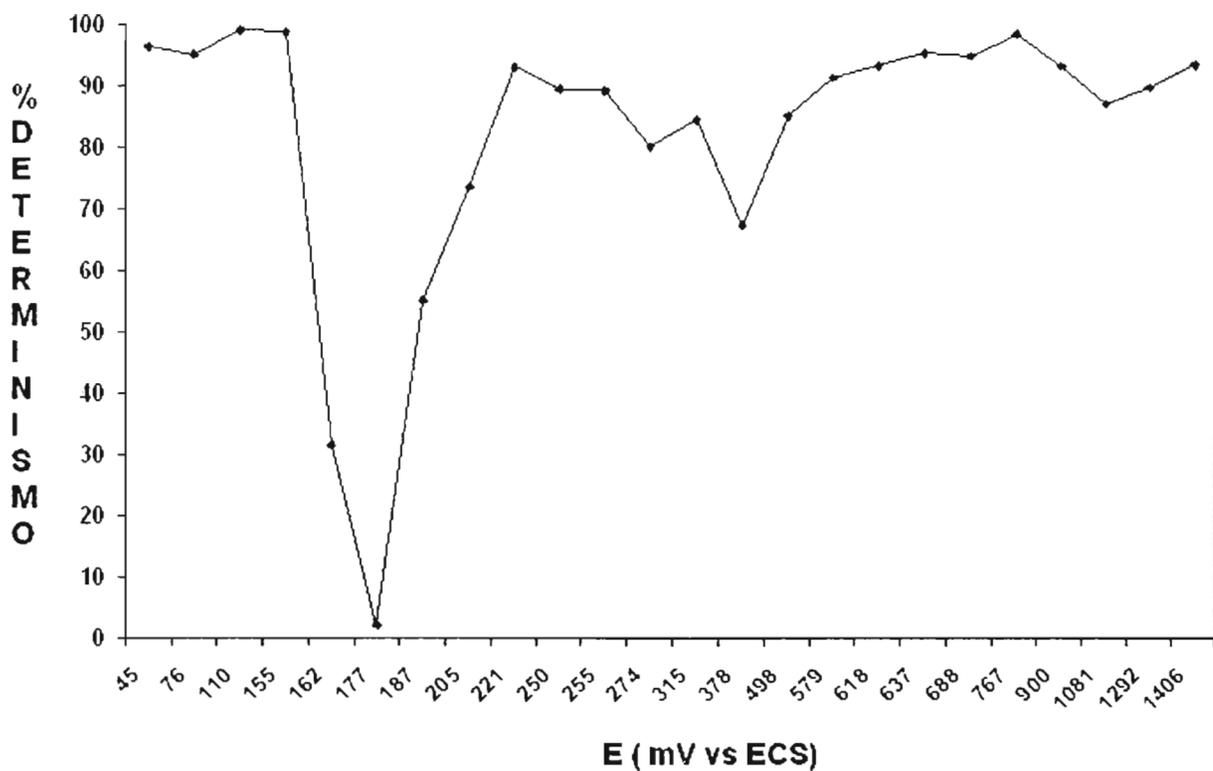
Figuras V.12.1 Gráficos recursivos obtenidos de las series de tiempo en corriente en diferentes potenciales aplicados y diferentes medios salinos. (V.12.1.45 y V.12.1.46 ) 1292 mV,  $dE=6$ ,  $\tau=18$ ; (V.12.1.47 y V.12.1.48 ) 1406 mV,  $dE=6$ ,  $\tau=19$ ; en solución F2: (fuerza iónica = 0.6 ; 26.32 g/l NaCl y 7.10 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).

## *Apéndice V.12 Solución F<sub>2</sub>*

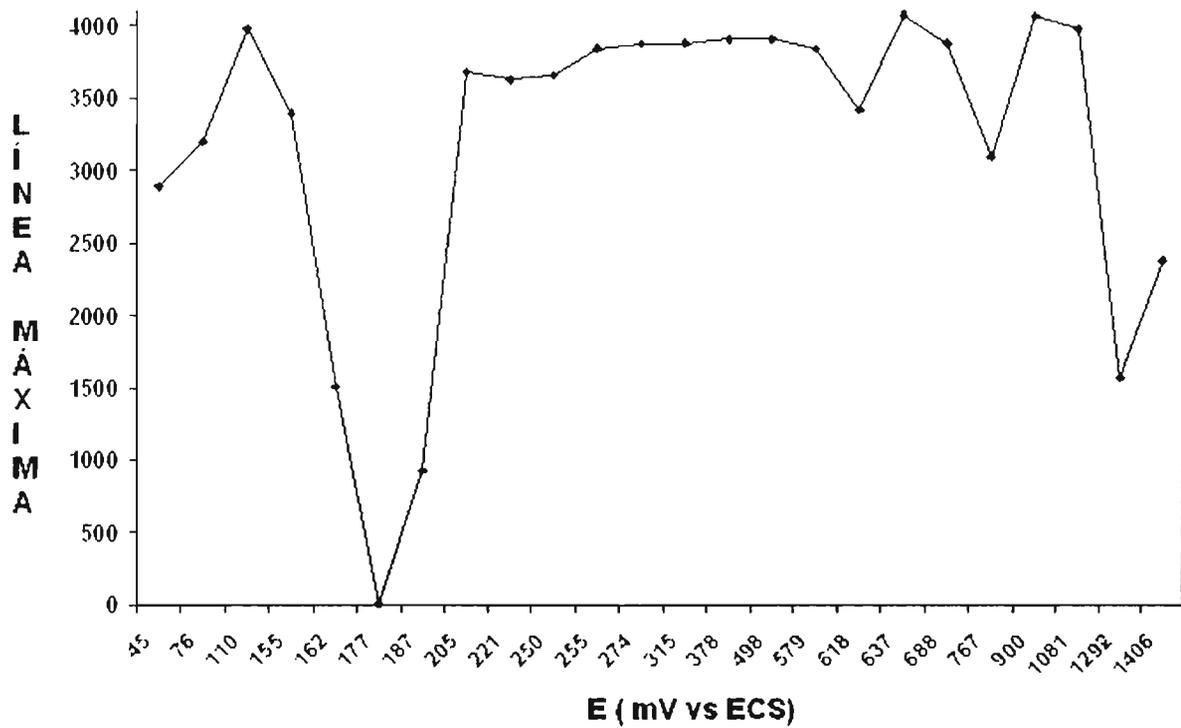
*Fuerza Iónica = 0.6*

*(26.32 g/l NaCl y 7.10 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)*

*V.12.2 Resultados del Análisis  
Recursivo Cuantitativo*



Apéndice V.12.2 Figura V.12.2.1 Gráfica de % de Determinismo en función de los potenciales aplicados, en diferentes medios salinos. Solución F2 (fuerza iónica 0.6): 26.32 g/l NaCl y 7.10 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomel saturado (ECS).



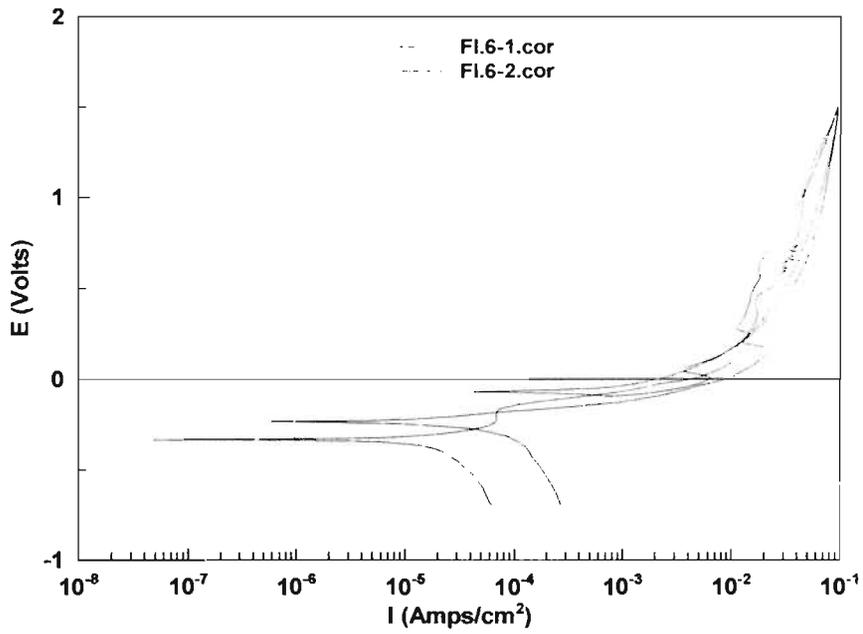
Apéndice V.12.2 Figura V.12.2.2 Gráfica de Línea Máxima en función de los potenciales aplicados, en diferentes medios salinos. Solución F2 (fuerza iónica 0.6): 26.32 g/l NaCl y 7.10 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; todos los potenciales fueron medidos con respecto a un electrodo de calomei saturado (ECS).

# *Apéndice V.13*

*Soluciones  $F_1$  y  $F_2$*

*Fuerza Iónica = 0.6*

*V.13.1 y V.13.2 Voltametrías*



**Figura V.13 Voltamperogramas cíclicos obtenidos con polarización de barrido inverso a una velocidad de barrido de 5 mV s<sup>-1</sup> V.13.1 Solución Fuerza Iónica 1 (0.6): 8.77 g/l NaCl y 21.30 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; V.13.2 Solución Fuerza Iónica 2(0.6): 26.32 g/l NaCl y 7.10 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.**

*Apéndice VI.*  
**BIBLIOGRAFÍA**

## BIBLIOGRAFÍA

- 1.- Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Application  
J. Kearns, J.. Scully, P. Roberge, D. Reichert y J. Dawsons.  
ASTM (1996) ISBN 0-8031-2032-X
- 2.- Bursting Oscillations during Metal Electrodeposition: Experiments and Model.  
L. Organ, Z. István y J. Hudson  
J. Phys.Chem B v 107 p 6648-6659 (2003)
- 3.- Resonant Control of Electrochemical Oscillations  
P. Parmananda, M. Riviera, R. Madrigal, I Kiss y Gáspár.  
J. Phys. Chem B v 104 p 11748-11751 (2000)
- 4.- Experimental Bifurcation Analysis of the Cobalt/Phosphoric acid Electrochemical Oscillator.  
D. Sazou, M. Pagitsas.  
Electrochim. Acta V 40 No 6 p 755-766 (1995).
- 5.- Efecto de los Componentes del Agua de Mar Durante el Fenómeno de Corrosión por picadura del cobre.  
E. García, J. Uruchurtu, J. Genescá  
Rev. Metal. (Madrid) 31 (5) 1995.
- 6.-. The Pit Morphology on Copper in Chloride and Sulphate containing solutions  
G. Mankowski, J.P. Duthil, A. Giusti  
Corr.. Sci. vol 39 No 1 pp 27-42 (1997).
- 7.- Chaotic Analysis of Electrochemical Noise Measured on Stainless Steel  
A.Legat, V. Dolecek  
J. Electrochem. Soc. vol 142 No 6 pp 1851- 1858 (1995).
- 8.- Chaotic Analysis of Electrochemical Noise Response of Copper in Sea Water  
Esteban García, Jorge Uruchurtu, Juan Genescá  
J. Anales de Química Int. Vol 94 pp 335-341 (1998)
- 9.- Oscillation and Chaos in Pitting Corrosion of Steel  
E. Garcia, M.A. Hernández, F.J. Rodríguez, J. Genescá  
CORROSION 99 (NACE) paper No 197.
- 10.-The Nature of Chaos  
T.Mulling  
Clarendon Press Oxford (1993)
- 11.- Quasi-Periodicity and Chaos During an Electrochemical Reaction  
M.Bassett, J. Hudson  
J. Phys. Chem vol 93 pp 2731-2737 (1989)

- 12.-The Oscillatory Electrodeposition of Copper in Acidic Chloride Solution  
M. R. Bassett, J.L Hudson  
J. Electrochem. Soc. vol 137 No3 pp 922 –932 (1990)
- 13.- Electrodeposition Kinetics of Iron in Chloride Solution  
VII Chaos in Potential/ Current oscillations  
Weihong Li, Ken Nobe, Arne J. Pearlstein  
J. Electrochem. Soc. vol 140 No 3 pp 721-728 (1993)
- 14.-Estudio por Impedancia y Ruido Electroquímico de la Pasivación Anódica del  
Paladio en medio alcalino.  
Esteban Miguel Garcia-Ochoa, Juan Genesca  
Rev. Metal. Madrid Vol. 36 pp. 3-12 (2000)
- 15.-Branched fractal Patterns in Non-Equilibrium Electrochemical Deposition from  
Oscillatory Nucleation and Growth  
Vicent Fleury  
Nature vol 390 no 13 pp 145-148 (1997)
- 16.- Nonlinear Time Series Analysis  
Holger Kantz and Thomas Schreiber  
Cambridge University Press 1997
- 17.- Recurrence Plots of Dynamical Systems  
J.-P.Eckmann, S. Oliffson Kamphorst, D. Ruelle  
Europhys. Lett. vol 4 No 9 pp 973-977 (1987)
- 18.- Recurrence Plots of Experimental Data: To Embed or not Embed  
Joseph S. Iwanski, Elizabeth Bradley  
CHAOS vol 8 No 4 pp 861-871 (1998)
- 19.-Dynamical Assessments of Physiological Systems and States Using Recurrence Plot  
Strategies.  
Charles L. Webber Jr., Joseph P. Zbilut  
The American Physiological Society pp 965-973 (1994)
- 20.-Nonlinear Time Series Analysis of Normal and Pathological Human Walking  
Jonathan B. Dingwell, Joseph P. Cusumano  
CHAOS vol 10 No 4 pp 848-863 (2000)
- 21.- Nonlinear Dynamics of Giant Resonances in Atomic Nuclei  
D. Vretenar, N. Para, P. Ring, G.A. Lalazissis  
Phys. Rev. E vol 60 No 1 pp 308-319 (1999)
- 22.-Understanding the Inhibiting Properties of 3-amino-1,2,4-triazole from Fractal  
Analysis.  
E. García-Ochoa, J. Genesca  
Surface & Coat. Techn. En Prensa

- 23.-Low-Cost Electronic Devices for Corrosion Measurements  
Robert Baboian, Paul Prew  
Mat. Performance vol 32 7 p56-59 (1993)
- 24.-Comprehensive Treatise of Electrochemistry  
M.C.H. McKUBRE , D.D. McDONALD  
Vol 8 (ed. R.E. White et al.) 1984, New York , Plenum
- 25.-Twenty Five Years of Progress in Electrochemical Methods  
J.M. Sykes  
Brit. Corr. J. vol 25 3 p 175-183 (1990)
- 26.-Computer-Aided Acquisition and Analysis of Corrosion Data  
M. Kendig, U. Bertocci , J.E. Strutt  
Pennington, NJ., Electrochemical Society (1985)
- 27.-The Problem of Physicochemical Periodicity  
E.S.Hedges and J.E. Myres  
Arnol, London (1926)
- 28.-Noise Resistance Applied to Corrosion Measurements  
U. Bertocci, C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddam  
J. Electrochem. Soc. vol 144 1 p 31-43 (1997)
- 29.-Analysis of the Electrochemical Noise for Localized Corrosion of Type A516-70 Carbon Steel.  
M.Z. Yang, M. Wilmott, J.L. Luo  
CORROSION vol 54 11 p 869-876 (1998)
- 30.-Chaotic Analysis of Electrochemical Noise Measured on Stainless Steel  
A. Legat, V. Dolecek  
J. Electrochem. Soc. Vol 142 6 p 1851-1858 (1995)
- 31.-Pitting of AISI 304 Stainless Steel in Bicarbonate and Chloride Solutions.  
M. Drogowska, A.H. Hénard  
J. Appl. Electrochem. vol 27 p 169-177 (1997)
- 32.-Noise Analysis Applied to Electrochemical Systems.  
U Bertocci, F Huet  
CORROSION vol 51 2 p 131-144 (1995)
- 33.-Analysis of Electrochemical Noise Generated by Corroding Electrodes under Open-Circuit Conditions  
P.C. Searson, J.L. Dawson  
J. Electrochem. Soc. Vol 135 8 p 1908-1915 (1988)
- 34.-Shil'nikov Chaos During Copper Electrodeposition  
M.R. Bassett, J.L. Hudson  
J. Phys. Chem. Vol. 92 24 p6963-6966 (1988)

- 35.-Quasi-Periodicity and Chaos During an Electrochemical Reaction  
M.R. Bassett, J.L. Hudson  
J. Phys.Chem. vol 93 7 p 2731-2737 (1989)
- 36.-The Oscillatory Electro dissolution of Copper in Acidic Chloride (I)  
M.R. Bassett, J.L. Hudson  
J. Electrochem. Soc. vol 137 3 p 922- 931 (1990)
- 37.-The Oscillatory Electro dissolution of Copper in Acidic Chloride (II)  
M.R. Bassett, J.L. Hudson  
J. Electrochem. Soc. vol 137 6 p 1815-1826 (1990)
- 38.-Chaos during the Growth of an Artificial Pit  
S.G. Corcoran , K. Sieradzki  
J. Electrochem. Soc vol 139 6 p 1568-1573 (1992)
- 39.-Mixed-Mode and Chaotic Oscillations in a Simple Model of Electrochemical Oscillator  
Marc T. M. Koper, Pierre Gaspard  
J. Phys.Chem. vol 95 13 p 4945-4947 (1991)
- 40.- Electrodisolution Kinetics of Iron in Chloride Solutions  
VIII Chaos in Potential/Current Oscillations  
Weihong Li, Ken Nobe, Arne j. Pearlstein  
J. Electrochem Soc. vol 140, 3 p 721-728 (1993).
- 41.-Fundamental of Electrochemical Corrosion  
E.E. Stansbury and R.A.Buchanan  
ASM International 2000
- 42.- Halide Nuclei of Pit Initiation in Passive Metals  
T. Okada  
J. Electrochem. Soc. vol.131, 2 p. 241-247
- 43.- Pitting Corrosion of Metals  
Z. Szklarska-Smialowska  
Published by: National Association of Corrosion Engineers (1986)  
ISBN 0-915567-19-9
- 44.- General Electric Research Laboratory  
D.A. Vermilyea  
Report, No. 61-RL-(2859 M), 1961
- 45.- Adsorbed and Reaction-Product Film On Metals  
H.H. Uhlig  
J. Electrochem. Soc. vol. 97 p. 215 (1950)

- 46.- Environmental Factors Affecting the Critical Pitting Potential for Pitting in 18-8 Stainless Steel  
H.P. Leckie, H.H. Uhlig  
J. Electrochem. Soc. vol. 113 p. 1262 (1966)
- 47.- Environmental Factors Affecting the Critical Pitting Potential of Aluminium  
Bohni, H.H. Uhlig  
J. Electrochem. Soc. vol. 116 p. 906 (1969)
- 48.- The passivity of metals. Part I. the isolation of the protective film  
U.R. Evans, J. Chem. Soc. London, p.1020 (1927)
- 49.- The Relationships between Anodic Passivity, Brightening and Pitting  
T.P. Hoar, D.C. Mears, G.P. Rohtwell  
Corrosion Sci., vol. 5, p. 279 (1965)
- 50.- I.L. Rozenfeld, I.K. Marshakov  
Corrosion, vol. 20, No. 4 p.115t (1964)
- 51.- The Influence of the Defect Structure of Aluminium Oxide Film on the Pitting of Aluminium in Chloride Solutions  
M.J. Pryor, Localized Corrosion  
NACE-3, Houston Texas, p. 2 (1974)
- 52.- Effect of Thickness and Composition of Films on the Breakdown of Passivity of Iron, R. Nishimura, K. Kudo  
Proc. 8th Int. Cong. Met. Corros. Sci. Vol. 1, p. 6 (1981)
- 53.- T.P. Hoar, Disc. Faraday Soc. No. 1 p. 299 (1947)
- 54.- A Point Defect Model for Anodic Passive Films, I. Film Growth Kinetic C.Y. Chao, L.F. Lin, D.D. Macdonald  
J. Electrochem. Soc. vol. 128, p. 1187(1981)
- 55.- T.P. Hoar, Trans. Faraday Soc. vol. 33 p.152 (1937)
- 56.- Transport Processes and the Mechanism of Pitting of Metals  
J.R. Galvele  
J. Electrochem.Soc. vol. 123 p. 464 (1976)
- 57.- Breakdown of Passivity of Stainless Steel by Halide Ion; Hoar, T. P., and Jacob, W. R.  
*Nature*, 216:1299-1301 (1967)
- 58.- K.J. Vetter, Ber Busenges  
Phys. Chem. Vol. 69 p. 589 (1965)

- 59.- Breakdown of Films and Initiation of Pits on Aluminium During Anodizing  
Localized Corrosion  
NACE-3, Houston Texas, p. 547 (1974)
- 60 .- Morphological Study of Pitting Corrosion of Copper in Soft Tap Water  
H.M Shalaby, F.M. Al-Kharafi, V.K. Gouda  
Corrosion v 45 p 536-547 (1989)
- 61 .- Dinámica Oscilatoria del Proceso de –Corrosión por Picaduras de Cobre  
en Agua de Mar.  
E.Garcia Ochoa, J. Uruchurtu y J.Genescá  
Afinidad (Revista de Química Teórica y Aplicada) LII, 464, (1996).
- 62 .-Control de la Corrosión Estudio y Medida por Técnicas Electroquímicas  
José A.González Fernández  
Consejo Superior de Investigaciones Científicas  
Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas Madrid (1989).
- 63 .-Electrochemical Impedance and Noise  
R.Cottis y S. Turgoose  
NACE International (1999)  
ISBN: 1-57590-093-9
- 64 .-Introduction to Digital Signal Processing  
R.Kuc  
MacGraw –Hill (1982)
- 65 .-Noise Analysis of Pure Aluminum Under Different Pitting Conditions  
J. Uruchurtu and J.L. Dawson  
Corrosion v 43, 19 (1987)
- 66 .- Passivity of Metals and Semiconductors  
M. Keddam, C. Gabrielli and F.Huet  
M. Froment ed. Elsevier, Amsterdam (1983) 113
- 67 .- "Localized Corrosion as a Stochastic Process: a Review"  
C.Gabrielli, F.Huet, M.Keddam, R.Oltra  
Advances in Localized Corrosion, Orlando, Florida, USA, 1-5 June 1987 (NACE)
- 68 .- Passivity of Metals and Semiconductors  
U.Bertocci and J.L. Mullen  
M. Froment ed. Elsevier, Amsterdam (1983) 113
- 69 .- Electrochemical Methods in Corrosion Research  
C. Bataillon and M. Duprat  
Materials Science Forum Vol. 8 1986

- 70.- A stochastic analysis of potential fluctuation during passive film breakdown and repair on iron.  
M. Hashimoto, S. Miyajima y T. Murata  
Corros. Sci. 33, 885 (1992)
- 71.- Evans, U.R.; Mears, R.B.; Queneau, P.E.; Engineering 48 (1933) 185.
- 72.- Localized Corrosion  
Nathan, C.C. y Dulaney, C.L.  
J. Kruger y and Agrawal Editors  
NACE, Houston (1974)
- 73.- Stochastic Models of Pitting of Stainless Steels I. Modeling of the Initiation and Growth of Pits at Constant Potential.  
J. Electrochem. Soc. 132,1796 (1985)  
Williams, D.E., Wescott, C. y Fleischmann, M.
- 74.- Stochastic Models of Pitting of Stainless Steels II. Measurement and Interpretation of Data at Constant Potential.  
J. Electrochem. Soc. 132,1804 (1985)  
Williams, D.E., Wescott, C. y Fleischmann, M.
- 75.- <http://www.duke.edu/~mjd/chaos/chaosh.html>  
Manus J. Donahue III, 1997
- 76.- <http://www.imho.com/grae/chaos/chaos.html>
- 77.- N. Lorenz, "*Deterministic non--periodic flow*," J. Atmos. Sci., vol. 20, pp. 130, 1963.
- 78.- Espejo y Reflejo: Del Caos y el Orden  
J. Briggs y F.D. Peat 3a Ed. 2001 Gedisa,  
ISBN: 84-7432-388-6
- 79.- Chaos  
J.P. Crutchfield, J.D. Farmer, N. H. Packard and R. Shaw  
Scientific American, 255,6, 1986.
- 80.- [http://amath.colorado.edu/appm/faculty/jdm/faq-\[2\].html](http://amath.colorado.edu/appm/faculty/jdm/faq-[2].html)  
J. Meiss, 2003
- 81.- Exploring the Geometry of Nature  
E. Rietman, Windcrest ed. ISBN: 0-8306-3137-2, (1989)
- 82.- On the nature of Turbulence  
F. Takens  
Communications in Mathematical Physics, 20, 167, (1971).
- 83.- *El Orden Caótico*,  
Monique Dubois, Pierre Aftén y Pierre Bergé  
Mundo Científico vol. 7, núm. 68, pag. 429,  
Ed. Fontalba, S.A., Barcelona, España.

- 84 .- Characterization of Strange Attractors  
Grassberger, P., Procaccia, I.  
Phys. Rev. Lett. 50, 346 (1983)
- 85 .- Lyapunov Exponent from -Time Series  
J.-P. Eckmann, S. Oliffson Kamphorst, D. Ruelle, S.Ciliberto.  
Phys. Rev. A v. 34, 6, 4971-4979 (1986)
- 86 .- Recurrence Plots of Dynamical Systems  
J.-P. Eckmann, S. Oliffson Kamphorst, D. Ruelle  
Europhysics Letters v 4 n9 p 973-977 (1987)
- 87 .- Recurrence Plot Revisited  
Casdagli, M.C.;  
Physica D 108,12-44 (1997).
- 88 .- Recurrence Quantification Analysis of the Logistic Equation with Transients  
L.L. Trulla, A. Giuliani, J.P. Zbilut, C.L. Webber Jr.  
Physics Letters A v 223, 255-260 (1996)
- 89 .- Detecting Nonlinearities in Stationary Time Series  
F. Takens  
Int. Journal of Bifurcation and Chaos v 3, 2, 241-256 (1993)
- 90 .- Geometry from a Time Series  
N. H. Packard, J.P. Crutchfield, J.D. Farmer, R.S. Shaw.  
Phys Rev. Let. v. 45, 9, 712-717 (1980)
- 91 .- Nonlinear Signal Analysis Method in the Elucidation of Protein Sequence-  
Structure Relationships  
A.Giuliani, R. Benigni, J.P. Zbilut, L. Webber Jr., P. Sirabella, A. Colosimo.  
Chem.Rev. v 102 p 1471-1491 (2002)
- 92.- Hidden Peculiarities in the Potential energy time series of a Tripeptide  
Highlighted by a Recurrence Plot Analysis: a Molecular Dynamics Simulation.  
Alessandro Giuliani, Cesare Manetti  
Physical Review E v 53 n 6 p6336-6340 (1996)
- 93 .- Recurrence Quantification Analysis as a tool for the Characterization of Molecular  
Dynamics Simulations.  
C. Manetti, M.-A. Ceruso, A. Giuliani, C. L. Webber Jr.,  
J. P. Zbilut.  
Physical Review E v 59 p 992- 998 (1999).
- 94 .- Influence of Isometric Loading on Biceps EMG Dynamics as Assessed by  
Linear and Nonlinear Tools  
C. L. Webber Jr., M. A. Schmid, J. M. Walsh.  
J. Appl. Physiol. V 78 n 3 p 814- 822 (1995)

- 95 .- Dynamical Assessment of Physiological Systems and States Using Recurrence Plot Strategies  
C. L. Webber Jr., J. P. Zbilut.  
J. Appl. Physiol v 76 n 2 p 965-973 (1994)
- 96 .- Independent coordinates for strange attractors from mutual information  
Andrew M. Fraser and Harry L. Swinney  
Phys. Rev. A v 33 p 1134-1140 (1986)
- 97 .- Determining embedding dimension for phase-space reconstruction using a geometrical construction  
M. B. Kennel, R. Brown, and H. D. I. Abarbanel  
Phys. Rev. A v. 45 p 3403 (1992).
- 98 .- Encounters with Neighbours  
Current Developments of Concepts Based on Recurrence Plots and their Applications.  
Doctoral Dissertation, N. Marwan (2003)
- 99 .- Recurrence Plots of Experimental Data: to Embed or no to Embed ?  
J. S. Iwanski and E. Bradley  
Chaos v. 8, 4, 861-871 (1998)
- 100 .- Recurrence plots and unstable periodic orbits  
Elizabeth Bradley, Ricardo Mantilla  
CHAOS V 12 n 3 p 596-600 (2002)
- 101 .- Embedding and Delays as derived from quantification of recurrence plots.  
J.P.Zbilut, C.L.Webber Jr.  
Phys. Lett. A v 171 p 199-203 (1992)
- 102 .- Dynamical Assessment of Physiological Systems and States Using Recurrence Plot Strategies  
C.L.Webber Jr and J.P.Zbilut  
J. Appl. Physiol. 76, 2, 962-973 (1994).
- 103 .- Electrochemical noise analysis of iron exposed to NaCl solutions of different corrosivity, F. Mansfeld, H. Xiao  
J. Electrochem. Soc. v. 140, 8, p. 2205 (1993).

- 104.- Mecánica, movimiento ondulatorio y calor  
Sears, F. W., 1973 segunda reimpresión,  
Editorial Aguilar, Madrid, (1973)
- 105.- Vol. II: Campos y ondas  
Alonso, M., Finn, E. J.,  
Addison-Wesley Iberoamericana, México. (1987)
- 106.- Electrolyte Theory An Elementary Introduction to a Microscopic Approach  
P. Resibois, Université Libre de Bruxelles  
Harper & Row, Publisher. (1968).
- 107.- Application of Recurrence Plot as a New Tool in the Analysis of Electrochemical  
Oscillations of Copper.  
E.Cázares, G.A. Vázquez y E. García Ochoa  
J.Electroanal. Chem. 583,17-33(2005).