

13
2ej.

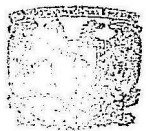
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



"MECANISMO Y CINETICA DE CORROSION DEL
Cu y Cu90-Ni10 EN AGUA DE MAR ARTIFICIAL"

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO METALURGICO
P R E S E N T A :
RODOLFO ROBLES CASCO



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

1 9 8 7



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INDICE

CAPITULO I. INTRODUCCION	6
CAPITULO II. GENERALIDADES DEL TEMA	
II.1 Naturaleza Electroquímica de la corrosión ..	9
1) Polarización	11
2) Polarización por activación	12
3) Polarización por concentración	14
4) Polarización de resistencia	18
5) Polarización combinada	18
II.2 Modelo de la Capa de Difusión de Nernst	20
II.3 Tipos y Diseño de Electrodo de Disco	
Rotatorio	24
II.4 Ecuación de Levich	29
II.5 Aplicaciones del EDR en Corrosión	37
II.6 Antecedentes Bibliográficos	44
CAPITULO III. TRABAJO EXPERIMENTAL	
III.1 Aparatos y Reactivos	53
III.2 Obtención de Datos Experimentales	58
CAPITULO IV. RESULTADOS EXPERIMENTALES	61
CAPITULO V. DISCUSION DE RESULTADOS	
V.1 Determinación del mecanismo y cinética de la disolución anódica del Cu en NaCl 0.5M y en agua de mar artificial	85

V.2	Determinación del mecanismo y cinética de la disolución anódica del Cu90-Ni10 en NaCl 0.5M y en agua de mar artificial	88
CAPITULO VI.	CONCLUSIONES	91
CAPITULO VII.	BIBLIOGRAFIA	95
CAPITULO VIII.	APENDICES	
	APENDICE I	
	Dependencia de la densidad de corriente con la raíz cuadrada de la velocidad angular	98
	APENDICE II	
	Intervalo aplicable de velocidad angular para el EDR	99
	APENDICE III	
	Verificación y buen funcionamiento del EDR	101

CAPITULO I

INTRODUCCION

INTRODUCCION

En una solución la cual tiene condiciones de flujo laminar en estado estable, los iones son transferidos al electrodo por tres mecanismos principales :

(a) Migración, (b) Difusión y (c) Convección debida a la agitación mecánica.

Sobre un intervalo de voltaje determinado, la corriente depende solamente de las condiciones de agitación hidrodinámicas en estado estable, lo que determina el espesor efectivo de la capa límite de difusión a la superficie del electrodo.

Las ecuaciones para la velocidad de difusión en estado estable en un electrodo de disco rotatorio han sido resueltas por Levich (6).

Gracias a la resolución matemática de la difusión convectiva puede obtenerse una expresión analítica de la corriente límite. El electrodo de disco rotatorio permite fijar las condiciones de difusión bien definidas. Este electrodo consiste de un disco o cilindro de metal, el cual tiene una cara expuesta a la solución y es rotado sobre su centro. Debido a su rotación la solución entra en movimiento y el flujo se desplaza por la superficie del disco.

Las ventajas que el electrodo de disco rotatorio (EDR) ofrece son entre otras, que la corriente límite es independiente del tiempo y es muy estable, y puede ser fácilmente calculada. Otra es que ambas reacciones tanto anódica como catódica pueden ser estudiadas usando el metal apropiado.

Los estudios electroquímicos regularmente requieren de la separación de dos procesos simultáneos que ocurren en el electrodo

do sobre un mismo intervalo de potencial. La separación de estos procesos electroquímicos es bastante difícil.

Sin embargo como muestra Pleskov (4), esta separación puede ser realizada usando el EDR en el caso donde la velocidad de corrosión de uno de los dos procesos simultáneos es la misma difusión límite. En este caso uno de los dos procesos depende de la velocidad de rotación, dado que el segundo es independiente de la agitación. Dadas las ventajas anteriores el EDR es uno de los dispositivos electroquímicos más útiles, especialmente para el estudio del mecanismo y cinética de las reacciones electroquímicas.

El presente trabajo fue realizado primeramente para investigar los reportes de mediciones electroquímicas de velocidades de corrosión del Cu y Cu90-Ni10 en cloruro de sodio 0.5 M y en agua de mar artificial, mediante el uso del EDR.

Debido al empleo de las aleaciones de CuNi en sistemas marinos, dada su resistencia a la corrosión, ductilidad, soldabilidad y otras, se llevó a cabo el estudio del mecanismo y cinética de corrosión de las especies antes mencionadas.

La justificación y utilidad de este estudio se basa en la comparación de dos medios caracterizados por cloruro de sodio 0.5 M y agua de mar artificial, así como por el empleo de cobre y cuproníquel dadas las diferentes propiedades entre uno y otro, para su aplicación óptima según sea el caso.

Los resultados han sido resumidos en tablas para su comparación y localización inmediata.

CAPITULO II

GENERALIDADES DEL TEMA

II.1 NATURALEZA ELECTROQUIMICA DE LA CORROSION

Los cambios que pueden sufrir los materiales dependen de varios factores incluyendo en estos su comportamiento frente a la corrosión.

La termodinámica y la electroquímica son de gran importancia para controlar y entender la corrosión.

La termodinámica proporciona el estudio y el cálculo de la dirección espontánea de la reacción. En el caso de la corrosión los cálculos termodinámicos pueden determinar si la corrosión es teóricamente posible.

Desde un punto de vista ingenieril, lo más importante es la cinética ó la velocidad de corrosión. Los sistemas corroidos no se encuentran en equilibrio y por lo tanto los cálculos termodinámicos no pueden ser aplicados, para predecir la velocidad a la cual el metal se va a corroer necesitamos incluir factores cinéticos. En última instancia, lo que se buscará de la cinética es que nos proporcione la cantidad de metal por unidad de tiempo que se esta disolviendo en un medio dado, cuando este sistema es te desplazado de una situación de equilibrio.

La oxidación espontánea de los metales, representa un ataque destructivo de los mismos por el medio ambiente a través de reacciones químicas o electroquímicas. Los agentes oxidantes presentes en el ambiente pueden actuar en ausencia o en presencia de agua. En el primer caso el proceso se realiza por combinación directa del metal con la sustancia reaccionante y se conoce como corrosión seca ó corrosión química, mientras que en el segundo caso el proceso es de naturaleza electroquímica (1). Esta última se presenta cuando el metal está en contacto con los medios elec

trolfíticos, como agua, disoluciones salinas ó simplemente la humedad de la atmósfera o de los suelos.

Una reacción anódica es caracterizada por un incremento en la valencia ó por una producción de electrones. Un decremento en la valencia de carga o en el consumo de electrones, significa una reducción ó reacción catódica.

Durante la corrosión metálica, la velocidad de oxidación es igual a la de reducción (en términos de la producción y consumo electrónico). El concepto anterior esta ilustrado en la figura (2.1.1). Aquí un átomo de cinc ha sido transformado en un ión de cinc y dos electrones. Estos electrones los cuales permanecen en el metal son inmediatamente consumidos durante la reducción de los iones de hidrógeno.

La evolución de hidrógeno es una reacción catódica común puesto que en ácido ó en acidez media frecuentemente se le encuentra. La reducción de oxígeno también es muy común, puesto que cualquier solución acuosa en contacto con aire es capaz de producir esta reacción. La reducción del ión metálico y el depósito metálico son reacciones menos comunes.

Consideremos que sucede cuando el hierro es sumergido en agua ó en agua de mar la cual está expuesta a la atmósfera. Cuando la corrosión ocurre, la reacción anódica es:

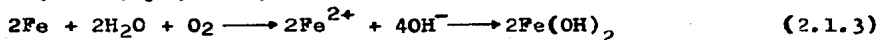


Puesto que el medio está expuesto a la atmósfera este contiene oxígeno disuelto. El agua y el agua de mar son casi neutras, y así la reacción catódica es :



Recordando que los iones de sodio y cloro no participan en la reacción, el total de la reacción puede ser obtenida adicionan

do (2.1.1) y (2.1.2) :



El hidróxido ferroso precipita a partir de la solución. Casi siempre este compuesto es inestable en soluciones oxigenadas y es oxidado a una sal férrica :



El producto final es la herrumbre.

Durante la corrosión más de una reacción de oxidación y reducción pueden ocurrir. Aún más importante es que más de una reacción de reducción puede ocurrir durante la corrosión. Considerando la corrosión de cinc en ácido clorhídrico aireado, dos reacciones catódicas son posibles: la evolución de hidrógeno y la reducción de oxígeno. Esto viene ilustrado en la figura (2.1.2).

Sobre la superficie del cinc existen dos reacciones de consumo de electrones. Puesto que las velocidades de oxidación y reducción deben ser iguales, incrementando la velocidad total de reducción, se incrementa la velocidad de disolución del cinc. De aquí que las soluciones ácidas que contienen oxígeno disuelto serán más corrosivas que las ácidas libres de aire.

POLARIZACION

Al estudiar en fisicoquímica la cinética de las reacciones químicas ó electroquímicas se encuentra que las velocidades de reacción están limitadas por una barrera de potencial que separa el estado inicial del final. En las reacciones electroquímicas,

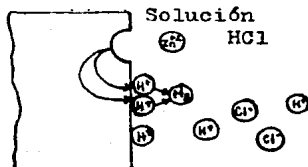


Fig.(2.1.1) Reacciones electroquímicas que ocurren durante la corrosión del cinc en ácido clorhídrico desaireado.

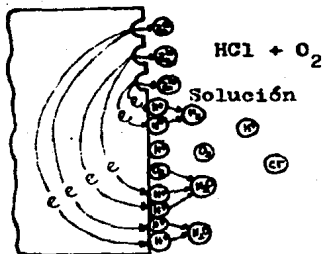


Fig. (2.1.2) Reacciones electroquímicas que ocurren durante la corrosión del cinc en HCl aireado.

las de corrosión entre ellas, se pueden modificar tales barreras, mediante variaciones del potencial de electrodo, es decir polarizándolo. El desplazamiento del potencial es función del grado de desequilibrio y sirve para cuantificar la polarización, η .

$$\eta = E - E_{\text{corr}} \quad (2.1.5)$$

POLARIZACION POR ACTIVACION

La polarización de activación se refiere a un proceso electroquímico el cual es controlado por una reacción en la interfase metal-electrolito. Esto se ilustra fácilmente considerando la evolución de hidrógeno sobre cinc durante la corrosión en solución ácida. La figura (2.1.3) muestra esquemáticamente algunos de los posibles pasos en la reducción de hidrógeno sobre una superficie de cinc. Estos pasos pueden ser aplicados en la reducción de cualquier especie sobre una superficie metálica.

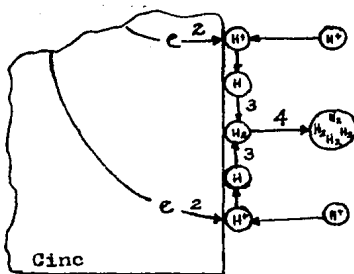


Fig. (2.1.3) Reacción de reducción de hidrógeno bajo control de activación. (Simplificado).

Estas especies primero deberán ser adsorbidas o ligadas a la superficie antes que la reacción pueda proceder de acuerdo al paso 1. Como continuación la transferencia electrónica, paso 2, debe ocurrir resultando en una reducción de las especies. En el paso 3 dos átomos de hidrógeno se combinan entonces para formar una burbuja de gas hidrógeno, paso 4. La velocidad de reducción de los iones de hidrógeno será controlada por el paso más lento de estos pasos. Numerosos mecanismos para la reducción de hidrógeno han sido propuestos, la mayoría de los cuales son mucho más complejos que el mostrado en la fig. (2.1.3).

El paso más lento durante la evolución de hidrógeno puede ser el paso de transferencia electrónica o la formación de moléculas de hidrógeno.

La relación entre la velocidad de reacción y el sobrepotencial por polarización de activación es :

$$\eta_a = \frac{RT}{\alpha n F} \log \frac{i}{i_0} \quad (2.1.6)$$

Donde η_a es el sobrepotencial, β es una constante, e i es la velocidad de oxidación o reducción en términos de la densidad de corriente. La ec. (2.1.6) es llamada Ecuación de Tafel, y β es frecuentemente denominada "pendiente β " ó constante de Tafel. La ec. (2.1.6) es graficamente ilustrada en la figura (2.1.4).

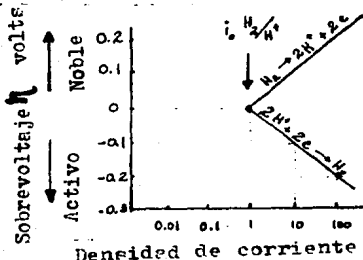


Fig. (2.1.4)

Polarización por activación, curva resultante mediante un electrodo de hidrógeno.

En la figura (2.1.4) se muestra que la velocidad de una reacción electroquímica es muy sensitiva a cambios pequeños en el potencial de electrodo. Además en el potencial reversible ó sobrevoltaje cero, no hay una velocidad neta de oxidación o reducción, puesto que ambas velocidades son iguales en este punto de intersección.

POLARIZACION POR CONCENTRACION

La polarización por concentración se refiere a las reacciones electroquímicas, las cuales son controladas por la difusión en el electrolito. Esto se puede ilustrar en la figura (2.1.5) para el caso de la evolución de hidrógeno. Aquí el número de iones de hidrógeno en solución es pequeño, y la velocidad de reducción es controlada por la difusión de iones hidrógeno a la superficie metálica. Notese que en este caso la velocidad de reducción es controlada por procesos que ocurren dentro, en el seno de la solución, más que en la superficie metálica.

La polarización por activación es el factor de control durante la corrosión en donde existe una concentración media ó alta de especies activas (ejemplo ácidos concentrados).

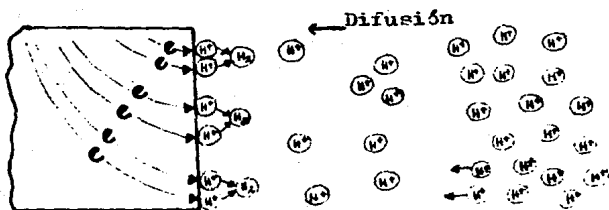


Fig. (2.1.5) Polarización por concentración durante la reducción de hidrógeno.

La polarización por concentración generalmente predomina cuando la concentración de la especie reducible es pequeña (ejemplo ácidos diluidos, soluciones de sales aireadas).

La polarización por concentración durante la disolución metálica es usualmente pequeña y puede ser omitida; esta es solo importante en las reacciones de reducción.

Cualquier cambio en el sistema el cual incremente la velocidad de difusión hará decrecer los efectos de la polarización por concentración y de aquí que incremente la velocidad de reacción. Así, incrementando la velocidad ó agitación del medio corrosivo se incrementará la velocidad solo si el proceso catódico es controlado por polarización por concentración. Si ambas reacciones catódica y anódica son controladas por polarización por activación la agitación no tendrá influencia sobre la velocidad de corrosión.

Una ilustración más esquematizada de la reacción de evolución de hidrógeno en el fenómeno de polarización por concentración se muestra en la figura (2.1.6), en donde a bajas velocidades de reducción la distribución de los iones de hidrógeno en la solución adyacente a la superficie del electrodo es relativamente uniforme.

A muy altas velocidades de reducción, la región adyacente a la superficie del electrodo, viene agotada en iones de hidrógeno.



Baja velocidad de reducción

Alta velocidad de reducción.

Fig. (2.1.6) Gradientes de concentración esquematizados, durante la evolución de hidrógeno.

Si la velocidad de reducción aumenta se llega a una velocidad límite la cual está determinada por la velocidad de difusión de los iones de hidrógeno a la superficie del electrodo.

Esta velocidad límite es la densidad de corriente límite i_L . Este representa la velocidad máxima de reducción posible para un sistema dado; la ecuación que representa este parámetro es la siguiente :

$$i_L = \frac{D n F C_B}{x} \quad (2.1.7)$$

Donde i_L es la densidad de corriente de difusión límite, D es el coeficiente de difusión de los iones reaccionantes, C_B es la concentración de los iones reaccionantes en el seno de la solución, y x es el espesor de la capa de difusión.

La ecuación (2.1.7) muestra que la corriente de difusión límite es una función del coeficiente de difusión, la concentración de los iones reaccionantes en la solución y el espesor de la capa de difusión. Cualquier cambio que afecte estos parámetros influye en la corriente de difusión límite. Generalmente se observa que existe una relación lineal entre la concentración de iones reactivos en solución y la densidad de corriente de difusión límite indicada en la ecuación (2.1.7). El espesor de la capa de difusión es influenciado por la forma particular del electrodo, la geometría del sistema, y por las condiciones hidrodinámicas. La agitación tiende a decrecer el espesor de la capa de difusión debido a las corrientes convectivas y consecuentemente el incremento en la densidad de corriente límite de difusión.

La densidad de corriente límite de difusión es usualmente significativa solo durante procesos de reducción y es generalmente despreciable durante las reacciones de disolución metálica.

De aquí que la densidad de corriente de difusión límite, puede ser ignorada durante la mayoría de las reacciones de disolución metálica.

Existe un suministro casi ilimitado de átomos metálicos debido a la disolución. No obstante la densidad de corriente de difusión límite de un sistema particular está precisamente definida por la ecuación (2.1.7); la magnitud del espesor de la capa difusa es extremadamente difícil de calcular excepto para sistemas muy simples. El valor del espesor de la capa difusa debe ser determinado por mediciones experimentales empíricas.

Si consideramos un electrodo en el cual no hay polarización por activación, entonces la ecuación de polarización por concentración es :

$$\eta_c = 2.3 \frac{RT}{nF} \log \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (2.1.8)$$

Una representación gráfica de la ecuación (2.1.8) es mostrada en la figura (2.1.7). La polarización por concentración no aparece aparentemente hasta que la densidad de corriente neta de reducción llega hasta la densidad de corriente de difusión límite. La corriente neta de reducción llega asintóticamente hasta la densidad de corriente de difusión límite. Examinando la ecuación (2.1.8) se ve que cuando la corriente de reducción neta es igual a la corriente de difusión límite, el sobrevoltaje es igual a infinito

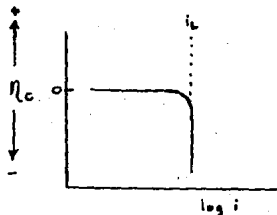


Fig. (2.1.7)

Curva de polarización por concentración (proceso de reducción).

POLARIZACION DE RESISTENCIA

Cuando el metal se recubre de capas de productos de corro -- sión poco conductores, o si la resistividad del electrodo es elevada, tiene lugar un desplazamiento apreciable del potencial cuando mayor sea la corriente por efecto de la caída óhmica entre la superficie metálica y el electrodo de referencia.

En casos extremos de formación de películas de óxido aislantes, la polarización de resistencia puede elevarse a varias decenas o centenares de voltios, como durante la anodización del aluminio, niobio o tántalo.

POLARIZACION COMBINADA

Sobre un electrodo se dan simultáneamente varios tipos de polarización, si bien una de ellas suele predominar claramente sobre las otras. La polarización total será :

$$\eta_T = \eta_a + \eta_c + \eta_r \quad (2.1.9)$$

En soluciones acuosas, la polarización de resistencia puede normalmente despreciarse en las proximidades de E_{corr} , y η_c no suele ser importante a velocidades de reacción pequeñas, si bien crece su significancia en las reacciones de reducción, hasta controlar a veces el proceso parcial catódico. En estas condiciones la polarización por activación usualmente lleva el control.

Durante la disolución anódica, la polarización por concentración no es un factor decisivo, y la ecuación para la cinética está dada por :

$$\eta_{\text{dis}} = \beta \log \frac{i}{i_0} \quad (2.1.10)$$

Durante el proceso de reducción tal como la evolución de hidrógeno o la reducción de oxígeno, la polarización por concentración viene a ser la más importante, así como la velocidad de re--

ducción se aproxima a la densidad de corriente de difusión límite. Las características de polarización para el proceso de reducción se obtienen combinando las ecuaciones (2.1.6) y (2.1.7) con sus signos respectivos :

$$\eta_{\text{red}} = -\beta \log \frac{i}{i_0} + 2.3 \frac{RT}{nF} \log \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (2.1.11)$$

La ecuación (2.1.11) se ilustra gráficamente en la figura (2.1.9). La ecuación anterior se aplica a cualquier reacción de reducción y la ecuación (2.1.10) a casi todas las reacciones de disolución anódica. Las excepciones para la ecuación (2.1.10), son aquellos metales que demuestran un comportamiento activo-pasivo.

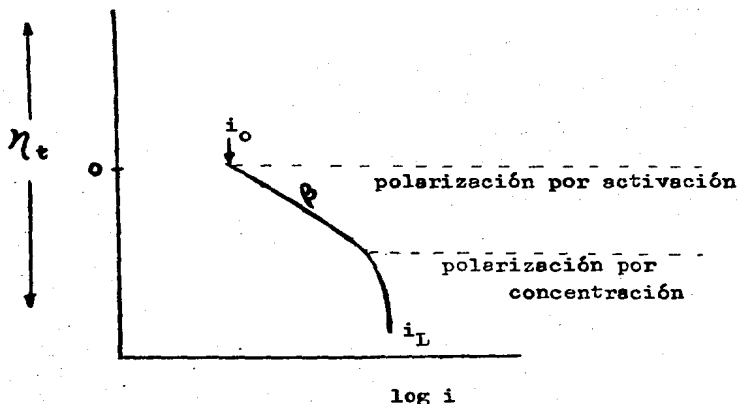


Fig. (2.1.9) Curvas de polarización de activación y de concentración.

II.2 MODELO DE LA CAPA DE DIFUSION DE NERNST

Cuando se produce un cambio de las concentraciones en la interfase de los aceptores y donadores de electrones respecto a los valores que tienen en el seno de la disolución, se producirá una variación de concentración con la distancia desde la interfase hasta el seno de la solución. Sin embargo lo que importa en cuanto a la reacción de transferencia de carga es concerniente al gradiente de concentración en la interfase debido a que este gradiente desencadena el flujo de difusión J_D .

Incluso cuando existe una convección con flujo laminar del electrolito, el transporte en la capa (supuestamente) estancada, adyacente al electrodo, se produce por difusión y el gradiente de concentración en la capa rige el flujo J . Así usando la ley de Fick de difusión tenemos :

$$\frac{i}{nF} = J_D = -D \left(\frac{dc}{dx} \right)_{x=0} \quad (2.2.1)$$

En general este perfil de concentración es tal que existe una variación lineal de la concentración, sobre pequeñas distancias desde la interfase aproximándose después asintóticamente al valor que tiene en el seno de la disolución.

En este contexto Nernst plantea una simplificación; se podría extrapolar la parte lineal de la gráfica como en la figura (2.2.1) que representa la concentración en función de la distancia hasta que esta interseca el valor correspondiente a la concentración en el seno de la disolución a una distancia δ de la interfase. Entonces el gradiente de la concentración en $x=0$, es decir $(dc/dx)_{x=0}$, puede ser reemplazado por $(c^0 - c_{x=0}) / \delta$ entonces :

$$\frac{i}{nF} = J_D = -D \frac{c^0 - c_{x=0}}{\delta} \quad (2.2.2)$$

En esta aproximación se puede considerar que la difusión tiene lugar en una región paralela a la interfase, es decir a través de la capa de difusión de Nernst, de espesor efectivo δ .

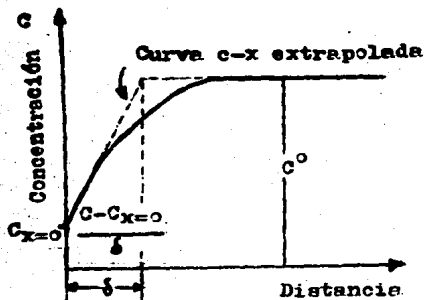


Fig. (2.2.1) El espesor de la capa de difusión de Nernst se obtiene al extrapolar la parte lineal del cambio de concentración al valor de la concentración en el seno de la solución.

Existe siempre un gradiente de concentración en la interfase. Si el perfil de concentración no es estabilizado por convección forzada, el espesor efectivo de la capa de difusión varía con el tiempo en el caso de difusión lineal semi-infinita, (ver ecuación 2.2.5) hasta que se establece la convección natural y esta fija el perfil de concentración.

En el caso de convección forzada, por ejemplo agitando, donde el transporte convectivo de las especies hacia y desde el electrodo es mucho más rápido que por convección natural, los gradientes de concentración llegan a alcanzar distancias mucho menores a δ .

El valor preciso de la capa de difusión de Nernst δ , depende en gran medida de la efectividad de la convección forzada, siendo tanto menor, cuanto mayor sea su efectividad. Generalmente, la convección es laminar en aquellas zonas en que el valor de δ , y por tanto del gradiente de concentración, es gobernada por la geometría del electrodo, la viscosidad cinemática, el coeficiente de difusión y la velocidad del líquido causada por la agitación. El flujo turbulento es también usualmente involucrado cuando el electrolito es agitado. Ambos tipos de convección han sido descritos matemáticamente por Levich

Ya que δ representa sólo una propiedad aproximada y simplificada, esto dificulta evaluarla numéricamente desde el punto de vista de la teoría fundamental. Sin embargo, resulta que, de forma aproximada y en el sentido de indicar el orden de magnitud se puede introducir artificialmente un valor de δ de 0.05 cm en disoluciones de convección forzada, lo cual es útil

para los cálculos correspondientes a la electródica controlada por transporte. Cuando se induce una convección artificial (agitación por rotación del electrodo) en un medio, el valor de δ depende enteramente del grado de agitación. El valor puede ser reducido a 10^{-3} cm y siempre a valores más pequeños con una agitación suficientemente alta.

En la tabla (2.2.1) figura el valor de δ en tres situaciones que se han calculado suponiendo que el disco rotatorio tiene la forma representada en la figura (2.2.2) y vale 0.05 cm en las disoluciones estacionarias.

La variación de δ con el tiempo, antes de introducir la convección natural depende de cómo se provoca el proceso de difusión. Si en el momento de $t=0$ se aplica una densidad de corriente constante, se puede obtener la variación de la capa de difusión efectiva a partir de las ecuaciones (2.2.1) y

(2.2.2) :

$$C^0 - C_{x=0} = - \frac{i}{nF} \frac{\delta}{D} = - \frac{2i}{nF} \sqrt{\frac{t}{\pi D}} \quad (2.2.3)$$

o bien,

$$\delta = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{Dt} \quad (2.2.4)$$

las cuales indican que el espesor de la capa de difusión efectiva es directamente proporcional a la raíz cuadrada del tiempo.

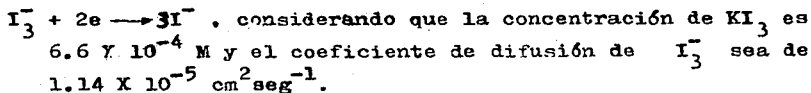
Se puede también demostrar, que si se considera un proceso de transferencia de carga controlado por difusión, que se produce a un potencial constante a $t=0$, el espesor de la capa de difusión viene dado por :

$$\delta = \sqrt{\pi Dt} \quad (2.2.5)$$

lo que asimismo muestra la dependencia de δ , siendo proporcional a la raíz cuadrada del tiempo.

TABLA (2.2.1)

Influencia de la velocidad de rotación de un electrodo de disco rotatorio sobre el espesor de la capa de difusión con densidad de corriente límite para la reacción :



Condición de electrodo	Densidad de corriente límite i_L , $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$	Espesor de la capa de difusión, cm
Estacionario	28.9	0.05
Rotando a 50 rpm	134.1	0.011
Rotando a 240 rpm	292.1	0.005

Acerca de la teoría de los gradientes de concentración en los electrodos, para observarlos se han ideado métodos experimentales basados en la relación de dependencia entre el índice de refracción y la concentración.

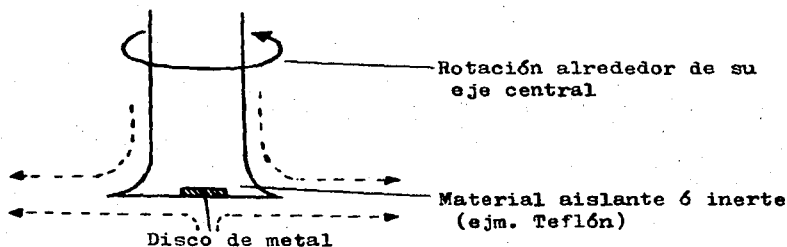


Figura (2.2.2)

Representación esquemática de un electrodo de disco rotatorio. Las líneas punteadas indican el flujo de electrolito producido por la rotación.

II.3 TIPOS Y DISEÑO DE ELECTRODOS DE DISCO ROTATORIO

Dependiendo de la aplicación requerida, el diseño de un montaje de disco rotatorio debe cumplir las diferentes demandas.

Para la mayoría de los trabajos analíticos, las velocidades de rotación de 100 a 2000 rpm son suficientes, y la aproximación de sus mediciones puede quedar dentro de un 5% de error.

Casi siempre, las mediciones cinéticas sobre las reacciones de electrodo por lo regular requieren de una agitación muy intensa (10,000-30,000 rpm), mientras las determinaciones aproximadas de los coeficientes de difusión requieren que la velocidad de rotación sea medida precisamente, con un error menor al 0.5% y con un cabeceo axial y radial (0.01mm o menos) mínimo.

Los diseños de montajes complejos para velocidades angulares altas (20,000-30,000 rpm) requieren atención cuidadosa en su diseño. Por consiguiente no es conveniente señalar una herramienta universal ideal para toda clase de aplicaciones. El diseño debe seguir estrictamente los requerimientos de aplicación del aparato de disco rotatorio en relación a los problemas bajo estudio.

El material del electrodo en estudios de electropulido, oxidación de metales, de reacciones cinéticas electroquímicas de metales nobles, etc., está obviamente determinado por el problema bajo estudio. En estudios de cinética de difusión, de coeficientes de difusión y de concentración de las especies disueltas, se utilizan comúnmente electrodos metálicos (platino, oro), así como también amalgamas y electrodos de grafito.

El diámetro del disco está determinado también por las características del estudio. La teoría del disco rotatorio está, estrictamente hablando, desarrollada para un disco infinito. Por consiguiente para mediciones muy exactas (ejm. coeficientes de difusión), éstos deben ser llevados a cabo en electrodos cuyos radios r_0 excedan por lo menos un orden de magnitud del -

espesor de la capa límite δ . En trabajos muy rápidos se han empleado discos de 10 cm de diámetro. Casi siempre los electrodos grandes no son muy convenientes, especialmente en trabajos que requieren velocidades altas de rotación, por consiguiente los discos empleados son de 1 a 10 mm de diámetro, y la velocidad de rotación es escogida tal que $\delta \ll r_0$.

Otro importante factor que requiere consideración, en relación a la selección del diámetro del disco y el rango de las velocidades de rotación, es la necesidad de mantener condiciones laminares del flujo del líquido. La transición a flujo turbulento ocurre para un disco bien centrado con una superficie plana a un número de Reynolds dado por :

$$Re = r_0^2 \omega / \nu \quad 10^5 \quad (2.3.1)$$

r_0 .- radio del electrodo de disco rotatorio

ω .- velocidad angular del disco

ν .- componente azimutal del vector velocidad del líquido

Cuando se utilizan polarógrafos automáticos para registrar las curvas de polarización, las dimensiones del electrodo son determinadas por la máxima corriente para la cual el polarógrafo está diseñado, la cual usualmente es de 10^{-4} a 10^{-3} A. Por consiguiente usualmente se emplean microelectrodos (1mm de diámetro).

El electrodo de disco rotatorio consiste usualmente de un disco metálico montado sobre un tubo o vástago, el cual sirve también como guía de la corriente. Las partes del electrodo que no trabajen y que están en contacto con la solución son aisladas o se construyen de un material aislante.

Los electrodos de platino están sellados en vidrio. Los electrodos de microdiscos pueden ser construidos sellando un sople de platino de 1mm de diámetro en vidrio y afilando la orilla más baja del electrodo perpendicularmente al eje de rotación, ver figura (2.3.1)a .

Si el material del electrodo no puede ser sellado en vidrio su base inferior puede ser torneada en la forma de un cono trun-

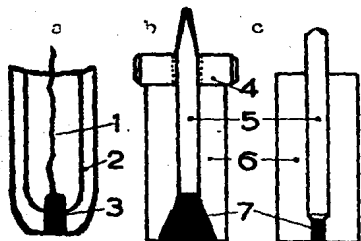


Figura (2.3.1) Varios diseños de electrodos de disco rotatorio; 1)Guía de corriente; 2)Vidrio 3)Platino; 4)Tornillo; 5)Eje metálico; 6)Material plástico; 7)Metal investigado.

cado montado sobre una base de vidrio o de material plástico, figura(2.3.1 b). El electrodo puede ser también cilíndrico, presionado en un soporte de material plástico, figura(2.3.1 c).

Los materiales aislantes más convenientes son el teflón y el polietileno debido a su comportamiento inerte. Otros materiales plásticos que se usan son; el poliestireno, resina epóxica, etc.

No es recomendable usar vidrio para electrodos rotatorios a 10,000 rpm ó más, debido a que el balanceo y centrado del sistema rotatorio del vidrio trabajando a altas velocidades angulares es difícil.

La forma del soporte aislante juega un papel importante en la exactitud de las mediciones. Cerca de las orillas del disco la turbulencia puede aparecer aún a velocidades de rotación relativamente bajas y causar un incremento en la corriente límite. A fin de excluir este error, el electrodo se construye como se muestra en la figura (2.3.2). Una capa suficientemente gruesa del aislante que asegura la ausencia de efectos de agitación adicional en las orillas.

La forma superficial del soporte aislante se escoge

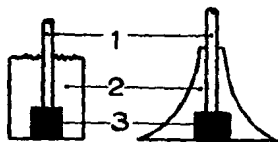


Figura (2.3.2) Disco rotatorio en un aislante cilíndrico y en un sostenedor cónico. 1)Eje; 2)Material plástico; 3)Metal de investigación

para minimizar la agitación adicional causada por la rotación del mismo. Riddiford (8) llevó a cabo un estudio especial, señalando la optimización de la forma del aislante. Varios tipos de electrodos aislados, con teflón usados en este estudio se muestran en la figura (2.3.3). En todos los casos, el diámetro del electrodo de trabajo fué mucho más pequeño (3mm) que el diámetro externo del aislante (15-30mm). Sus experimentos consistieron en mediciones de la corriente límite de la reducción de KI_3 (exceso de KI) como una función de la relación del radio mayor y el radio menor del aislante.

Los valores experimentales de la corriente fueron comparados con cálculos teóricos de acuerdo a la ecuación :

$$i_L = 0.621 nFC^* D^{2/3} \nu^{-1/2} \omega^{1/2} \{1 + 0.3539(D/\nu)^{0.36}\}^{-1} \quad (2.3.2)$$

Donde i_L es la densidad de corriente límite de difusión, n es el número de electrones transferidos en la reacción electroquímica, F es una función dimensional de $u/r\omega$, donde u es el componente radial del vector de la velocidad del líquido, r es el eje radial y ω es la velocidad angular del disco, C^* es la concentración en el seno del líquido, D es el coeficiente de difusión, ν es la componente azimutal del vector de la velocidad del líquido. Simultáneamente las líneas de corriente fueron observadas en un electrodo coloreado.

Se demostró que las corrientes límite se acercaban a los valores teóricos que se obtuvieron a 50 y 240 rpm en los electrodos del tipo B (1% de desvisción).

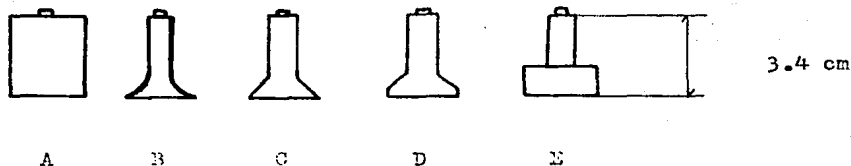


Figura (2.3.3) Varios tipos de cuerpos aislantes del EDR

El error se incrementa especialmente a altas velocidades de agitación, cuando fueron usados electrodos del tipo C y A(2-3%). Los electrodos del tipo D y E fueron insatisfactorios.

Evidentemente, el criterio establecido para la ausencia de errores debidos a las inconvenientes condiciones hidrodinámicas es la neutralización de los flujos del líquido que fluyen arriba y abajo del plano del disco. El flujo en la celda real corresponde más cercanamente a las condiciones consideradas en los cálculos donde las líneas de corriente no cruzan este plano. Esto ha sido observado en el caso del electrodo B con una relación seleccionada correctamente de su radio mayor y su radio menor, ver figura (2.3.4).

Sin embargo la construcción más simple envuelve un soporte cilíndrico del tipo A, el cual se puede usar en el estudio de la gran mayoría de problemas.

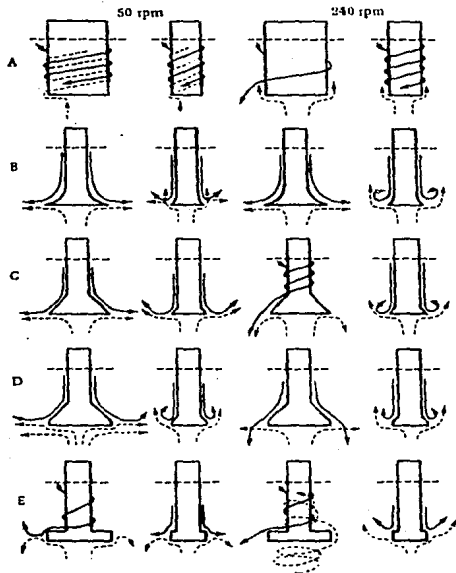


Figura (2.3.4) Líneas de corriente cerca del electrodo de disco rotatorio (de acuerdo con la fig. (2.3.3)). Las líneas punteadas horizontales indican el nivel de la solución en la celda.

II.4 ECUACION DE LEVICH

Uno de los pocos sistemas de flujo convectivo para el cual las ecuaciones hidrodinámicas se han resuelto rigurosamente en estado estable es el electrodo de disco rotatorio, EDR.

El perfil de velocidad v , de un fluido cerca de un disco rotatorio fue obtenido por von Karman y Cochran (6), resolviendo las ecuaciones hidrodinámicas bajo condiciones de estado estable. Cualitativamente, el disco cuando gira arrastra el fluido a lo largo de su superficie y por fuerza centrífuga, arroja la solución hacia fuera del centro en una dirección radial.

El fluido en la superficie del disco es reaprovisionado por un flujo normal hacia la superficie. Por la simetría del sistema es conveniente escribir las ecuaciones hidrodinámicas en términos de coordenadas cilíndricas y , r y ϕ , figura (2.4.1). Para las coordenadas cilíndricas :

$$v = \mu_1 v_r + \mu_2 v_y + \mu_3 v_\phi \quad (2.4.1)$$

$$\nabla = \mu_1 (\partial/\partial_r) + \mu_2 (\partial/\partial_y) + (\mu_3/r) (\partial/\partial_\phi) \quad (2.4.2)$$

Donde μ_1 , μ_2 y μ_3 son los vectores unitarios en las direcciones de cambios positivos de r , y y ϕ a un punto dado. En contraste con los vectores cartesianos usuales i , j y k , los vectores μ_1 y μ_3 tienen direcciones que dependen de la posición del punto; así que la divergencia y el Laplaciano toman formas más complejas.

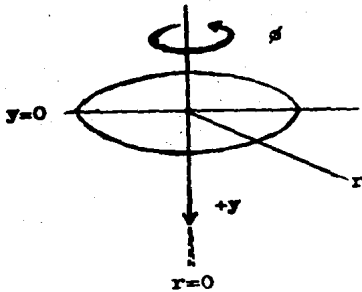


Figura (2.4.1)
Coordenadas polar cilíndricas
para EDR.

En particular ,

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} (U_r r^2) + \frac{\partial}{\partial y} (U_y r^2) + \frac{\partial}{\partial \phi} U_\phi \right] \quad (2.4.3)$$

$$\nabla^2 = \frac{1}{r} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(r \frac{\partial}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \right] \quad (2.4.4)$$

Aquí se considera que estén ausentes los efectos gravitacionales ($f=0$), y que existe un efecto de flujo especial en la orilla del disco. En la superficie del disco ($y=0$), $U_r=0$, $U_y=0$ y $U_\phi = \omega r$. Esto implica que la solución es barrida a lo largo de la superficie del disco a una velocidad angular (ω). En el seno de la solución : ($y \rightarrow \infty$), $U_r=0$, y $U_\phi=0$ y $U_y = -U_0$. Así lejos del disco, no existe flujo en las direcciones r y ϕ , pero la solución fluye a una velocidad límite, U_0 , hacia el disco, con U_0 determinada por la solución del problema. El tratamiento de este problema por von Karman y Cochren produce valores de las velocidades en la forma de series infinitas en términos de la variable dimensional γ , donde :

$$\gamma = \left(\frac{\omega}{\nu} \right)^{1/2} y \quad (2.4.5)$$

$$U_r = r \omega F(\gamma) = r \omega \left(a \gamma - \frac{\gamma^2}{2} - \frac{1}{3} b \gamma^3 + \dots \right) \quad (2.4.6)$$

$$U_{\theta} = r\omega G(\gamma) = r\omega(1+b\gamma + \frac{1}{3}a\gamma^3 + \dots) \quad (2.4.7)$$

$$U_y = (\omega\gamma)^{1/2} H(\gamma) = (\omega\gamma)^{1/2} (-a\gamma^2 + \frac{\gamma^3}{3} + \frac{b\gamma^4}{6} + \dots) \quad (2.4.8)$$

donde $a = 0.51023$, $b = -0.6159$.

En el empleo del EDR en estudios electroquímicos, las velocidades importantes son U_r y U_y (ver fig. (2.4.2)). Cerca de la superficie del disco rotatorio, $y \rightarrow 0$ ($\delta\gamma \rightarrow 0$) y estas velocidades son dadas por:

$$U_y = (\omega\gamma)^{1/2} (-a\gamma^2) = -0.51 \omega^{3/2} \gamma^{-1/2} \gamma^2 \quad (2.4.9)$$

$$U_r = r\omega(a\gamma) = 0.51 \omega^{3/2} \gamma^{-1/2} r\gamma \quad (2.4.10)$$

Una representación del vector de las velocidades de flujo se muestra en la figura (2.4.3). La velocidad límite en la dirección y , U_0 , es:

$$U_0 = \lim_{y \rightarrow \infty} U_y = -0.88447 (\omega\gamma)^{1/2} \quad (2.4.11)$$

A $\gamma = (\omega/y)^{1/2}$, $y = 3.6$, $U_y \simeq 0.8 U_0$. La distancia correspondiente, $y_h = 3.6 (\nu/\omega)^{1/2}$, es llamada espesor de la capa límite hidrodinámica (ó algunas veces momentum ó Número de Prandtl)

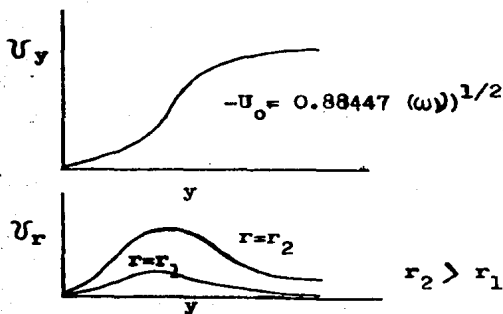


Figura (2.4.2) Variación de los componentes normal (U_y) y radial (U_r) de la velocidad del fluido en función de y y r .

y aproximadamente representa el espesor de la capa del líquido barrida por el EDR. Para el agua ($\nu \approx 0.01 \text{ cm}^2/\text{s}$) a valores de ω de 100 y 10^4 s^{-1} , y_h es 0.36 y $3.6 \times 10^{-3} \text{ cm}$ respectivamente.

Una vez que el perfil de velocidad ha sido determinado, la ecuación de difusión convectiva, (6) es la siguiente :

$$\left[\frac{\partial c_j}{\partial t} = D_j \nabla^2 c_j - v \cdot \nabla c_j \right]$$

Para el EDR, esta ecuación se escribe en las coordenadas convenientes y se puede resolver aplicando las condiciones límite apropiadas.

En contraste al movimiento que aparece en una solución no agitada en un electrodo plana, el cual decae a cero, la corriente en el EDR decrece hasta alcanzar un valor estacionario. Bajo estas condiciones, las concentraciones cerca del electrodo no su fren variación en función del tiempo, $\partial C_0 / \partial t = 0$, y la ecuación de difusión convectiva en estado estable, escrita en términos de coordenadas cilíndricas, viene dada por : ec.(2.4.12)

$$V_r \left(\frac{\partial C_0}{\partial r} \right) + V_\theta \left(\frac{\partial C_0}{\partial \theta} \right) + V_y \left(\frac{\partial C_0}{\partial y} \right) = D \left[\frac{\partial^2 C_0}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_0}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_0}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2 C_0}{\partial \theta^2} \right) \right]$$

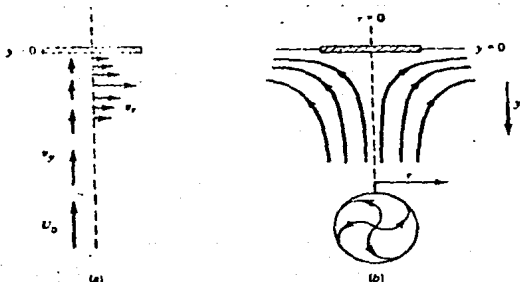


Fig.(2.4.3) (a) Representación del vector de las velocidades del fluido cerca del disco. (b) Resultante esquemática de las líneas de corriente.

Para la condición de corriente límite, a $y=0$, $C_0=0$, y $\lim_{y \rightarrow \infty} C_0 = C_0^*$. Por razones de simetría C_0 no es una función de ρ por lo tanto, $\partial C_0 / \partial \rho = (\partial^2 C_0 / \partial \rho^2) = 0$. También, y no depende de r (ec 2.4.8), y a $y=0$, $(\partial C_0 / \partial r) = 0$. Así, a través de la cara del electrodo de disco, la cual es, $0 \leq r \leq r_1$, donde r_1 es el radio del disco, $(\partial C_0 / \partial r) = 0$ para toda y . Esto conduce a una simplificación considerable en (2.4.12) produciendo:

$$y \left(\frac{\partial C_0}{\partial y} \right) = D \frac{\partial^2 C_0}{\partial y^2} \quad (2.4.13)$$

o por sustitución de el valor de y de la ecuación (2.4.9) y arreglandola:

$$\frac{\partial^2 C_0}{\partial y^2} = \frac{-y^2}{B} \frac{\partial C_0}{\partial y} \quad (2.4.14)$$

Donde $B = D \omega^{-3/2} \nu^{1/2} / 0.51$. Esto se puede resolver directamente al realizar una integración. Para hacer el trabajo fácilmente, asignamos a $X = \partial C_0 / \partial y$, tal que $\partial X / \partial y = \partial^2 C_0 / \partial y^2$. En $y=0$, $X=X_0 = (\partial C_0 / \partial y)_{y=0}$. Entonces (2.4.14) viene dada por:

$$\frac{\partial X}{\partial y} = \left(\frac{-y^2}{B} \right) X \quad (2.4.15)$$

$$\int_{X_0}^X \left(\frac{dX}{X} \right) = \left(\frac{-1}{B} \right) \int_0^y y^2 dy \quad (2.4.16)$$

$$\frac{X}{X_0} = \exp \left(\frac{-y^3}{3B} \right) \quad (2.4.17)$$

$$\frac{\partial C_0}{\partial y} = \left(\frac{\partial C_0}{\partial y} \right)_{y=0} \exp \left(\frac{-y^3}{3B} \right) \quad (2.4.18)$$

Integrando una vez más se encuentra que :

$$\int_0^{Co^*} dCo = \left(\frac{\partial Co}{\partial y} \right)_{y=0} \int_0^{\infty} \exp \left(\frac{-y^3}{3B} \right) dy \quad (2.4.19)$$

La integral definida del lado derecho se resuelve al sustituir a $y^3/3B=z$, esto es $(3B)^{1/3} \Gamma(4/3)$ ó $0.8934 (3B)^{1/3}$, donde $B = D^{-3/2} \nu^{1/2} / 0.51$. Así :

$$Co = \left(\frac{\partial Co}{\partial y} \right)_{y=0} 0.8934 \left(\frac{3D \omega^{-3/2} \nu^{1/2}}{0.51} \right)^{1/3} \quad (2.4.20)$$

La corriente viene dada por :

$$i = nFAD \left(\frac{\partial Co}{\partial y} \right)_{y=0} \quad (2.4.21)$$

donde, bajo las condiciones de corriente límite, $i=i_L$. De la ecuación (2.4.20) y (2.4.21) obtenemos la ecuación de Levich :

$$i_L = 0.620 nFAD^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} Co^* \quad (2.4.22)$$

Esta ecuación se aplica a la condición límite de transferencia de masa en el EDR y predice que i_L es proporcional a Co^* y a $\omega^{1/2}$. Se puede definir la constante de Levich como : $i_L / \omega^{1/2} Co^*$, lo cual es análogo para el EDR con la constante de corriente de difusión o para el caso de la función de corriente en Voltametría ó también para la constante de tiempo de tránsito en cronopotenciometría. Recordando que el modelo de la capa simple de difusión en estado estable puede expresarse como :

$$i_L = nFAm_0 Co^* = nFA \left(\frac{D}{\delta} \right) Co^* \quad (2.4.23)$$

Así para el EDR :

$$m_o = \frac{D}{\delta} = 0.620 D^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} \quad (2.4.24)$$

$$\delta = 1.61 D^{1/3} \omega^{-1/2} \nu^{1/6} \quad (2.4.25)$$

Los conceptos y resultados del modelo de la capa de difu -- sión pueden ser usados en problemas utilizando el EDR, y cuando se necesita un valor apropiado de δ , este valor puede ser sustitui do en el producido en la ecuación (2.4.25).

El perfil de concentración en la condición de corriente lí mite se puede obtener de la ecuación (2.4.19) al realizar la in tegración entre 0 y $Co(y)$; así :

$$\int_0^{Co(y)} dCo = Co(y) = \left(\frac{\partial Co}{\partial y} \right)_{y=0} \int_0^y \exp \left(\frac{-y^3}{3B} \right) dy \quad (2.4.26)$$

De (2.4.20) obtenemos :

$$\left(\frac{\partial Co}{\partial y} \right)_{y=0} = \frac{Co^*}{0.8934} (3B)^{1/3} \quad (2.4.27)$$

Esto puede reducirse si $u^3 = y^3/3B$; $dy = du (3B)^{1/3}$

Entonces (2.4.27) será :

$$Co(y) = \left(\frac{Co^*}{0.8934} \right) \int_0^y \exp(-u^3) du \quad (2.4.28)$$

donde $Y=y/(3B)^{1/3}$. El perfil de concentración para Co bajo estas condiciones se muestra en la figura (2.4.4).

De lo anterior se obtiene :

$$i = 0.620 nFD^{2/3} A \omega^{1/2} \nu^{-1/6} \left[Co - Co(y=0) \right] \quad (2.4.29)$$

Alternativamente (2.4.29) puede escribirse en términos de lo que se definió en (2.4.25) para darnos :

$$i = \frac{nFAD \left[Co^* - Co(y=0) \right]}{\delta} = nFAm_o \left[Co - Co(y=0) \right] \quad (2.4.30)$$

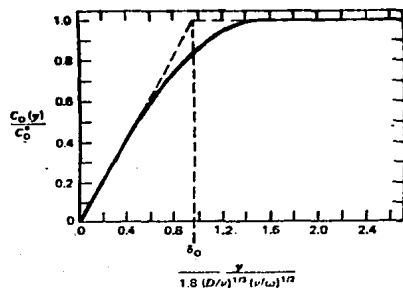


Figura (2.4.4)
Perfil de concentración
de especies O.

Para una reacción de tipo Nernst, en donde la combinación de la ecuación de Nernst para el par O,R, para varias corrientes y corrientes límites produce la ecuación de onda voltamétrica ;

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{i_L - i}{i - i_L} \right) \quad (2.4.31)$$

donde,

$$E_{1/2} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D_R}{D_O} \right)^{2/3} \quad (2.4.32)$$

Hay que notar que la forma de la onda para la reacción reversible total es independiente de ω . Así que i_L varía con $\omega^{1/2}$, e i a cualquier potencial debe variar en función de $\omega^{1/2}$.

Combinando i_k (corriente en ausencia de cualquier efecto de transferencia de masa) e i_L establecemos :

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_L} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{0.620 nFA C^0} \frac{1}{D^{2/3} \omega^{1/2}} \quad (2.4.33)$$

Claramente $1/\omega^{1/2}$ es una constante sólo cuando i_k ó $K(E)$ es muy grande. Cuando este no es el caso la gráfica de $1/i$ vs. $\omega^{1/2}$ resultará una curva y tenderá hacia el límite $i=i_k$ como $\omega \rightarrow \infty$ figura (2.4.5).

Una gráfica de $1/i$ vs. $1/\omega^{1/2}$ que observe linealidad, (ver apéndice I), donde puede extrapolarse a $\omega^{-1/2}=0$ para darnos $1/i_k$.

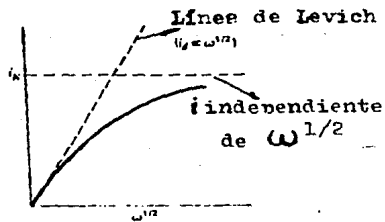


Figura (2.4.5)
Variación de i con $\omega^{1/2}$ en EDR para la reacción de electrodo con cinética lenta (a E constante).

Determinando i_k a diferentes valores de E, se pueden determinar los parámetros cinéticos K^0 y α , figura (2.4.6). Una aplicación típica de este procedimiento se ilustra en la figura (2.4.7), la cual muestra líneas para la reducción de O_2 y HO_2^- en un electrodo de oro en solución alcalina.

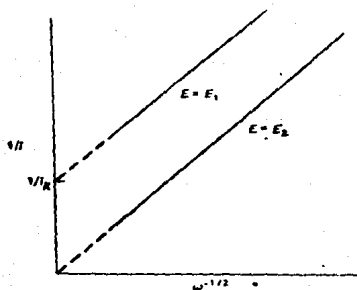


Figura (2.4.6)
Variación de $1/i$ con $\omega^{-1/2}$ a E_1 donde la velocidad de transferencia electrónica es suficientemente lenta para actuar como factor límite y a E_2 donde la transferencia electrónica es rápida. En ambos casos la pendiente es:

$$(0.620 \text{ nFA Co}^* D^{2/3})^{-1/6} \omega^{-1/6} - 1$$

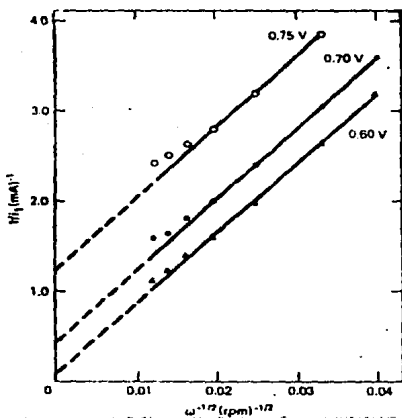


Figura (2.4.7)
Gráfica de $1/i_L$ vs. $\omega^{-1/2}$
para la reducción de O_2 a
 HO_2^- en un electrodo de
oro en NaOH 0.1M saturado
de O_2 con EDR,
($A = 0.196 \text{ cm}^2$).

II.5 APLICACIONES DEL EDR EN CORROSION

Los electrodos hechos de materiales sólidos se han usado desde hace mucho tiempo en estudios de corrosión.

Sin embargo, sus aplicaciones han sido complicadas por muchos problemas, tales como pasividad de la superficie del electrodo, decremento del área superficial efectiva por formación de productos intermedios en reacciones superficiales, formación por varias reacciones indeseables de óxidos superficiales y películas capaces de afectar las mediciones. Además de las dificultades en la limpieza de la superficie durante la cual las características de la superficie y la geometría del electrodo se cambian frecuentemente.

Por estas y otras razones, es frecuentemente imposible obtener resultados reproducibles y los valores de medición pueden variar con el tiempo.

Con la mayor parte de los electrodos sólidos, es difícil o casi imposible describir el transporte de masa por una ecuación rigurosa.

El EDR resuelve la mayoría de los problemas relacionados con el uso de electrodos sólidos, desde ambos puntos de vista, experimental y teórico. La limpieza fácil de la superficie del electrodo por pulido sin cambiar su geometría, y el simple cambio de las condiciones experimentales por variaciones en la velocidad de rotación son muy importantes experimentalmente. Una relación entre el valor medido y la cantidad a ser determinada puede ser frecuentemente expresada graficando los valores medidos contra la velocidad de rotación. Desde un punto de vista electroquímico es importante establecer que el proceso en el EDR proceda bajo condiciones de estado estable y que el transporte de masa pueda ser formulado explícitamente (aún si la reacción de electrodo es complicada por una reacción química ya sea homogénea ó heterogénea).

El EDR se ha aplicado a algunos estudios particulares como son la ionización de hidrógeno molecular (8); la ionización de deuterio, la reducción de iones hidrógeno, la reducción de iones triioduro, la oxidación de iones ioduro, la oxidación de etanol y butanol, la reducción de compuestos nitroaromáticos(8), etc.

Pleskov ha propuesto un método de separación de dos procesos electroquímicos simultáneos, que toman lugar en un EDR simple (8).

El EDR es una herramienta efectiva en el estudio de las etapas de difusión en corrosión. Las corrientes parciales tanto anódica como catódica se pueden estudiar también en el EDR bajo condiciones de polarización externa.

El EDR fue aplicado primeramente a la corrosión de magnesio y manganeso en ácidos clorhídrico, acético, fórmico y oxálico (4) encontrándose que la velocidad de disolución era independiente del tipo de metal y proporcional a la concentración de H^+ y a $\omega^{1/2}$, indicando claramente una cinética de control difusional.

Se encontró también que la velocidad de corrosión era proporcional a $(D_{H^+})^{2/3}$ (donde D_{H^+} es el coeficiente de difusión de iones hidrógeno), según lo predicho en la ecuación (2.4.22). La dependencia de la velocidad de corrosión (expresada en términos del volumen gaseoso de hidrógeno que evoluciona en un cm^2 de disco) sobre $D_{H^+}^{2/3}$ se muestra en la figura (2.5.1).

Al poco tiempo de la aparición de este trabajo, el EDR vino a ser una herramienta común en estudios de corrosión. Zembura (4) describe algunos casos característicos de control anódico y catódico y sus cinéticas respectivas.

Un ejemplo de control catódico con cinética de control difusional, lo constituye el cinc en Na_2SO_4 0.1 M (pH=4.5), en donde su velocidad de corrosión es virtualmente igual a la densidad de corriente límite difusional para la evolución de hidrógeno el cual se haya medido en la misma solución en un cátodo de platino rotatorio, figura(2.5.2). Así la velocidad de la reacción catódica y consecuentemente la de corrosión, debe ser controlada por

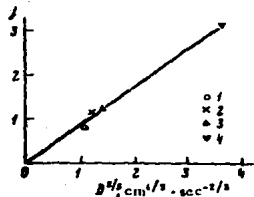


Figura (2.5.1) Velocidad de disolución de un disco de Mg en diferentes ácidos como función del coeficiente de difusión de los iones H^+ . 1) CH_3COOH ; 2) $HGOOH$; 3) $(COOH)_2$; 4) HCl .

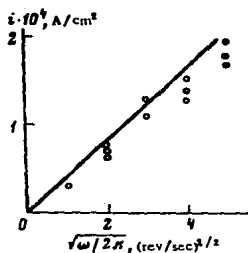


Figura (2.5.2) Velocidad de disolución de un disco rotatorio de cinc en Na_2SO_4 0.1 M a $\text{pH}=4.5$ (círculos) y la densidad de corriente límite difusional de la reducción del ion H^+ en platino en la misma solución (línea sólida) como una función de $\omega^{1/2}$.

la difusión convectiva de iones H^+ .

Otro ejemplo de control catódico se observa en el caso de la disolución de hierro y cobre en soluciones ácidas diluidas aireadas. La corriente catódica se compone de las corrientes de reducción de O_2 y H^+ . A valores bajos de pH , la evolución de hidrógeno es prácticamente independiente de la agitación, lo cual es opuesto al proceso de reducción de oxígeno.

Cuando el $\text{pH} > 2$, la contribución de iones H^+ a la corriente catódica viene a ser insignificante en el caso de corrosión de hierro. La velocidad del proceso total puede ser descrita por:

$$i = A + B \sqrt{\omega/2\pi} \quad (2.5.1)$$

Donde el primer término pertenece al hidrógeno y el segundo a la despolarización de oxígeno. Los valores medidos experimentalmente de A y B se muestran en la figura (2.5.3).

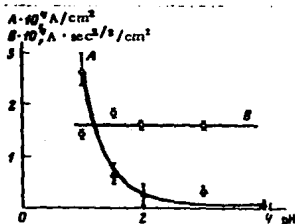


Figura (2.5.3) (A) Hidrógeno (B) Oxígeno; despolarización de un electrodo de hierro corroyéndose en soluciones de Na_2SO_4 0.1 M saturadas de aire en función del pH .

Gregory y Riddiford (9), midieron la velocidad de disolución de discos de cobre en soluciones de dicromato de potasio en ácido sulfúrico. Estos investigadores encontraron que en presencia de un gran exceso de ácido sulfúrico la velocidad de corrosión la controla la difusión del dicromato de potasio. En este caso ningún elemento de la composición química del disco (cobre, latón), ni el estado de su superficie afectan la velocidad de disolución. Los resultados obtenidos para el sistema descrito se muestran en la figura (2.5.4) (círculos). La línea continua es calculada de acuerdo a la ecuación (2.3.2).

Los coeficientes de difusión fueron medidos independientemente (difusión a través de una membrana porosa). Los datos experimentales concuerdan con la teoría con una exactitud de $\pm 2\%$ dentro de los límites del error experimental.

La velocidad de disolución del cobre en una solución que contiene iones Fe^{2+} a bajas velocidades de agitación es controlada por la difusión de los iones Fe^{3+} a la superficie del cobre. La reacción catódica fue estudiada separadamente usando un electrodo de disco rotatorio de platino y el proceso total de corrosión fue examinado en discos rotatorios de cobre (4). A altas velocidades de rotación ($\text{Re} > 2 \times 10^4$), el proceso es controlado por activación (e independiente de la agitación) (4).

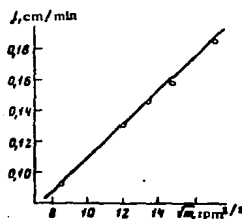


Figura (2.5.4) Disolución de un disco de cobre en H_2SO_4 1 M + $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 3×10^{-2} M. Relación del flujo difusional de los iones $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ como una función de $\omega^{1/2}$.

La corrosión de cobre y níquel en soluciones acidificadas de etanol fue estudiada por Heitz (4). La dependencia de la velocidad de corrosión sobre $\omega^{1/2}$, muestra un control por difusión de la reducción de iones H^+ . En presencia de un exceso de ácido, la adsorción de oxígeno en la superficie metálica, ó la reacción electroquímica parece ser el paso decisivo que determina la velocidad.

La disolución de plomo y níquel en ácidos nítrico y tricloro acético muestra características interesantes (4). La cinética está controlada por activación en soluciones diluidas y moderadamente concentradas de HNO_3 (Cuando la reducción catódica de NO_3^- es el paso más lento), y es controlada por difusión en soluciones concentradas (40%) (Cuando el paso más lento es la difusión de nitrato de plomo lejos de la superficie del disco).

El arsénico, por ejemplo, incrementa la velocidad de la reacción hasta alcanzar en soluciones diluidas de HNO_3 que la disolución sea controlada por difusión (por la velocidad de suministro de HNO_3 al electrodo).

Kakovskii investigó la corrosión de cobre, cinc y metales nobles en soluciones alcalinas de cianuro conteniendo oxígeno disuelto. La velocidad de corrosión de la plata y cobre es del tipo de difusión límite, a bajas concentraciones de cianuro por difusión de oxígeno molecular.

La disolución de oro ocurre a altas velocidades de rota ción en la región de control cinético químico, posiblemente debido a la pasivación del oro con el oxígeno. Ciertas sustancias orgánicas despasivan el oro e incrementan la velocidad de disolución, sin que por lo regular se lleve el proceso a un régimen

difusional(4).

Se ha observado una pasivación similar de la superficie en la disolución de discos de Pd y Zn por el oxígeno adsorbido.

La corrosión de discos de aceros en ácidos y en soluciones de cloruros fue estudiada en particular bajo condiciones no isotérmicas (4).

Novakovskii sugiere el uso de un EDR en los estudios de corrosión en tuberías. El estudio experimental de procesos difusionales y así mismo de la difusión en una tubería es complicado dado que la convección del líquido que fluye a través del tubo es relativamente pequeña. Por lo tanto Novakovskii derivó una relación entre el flujo en un tubo y la velocidad angular del disco, en la cual la densidad de los flujos de difusión a las paredes del tubo y al disco rotatorio es la misma. Un estudio de discos en procesos de corrosión produce información concerniente a la corrosión en tuberías.

De acuerdo a Rozenfeld (4), la corrosión del casco de un barco que se mueve en agua de mar puede ser modelado similarmente. El EDR puede ser usado no solo para estudios de metales con superficies uniformes sino también para investigar la disolución de inclusiones y recubrimientos protectores. Dogonadza, Levich y Chizmadzher (4) calcularon la distribución de potencial en el disco, el cual contenía un disco de protección anódica amoldado en el centro del disco mayor. Ahí se consideró que la velocidad de los procesos catódicos (reducción de oxígeno disuelto) en la parte del disco adyacente al ánodo protector está limitada por difusión y depende de la velocidad de agitación, mientras que la orilla, mucho menos polarizada del disco adyacente, está controlada

por activación. Los resultados de los cálculos concuerdan bien con los experimentales (4).

El EDR fue aplicado también a estudios de autodisolución de substancias no metálicas, resultando procesos redox en la interfase sólido-líquido.

Finalmente la disolución de sólidos en líquidos, en ausencia de reacciones químicas, puede ser convenientemente estudiada usando el EDR. Así el método del EDR puede ser usado para establecer cual es la característica del paso de control de velocidad en un proceso de corrosión complejo y para determinar las características cinéticas posteriores.

II.6 ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

El cobre y sus aleaciones son ampliamente utilizados en agua de mar por su buen comportamiento. La resistencia de estos materiales es debida a la formación de una capa protectora de óxido de cobre Cu_2O .

El comportamiento distinto del cobre y sus aleaciones ha sido atribuido a la presencia de una estructura de banda "d" no llena en la que se favorece la quimisorción de oxígeno, o a la mezcla de la capa de Cu_2O con iones de los elementos aleantes (10,11).

La velocidad de corrosión puede ser calculada a partir de datos del EDR a velocidad de rotación infinita. La ventaja de este método es que la influencia de la transferencia de masa sobre j_{corr} puede ser cuantificada rápidamente a diferentes condiciones de flujo, pudiéndose obtener un entendimiento claro del proceso

electroquímico.

La validez del método electroquímico para medir la velocidad de corrosión de la aleación de cuproníquel en agua de mar ha sido demostrada por Syrett y Macdonald (12).

La comparación de los potenciales de corrosión con el diagrama pH-Potencial para cobre en agua de mar indica que el producto de corrosión debe ser Cu_2O o un hidroxocloruro de cobre.

El depósito verde observado, que fue colectado en filtros para agua de mar, es compatible con la sugerencia anterior, pero también es creíble que este en la superficie del espécimen (13).

Los diagramas pH-Potencial son derivados esencialmente de una serie de curvas de polarización potenciocinéticas en la solución de interés a varios valores de pH, usando agua de mar natural. Las curvas resultantes son de dos tipos básicos; el primero figura (2.6.1), se observa en regiones de pH bajo. Este exhibe una corriente máxima anódica a potenciales muy nobles (E_{p_2}) con densidades de corriente altas. Este máximo corresponde a un producto de corrosión negro, CuO , sobre la superficie de la muestra.

El segundo tipo, figura (2.6.2), se ha observado en regiones de pH alto. Este exhibe una primera región de pasivación (E_{p_1}) y una segunda región de pasivación (E_{p_2}), como también un mínimo en la corriente catódica (E_i), cuya antecesora es la corriente catódica más alta (E_m). El diagrama completo y simplificado de pH-Potencial para CuNi 90-10 y CuNi 70-30 puede observarse en las figuras (2.6.3) y (2.6.4) respectivamente (14).

Debe remarcarse que por lo regular en agua de mar la transición corrosión-pasivación para ambas aleaciones tiene lugar aproximadamente a una unidad de pH más alta que la observada en

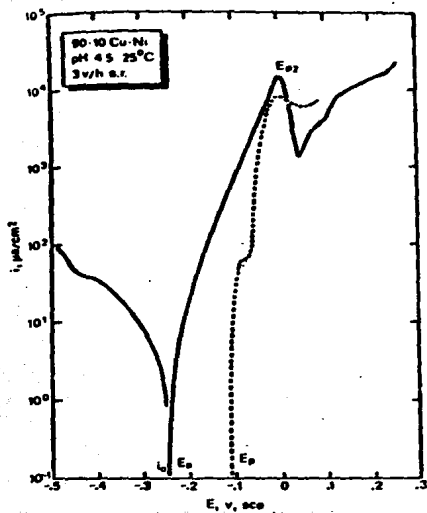


FIGURA (2.6.1) .-

Curva potenciocinética Tipo 1 para Cu-Ni 90-10 en agua de mar a pH=4.5. E_0 =Potencial a corriente cero, E_{p2} = Máxima corriente anódica, E_p = Potencial de protección.

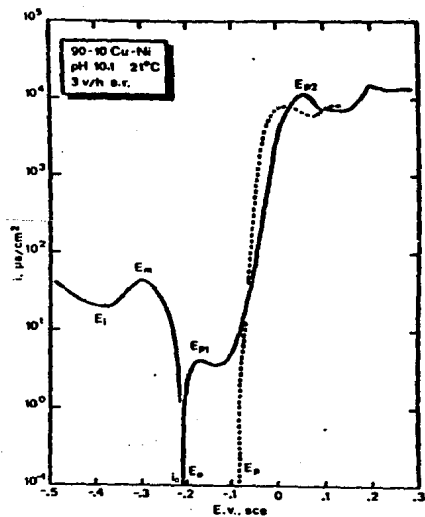


FIGURA (2.6.2) .-

Curva potenciocinética Tipo 2 para Cu-Ni 90-10 en agua de mar a pH=10.1. E_i =Corriente catódica mínima, E_m =Corriente catódica máxima, E_0 =Potencial de corriente cero, E_{p1} =Potencial de pasivación primario, E_{p2} =Potencial de pasivación secundario, E_p =Potencial de protección.

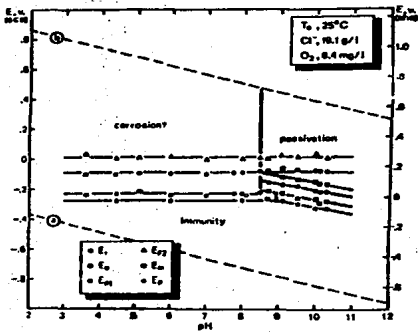


FIGURA (2.6.3) .-

Diagrama pH-Potencial para Cu-Ni 90-10 en agua de mar a 25°C . E_i =Potencial de inmunidad, E_0 =Potencial de corriente cero, E_{p1} =Potencial de pasivación primario, E_{p2} =Corriente anódica máxima, E_m =Corriente catódica máxima, y E_p =Potencial de protección.

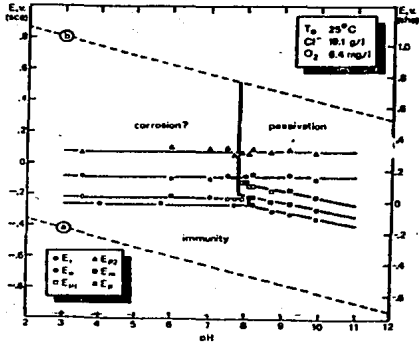


FIGURA (2.6.4) .-

Diagrama pH-Potencial para Cu-Ni 70-30 en agua de mar a 25°C . E_i =Potencial de inmunidad, E_0 =Potencial de corriente cero, E_{p1} =Potencial de pasivación primario, E_{p2} =Corriente anódica máxima, E_m =Corriente catódica máxima, y E_p =Potencial de protección.

NaCl 0.1 M.

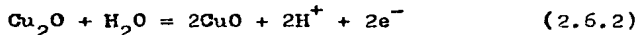
En la región de pasivación la formación de Cu_2O ocurre directamente .

Esta reacción inicial de pasivación está definida por la ecuación :

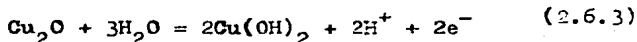


Las subsecuentes reacciones de pasivación no están completamente comprendidas y la identificación directa del producto de corrosión es difícil.

Estas reacciones probablemente envuelvan subsecuentes oxidaciones de Cu_2O a óxido ;



ó hidróxido ;



El mecanismo de ataque corrosivo por agua de mar en la región de corrosión general no está completamente dilucidado. Aquí el Cu_2O se encuentra como el producto principal de corrosión en ambas regiones de pasivación y de corrosión.

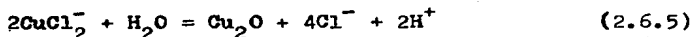
La ecuación de esta reacción para especies disueltas, en presencia de cloruros es :



la cual no depende del pH, pero sí de las especies disueltas, es decir de la concentración iónica de las especies.

Este mecanismo de corrosión está soportado por la correspondencia de la línea de inmunidad determinada experimentalmente y el equilibrio $\text{Cu}^0/\text{CuCl}_2^-$. El producto sólido de corrosión observado, Cu_2O , entonces debe formarse por hidrólisis del complejo -

$\text{CuCl}_2^- :$



El intervalo normal de pH del agua de mar (7.8 a 8.1) está dentro de la zona de pasivación para CuNi 70-30. Sin embargo para el CuNi 90-10 el rango de pH del agua de mar cae dentro de la región general de corrosión. Con todo y esto, después de tiempos de exposición largos, las velocidades de corrosión para una y otra aleación son virtualmente idénticas.

El efecto del níquel y también del hierro, en la reducción de la velocidad de corrosión del cobre y sus aleaciones de Ni en soluciones de cloruros lo explica North y Pryor (15), como el incremento de la resistencia iónica de la capa del producto de corrosión. Esto involucra el llenado de los huecos en la red cristalina del producto de corrosión y predice que la velocidad de corrosión del CuNi 70-30 es menor que la del CuNi 90-10.

Scorchelleti (16), encontró que bajo condiciones de polarización anódica en soluciones de cloruro de sodio y amoníaco, las aleaciones de CuNi sufren un enriquecimiento de Ni en la superficie. Aunque la evidencia fue empírica, este fenómeno puede explicar la baja velocidad de corrosión del CuNi 90-10 en agua de mar acercándose y a veces cayendo más abajo que la del CuNi 70-30.

El alto nivel de níquel en la superficie se mantiene a través de una velocidad desproporcionalmente alta del cobre que entra en el producto de corrosión. Esto explica el alto nivel de níquel en la capa del producto de corrosión del CuNi 90-10, después de 15 días de exposición y su subsecuente decrecimiento con el tiempo, observado por Popplewell (17).

No obstante la velocidad de corrosión del Cu está al menos

dos órdenes de magnitud más alta que la del níquel.

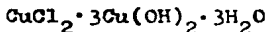
Las velocidades de corrosión de las aleaciones de CuNi 70-30 y 90-10 se han medido como una función de la velocidad de flujo de agua de mar a velocidades mayores de 5 m/s. Después de 230 hrs. de exposición, la corrosión fue menor en agua de mar contaminada con sulfuro que en agua de mar aireada. La velocidad de corrosión del CuNi 70-30 en agua de mar aireada aumenta con el incremento de la velocidad desde 0.2 a 2 m/s. Arriba de 3 m/s la aleación sufre una corrosión localizada (19).

La superficie del CuNi en agua de mar aireada no contaminada se pasiva formándose una capa de óxido protector de cobre. Como la capa de óxido aumenta de espesor, la velocidad de corrosión decrece hasta que la superficie de la capa de óxido llega al potencial al cual el $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ es estable. A este tiempo, la capa protectora interna frena el crecimiento y una capa perosa se forma. (20).

Ahora bien una contaminación de sulfuro de 100 ppb en agua de mar permite la reducción de oxígeno disuelto a un valor de 2ppm. En agua de mar limpia los productos de corrosión formados sobre el CuNi 70-30 son Cu_2O y $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Sin embargo casi siempre existen sulfuros disueltos en agua de mar y consecuentemente habrá oxígeno disuelto.

Durante la contaminación continua de sulfuros, antes de la formación de



se forma una capa gris sobre la capa verde que consiste primera-

mente de Cu_2S , $(\text{Ni,Fe})_3\text{S}_4$ y Cu_2O .

Existe la evidencia de la presencia de NiCl_2 en el producto de corrosión. Esto es debido a que el NiCl_2 precipita bajo la influencia del sulfuro disuelto (21).

A distintos potenciales, para exposiciones de tiempo cortas la reacción de corrosión está controlada catódicamente a bajas concentraciones de oxígeno, pero se encuentra controlada anódicamente a altas concentraciones de oxígeno.

CAPITULO III

TRABAJO EXPERIMENTAL

III . 1 APARATOS Y REACTIVOS

Las curvas de polarización obtenidas, fueron logradas mediante el uso de un potencioestado/galvanostato VIMAR PG-2EV.

Las señales del potencioestado/galvanostato se registraron en un graficador X-Y, Yokogawa Electric Works tipo 3036 X-Y .

El voltaje requerido en el sistema fue programado mediante el empleo de un generador lineal de barrido Chemicel Electronics Birtley LTD.

La celda electrolítica consistió de un vaso de precipitados de 500 ml donde se colocaron un Electrodo de Referencia (Celomelanos Saturado), un Contraelectrodo de Grafito, el Electrodo de Disco Rotatorio (EDR), modelo EDI 68522 Tacussel Electronique, Controvit y la solución característica para cada caso.

Un esquema en su conjunto puede verse en la figura (3.1.1).

Para el sistema del EDR , dado que este fue de nueva adquisición, se calibró y verificó su buen funcionamiento mediante el empleo de un electrodo de cobre en una solución de $\text{Na}_2\text{SO}_4/0.5 \text{ M}$ - $\text{CuSO}_4/0.0025 \text{ M}$. El proceso puede verse en el Apéndice III.

El electrodo de trabajo lo constituyó un cilindro metálico del material estudiado.

Para el caso del electrodo de cuproníquel, este fue maquinado a partir de un lingote Cu90-Ni10, mismo que fue proporcionado por el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ) las dimensiones del electrodo de trabajo fueron : 0.34 cm de diámetro por 1.6 cm de largo. El electrodo de cobre se maquinó a partir de una matriz electrolítica, teniendo las dimensiones--

siguientes; 0.35 cm de diámetro y 1.6 cm de largo. El área efectiva de contacto con la solución fue de 0.3632 cm^2 para el CuNi 90-10 y de 0.3848 cm^2 para el caso de cobre.

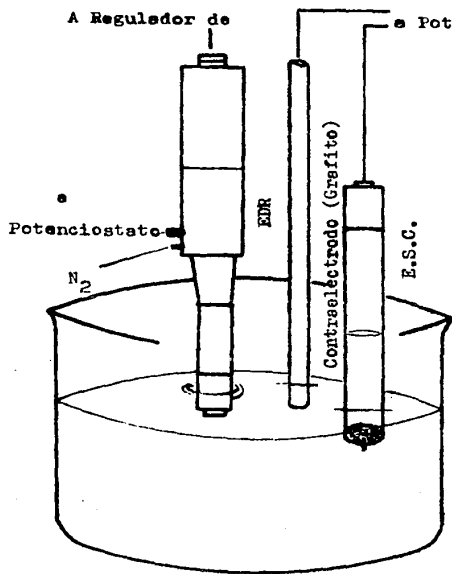
Para cada electrodo se construyó un porta-electrodo de teflón, con una resca interior en su parte más gruesa para permitir su ensemble al conjunto del EDR. El esquema del electrodo ensamblado puede observarse en la figura(3.1.2).

Durante el montaje de los cilindros metálicos en sus porta-electrodos debe asegurarse que queden bastante presionados, evitando con esto que la solución pudiera introducirse al sistema interno.

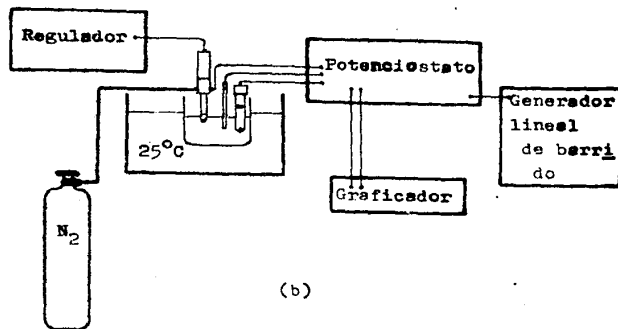
Las vibraciones radiales y axiales contribuyen a una agitación adicional de la solución y así al decremento del Reynolds crítico (Re_{crit}). Si el contraelectrodo ó el electrodo de referencia ó ambos se encuentran muy cerca del EDR se permite la interferencia en el flujo laminar para el cual existe la resolución hidrodinámica de este caso, lo que produce junto con los cabeceos ó vibraciones errores en las lecturas.

Las soluciones de trabajo fueron cloruro de sodio 0.5 M aireado y agua de mar artificial aireada.

Al ser el agua de mar un sistema biológico bastante complejo donde lo mismo conviven bacterias que plantas, cadenas orgánicas e inorgánicas, etcétera, actuando químicamente como una solución reguladora del pH, es muy difícil reproducirla en el laboratorio. Sin embargo, desde el punto de vista de su agresividad frente a los metales, lo determinante es su composición iónica que es la que le confiere una determinada conductividad. Así



(a)



(b)

FIGURA 3.1.1

(a) Celda usada en el trabajo experimental.

(b) Sistema en conjunto.

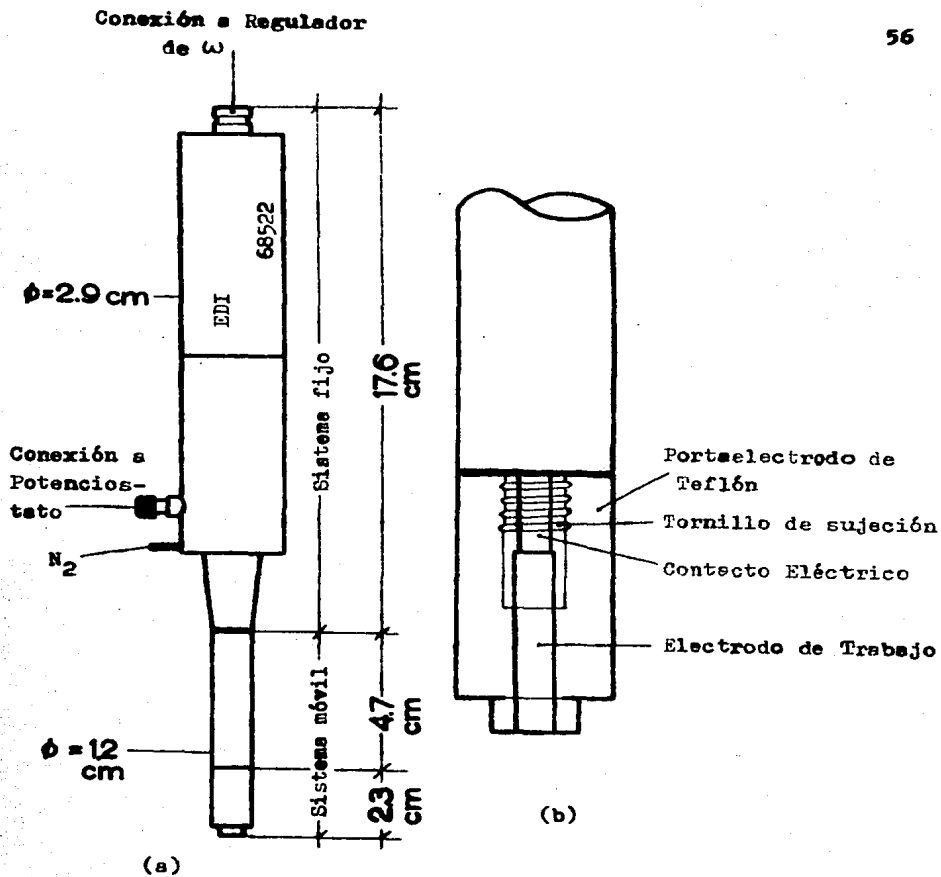


FIGURA 3.1.2

- (a) Vista general del EDR
 (b) Montaje del electrodo de Trabajo (vista interior).

se utilizó agua de mar artificial según la norma ASTM D 1141-1983. En la tabla (3.1.1) se observa la composición de la misma.

Dado que se maneja un coeficiente difusional (D), es necesario mantener una temperatura constante, lo que se logró por medio de un baño termostático THELCO Precision Scientific Modelo 83, a una temperatura constante de 25°C.

Mediante el empleo de un equipo Varian 1475 de Espectrofotometría de Absorción Atómica, se realizó el análisis químico de los productos disueltos formados durante el proceso anódico.

La identificación y caracterización de los productos de corrosión se realizó mediante Difracción de Rayos "X".

TABLA (3.1.1) Composición del agua de mar empleada.

Sustancia	g/l
NaCl	24.53
MgCl	5.20
Na ₂ SO ₄	4.09
CaCl ₂	1.16
KCl	0.695
NaHCO ₃	0.201
KBr	0.101
H ₃ BO ₃	0.027
SrCl ₂ · 6H ₂ O	0.025
NaF	0.003

El pH resultante después de ajustar con NaOH 0.1N es igual a 8.2 .

III.2 OBTENCION DE DATOS EXPERIMENTALES

Una vez verificado el buen funcionamiento del EDR se procedió a reealizar el trabajo experimental.

Para la obtención de las curvas potenciodinámicas, primeramente fue necesario localizar el intervalo óptimo de barrido partiendo del potencial de reposo. Se comenzó con un volt y a partir de la información obtenida se optó por establecer un intervalo de 600 mV tanto para las curvas anódicas como para las catódicas.

El tiempo de barrido de potencial, considerando las características del sistema, se estableció en dos minutos (5 mV/s).

Se trabajo dentro de un intervalo de rotación de 100 a 6000 rpm, cuidando siempre una buena reproducibilidad y colocación exacta del sistema. Las velocidades de rotación fueron : 100, 200, 300, 500, 750, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000 y 6000 rpm.

Para cada una de las velocidades de rotación se corrió una curva de polarización anódica y otra catódica y esto mismo se realizó para cada sistema, es decir Cu en NaCl 0.5M, Cu en agua de mar artificial, CuNi en NaCl 0.5M y CuNi en agua de mar artificial.

Antes de cada medición es necesario limpiar el electrodo por medio de un lijado, para después laverlo con agua bidestilada.

Una vez introducido a la solución es necesario cuidar de que no quede alguna burbuja en la superficie del electrodo de trabajo, dado que provoca resultados falsos al no reaccionar toda la superficie en la misma proporción.

Las curvas obtenidas se graficarón en papel semilogarítmico.

para obtener j_{corr} por el método de Extrapolación de Tafel.

Gráficoando corriente de corrosión vs. la raíz cuadrada de w , se puede obtener la corriente de corrosión a infinito, es decir cuando de acuerdo a la extrapolación w vale cero; además de acuerdo a la pendiente de cada una de estas se describe el tipo de comportamiento ó mecanismo principal en determinado potencial.

CAPITULO IV

RESULTADOS EXPERIMENTALES

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Las curvas de polarización potencioestáticas catódica y anódica para Cu en NaCl 0.5M aireado y en agua de mar artificial aireado se muestran en las figuras IV.1, IV.2, IV.3 y IV.4 para las velocidades de 100, 750 y 3000 rpm.

En las mismas condiciones se presenta el comportamiento de CuNi en las figuras IV.5, IV.6, IV.7 y IV.8.

Las figuras arriba mencionadas son algunas de las más representativas del trabajo global y se obtuvieron a partir de las correspondientes curvas de polarización potenciodinámicas en un sistema potencioestato-generador de barrido-celda. Estas mismas se pasaron a papel semilogarítmico obteniéndose así las curvas de las figuras IV.9, IV.10, IV.11 y IV.12.

Se utilizó el método de extrapolación de Tafel para la determinación de las velocidades de corrosión y los potenciales de corrosión, así como también las pendientes anódicas y catódicas de Tafel respectivas. Ver tablas IV.1, IV.2, IV.3, y IV.4.

Como se puede apreciar, al aumentar la velocidad de barrido tanto la curva catódica como la anódica presentan un incremento en el valor de la corriente.

En la figura IV.11 se puede observar para las curvas anódicas la existencia de tres zonas esencialmente: una primera, la más extensa, de control tipo difusional/activacional, una segunda inmediata a esta primera correspondiente a la formación de una película pasivante, para terminar en la zona transpasiva.

Puede observarse en las figuras IV.9 y IV.10 para las curvas anódicas a 100 rpm otra corriente anódica máxima, lo que debería esperarse en los demás casos a mayor sobrepotencial, Sin embargo sólo son necesarios los datos cercanos a la zona Tafeliana, por esta razón el potencial de barrido no fue mayor de 600 mV.

Con respecto a las curvas catódicas de este grupo (IV.9 a IV.12), se puede observar básicamente una zona difusional culminada en una corriente límite, en algunos casos con cambios pronunciados de pendiente en la zona difusional, debidas probablemente a cambios en la velocidad y mecanismo de transporte.

Para el proceso anódico, gracias al empleo de datos estacionarios de potencial a diferentes frecuencias, se pudieron obtener las curvas de las figuras IV.13, IV.14, IV.15 y IV.16 representan las reacciones que se efectúan entre el electrodo y la solución.

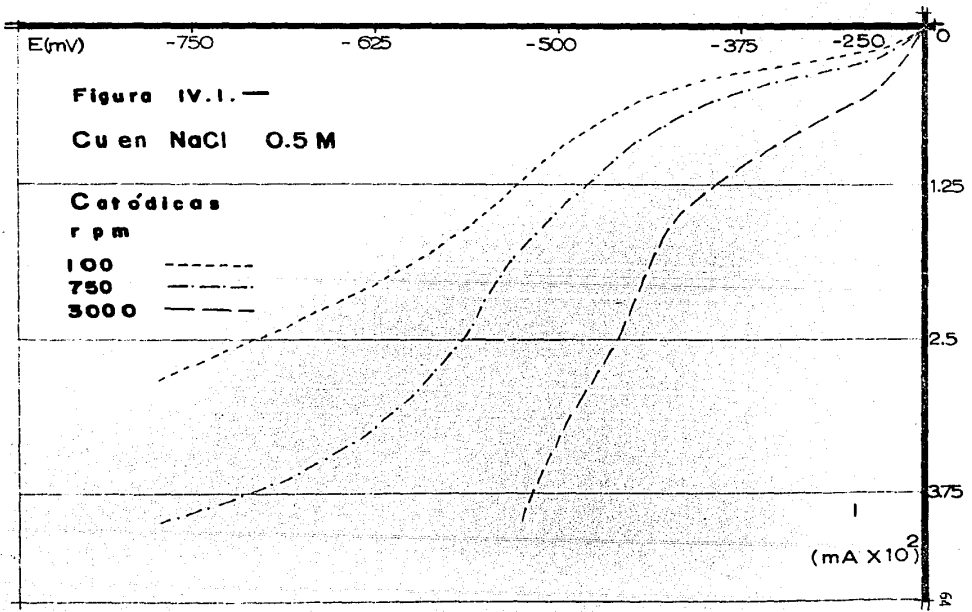
Así, para bajos sobrepotenciales se observa un mecanismo difusional, dado que las curvas son horizontales, típicas de este mecanismo; al aumentar el sobrepotencial comienza a presentarse una pendiente que puede ser mayor o menor según el carácter activacional del sistema.

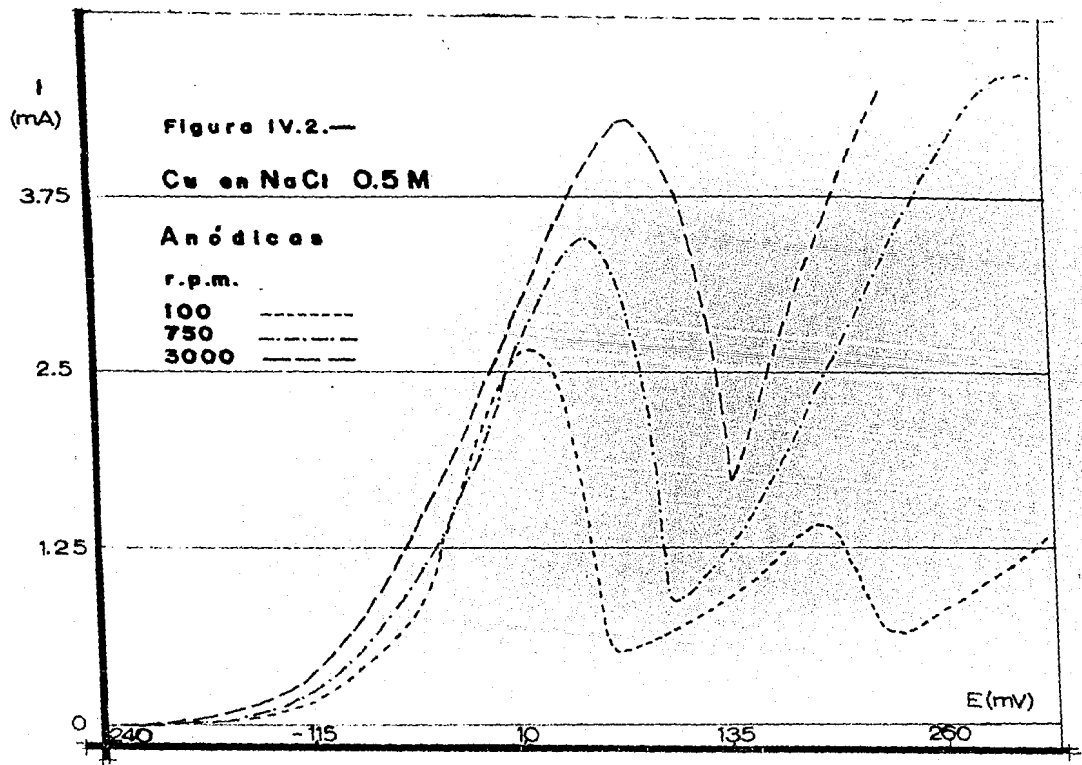
Con respecto a los productos formados en el proceso corrosivo, para su determinación se partió del análisis de las aguas madres donde se mantuvieron las probetas expuestas. Mediante espectrofotometría de Absorción Atómica, se determinó la presencia de Cu y Ni en los sistemas Cu en NaCl 0.5M y en agua de mar artificial y de CuNi en NaCl 0.5M y en agua de mar artificial.

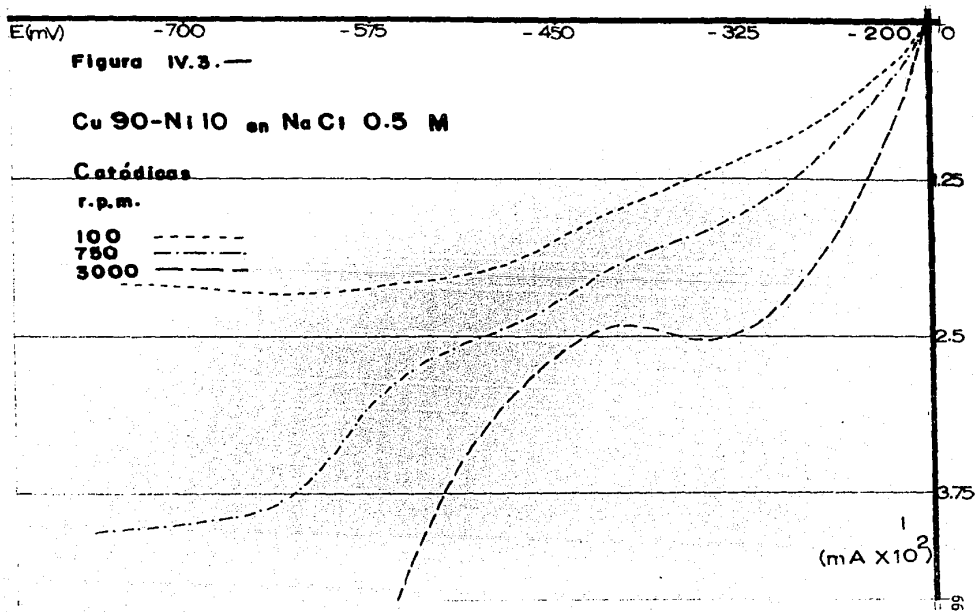
Para todos los casos el resultado fue positivo en cuanto a Cu disuelto, siendo positivo para níquel únicamente en la muestra de CuNi en agua de mar artificial.

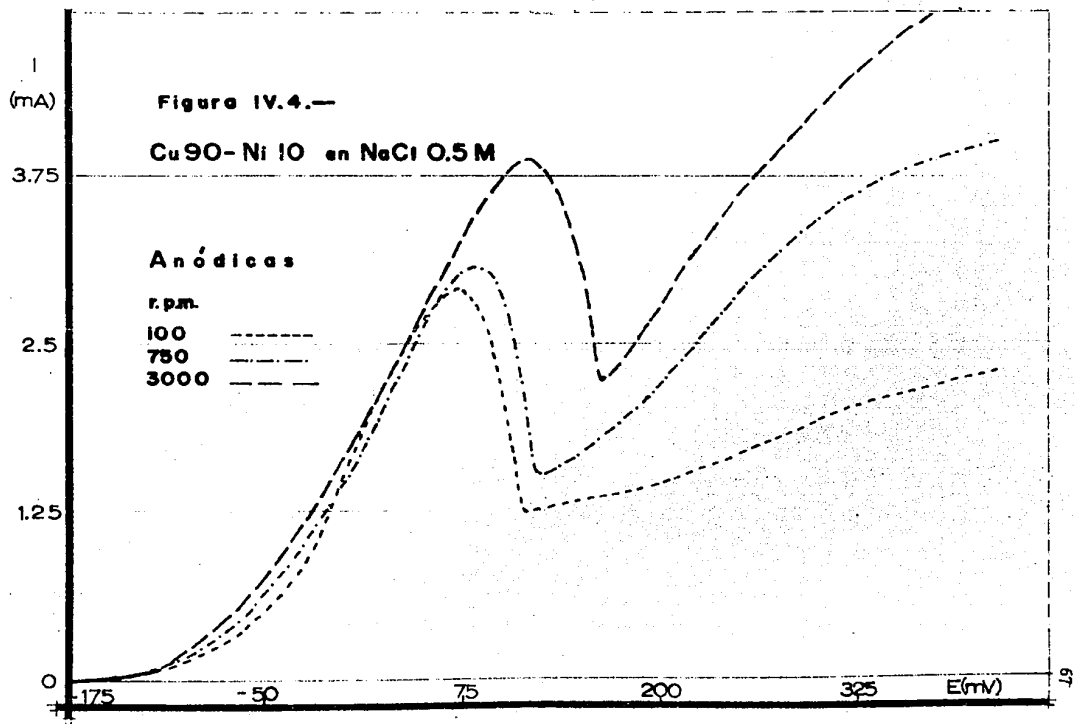
El análisis de los productos de corrosión se realizó por Difracción de Rayos "X" con un equipo Difractómetro PHILIPS PW-1125.

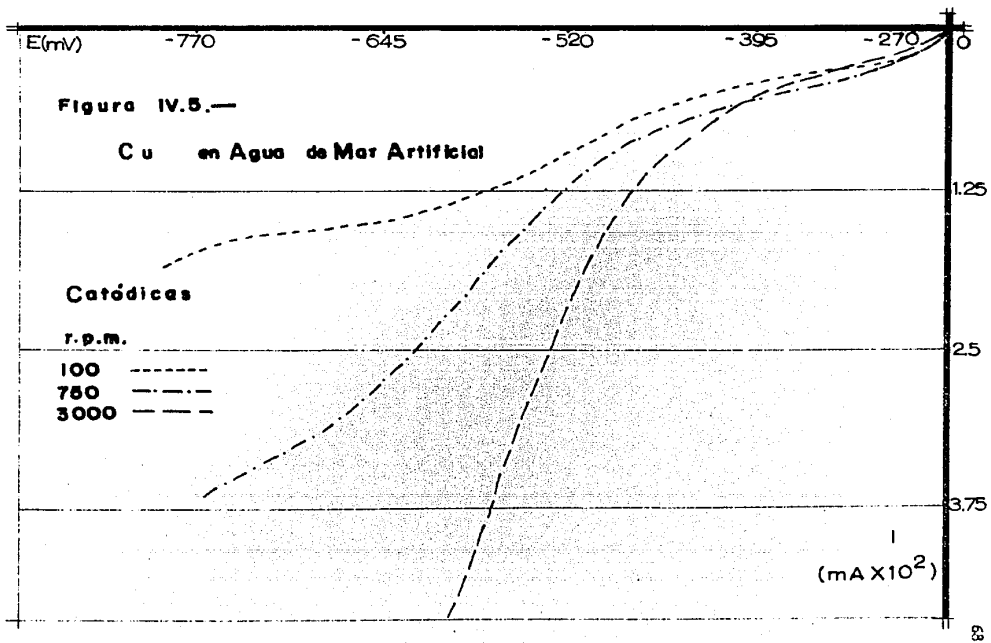
Para el Cu en NaCl 0.5M y para el CuNi en NaCl 0.5 M, los resultados fueron iguales es decir los productos localizados presentaron el mismo difractograma, siendo en cada caso el cloruro de cobre · 3Hidróxido de cobre { $\text{CuCl} \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$ }

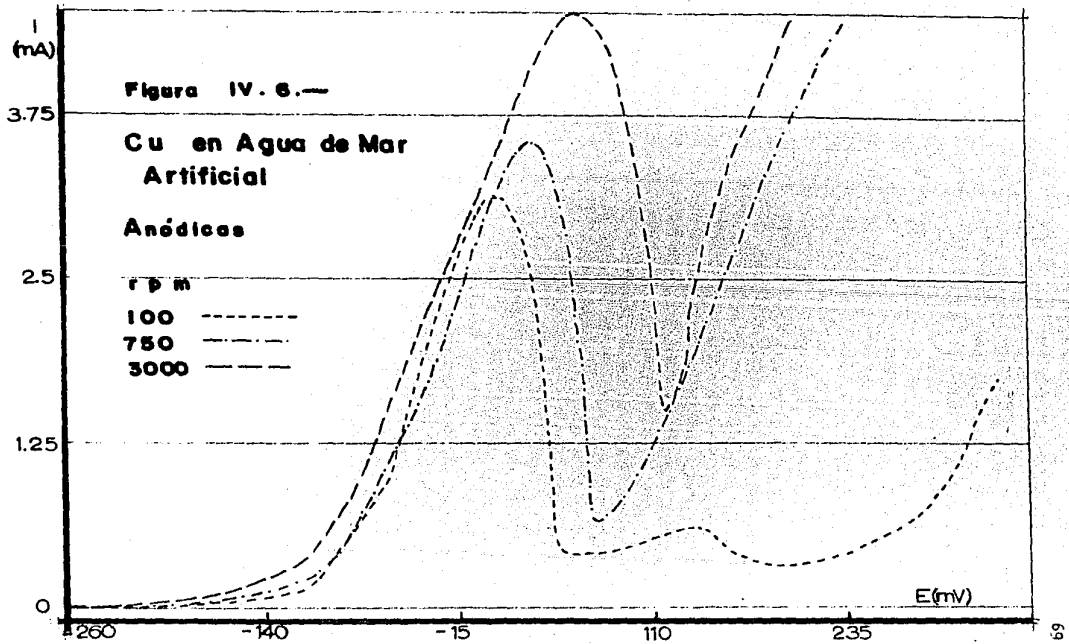


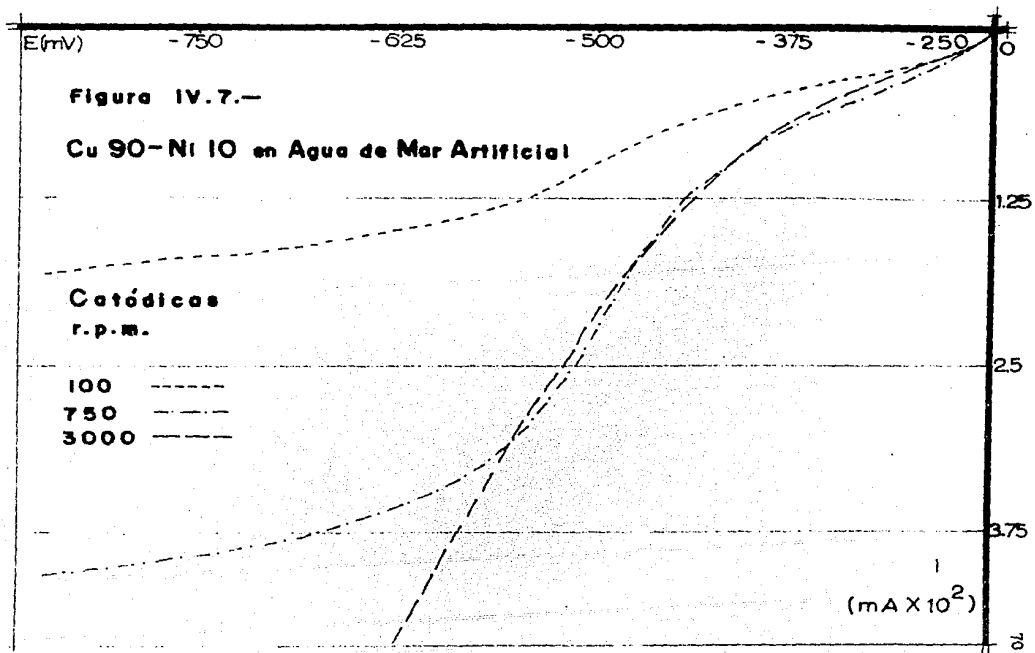


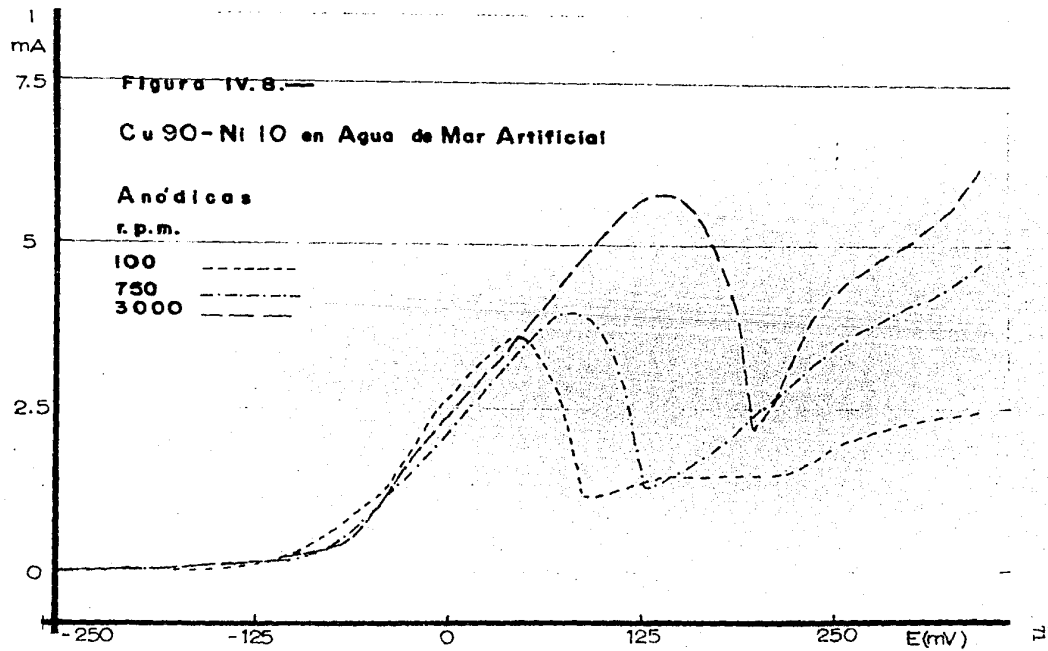


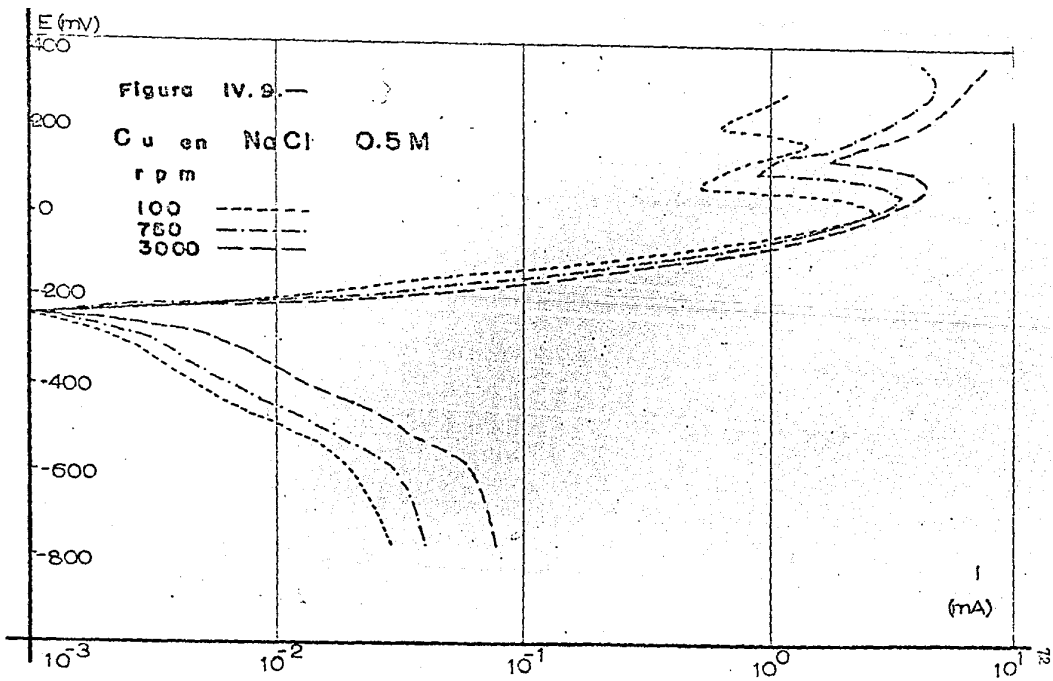


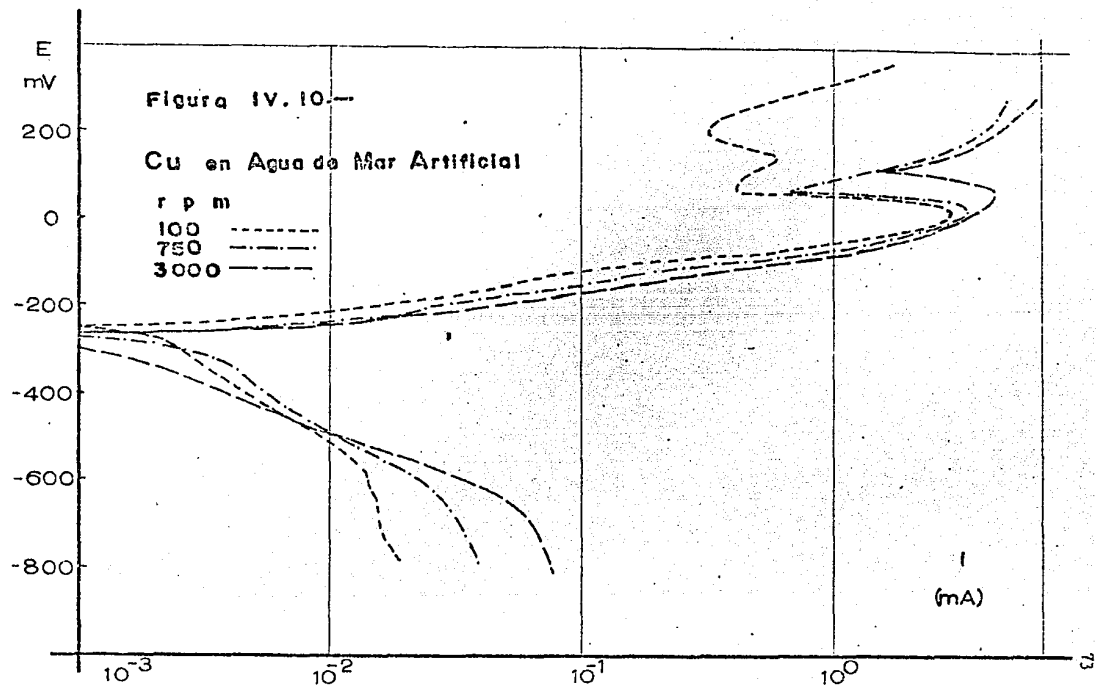


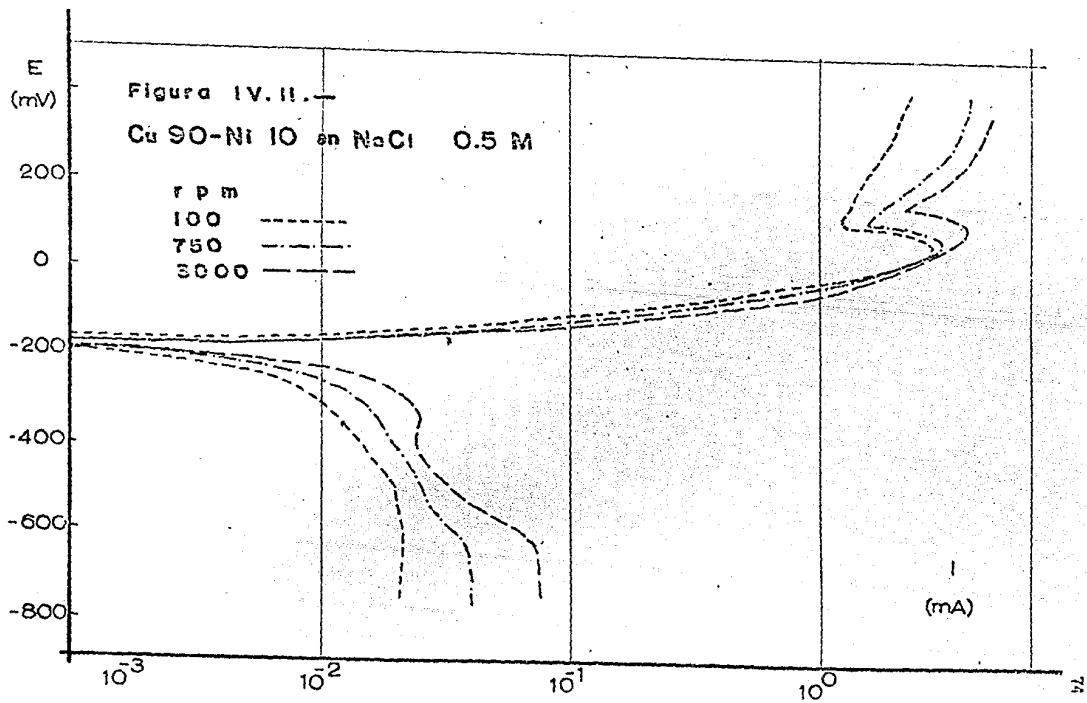


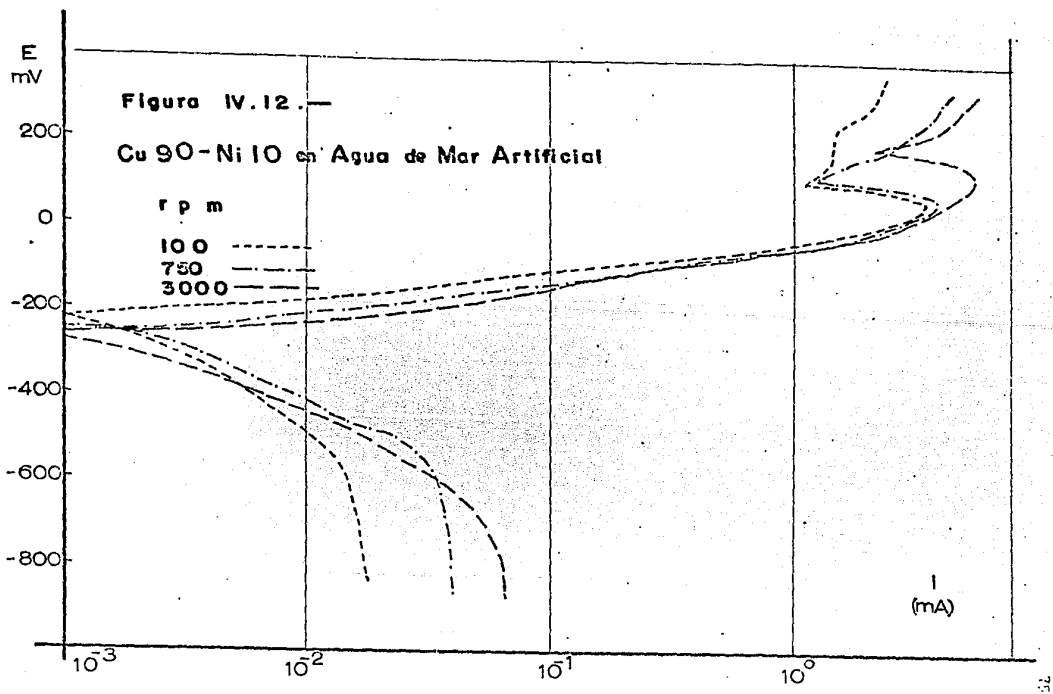






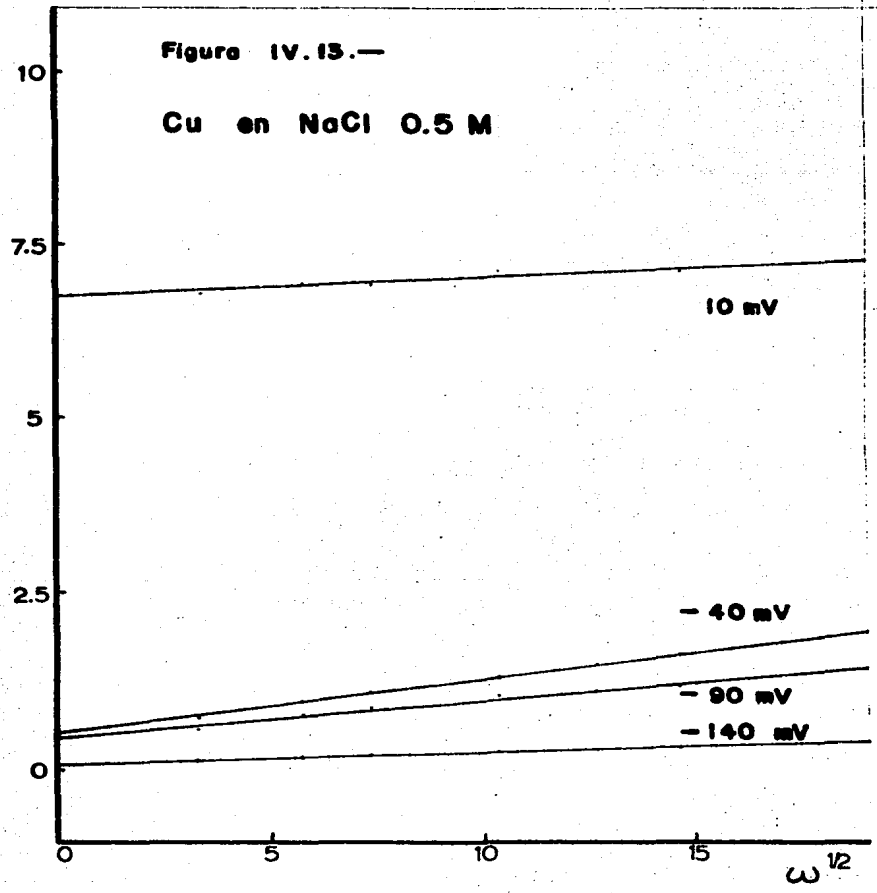


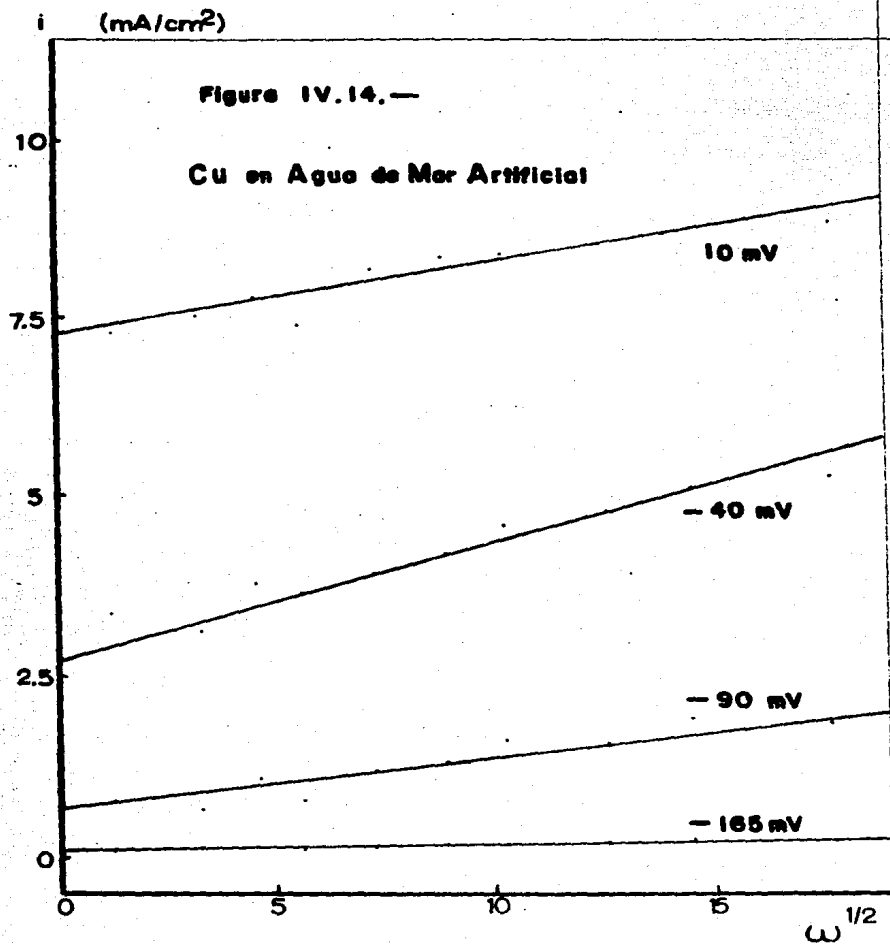


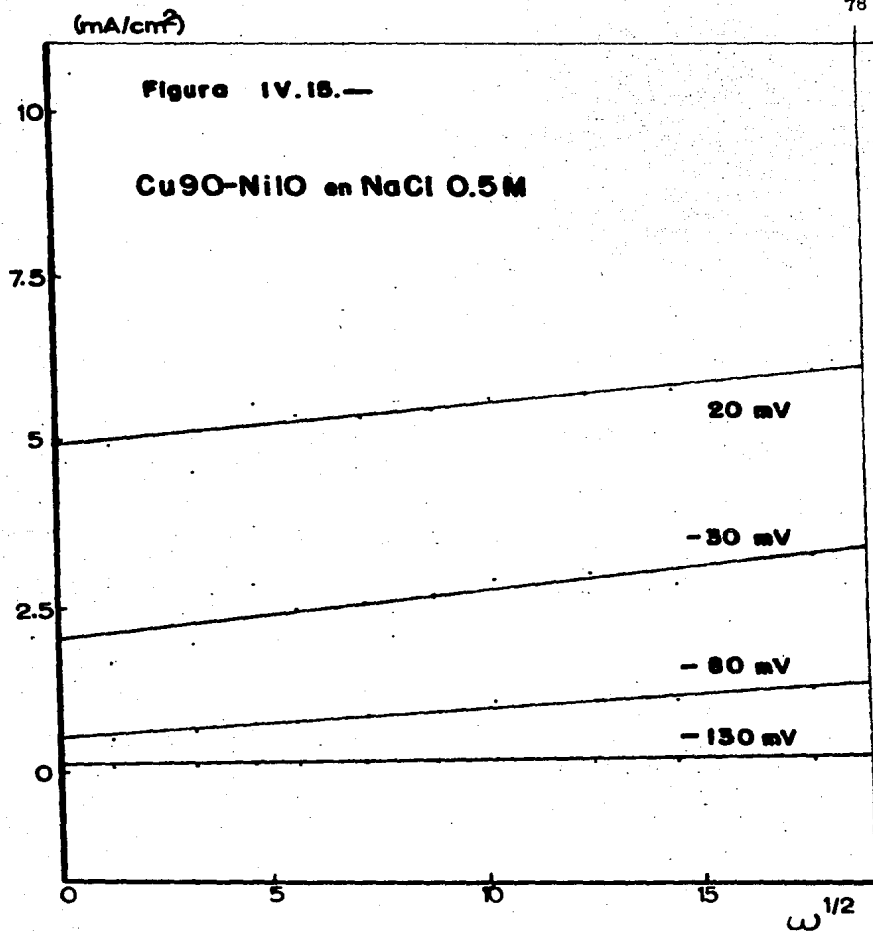


(mA/cm²)

Figura IV.13.—
Cu en NaCl 0.5 M







(mA/cm^2)

Figure IV. 16.—

Cu90-Ni10 en Agua de Mar Artificial

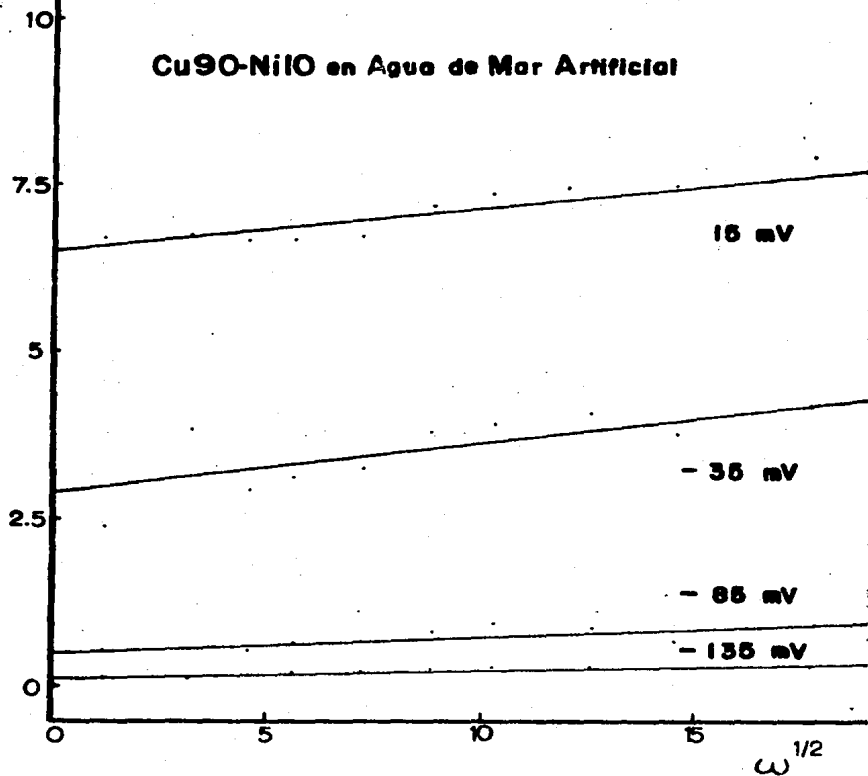


TABLA IV.1

Cobre en NaCl 0.5 M

rpm	b_a (mV/dec)	b_c (mV/dec)	j_{corr} (mA)	E_{corr} (mV)
100	70	270	1.35×10^{-3}	-260
400	80	270	2.00×10^{-3}	-270
750	70	280	2.20×10^{-3}	-270
1250	70	280	3.65×10^{-3}	-250
2500	75	210	3.00×10^{-3}	-280
3000	80	270	4.50×10^{-3}	-270
4000	90	330	5.50×10^{-3}	-280

TABLA IV.2

Cobre en agua de mar artificial

rpm	b_a (mV/dec)	b_c (mV/dec)	j_{corr} (mA)	E_{corr} (mV)
100	70	310	1.45×10^{-3}	-245
200	80	310	2.00×10^{-3}	-270
300	65	430	2.75×10^{-3}	-230
500	80	360	2.55×10^{-3}	-265
750	80	340	2.45×10^{-3}	-280
1000	100	300	2.40×10^{-3}	-320
1500	90	230	1.25×10^{-3}	-230
2000	80	220	1.75×10^{-3}	-310
3000	85	200	1.50×10^{-3}	-320
4000	80	220	1.95×10^{-3}	-320
5000	80	260	2.60×10^{-3}	-305
6000	90	220	2.25×10^{-3}	-340

TABLA IV.3

Cuproníquel 90-10 en NaCl 0.5 M

rpm	b_a (mV/dec)	b_c (mV/dec)	j_{corr} (mA)	E_{corr} (mV)
100	70	650	6.70×10^{-3}	-180
200	65	610	6.90×10^{-3}	-180
300	70	590	7.50×10^{-3}	-185
500	65	880	1.08×10^{-2}	-175
750	80	840	1.12×10^{-2}	-195
1000	80	1360	1.50×10^{-2}	-200
1500	70	1200	1.38×10^{-2}	-185
2000	80	640	9.60×10^{-3}	-210
3000	70	650	1.05×10^{-2}	-190
4000	60	660	1.00×10^{-2}	-205
5000	70	600	1.10×10^{-2}	-200
6000	70	610	1.00×10^{-2}	-200

TABLA IV.4

Cuproniquel 90-10 en agua de mar artificial

rpm	b_a (mV/dec)	b_c (mV/dec)	j_{corr} (mA)	E_{corr} (mV)
100	70	390	2.20×10^{-3}	-230
200	60	340	2.10×10^{-3}	-210
300	80	260	2.10×10^{-3}	-260
500	80	260	2.10×10^{-3}	-260
750	80	230	2.20×10^{-3}	-260
1000	80	210	1.90×10^{-3}	-270
1500	85	250	2.45×10^{-3}	-275
2000	80	260	2.40×10^{-3}	-260
3000	100	290	3.60×10^{-3}	-300
4000	100	260	3.30×10^{-3}	-300
5000	100	280	3.65×10^{-3}	-280
6000	100	230	3.50×10^{-3}	-285

CAPITULO V

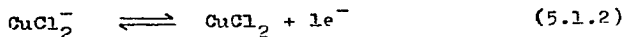
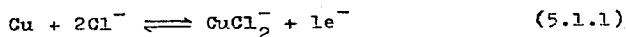
DISCUSION DE RESULTADOS

V.1 DETERMINACION DEL MECANISMO Y CINETICA DE LA
DISOLUCION ANODICA DEL Cu EN NaCl 0.5 M Y EN
AGUA DE MAR ARTIFICIAL .

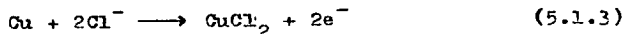
En la tabla IV.1 se presenta el resumen de los parámetros cinéticos obtenidos para un electrodo rotatorio de cobre en solución de cloruro de sodio 0.5M a 25°C en función de la velocidad de rotación. Como se puede observar en la tabla, independientemente de la velocidad de rotación, la pendiente anódica de Tafel oscila alrededor de los 70 mV.

En base al análisis de los productos de corrosión formados se propone la formación del compuesto $\text{CuCl}_2 \cdot 3 [\text{Cu}(\text{OH})_2]$. La formación de este compuesto sugiere una primera etapa de formación del correspondiente hidróxido de Cobre y a medida que avanza el proceso de corrosión se favorecería la formación del cloruro de cobre.

El mecanismo propuesto es el siguiente :

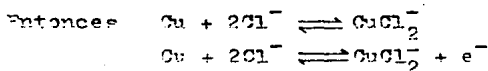


Siendo la reacción global :



La pendiente anódica de Tafel obtenida de 70 mV/década, se podría explicar suponiendo que para la primera etapa del mecanismo propuesto tanto la reacción directa como la inversa son más rápidas que la velocidad de difusión de la especie compleja





La corriente en estado estacionario es :

$$j = F \left[k_a \exp \frac{\alpha_a FE}{RT} - k_c [\text{Cu}^+] \exp \frac{-\alpha_c FE}{RT} \right] \quad (5.1.4)$$

$[\text{Cu}^+]$ es la concentración del ion cuproso en la superficie.

Esta concentración obedece a la siguiente relación de equilibrio:

$$K_c = \frac{[\text{CuCl}_2^-]}{[\text{Cu}^+][\text{Cl}^-]^2} \quad (5.1.5)$$

La concentración de la especie compleja CuCl_2^- , tiene un balance de masa dado por :

$$N_c = \frac{D_c (C_c^\infty - C_c^0)}{\delta} = \frac{i}{F} \quad (5.1.6)$$

Tomando esta ecuación como balance de masa, con $C_c^\infty = 0$ y $C_{\text{Cl}^-}^0 = C_{\text{Cl}^-}^\infty$

$$\frac{i}{F} = k_a \exp \frac{\alpha_a FE}{RT} - k_c \frac{i}{F} \frac{\delta}{D_c K_c [\text{Cl}^-]^2} \exp \frac{-\alpha_c FE}{RT} \quad (5.1.7)$$

Resolviendo para i/F :

$$\frac{i}{F} = \frac{k_a \exp \frac{\alpha_a FE}{RT}}{1 + k_c \left[\frac{\delta}{D_c K_c [\text{Cl}^-]^2} \right] \exp \frac{-\alpha_c FE}{RT}} \quad (5.1.8)$$

La importancia de la difusión de la especie compleja CuCl_2^- se puede determinar por la magnitud relativa de los dos términos en el denominador. Para el caso límite :

$$k_c \frac{\delta}{D_c K_c [\text{Cl}^-]^2} \exp \frac{-\alpha_c FE}{RT} \gg 1 \quad (5.1.9)$$

se tiene :

$$\frac{i}{F} = \frac{k_a}{k_c} \cdot \frac{D C_c Cl^{-2}}{\delta} \exp \frac{(\alpha_a + \alpha_c) FE}{RT} \quad (5.1.10)$$

Esta ecuación describe la disolución del Cu cuando tanto en la reacción directa como la inversa son rápidas (más rápidas que la difusión de la especie $CuCl_2^-$).

$$b_a = \left(\frac{\partial E}{\partial \log j} \right) = \frac{2.3 RT}{(\alpha_a + \alpha_c) F} \approx 60 \text{ mV} \quad (5.1.11)$$

La pendiente catódica de Tafel, en todos los casos superior a 120 mV/década sugiere que el control de la reacción catódica es debido a la reducción de oxígeno disuelto.

En cuanto a valores de la velocidad de corrosión, se observa que existe una marcada influencia de la velocidad de rotación en los mismos, de tal manera que a mayor velocidad de rotación aumenta la velocidad de corrosión.

De todo lo anterior surge la importancia que tiene a efectos de determinar los parámetros cinéticos que rigen la disolución del cobre en cloruro de sodio, la velocidad de rotación del electrodo y por lo tanto de precisar las condiciones hidrodinámicas del sistema electrodo/solución.

Por lo que respecta a la controvertida discusión de la diferencia entre el cloruro de sodio y el agua de mar artificial, en lo referente a la cinética y al mecanismo de disolución anódica no parece haber diferencias significativas (compárense los valores de las tablas IV.1 y IV.2), aún cuando los valores de la velocidad de corrosión son mayores en cloruro de sodio.

Lo anterior podría explicarse en base a la mayor complejidad del agua de mar artificial y a la presencia de diferentes aniones, algunos de los cuales pueden ejercer un efecto inhibitor (véase tabla (3.1.1)).

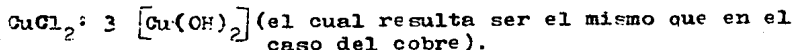
Cabe señalar así mismo que el producto de corrosión del cobre en agua de mar artificial es el $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$. Si bien los difractogramas corresponden a fases cristalinas diferentes, en ambos casos el mecanismo de disolución implica la formación de un cloruro de cobre en presencia del correspondiente hidróxido.

V.2 DETERMINACION DEL MECANISMO Y CINETICA DE LA DISOLUCION ANODICA DEL Cu90-Ni10 EN CLORURO DE SODIO 0.5 M Y AGUA DE MAR ARTIFICIAL.

En la tabla IV.3 se presenta el resumen de los parámetros cinéticos del Cu90-Ni10 en cloruro de sodio 0.5M. Como se puede observar y a diferencia de lo que sucede en el caso del cobre, la pendiente anódica de Tafel es prácticamente independiente de la velocidad de rotación. Los valores obtenidos oscilan entre 60 y 80 mV/década, pero distribuidos aleatoriamente, lo cual permite suponer una pendiente anódica promedio de 70 mV.

En base a lo anterior el mecanismo propuesto es el mismo que para el caso de cobre (véase párrafo V.I).

El análisis de los productos de corrosión del Cu90-Ni10 en cloruro de sodio 0.5M señala la presencia del compuesto :



lo cual confirma los parámetros cinéticos obtenidos y por tanto la validez del mecanismo.

En cuanto a la velocidad de corrosión, está se incrementa al aumentar la velocidad de rotación y en comparación con los valores del cobre estos son sensiblemente superiores.

En cuanto a la influencia del medio, en este caso y en lo que se refiere al mecanismo de disolución, sí se observan diferencias sustanciales.

Se ha obtenido un cambio en la pendiente anódica de Tafel para otras velocidades de rotación, las cuales sugieren un cambio en la etapa determinante de la velocidad de reacción. El cambio en principio podría ser semejante a lo postulado para el caso del cobre con un cambio de mecanismo para valores de velocidad de rotación del orden de 1200 rpm.

En este caso queda plenamente de manifiesto, especialmente si se quiere determinar el mecanismo de la disolución anódica, que no es recomendable sustituir el agua de mar artificial por solución de cloruro de sodio 0.5 M.

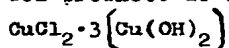
CAPITULO VI

CONCLUSIONES

VI CONCLUSIONES

Respecto a los resultados experimentales obtenidos se puede concluir lo siguiente :

- 1.- El mecanismo de disolución anódica del Cu y del Cu90-Ni10 en soluciones de NaCl 0.5 M es el mismo. Esto conduce a la formación del producto de corrosión siguiente :



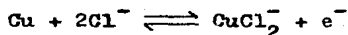
Sin embargo, la velocidad de corrosión es mayor en el caso de la aleación Cu90-Ni10.

- 2.- En el caso del Cu, la influencia del medio (agua de mar sintética vs. NaCl 0.5 M) se manifiesta principalmente en un cambio en el mecanismo de la disolución anódica, observable por el cambio de pendiente anódica, 70 mV en NaCl a 90 mV en agua de mar.

Las velocidades de corrosión sin embargo son del mismo orden.

- 3.- En el caso del Cu90-Ni10 la influencia del medio (agua de mar sintética y NaCl 0.5 M) se manifiesta de la misma manera que para el Cu.

- 4.- El mecanismo propuesto para explicar la disolución anódica del Cu y del Cu90-Ni10 en los medios estudiados es:



Aquí se supone que tanto la reacción directa como la inversa son más rápidas que la velocidad de difusión de la especie compleja $\left(\text{CuCl}_2^- \right)$.

IMPLICACIONES PRACTICAS

Las principales implicaciones que se pueden deducir de las conclusiones a que se ha llegado en este trabajo son:

No existen diferencias significativas entre el cloruro de sodio y el agua de mar artificial con respecto al estudio del comportamiento frente a la corrosión del Cu y del Cu90-Ni10.

La composición iónica del agua de mar artificial, dadas sus características con respecto al cloruro de sodio, implica un comportamiento de reacción complejo sin embargo el mecanismo de corrosión se realiza esencialmente por el ión cloruro. Así mismo la influencia de los demás iones no resulta ser trascendente en la velocidad de disolución, siempre y cuando su composición sea igual a la del estándar.

La influencia de la velocidad de rotación en la determinación de la velocidad de corrosión del Cu y del Cu90-Ni10 parece determinante ya que existe un gradiente de concentración a una distancia característica desde la superficie del electrodo hacia el seno de la solución. Este gradiente lo promueve un mecanismo de transporte difusional.

Puede observarse en el modelo de Nernst que la corriente alcanza un valor límite a partir del momento en que la concentración en la superficie del electrodo se haga nula (figuras 6.1 y 2.2.1).

Realmente el modelo de Nernst sería el caso límite de una función real que se aproxima al perfil de concentraciones predicho de tal manera que la concentración de los reactivos del proceso electroquímico (C) tendería a la concentración en el seno de la solución (C^0) y los gradientes de concentración ($\partial C / \partial x$) tenderían a C^0 / δ cerca del electrodo.

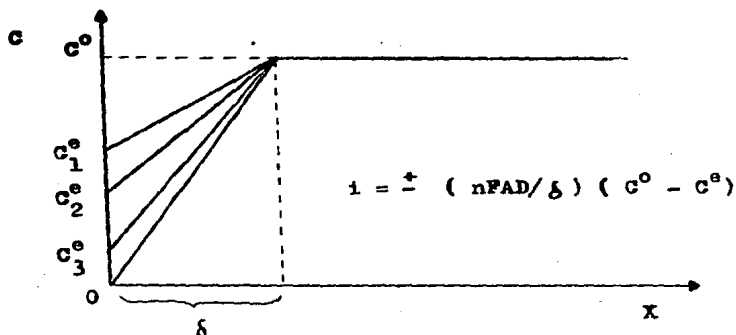


Fig. (6.1).- Capa de difusión en el modelo de Nernst.

$$c \rightarrow c^0 \quad \text{para} \quad x \rightarrow \infty$$

$$\frac{c}{x} \rightarrow \frac{c^0}{\delta} \quad \text{para} \quad x \rightarrow 0$$

La existencia de una "resolución hidrodinámica" para el mecanismo de transporte permite interpretar a la velocidad de corrosión como una función directa del movimiento de convección forzada en la medida en que el material como el caso de la aleación de Cu90-Ni10 y del Cu promueva su disolución en relación directa al movimiento de rotación, este movimiento promueve un estado estacionario en donde existe una capa de espesor constante δ capa límite la cual será inversamente proporcional a la raíz cuadrada del inverso de la velocidad de rotación, como lo predice la ecuación de Levich :

$$\delta = 1.61 D^{1/3} \omega^{-1/2} \nu^{1/6} \quad (2.4.25)$$

CAPITULO VII

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

1. Mars G. Fontana and Norbert D. Greene. Corrosion Engineering 2nd ed. Mc Graw-Hill Book Co. (1984).
2. J.M. Costa. Fundamentos de Electroquímica. Alhambra S.A. España (1981).
3. Bockris, J. O'M. Modern Electrochemistry. Plenum/Rosetta Ed. N. Y. (1977).
4. Pleskov, Iurii V. and V. YU. Filinovskii. The rotating disc electrode. Consultants Bureau. New York and London (1976).
5. F. Opekar, P. Beran, J. Electroanal. Chem. 69,1(1976).
6. V.G. Levich. Physicochemical Hydrodynamics. Prentice-Hall, Englewood Cliffs. N.J. (1962).
7. Bard Allen J., Faulkner, Larry R. Electrochemical Methods. J. Wiley and Sons (1980).
8. A.C. Riddiford, Advan. Electrochem. Electrochem. Eng. 4,47(1966).
9. D.P. Gregory, and A.C. Riddiford, J. Electrochem. Society, 107,950(1960).
10. R.F. North and M.J. Pryor. Corrosion Sci. 10,297(1970).
11. R.G. Blundy and M.J. Pryor. Corrosion Sci. 12,65(1972).
12. B.C. Syrett and Macdonald, Corrosion. 35,505(1979).
13. D.D. Macdonald, B.C. Syrett and S.S. Wing, Corrosion 34,289(1978).
14. K.D. Eford, Corrosion. 31,77(1975).

15. S.R. de Sanchez and D.J. Schiffrin. Corrosion Science, 22,585(1982).
16. V.V. Scorchelletti, A.M. Borshchevsky and I.A. Makhnovestskaya. Proceedings : 3^{er} International Congress on Metallic Corrosion p. 510-515 (1963).
17. J.M. Popplewell, R.J. Hart and J.A.Ford. Corrosion Sci., 13,295(1973).
18. K.D. Eford, M.S. Thesis, Univ. of Florida (1970).
19. B.C. Syrett and Sharon S. Wing. Corrosion. 36,73(1980).
20. L.E. Eiselstein, B.C. Syrett, S.S. Wing and R.D. Caligiuri., Corrosion Science. 23,223(1983).
21. N. Mukhopadhyay and S. Baskaran, Corrosion, 42,113(1986).
22. Powder Diffraction File, Compiled by de JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard), International Center for Diffraction Data.

CAPITULO VIII

APENDICES

APENDICE I

En la bibliografía se han reportado desviaciones de la dependencia de la densidad de corriente con la raíz cuadrada de la velocidad de rotación de la linealidad teórica; la dependencia no fue localizada para la extrapolación al origen a $\omega = 0$, tal que la dependencia $i = a + b (\omega^{1/2})$. Esta desviación puede ser causada por algunos factores tales como (5) :

- (i) Convección natural a valores pequeños de ω ó a agitación adicional de la solución, por ejemplo burbujas de gas que evolucionan a altas densidades de corriente ;
- (ii) Ocurrencia simultánea de dos procesos sobre el electrodo, uno controlado por difusión convectiva (dependiendo de la velocidad de agitación) y el otro por la cinética de una superficie o reacción de volumen ;
- (iii) Inhomogeneidad de la superficie del electrodo; a irregularidades en la superficie(a menudo solamente burbujas de gas ó partículas de metal depositado) los cambios en la velocidad de transporte de masa pueden ocurrir ;
- (iv) La ocurrencia de cualquier turbulencia por irregularidades superficiales, conduce a un decremento en Re_{crit} , o turbulencia en la orilla del disco a altas velocidades de rotación ;
- (v) Vibraciones radiales y axiales que también contribuyen a una agitación adicional de la solución y así decrece el valor del Re_{crit} .

APENDICE II

Intervalo aplicable de ω para EDR

Las ecuaciones derivadas para el EDR no resultan ser aplicables a valores muy grandes o muy pequeños de ω . Cuando ω es pequeño la capa límite hidrodinámica [$\gamma h \approx 3(\nu/\omega)^{1/2}$], viene a ser muy grande y cuando se acerca al radio del disco r_1 , la aproximación tiene un mal éxito. Así el límite menor para ω es obtenido de la condición $r_1 > 3(\nu/\omega)^{1/2}$; esto es, $\omega > 10 \nu/r_1^2$.

Para $\nu = 0.01 \text{ cm}^2/\text{s}$ y $r_1 = 0.1 \text{ cm}$, ω debe ser mayor que 10s^{-1} .

Otro problema ocurre cuando se registran las curvas de i-E en EDR a bajos valores de ω . La derivación implica asumir una concentración en estado estable en la superficie del electrodo ($\partial C_0/\partial t = 0$). Así la velocidad a la cual el potencial de electrodo es explorado (V/s), debe ser pequeño con respecto a ω para permitir que las concentraciones en estado estable sean alcanzadas. Si la velocidad explorada es grande también para un valor dado de ω , las curvas i-E no tendrán la forma predicha de "S" por (2.4.31), pero en su lugar mostrarán un pico como en la voltimetría lineal explorada en un electrodo estacionario.

El límite superior para ω está gobernado por el propio flujo turbulento. Este ocurre en el EDR a un número de Reynolds arriba de 2×10^5 (2.3.1). En este sistema, V_{ch} es la velocidad en la orilla del disco (r_1), y la distancia característica λ es el propio r_1 . Así de (2.3.1),

$$Re = \frac{V_{ch} \lambda}{\nu} = \frac{\omega r_1^2}{\nu}$$

La condición de flujo no turbulento es $\omega < 2 \times 10^5 \nu/r_1^2$. Para el r_1 y los valores asumidos de ν , ω debe ser menor de $2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. La transición de flujo turbulento puede ocurrir a valores mucho menores de ω cuando la superficie del disco no está

perfectamente pulida, cuando hay pequeñas inclinaciones ó excentricidades en el fuste del EDR, o cuando las paredes de la celda estén muy cercanas a la superficie del electrodo. También, a muy altas velocidades de rotación, ocurre la excesiva formación de vortices alrededor del electrodo. En la práctica las máximas velocidades de rotación son frecuentemente a 10,000 rpm ó a $\omega = 1000 \text{ s}^{-1}$. Así en la mayoría de los estudios de EDR los rangos de ω y f son dados por : $10\text{s}^{-1} < \omega < 1000\text{s}^{-1}$ ó $100 \text{ rpm} < f < 10,000 \text{ rpm}$.

APENDICE III

"Verificación y buen funcionamiento del Electrodo de Disco Rotatorio"

Para comprobar el buen funcionamiento del EDR hubo necesidad de utilizar un sistema electroquímico característico mediante el uso del EDR.

El objetivo principal fue verificar la relación que debe existir entre la corriente y la velocidad angular ($i \propto \omega^{1/2}$).

El sistema electroquímico referido consta de un electrodo de Cu introducido a una solución de Na_2SO_4 0.5M-CuSO₄ 0.0025 M expuesto a condiciones atmosféricas.

Ahora bien tomando como base a la curva de polarización obtenida a 1000 rpm y a un barrido de -700 mV/min para el sistema anterior, se obtienen los potenciales a los cuales la curva tiene pendientes diferentes, estos potenciales fueron : -500, -150, -110, -65, -40, -35 mV, para cada uno de los potenciales anteriores, se midió la corriente del sistema, a las diferentes velocidades de rotación de : 100, 300, 500, 1000, 1500 y 2000 revoluciones por minuto.

Para el análisis de los datos obtenidos se graficó la raíz cuadrada de la velocidad angular ($\omega^{1/2}$) contra la corriente (i), y el inverso de la raíz cuadrada de la velocidad angular ($\omega^{-1/2}$) contra el inverso de la corriente $1/i$.

De las gráficas obtenidas en las figuras A.III.1 y A.III.2 podemos observar la dependencia existente entre ω y la corriente lo que nos permitió el reconocimiento del buen estado del sistema del EDR.

