

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE
NICARAGUA
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUIMICA**



**ESTUDIO DE CORROSION DE CLAVOS DE HIERRO Y
ACERO EN MEDIO MARINO POR METODOS
ELECTROQUIMICOS**

**TESIS PREVIA PARA OPTAR AL TITULO DE:
LICENCIADO EN QUIMICA**

**PRESENTADO POR:
Br. MARTHA ALEJANDRA DE LA A. AGUILAR MENDIOLA.
Br. AUGUSTO CESAR TELLEZ ALVARADO.**

TUTOR: Dr. GUSTAVO MARCIAL DELGADO P.

León, Nicaragua. Noviembre del 2002

Indice

ÍNDICE

RESUMEN

I. INTRODUCCIÓN	1
II. OBJETIVOS	3
III. MARCO TEORICO	
III.1. Definiciones	4
III.2. Teoría electroquímica	5
III.2.1 Definiciones	5
III.2.2. Potenciales de electrodos	6
III.2.3. Diagrama Potencial-pH (Diagrama de Pourbaix)	8
III.2.4. Modo de transferencia de masa	10
III.3. Cinética	12
III.4. Medición de la corriente de corrosión	15
III.5. Técnicas de evaluación de la velocidad de corrosión	21
III.5.1 Perdida de peso	22
III.5.2. Técnicas electroquímicas	22
III.6. Mecanismo de corrosión	22
III.7. Clasificación de los procesos de corrosión	23
III.8. Naturaleza de capas, escala, y productos de corrosión	27
III.8.1. Estados iniciales de superficies de reacción	28
III.8.2. Región de capa delgada	29
III.8.3. Superficie de productos de reacción formada en medios acuosos	29
III.8.4. Capa delgada pasiva	30
III.8.5. Gruesa capa anódica	31
III.8.6. Técnicas de examinación	32
III.9. Corrosión en medio acuoso	32
III.10. Prevención de la corrosión	33
III.10.1. Selección de materiales	33
III.10.2. Pasivación	33
III.10.3. Protección catódica	35
III.11. Agua de mar	37
III.11.1. Temperatura de agua de mar	38
III.11.2. Salinidad y clorinidad	39
III.11.3. pH del agua de mar	41
III.12. Hierro	41
III.13. Acero	42
III.13.1. Clasificación del acero	42

IV. PARTE EXPERIMENTAL	
IV.1.1. Instrumentación	46
IV.1.2. Cristalería	47
IV.1.3. Reactivos	47
IV.2. Procedimiento	48
IV.2.1. Tratamiento de muestras	48
IV.2.2. Medición de la variación del potencial libre	48
IV.2.3. Calibración del pH metro	49
IV.2.4. Recolección de agua de mar	49
IV.2.5. Valoración potenciométrica de cloruro con nitrato de plata	50
IV.2.5.1. Preparación de soluciones estándares	50
IV.2.5.2 Estandarización de la solución valorante	50
IV.2.5.3. Valoración potenciométrica de cloruro en agua de mar	51
IV.2.6. Obtención de las curvas de polarización en agua de mar	51
IV.2.7. Obtención de las curvas de polarización en soluciones salinas	52
V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
V.1. Valoración potenciométrica de cloruro en agua de mar	53
V.1.1. Valoración potenciométrica de cloruro en agua de mar	53
V.1.2. Evaluación del punto final	56
V.1.3. Comparación estadística	58
V.2. Medición de la variación del potencial libre	60
V.2.1. Caso del hierro	60
V.2.1.2. Tipo de ataque	62
V.2.1.3. Mecanismo de corrosión	64
V.2.1.4. Diagrama de Pourbaix	66
V.2.2. Caso del acero	70
V.2.2.2. Tipo de ataque	72
V.2.2.3. Mecanismo de corrosión	73
V.2.2.4. Diagrama de Pourbaix	74
V.3. Obtención de las curvas de polarización	75
VI. CONCLUSIONES	81
VII. RECOMENDACIONES	82

VIII. BIBLIOGRAFÍA	83
IX. ANEXOS	85

Resumen

RESUMEN

El objetivo fundamental del presente trabajo es estudiar el fenómeno de corrosión de los materiales de hierro y de acero en medio marino. Se estudió el comportamiento del potencial libre o de corrosión en función del tiempo en tres medios: agua de mar, solución de cloruro de sodio y solución de sal de mesa. Las soluciones salinas fueron preparadas en concentraciones iguales de cloruros que la contenida en las muestras de agua de mar (2.46 ± 0.01 %). De acuerdo a los resultados se observó que para el hierro los valores de potencial tienden a desplazarse a potenciales catódicos (más negativos), mientras que para el acero tienden a desplazarse hacia potenciales anódicos (menos negativos) en las cinco horas que duró el experimento. La corrosión del hierro se realizó en forma generalizada, mientras que el acero lo hizo en forma localizada. Esto último evidencia imperfecciones en la fabricación de los clavos de acero.

Por otro lado, las velocidades de corrosión fueron determinadas a partir de las curvas de polarización (i-E) obtenidas por voltamperometría hidrodinámica. Se trazaron las ecuaciones de Tafel y por la interpolación se estimó la corriente de corrosión, la cual permitió evaluar la cantidad corroída por año para los materiales estudiados. Para el hierro se encontró un valor mayor de $100 \mu\text{m/año}$ y para el acero del orden de $50 \mu\text{m/año}$.

Introducción

I. INTRODUCCIÓN

La corrosión es la causa general de la alteración y la destrucción de la mayor parte de los materiales metálicos, principalmente del hierro y en menor escala el acero. Esta fuerza destructiva ha existido siempre y en cierto sentido es inevitable, de hecho se sabe que los metales, salvo algunas raras excepciones como el oro y el platino que se encuentran en estado nativo en la naturaleza, no existen como tales, sino que se encuentran combinados con otros elementos químicos formando los llamados minerales.

El problema de la corrosión ha sido un tema de constante discusión a nivel mundial. Los países industriales destinan grandes cantidades de dinero para realizar investigaciones que puedan determinar los mecanismos de corrosión de los metales más importantes utilizados en la industria militar, en la industria metalúrgica, en las construcciones de puentes y estructuras en el medio marino[1,10].

Para los países pobres la corrosión representa una de las principales fugas de divisas, ya que no disponen de una industria metalúrgica y tienen que importar maquinaria y materiales metálicos a precios muy elevados. Otro de los grandes problemas que presenta la corrosión es la contaminación del ambiente, pues los elementos metálicos se disuelven contaminando el entorno y son transportados a los ríos, lagos y mares por las lluvias o por el viento.

Dado que en Nicaragua el problema de la corrosión constituye el mayor despilfarro económico, el Departamento de Química, consciente de este problema, pretende realizar su primer aporte al estudio de los fenómenos que destruyen los materiales metálicos en la región costera del pacífico. Los materiales que más se utilizan en Nicaragua son el hierro, acero, cobre, zinc o aleaciones. Para el presente estudio se tomaron los clavos de hierro y de acero, comúnmente utilizados en la construcción, estudiándose el comportamiento de la superficie y la cinética de corrosión en medio marino. Luego se realizó una comparación de los fenómenos en solución pura de cloruro de sodio y en solución de sal de mesa.

Objetivos

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL.

1. Estudiar el fenómeno de corrosión que sufre el hierro y el acero en medio marino.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Estudiar el comportamiento del potencial libre en función del tiempo de los clavos de hierro y acero.
2. Determinar el potencial de corrosión tanto para el hierro como para el acero.
3. Determinar la corriente de corrosión del hierro y acero.
4. Obtener la velocidad de corrosión y la cantidad de material que se corroerá en un año.

5. Comparar el comportamiento del hierro y el acero en agua de mar y en soluciones salinas preparadas con cloruro de sodio puro y con sal de mesa.

Marco Teórico

*Martha Alejandra de la A. Aguilar Mendiola.
Augusto César Téllez Alvarado.*

III.1 DEFINICIONES

La corrosión se define como la interacción físico-química entre un metal y un medio que modifica las propiedades del metal o provoca una degradación funcional del metal mismo, de su entorno o del sistema técnico constituido por los dos factores. [1]

En sí la corrosión es el ataque destructivo del medio hacia los metales, por lo que el proceso de corrosión no sólo depende de la naturaleza de los materiales, sino también de las condiciones del entorno. El ataque se puede llevar a cabo por reacciones químicas y por reacciones electroquímicas. No obstante la corrosión es más un fenómeno electroquímico que químico. [2]

La corrosión representa todo proceso de degradación, ya sea de los metales o de sus propiedades.

Termodinámicamente hablando y considerando sólo a la atmósfera terrestre como medio, todos los metales o aleaciones en general forman con este medio un

sistema inestable, porque tienden más o menos a formar óxidos u otros compuestos, implicando en algunos de ellos una disminución muy grande en la energía libre, (siendo así corrosión un fenómeno natural que hay que vigilar) concluyendo por este hecho termodinámico que los metales no se pueden usar en una atmósfera como la terrestre, pero de suerte que la termodinámica solamente indica la posibilidad que tiene una reacción en llevarse a cabo y no indica nada sobre la velocidad con que se llevan a cabo.

En corrosión la termodinámica puede servir de orientación, pero es el estudio cinético el más significativo, ya que con solo saber la velocidad con la que se lleva a cabo una reacción se puede determinar si el metal puede ser utilizado.

III.2 TEORIA ELECTROQUIMICA

Los mecanismos bases de ataque de un material metálico son una salida de naturaleza electroquímica, es el resultado de una serie de reacciones -químicas y electroquímicas - que ponen en juego electrones, especies eléctricamente neutras o iónicas, y por lo tanto se hace necesario que primero nos familiaricemos con los principios electroquímicos en orden, para así posteriormente comprender mejor la corrosión.

III.2.1 Definiciones de reacciones químicas y electroquímicas

Definiciones de reacciones químicas y reacciones electroquímicas. Se entiende por reacciones químicas a las reacciones Redox, es decir se necesita de un oxidante y un reductor, estas reacciones se llevan a cabo en el seno de la solución. En cambio las reacciones electroquímicas son aquellas reacciones en las que sólo se necesita de una especie que se pueda oxidar o reducir y de un conductor electrónico que facilite la

transferencia electrónica y la transformación de las especies se lleva a cabo en la superficie de éste [3,4,5].

En general cuando se habla de electrodo se refiere al conductor electrónico en contacto con un conductor iónico, sin embargo, en electroquímica, también se llama electrodo a la reacción de transferencia de carga (oxidación o reducción)[3, 4].

Por otro lado, otro concepto básico es el de celda, que no es más que un sistema constituido por al menos dos conductores electrónicos (electrodos) y conductores iónicos (electrolito). En una celda electroquímica la carga es conducida por tres procesos distintos [5]:

1. En los electrodos al igual que en los conductores externos los electrones sirven de portadores.
2. En las disoluciones el flujo de cargas implica la migración de aniones y de cationes. Unos iones migran del electrodo, mientras que otros se mueven hacia él, todos los iones participan en el flujo de electricidad.
3. En las superficies de los electrodos se produce una reacción de oxidación o una de reducción, proporcionando así el mecanismo de acoplamiento de conducción iónica de la solución con la conducción electrónica de los electrodos, dando así un circuito completo de movimiento de carga.

Toda celda consta de una región llamada ánodo y otra llamada cátodo. El ánodo es la región donde se produce o se lleva a cabo la oxidación, mientras que el cátodo es donde se efectúa la reducción.

III.2.2 Potenciales de electrodo

Si sumergimos un metal, en este caso el hierro o acero, ocurre que se origina un intercambio de iones metálicos entre el metal y la fase acuosa. Las velocidades de reacción en una dirección y la otra no serán iguales, será más predominante aquella que reduzca la energía de Gibbs del sistema.

El paso de los iones del metal a la solución originara una diferencia de potencial en la interfase metal-solución. Al aumentar la diferencia se opondrá al paso de nuevos iones, pero llegara un momento en el que se alcanzara una diferencia de potencial en la que la variación de energía de Gibbs por paso de iones a la solución o de la solución será nula, alcanzándose el equilibrio termodinámico.

Si el hierro o el acero se encuentran en una solución que contengan sus iones, se alcanzará una diferencia de potencial en el equilibrio y será característica de cada uno. Los iones de estos metales, sea cual fuera su concentración, tienden a pasar a la solución y por lo tanto adquieren potenciales negativos con respecto a la solución.

Para medir la diferencia de potencial resulta más conveniente y más práctico formar una pila con dos electrodos. El metal en estudio se utiliza como indicador y electrodo normal de hidrógeno como de referencia. El potencial de este último se le asigna el valor de cero.

Serie electroquímica de los elementos

<i>Sistema</i>	<i>Semirreacción</i>	<i>Potencial E°, V A 25°C</i>
Li + / Li	Li + 1e ⁻ ⇌	Li -3.045
K ⁺ / K	K ⁺ + 1e ⁻ ⇌	K -2.925
Cs ⁺ / Cs	Cs ⁺ + 1e ⁻ ⇌	Cs -2.923
Ba ²⁺ / Ba	Ba ²⁺ + 2e ⁻ ⇌	Ba -2.90
Sr ²⁺ / Sr	Sr ²⁺ + 2e ⁻ ⇌	Sr -2.89
Ca ²⁺ / Ca	Ca ²⁺ + 2e ⁻ ⇌	Ca -2.87
Na ⁺ / Na	Na ⁺ + 1e ⁻ ⇌	Na -2.714
Mg ²⁺ / Mg	Mg ²⁺ + 2e ⁻ ⇌	Mg -2.37
Al ³⁺ / Al	Al ³⁺ + 3e ⁻ ⇌	Al -1.66
Mn ²⁺ / Mn	Mn ²⁺ + 2e ⁻ ⇌	Mn -1.18
Cr ³⁺ / Cr	Cr ³⁺ + 2e ⁻ ⇌	Cr -0.913
V ³⁺ / V	V ³⁺ + 3e ⁻ ⇌	V -0.876

La energía de Gibbs de un sistema varía con la concentración iónica en la solución y de igual manera varía con el potencial de un electrodo. Este potencial se expresa según la ecuación de *Nernst* :

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \left(M^{z+} \right)$$

Donde E es el potencial del metal en contacto con una solución de sus iones (M^{z+}), tomando como referencia la escala del electrodo normal de hidrógeno. R es la constante de los gases, F es la constante de Faraday, T la temperatura en grados kelvin, Z es el estado de oxidación, E^0 es el potencial normal del metal M en una solución de sus iones de concentración igual a la unidad, llamado potencial del metal estándar [5,6].

III.2.3 Diagrama potencial-pH. Diagrama de Pourbaix.

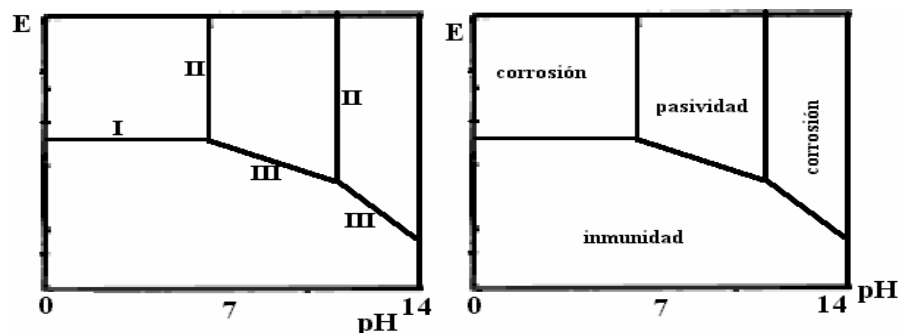
La energía de Gibbs de un sistema varia con la concentración iónica en la solución y de igual manera varia con el potencial de un electrodo. Este potencial se expresa según la ecuación de Nernst.

Donde E es el potencial del metal en contacto con una solución de sus iones (M^{z+}) Tomando como referencia la escala del electrodo normal de hidrógeno. R es la constante de los gases, F es la constante de Faraday, T es la temperatura en grados kelvin, Z es el estado de oxidación, E^0 es el potencial normal del metal M en una solución de sus iones de concentración igual a la unidad, llamado potencial del metal estándar [5,6].

III.2.3 Diagrama potencial-pH. Diagrama de Pourbaix

El diagrama de Pourbaix o Diagrama E-pH describe el comportamiento termodinámico de los elementos como función del potencial y el pH. El diagrama de Pourbaix es un tipo de diagrama donde se muestran las diferentes formas predominantes de los elementos o especies en solución en un medio cualquiera. Este diagrama da una representación visual de la oxidación y reducción. Se sabe que tanto las especies oxidantes como las condiciones oxidantes se encuentran en la parte superior del diagrama. Los agentes reductores y las condiciones reductoras se encuentran en la parte inferior del diagrama [6,7].

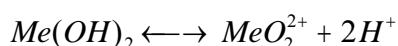
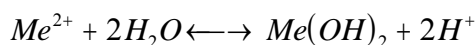
Un metal se disuelve con formación de iones metálicos a un potencial dado. A potenciales inferiores no hay disolución del metal, sin que el pH del medio afecte su comportamiento. Si ocurre la oxidación del metal pueden formarse óxidos que si se depositan en forma homogénea sobre la superficie del electrodo puede lograrse la pasivación. Esto se puede apreciar en los diagramas representados en las figuras siguientes.



Diagramas de Pourbaix.

En los diagramas de Pourbaix las líneas horizontales, como (I) en la figura representan las reacciones en que hay intercambio de electrones independientes del pH (reacciones electroquímicas).

Las líneas verticales (II) representan las reacciones químicas dependientes del pH, pero independientes del potencial (reacciones químicas) :



Las reacciones que dependen del potencial y del pH presentan diversas pendientes (reacciones químicas y electroquímicas) :



En las zonas donde la especie química termodinámicamente estable es el metal (Me), este no sólo será atacado, sino que si en el medio corrosivo hay iones del mismo metal (Me^{2+}) estos tenderán a depositarse. Esta zona del diagrama se le denomina zona de inmunidad a la corrosión. En las zonas donde las fases estables son especies disueltas, la termodinámica predice que el metal tenderá a transformarse totalmente en tales especies (Me^{2+} , MeO_2). Esta es la zona de corrosión. Las condiciones que llevan a la formación de productos sólidos ($Me(OH)_2$) deben contrarrestar el proceso de corrosión, esta es la zona de pasividad.

III.2.4 Modos de transferencia de masas

El desplazamiento de las especies químicas en solución hacia el electrodo resulta de tres fenómenos:

1. La difusión, generada por un gradiente de concentración (iones o no).
2. La migración, debida a la existencia de un gradiente de potencial eléctrico (iones).
3. La convección, provocada por el movimiento de fluido (iones o no).

Todo proceso electroquímico, $Ox + n e^{-} \longrightarrow R$, esta dividido en tres etapas:

1. Transferencia de masa: El oxidante (Ox) en el seno de la solución se desplaza hacia la superficie del electrodo en un medio electrolito.
2. Transferencia de cargas: El oxidante se reduce (R) en la superficie del electrodo.
3. Transferencia de masa: El reductor (R) se desplaza hacia el seno de la solución.

La velocidad del proceso global será impuesta por la etapa que tiene la velocidad más lenta. Las dos etapas importantes son la 1 y 2 (la difusión de R hacia el seno de la solución no tiene influencia sobre el proceso global de reducción).

Aquí encontramos dos casos:

- A. Si la velocidad de difusión es superior a la velocidad de cargas, es la etapa 2 la que limita el proceso, tenemos un proceso de “activación pura “se dice que el sistema es lento.
- B. Si la velocidad de difusión es inferior a la transferencia de cargas, esta vez es la transferencia de masa que va a limitar el proceso global, tenemos entonces un proceso de difusión pura se dice que el sistema es rápido [10].

III.3 CINÉTICA

La velocidad de reacción la podemos definir como la variación de la concentración con respecto al tiempo de cada uno de los reaccionantes o productos que tomen parte en la reacción.

Las reacciones electroquímicas están caracterizadas por una transferencia de cargas y expresamos la velocidad de corrosión en equivalentes de corriente.

$$J = n F V, \quad (1)$$

donde: J: es la densidad de corriente de transferencia de cargas (A / m²)

n: es el estado de oxidación del metal

F: constante de faraday (96500 C / mol).

V: velocidad de reacción (mol / s m)

La oxidación del electrodo se puede expresar como:



La velocidad global de reacción es la diferencia entre la velocidad de reacción del ánodo (V_a) menos la del cátodo (V_c). En el equilibrio $V_a=V_c$

Por otra parte, la velocidad de reacción sigue la ley de Arrhenius y depende de la concentración de las especies (oxidante o reductor):

$$V = kC \exp [-\Delta G^* / RT] \quad (2)$$

ΔG^* es la variación total de la energía de Gibbs de activación anódica o catódica.

K es la constante de velocidad de oxidación o reducción

La energía de Gibbs de oxidación o reducción se puede descomponer en energía de Gibbs de activación química $\Delta G^*_{a,q}$ y energía eléctrica de la transferencia de cargas que dependen del potencial $\Delta\phi$ en el electrodo.

Para el proceso anodico y catodico se obtiene:

$$\Delta G^*_a = \Delta G^*_{a,q} - \alpha nF \Delta\phi$$

$$\Delta G^*_c = \Delta G^*_{c,q} + (1 - \alpha) nF \Delta\phi$$

$\Delta\phi$: diferencia de potencial entre el metal y el electrolito.

$\Delta G^*_{a,q}$: variación de la energía de Gibbs de activación a un nivel químico en la zona anódica.

$\Delta G^*_{c,q}$: variación de la energía de Gibbs de activación a un nivel químico en la zona catódica.

α : representa el coeficiente de transferencia de cargas ($0 \leq \alpha \leq 1$)

Sustituyendo en las ecuaciones de velocidad anódica o catódica de Arrhenius se tiene:

$$V_a = K_{red} C_{red} \exp \left[- \frac{\Delta G^*_{a,q}}{RT} \right] \exp \left[\frac{\alpha z F \Delta \phi}{RT} \right] \quad (3)$$

$$V_c = K_{ox} C_{ox} \exp \left[- \frac{\Delta G^*_{c,q}}{RT} \right] \exp \left[- \frac{(1 - \alpha) z F \Delta \phi}{RT} \right]. \quad (4)$$

Sustituyendo en la expresión de densidad de corriente $J = nFV$, y reagrupando los términos que no dependen del potencial, se obtiene:

$$J = J_a - J_c = z F K'_{red} C_{red} \exp \left(+ \frac{\alpha z F}{RT} E \right) - z F K'_{ox} C_{ox} \exp \left[- \frac{(1 - \alpha) z F}{RT} E \right] \quad (5)$$

Donde:

$$K'_i = K_i \exp \left[- \frac{\Delta G^*_{i,q} X_i E_{ref}}{RT} \right], \quad X_i : X_{red} = -\alpha z F; \quad X_{ox} = (1 - \alpha) z F$$

En el equilibrio, la velocidad de la reacción catódica es igual al de la reacción anódica: $J_a = J_c = J_0$. El potencial es entonces igual al potencial reversible del electrodo.

En estas condiciones :

$$J_0 = z F K'_{red} C_{red} \exp \left[\frac{\alpha z F}{RT} E_{rev} \right] = z F K'_{ox} C_{ox} \exp \left[- \frac{(1 - \alpha) z F}{RT} E_{rev} \right]$$

$$J = J_0 \left[\exp \left(\alpha \frac{z F}{RT} \eta \right) - \exp \left(-(1 - \alpha) \frac{z F}{RT} \eta \right) \right] \quad (6)$$

De donde :

Esta ecuación es

conocida como Butler-Volmer. Donde $\eta = E - E_{rev}$

A J_0 se le denomina a la densidad de corriente de intercambio en el equilibrio. Si η tiende a valores muy negativos este valor será muy grande con respecto a los valores positivos y se obtiene una corriente catódica (zona catódica), y viceversa. Por tanto para las sobretensiones anódicas grandes tendremos:

$$J = J_a = J_0 \exp\left(\alpha \frac{zF}{RT} \eta_a\right) \quad (7)$$

Para sobretensiones catódicas grandes se tendrá:

$$J = J_c = J_0 \exp\left[-(1-\alpha) \frac{zF}{RT} \eta_a\right] \quad (8)$$

Definimos los coeficientes de Tafel anódicos y catódicos de la siguiente manera:

$$\beta_a = RT / \alpha zF$$

$$\beta_c = RT / (1 - \alpha) zF.$$

Si se linealizan las ecuaciones anteriores se obtienen las rectas de Tafel para la parte anódica y catódica:

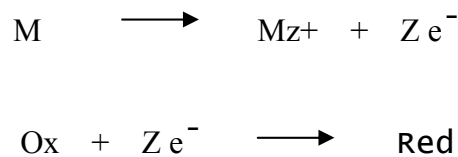
$$\log(I_a) = \frac{\eta_a}{2.3\beta_a} + \log(I_0)$$

$$\log(I_c) = -\frac{\eta_c}{2.3\beta_c} + \log(I_0)$$

Esta forma de relación hace aparecer tres parámetros a partir de los cuales se traduce la cinética de transferencia de carga. J_0 , β_a , β_c

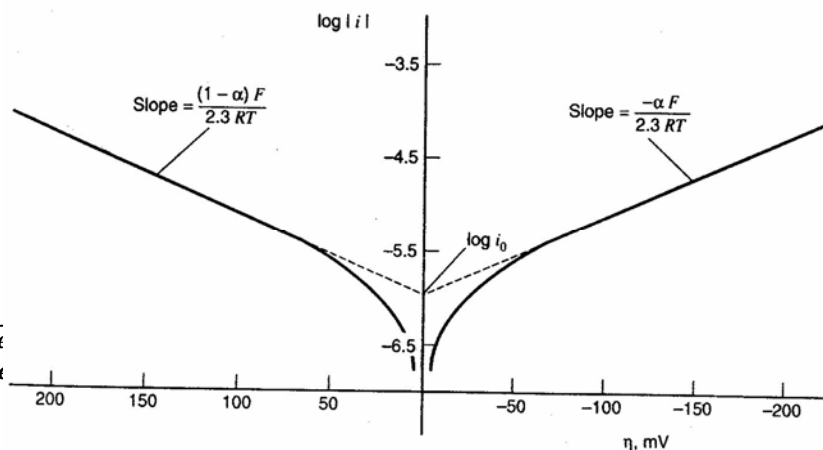
III.4 MEDICIÓN DE LA CORRIENTE DE CORROSIÓN

Las mismas consideraciones pueden aplicarse a una reacción mixta de corrosión:



Si consideramos que la reacción anódica es proporcionada por el metal y la reacción catódica por el oxidante contenido en la solución.

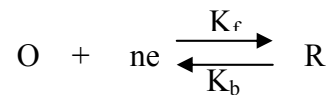
Cuando la sobretensión η sobrepasa el valor absoluto de 50 a 100 mV uno de los dos exponenciales de la relación de Butler Volmer se vuelve negativo y la corriente medida se vuelve igual a la corriente parcial anódica o catódica. La extrapolación de las curvas al potencial de corrosión dará el valor de J_0 o densidad de corriente de corrosion (J_{corr}). Esto se muestra en la figura siguiente:



Cuando la sobretensión η sobrepasa el valor absoluto de 50 a 100 mV uno de los dos exponenciales de la relación de Butler Volmer se vuelve negativo y la corriente medida se vuelve igual a la corriente parcial anódica o catódica. La extrapolación de las curvas al potencial de corrosión dará el valor de J_0 , corriente de corrosión.

Una sola de las dos curvas es necesaria. La polarización catódica es preferible porque ella no corroe la muestra.

Para una reacción que se lleva a cabo en un electrodo, el equilibrio es caracterizado por la ecuación de Nernst; para la siguiente reacción:



La ecuación que representa a esta reacciones:

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{\eta F} \ln \frac{C_O^*}{C_R^*}$$

, donde C_O^* y C_R^* son las concentraciones y $E^{0'}$ es el potencial formal.

Para estudios de un sistema semejante se mostró que la corriente es a menudo relacionada exponencialmente con el sobrepotencial (η).

$$i = ae^{\eta/b}$$

O esta dada por la ecuación de Tafel (1905)

$$\eta = a + b \log i$$

Ecuación de la corriente de sobrepotencial

Una ventaja que se tiene al trabajar con corriente (i_0) es porque la corriente puede ser descrita en términos de la desviación de el potencial de equilibrio, el cual es el sobrepotencial, η , mas que el potencial formal. Aquí se utilizó la ecuación del sobrepotencial:

$$\eta = E - E_{eq}$$

Si se observa la ecuación se nota que el primer termino describe la corriente del componente catódico hacia algún potencial, y la segunda nos da la contribución anódica. Para altos sobrepotenciales negativos, el componente anódico es despreciable, por lo tanto, la corriente total sale por i_c . Hacia altos sobrepotenciales positivos, el componente catódico es despreciable, y la corriente total es igual a i_a . Hacia cualquiera de las dos direcciones del E_{eq} (potencial de equilibrio), la magnitud de la corriente crece rápidamente, debido a que el factor exponencial es dominante en el comportamiento, pero hacia el extremo del sobrepotencial (η), la corriente sufre una baja de nivel. Esto se debe a que esta región de sobrepotencial, la corriente es limitada por la transferencia de masa mas que por la cinética heterogénea.

Formas de aproximar el i -- η

a) No hay efecto de transferencia de masa

Si la solución es bien agitada, o las corrientes quedan tan bajas que en la superficies de concentraciones no son diferenciadas apreciablemente de los valores de volumen, se utiliza una ecuación aproximada a la ecuación de Tafel la cual se conoce como la ecuación de Butler – Volmer :

$$i = i_0 \left[e^{\alpha f \eta} - e^{(1-\alpha) f \eta} \right]$$

, pero es una buena aproximación cuando i (corriente) es menor que el 10% de la corriente límite, $i_{l,c}$ o $i_{l,a}$.

Para cada caso se realiza con un coeficiente de transferencia ($\alpha = 0.5$). en la otra curva (b) muestra el efecto de α en una situación similar. Aquí hay una densidad de corriente igual a 10^{-6} A/cm² por cada curva inferior a la densidad de corriente de la curva anterior que osciló entre valores de 0.9 y 1.1 A/cm². La característica notable de la primera grafica es el grado en el cual la inflexión de E_{eq} (potencial de equilibrio) depende por sobre todo del cambio de la densidad de corriente.

Desde que la transferencia de masa no se incluye, el sobrepotencial asociado con alguna corriente dada sirve solamente para proveer la energía de activación requerida para conducir un proceso heterogéneo hacia lo reflejado por la corriente.

Si el cambio de corriente es muy alto, el sistema puede suplir grandes corrientes, aun la transferencia de masa con la corriente límite, con insignificante activación del sobrepotencial. En este caso, algún sobrepotencial observado esta asociado con el cambio de concentraciones en la superficie de las especies O y R. Esto es conocido como la concentración del sobrepotencial y puede ser visto como una activación de energía requerida para llevar una transferencia de masa hacia la razón necesitada para soportar la corriente. Si las concentraciones de O y R son comparables, entonces el E_{eq} (potencial de equilibrio) será cercano al E° , y la corriente límite para ambos segmentos el anódico y el catódico será localizado dentro de unos pocos diez milivoltios del potencial inicial (E°).

Por otra parte, un posible trato con un sistema con un pequeño intercambio de corriente porque k° (concentración inicial) es muy baja. Cuando el efecto de transferencia de masa esta presente, se manifiesta en ellos, entonces una concentración de sobrepotencial también contribuirá, pero el volumen del sobrepotencial es por la activación de transferencia de carga. En este tipo de sistema, la reducción ocurre hacia potenciales mucho mas negativos que el potencial inicial, y la oxidación en un proceso contrario.

El cambio de corriente puede ser visto como una clase de “corriente inútil” para el cambio de cargas a través en la interfase. Si se quiere trazar una corriente neta que es solo una pequeña fracción de esta bidireccional corriente inútil, entonces solo un minúsculo sobrepotencial será requerido para extraerla. Aun en el equilibrio, el sistema esta repartiendo cargas a todo lo largo de la interfase, hacia razones mucho mas grandes que la requerida. El papel del ligero sobrepotenciales es desbalancear la razón en las dos direcciones hacia un pequeño grado en el cual uno de ellos predomina. Por otro lado, si se pregunta por una corriente neta que excede el cambio de corriente, el trabajo es mas arduo. Se tiene que manejar el sistema para repartir la carga hacia razones requeridas, y aplicar así un potencial significante. Desde esta perspectiva, se ve que el cambio de corriente es una medida de algún sistema de habilidad para repartir una corriente neta sin una perdida significante de energía debido a la activación.

El cambio de densidad de corriente en un sistema real refleja el ancho del rango de k^0 . Pueden exceder los 10 A/cm² o ser menores que 1 pA/ cm².

b) Comportamiento de Tafel hacia grandes η

Para grandes valores de η (cualquiera de los dos positivo o negativo), uno de los términos agrupados en la ecuación de Butler-Volmer se hace despreciable. Por ejemplo, hacia grandes sobrepotenciales negativos. $\exp(-\alpha f\eta) \gg \exp[(1 - \alpha f\eta)]$ y la ecuación de Butler-Volmer se transforma en:

$$i = i_o e^{-\alpha f\eta}$$

o

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F} \ln i_o - \frac{RT}{\alpha F} \ln i$$

Las constantes empíricas de Tafel pueden ahora ser identificadas teóricamente:

$$a = \frac{2.3RT}{\alpha F} \log i_o$$

$$b = \frac{-2.3RT}{\alpha F}$$

La forma de Tafel puede ser expuesta cuando la reacción regresa (el proceso anódico, cuando una reducción neta es considerada, y viceversa) contribuye menos que el 1% de la corriente, lo cual implica que el $|\eta| > \text{mV}$ a 25 °C. Si la cinética de electrodo es fácil, el sistema aprovechara la corriente límite de transferencia de masa, por el tiempo en que cada sobrepotencial extremo se establezca. La relación de Tafel no puede ser observada para cada caso, porque requieren la ausencia del efecto de transferencia de masa en la corriente. Cuando la cinética de electrodo es ventajosa y significativa el sobrepotencial de activación es requerido, hay una buena relación de Tafel que puede ser vista. Este punto bajo el marcador el hecho que el comportamiento de Tafel es un indicador de cinética totalmente irreversible. Sistemas en cada categoría no permiten el flujo significativo de corriente excepto hacia grandes sobrepotenciales, donde los procesos faradaicos son efectivamente unidireccional y, por lo tanto, químicamente irreversible.

c) Curvas de Tafel

Una curva de $\log i$ vs. η , conocida como curva de Tafel, es usual en mecanismos para la evaluación de parámetros cinéticos. En general, hay una rama anódica con pendiente $(1 - \alpha)F / 2.3RT$ y una catódica con pendiente $-\alpha F / 2.3RT$.

Ambos segmentos lineales se extrapolan hacia un intercepto de $\log i_o$. La curva se desvía cortantemente hacia el comportamiento lineal tal que η se aproxima a cero, porque la reacción de regreso no puede ser muy grande por lo tanto puede ser grabado como insignificante.

Linealización de Butler- Volmer a η pequeñas

Para pequeños valores de x , el exponencial e^x puede ser aproximado a $1 + x$; por lo tanto para sobre potenciales lo suficientemente pequeños (η), la ecuación (6) puede expresarse como:

$$J = J_o \frac{ZF}{RT} \eta$$

la cual muestra que la corriente neta esta linealmente relacionada con el sobrepotencial en un rango cercano al E_{eq} . La razón η/J tiene unidades de resistencia y es a menudo llamada la resistencia de transferencia de carga (R_{ct}); la cual viene dada por la siguiente ecuación:

$$R_{ct} = \frac{RT}{J_o ZF} \quad (9)$$

Este parámetro es el recíproco negativo de la pendiente de la curva i vs. η donde cada curva pasa a través del origen ($\eta = 0, i = 0$). Puede ser evaluada directamente en algunos experimentos, y sirve como un índice de la cinética de corrosión.

III.5 TECNICAS DE EVALUACION DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN

Comúnmente existen dos métodos para evaluar la corrosión:

1. La pérdida de peso.
2. Las técnicas electroquímicas para estimar la densidad de corriente J_o .

III.5.1 La medida de la pérdida de peso

La velocidad de corrosión es estimada a partir del peso de una muestra antes y después de su inmersión en el medio agresivo durante un tiempo conocido. Si la

corrosión es uniforme, la pérdida de peso puede ser transformada en una espesura de material disuelto por unidad de tiempo ($\mu\text{m} / \text{año}$).

III.5.2 Las técnicas electroquímicas

La aplicación de las técnicas electroquímicas en corrosión puede responder a dos finalidades distintas:

1. El estudio del comportamiento de un material en un medio dado antes de su puesta en estructura.
2. El estudio del material en servicio.

Los estudios electroquímicos de corrosión se hacen principalmente en el empleo de las técnicas siguientes:

Los métodos voltamperométricos ($i = f(E)$ o $\log i = f(E)$).

Los métodos basados en una medida de impedancia[10].

III.6 MECANISMO DE CORROSIÓN

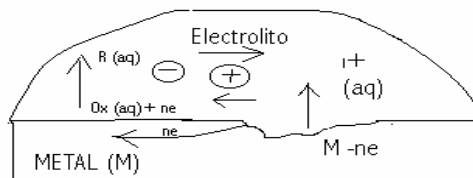
Todos los procesos elementales de la corrosión son los mismos en cualquier medio que se lleve a cabo. La morfología del ataque puede tomar formas muy diversas, resultado de la repartición de zonas anódicas y catódicas en la interfase metal solución y eventualmente de la interacción de otros fenómenos (eléctricos, mecánicos, biológicos).

El comportamiento de un material ante la corrosión depende de varios factores tales como : la composición química del material, composición química del medio, parámetros físicos (temperatura, irradiación, convección, etc.), tensiones, choques, rozamientos[6, 11].

Todo proceso de corrosión envuelve cuatro pasos primarios que se encuentran íntimamente conectados:

- 1.Oxidación del metal en el sitio anódico(disolución);
- 2.Reducción de un oxidante en solución en el sitio catódico;
- 3.Migración de iones en solución para mantener la neutralidad eléctrica en toda la solución;
- 4.Transferencia electrónica entre el ánodo y el cátodo.

Lo anterior se presenta en el esquema siguiente:



III.7 CLASIFICACION DE LOS PROCESOS DE CORROSIÓN

Para su estudio se acostumbra efectuar una clasificación de las principales manifestaciones visibles, se clasifica según el medio en que se desarrollan o según su morfología[5,6,12].

Clasificación según el medio: esta clasificación es útil cuando se estudian los mecanismos de ataque:

- Corrosión química. En esta clasificación entran los casos en el que el metal reacciona con un medio no iónico;
- Corrosión electroquímica. Esta implica un transporte de electricidad a través de un conductor iónico. Desde el punto de vista de la participación de iones metálicos, todos los procesos de corrosión son electroquímicos.

Clasificación según la forma: esta clasificación es útil si se quiere evaluar los daños producidos por la Corrosión.

- Corrosión generalizada. Llamada también corrosión uniforme ya que el ataque se realiza en forma más o menos uniforme en todos los puntos de la superficie del material y la penetración media es igual más o menos en todos ellos. Es la forma más común y la menos dañina, permite calcular fácilmente la vida útil de los materiales expuestos con medir la cinética se obtiene la disminución de espesor del metal y puede prevenirse por los ensayos de la corrosión o escoger otro material resistente a esta forma de ataque, pero la elección dependerá igualmente de las consideraciones económicas.

Este tipo de ataque tiene dos variantes:

1. Sin modificación de la composición de la superficie del metal.
2. Con modificación de la composición superficial del metal un ejemplo la disolución salina.

Clasificación de los materiales según la corrosión generalizada según la ASTM:

Velocidad $\text{mm} \cdot \text{año}^{-1}$	Resistencia a la Corrosión
<0.05	Muy buena
<0.5	Buena
0.5 – 1	Poca
>1	Mala

- Corrosión localizada. Este tipo de ataque proviene de la localización de zonas anódicas en ciertos sitios de la interfase, de la heterogeneidad en el metal o en el electrolito.

La heterogeneidad proveniente de la fase metálica y trae como consecuencia :

1. Corrosión galvánica: es provocada por el acoplamiento eléctrico en un electrolito entre el metal atacado y un metal más noble, o entre todas las zonas anódicas y catódicas contiguas. Este ataque más que todo es por la diferencia de potencial electroquímico existente entre dos metales sumergidos en una solución, la corriente eléctrica circula del metal más noble hacia el menos noble.

La polarización de las superficies metálicas tiene por consecuencia: aumentar la resistencia a la corrosión del metal mas noble (cátodo) y reducir la resistencia a la corrosión del metal menos noble (ánodo).

Es un proceso electroquímico que puede arrastrar diferentes formas de corrosión donde la principal es la corrosión por picadura.

2. Corrosión por picadura: Es una de las formas mas peligrosas. El ataque es puntual, generalmente ligado a la creación de ánodos pocos extendidos en un cátodo grande y por una adecuada destrucción local de la capa protectora. El ataque se da en zonas o puntos aislados de superficies metálicas pasivas, propagándose hacia el interior del metal creando túneles microscópicos.

En este caso de ataque localizado la cantidad de material afectado no guarda relación con la magnitud de los inconvenientes que puede causar.

Una variación de corrosión por picadura es la corrosión por rendijas.

3. Corrosión ínter granular : En ataque se efectúa a lo largo de una franja estrecha y se propaga a lo largo de los límites de grano. Se produce por una separación de granos de la estructura metálica y conduce a una parte de la resistencia mecánica del metal. Este ataque se efectúa hasta inutilizar el material afectado.

La heterogeneidad en la fase acuosa puede conducir:

1. Corrosión cavernosa: resulta de modificaciones de las condiciones químicas que conducen a la formación de parejas ánodo – cátodo. Se asocia a la presencia de volúmenes estancados en pequeñas cavidades.

Una de las condiciones que puede variar es la cantidad de oxígeno, un empobrecimiento de oxígeno provoca la corrosión por aireación diferencial.

2. Corrosión bacteriana: Existen ciertas bacterias que pueden provocar la corrosión de materiales metálicos, las mas comunes son las bacterias reductoras de sulfatos.

III.8 NATURALEZA DE CAPAS, ESCALA Y PRODUCTOS DE CORROSIÓN EN METALES

El estudio de corrosión es esencialmente el estudio de la naturaleza de los productos de reacción en metales (productos de corrosión) y de su influencia sobre la corriente de reacción. Esto es evidente que el comportamiento de los metales y aleaciones la mayoría de las prácticas en el medio son altamente dependientes de la solubilidad, la estructura, la adhesión, etc. del compuesto sólido metálico que se forma durante una reacción de corrosión. Esta puede ser formada naturalmente por reacción con su medio ambiente (durante el proceso del metal y/o durante la exposición subsecuente) o como un resultado de alguna deliberada exposición del proceso que es usado para producir una gruesa capa o modificar la naturaleza de la capa existente. La importancia de estos productos sólidos de reacción se debe al hecho que ellos frecuentemente forman una barrera cinética que aísla el metal de su medio ambiente y sus controles, la velocidad de reacción ; la protección permitida para el metal, de hecho, depende de sus propiedades físicas y químicas en general.

En general, los productos de la reacción (capas, escalas, y productos de corrosión) pueden ser formados bajo las siguientes condiciones:

1. Reacción directa con un gas (O_2 , CO_2 , CO , $H_2 + O_2$, H_2S , etc) a un rango de temperatura muy alto del ambiente (1000 – 2000 °C).
2. Reacción directa en un medio acuoso con la formación de una capa delgada e invisible (pasivación) o de un producto grueso y visible de corrosión (protectivo o no protectivo).

3. Por la deliberada formación de una gruesa capa de oxido (anodizando) a potenciales elevados o por cambio de la naturaleza de existencia de la capa por tratamiento químico (cromando o fosfatando).

Por ejemplo, en una atmósfera seca un metal reactivo tal como el aluminio, puede llevar una capa de oxido natural de protección de algunos 3nm (30 Å) de grosor, tiempo para incrementar la resistencia a la corrosión del aluminio puede ser anodizada para dar una capa de 10^4 veces de grosor. Sin embargo, solo el grosor no provee un criterio de protección; y aunque una gruesa capa protectora de miliescala es formada sobre el hierro y el acero durante el proceso, este no es continuo debido a un baño, y el ataque expuesto sobre el sustrato hacia la discontinuidad es muy grande como si la superficie fue descubierta. Así la cinética de ataque puede estar relacionada como una variedad de otros factores tal como composición, estructura, continuidad, adhesión hacia el sustrato, cohesión, propiedades mecánicas de la capa o escala de reacción, etc.

III.8.2 Estados iniciales de superficies de reacción

La siguiente secuencia de eventos es generalmente observada en el caso de la exposición al oxígeno:

1. Rápida absorción física de moléculas de oxígeno.
2. Quimisorción del oxígeno atómico para formar una parcial o completa monocapa.
3. Mas quimisorción del oxígeno atómico en una segunda capa y/o mas absorción física del oxígeno.

Similarmente, bajo condiciones de baja temperatura ($< 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) tres etapas fueron reconocidas y definidos como sigue:

1. Adsorción física del oxígeno resultante en la formación de una o más monocapas de óxido y no requiere de una activación energética.
2. Electrón que abre un túnel a través de la capa estable de óxido, ha adsorbido oxígeno en cada subida de potencial y causa que el ion flote, así resultando en un crecimiento logarítmico del óxido.
3. Capa reorganizada resultando en la formación de óxido incontrolable, estos pasos de fácil migración de iones promueven la formación de óxidos “islas” y resulta en un incremento de la velocidad del óxido. Capas de óxidos formados a bajas temperaturas son inicialmente continuas y amorfas, pueden ser sometidas a una cristalización local con la incorporación del óxido “islas”, un proceso que es facilitado por, el agua, calor, campo eléctrico alto etc.

III.8.3 Región de capa delgada

La uniformidad de la capa gruesa depende de la temperatura y la presión. La velocidad de nucleación sube con la presión, tal que la presión está sobre la atmosférica, la

alta velocidad de nucleación puede permitir la compatibilidad uniforme de las capas de óxidos, tiempo en que incrementa en temperatura reduce la densidad del óxido, y resulta una no-uniformidad. El incremento del núcleo del óxido puede también ser acompañado por la aparición de bigotes y laminas bajo ciertas condiciones. Fueron demostradas que la oxidación del hierro en aire cerca de 200 °C inicialmente permite que el núcleo de Fe_3O_4 se desarrolle para formar una capa porosa. Sobre esta homogénea capa de óxido, núcleo de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, aparece y se extiende sobre el Fe_3O_4 , pero no se observa $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Después de treinta días bigotes de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ aparecen, últimamente alargando a una

longitud de 1µm. En general, productos de esta naturaleza ocurren como frías características desarrollando otras capas protectoras.

III.8.4 Superficie de productos de reacción formada en medios acuosos

Mientras que una capa formada en aire seco consiste esencialmente de un óxido anhidro y puede alcanzar un grosor de 3 nm, en la presencia de agua se engrosa más, ocurre como hidratación parcial e incrementa la conductividad del electrón. Otros componentes que contaminan la atmósfera pueden empezar a incorporarse (H₂S, SO₂, CO₂, Cl).

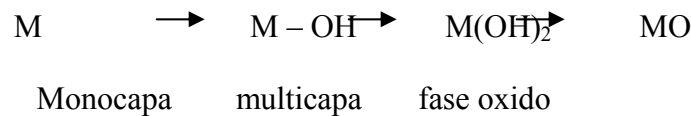
Así en la atmósfera industrial la presencia de FeSO₄*4H₂O fueron identificados en combinación con α y γ-FeO*OH, y los dos incorporados en exceso en agua libre de la composición Fe₂O₃*H₂O. Aunque algunos productos de corrosión pueden ser mas o menos adherentes. En la total situación inmersa cuando los productos de corrosión son producidos por una reacción secundaria tal como $M^{2+} + 2H_2O \rightarrow M(OH)_2 + 2H^+$, como en el caso del hierro o zinc en dilución acuosa aireada en solución clorada, los sitios anódicos y catódicos en el proceso son separados, y extensamente también en la condición de inmersión parcial. Así los iones OH⁻ son tomados en el cátodo y los iones M²⁺ aq en el ánodo, que pueden migrar y encontrarse para producir M(OH)₂. Bajo estas circunstancias el producto de corrosión no puede influenciar la cinética. Si el cloro y el fosfato están presentes, un compuesto básico M_x(OH)_y y (X)_z puede formar un rango de estabilidad que dependerá mas de la concentración del anión pX y del pH de la solución; diagramas con ejes pX y pH fueron construidos para mostrar el rango de estabilidad de estos compuestos básicos. En el caso del hierro, el Fe(OH)₂ formado inicialmente es subsecuentemente oxidado a amarillo el Fe(OH)₃ ó Fe₂O₃*H₂O o en condiciones bajas de oxígeno se forma negro Fe₃O₄.

III.8.5 Capa delgada pasiva

Considerando la pasividad y pasivación, la naturaleza de los productos en la superficie (la capa pasiva) entrando en el proceso entre la curva para la disolución activa y que por el inicio del análisis de la capa o la evaluación del oxígeno, asumen considerable significancia.

Como el sistema pasa del estado activo al estado pasivo la interacción inicial depende de la composición de la fase acuosa. Un estado inicial quimisorbido en hierro, cromo y níquel fueron postulados en el cual el oxígeno absorbido es extraído de las moléculas de H₂O. Esto tiene características en común con el metal y la interacción del oxígeno gaseoso previstamente mencionado.

Con el incremento en el potencial anódico una distinta fase de oxido u otra capa emerge de la sustancia con un grosor de 1 – 4 nm. El incremento en el potencial anódico lo permite la secuencia:



Una implicación de un mecanismo de reemplazo del Fe²⁺ es que el agua es incorporada hacia la capa pasiva por un proceso de hidrólisis ácida del inicial Fe₃O₄ hacia el potencial del metal es progresivamente elevado. Una importante característica de tales capas es su baja conductividad iónica que se pensó restringir el transporte del catión de la capa sustancial.

III.8.6 Gruesa capa anódica

Cuando la conductividad electrónica de la capa sustancial es baja, como en el caso de los metales de válvula (Al, Nb, Ta, Zr, Ti) un incremento en el potencial anódico da un alto incremento en el campo eléctrico cruzando la capa pasiva. Bajo estas circunstancias el transporte de iones ocurre y la capa crece en forma continua por varios cientos de voltios con el grosor subiendo a unos 100 nm. A bajos voltajes una barrera amorfa o microcristalina de óxido es formada, la cual puede reinstalarse térmicamente o por la acción de un alto campo. En este caso de una válvula metálica con variable valencia un número de óxidos anódicos puede formarse sobre un rango de potencial anódico. En general, la capa anódica producida nos representa un dato termodinámico, significativo de gradiente de energía libre puede existir cruzando la capa sustancial.

III.8.8 Técnicas de examinación

El límite está indicado en amplio rango de los compuestos químicos particularmente los ácidos, los cuales pueden ser formados sobre la superficie de un metal como el resultado de los procesos de corrosión. La naturaleza de tales capas y escalas necesitan de un cuidado caracterizado. Un amplio espectro de técnicas experimentales están ahora disponibles para proveer cada valor de la información, y otros están bajo desarrollo. En este esquema la naturaleza de los productos de la superficie están arbitrariamente divididos en:

- Capas absorbidas, núcleo y capas muy delgadas (1 – 200 nm de grosor)
- Capas delgadas (200 nm – 1 μm).
- Escalas (sobre 1 μm).

Las principales técnicas están localizadas tan aproximadamente como posibles para indicar sus áreas de utilidad. La interacción inicial puede ser estudiada por un campo iónico o un campo de emisión espectroscópica y baja energía de difracción [7].

III.9 CORROSIÓN EN MEDIO ACUOSO

Todas las reacciones de corrosión en soluciones acuosas están caracterizadas por los siguientes aspectos:

1. La interfase electrificada entre el metal y la solución electrolítica (la superficie del metal puede ser de capa fina libre o parcialmente o completamente cubierta con capas finas o productos de corrosión).
2. Transferir la carga positiva desde el metal hacia la solución con consecuente oxidación del metal hacia un alto estado de valencia.
3. Transferir la carga positiva desde la solución hacia el metal con consecuente reducción de unas especies en solución (un electrón aceptor) hacia un bajo estado de valencia.
4. Transferencia de carga por la solución y el metal corroído.

Esto muestra que la corrosión es una reacción electroquímica en el cual el metal es un reactante y es oxidado (pierde electrones) hacia un alto estado de valencia, mientras otro reactante, un electrón aceptor, en solución es reducido (gana electrones) hacia un bajísimo estado de valencia. Esto puede ser considerado como una concisa expresión del mecanismo electroquímico de corrosión[5].

III.10 PREVENCIÓN DE LA CORROSIÓN

III.10.1 Selección de materiales

En un medio corrosivo dado, se puede determinar, por medio de la comparación de curvas de polarización anódica que material presentará mayor resistencia a la corrosión en este medio[10].

El material que interesa es aquel que presenta un amplio dominio de pasividad en el medio corrosivo dado.

III.10.2 Pasivación

Es un fenómeno ampliamente conocido, es la propiedad que presentan ciertos metales y aleaciones de permanecer prácticamente inertes en determinados medios, en los que de acuerdo a la termodinámica, deberían comportarse como metales activos y por consiguiente disolverse a altas velocidades a través de un mecanismo de corrosión electroquímico[7].

Si al aumentar la concentración de un agente oxidante ; la velocidad de corrosión es menor que la registrada a concentraciones mas bajas del oxidante; se dice que el material es pasivable[6,10,].

El mecanismo de pasivación, la transición del estado activo al pasivo, no esta todavía muy bien aclarado. Se forman núcleos del producto pasivante y estos recubren por completo la superficie del metal, pero en el caso del hierro y el acero se cree que la pasivación se da por la formación de una monocapa de oxido o hidróxido. Esto se debe a la rapidez del proceso[13,14].

La pasivación aparece también al aumentar el potencial de un metal, en este caso la formación directa del oxido a partir del metal se hace posible desde el punto de vista termodinámico y entonces compite con la reacción de disolución del metal.

La pasividad la presentan muchos metales, ellos se recubren de una capa protectora, se ha observado que esta característica aparece por encima de un cierto potencial llamado potencial de Flade. Este fenómeno se puede lograr aplicando una corriente exterior o utilizando un oxidante energético que haga que el metal adquiera un potencial mayor la de Flade. La pasivación se realiza con el uso de baños de pasivación ácidos o básicos que permiten la formación de oxido superficial antes que el metal sea expuesto. El esquema de reaccion de pasivación anodica es el siguiente.

El potencial de Flade varia con el pH de acuerdo con la ecuación: .
 $E_f = E_f^0 - 0.059 pH$ potencial de Flade (E_f^0) positivo denota condiciones favorables para la formación de la capa pasiva y estabilidad de la misma, valores negativos indican poca estabilidad de la película. Para el caso del hierro
Negativos indican poca estabilidad de la película. Para el caso del hierro
V lo que indica la tendencia a que la película pasiva desaparezca. Para el caso del Cromo, V y la formación de la película pasiva se ve favorecida[1].

Hay casos en los que se puede comenzar a registrar aumentos en la intensidad y se conoce como transpasivación. La transpasivación tiene lugar cuando, a potenciales bajos, la capa pasiva esta constituida por productos oxidados de muy baja o nula solubilidad en el medio , son estables: en condiciones más oxidantes, se forman productos de oxidación distintos, que ahora son solubles en el medio. El proceso se puede explicar mediante Pourbaix en el que el metal pasa de la zona pasiva a la zona transpasiva (formación de oxígeno).

III.10.3 Protección catódica

Como se sabe para que la corrosión se efectúe se requiere de un ánodo, un cátodo y un electrolito, lo que se conoce como pila de corrosión. Si uno de estos factores falta la corrosión no se lleva a cabo o se detiene, entonces con la protección catódica se consigue eliminar los ánodos y cátodos.

La técnica se basa en la creación de una corriente eléctrica exterior para que entre en toda la superficie a proteger y elimine la tendencia de los iones metálicos a entrar en disolución. La protección catódica consiste en bajar el potencial del metal que se quiere proteger hasta un valor inferior al potencial de corrosión, potencial de protección bajo el cual la reacción de oxidación del metal se vuelve despreciable. El potencial de corrosión (E_{cor}) se define a partir de la ley de Nernst utilizando la concentración de los iones en solución adoptada para la construcción del diagrama de Pourbaix que define la frontera del dominio de inmunidad. (10^{-6} mol/L).

Desde el punto de vista termodinámico la protección catódica se basa en la existencia de un potencial y de una zona de inmunidad en el correspondiente diagrama de estabilidad termodinámico o diagrama de Pourbaix. Desde el punto de vista cinético en cualquier sistema en el que tenga lugar la corrosión, existe un balance perfecto entre las reacciones anódicas y catódicas.

La protección catódica se puede hacer:

1. Utilizando una corriente de origen galvánico por acoplamiento del metal que se quiere proteger con un metal menos noble. Por un efecto de pila galvánica, se obtiene la protección del metal que actúa forzosamente de cátodo, al destruirse el ánodo que se sacrifica porque su corrosión está favorecida Termodinámicamente.

Normalmente se usan como ánodos de sacrificio Zn, Mg, Al (según el uso del material). El cálculo de vida útil de estos ánodos dependerá de la corriente que genera en función de la ley de Faraday.

Este método presenta las ventajas de que no se requieren potencia externa, la instalación es simple y no hay que realizar controles más que la toma de potencial. Pero tiene otra desventaja de que su uso es limitado en medios de bajas resistividad y son necesario grandes cantidades de ánodos para proteger grandes superficies.

2. Imponiendo una corriente gracias a un generador de corriente continua relacionada con la estructura metálica que se quiere proteger y un ánodo. La corriente eléctrica se obtiene a partir de una fuente externa, que al suministrar los e^- , elimina la necesidad de que el metal transfiera los suyos. Se conecta la superficie a proteger al polo negativo de la fuente y el positivo a un electrodo auxiliar.

Este método presenta la ventaja de que tiene posibilidad de tensiones altas en medios con altas resistividades, se requiere de un menor número de ánodos, pleno control de las propiedades del sistema, se garantiza una correcta protección nunca una sobreprotección. Pero tiene el inconveniente de necesitar una fuente de energía externa, el mantenimiento es complicado y presenta un alto costo de instalación. [9, 12, 14]

III.11 AGUA DE MAR

El agua de mar no es pura, sino que contiene en solución una gran variedad de elementos y compuestos químicos llamados sales, en una proporción de 96.5% de agua y 3.5% de estos últimos.

Las sustancias disueltas en el agua llegan a ella a través de una serie de procesos físico, químicos y biológicos, encargados de determinar las propiedades

químicas del agua. El ión cloruro representa siempre el 56% de los sólidos totales disueltos en el agua del mar y el magnesio el 4%. Estos compuestos se encuentran en cantidades abundantes, proporcionan al mar sus características especiales de salinidad, desempeñan un papel muy importante en los equilibrios físico-químicos y en los fenómenos bioquímicos del medio marino.

El cloro y el sodio son los constituyentes fundamentales del agua de mar y se encuentran en forma de cloruro de sodio. Representa el 80% de las sales en solución.

El azufre se encuentra en forma de sulfatos y su concentración varía poco. La cantidad de calcio es menor que la de los elementos anteriores y su relación con el cloro permanece relativamente constante. El sexto elemento en abundancia es el potasio, tiene su relación constante con el cloro

Además de estos elementos que se encuentran en mayor proporción y en concentraciones constantes en el agua de mar existen otros que están disueltos en pequeñas cantidades resultando difícil identificarlos con técnicas sencillas, estos se conocen como oligoelementos. Se calcula que son 79 oligoelementos los que están presentes en el agua de mar

El agua de mar también contiene en disolución gases. Todos los gases atmosféricos se encuentran en el agua de mar, siendo los más abundantes el nitrógeno, el oxígeno y el dióxido de carbono, encontrándose este último en forma de carbonato o bicarbonato porque reacciona químicamente con el agua marina.

Cada gas tiene su propia solubilidad, por lo que la proporción en que se encuentran disueltos en el mar no es la misma, Se encuentra un promedio de nitrógeno de 64%, de oxígeno 3.45 y dióxido de carbono de 1.65 [16, 17, 18].

III.11.2 Temperatura del agua de mar

La temperatura del agua de mar varia entre $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$ (agua polares) y $42\text{ }^{\circ}\text{C}$ (aguas costera someras). El rango de temperatura del agua en tierra es mucho más amplio y abarca desde los $-68\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta los $58\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esto nos demuestra el gran poder termoestabilizante del mar [5].

La temperatura de la superficie del océano depende de la cantidad de radiación solar que reciba y de que fracción de esta refleje. La penetración de la luz solar es escasa y se reduce a los primeros metros, entre 15 m y 200 m. Por otro lado el mar pierde calor por conducción, ya que en promedio la superficie acuática esta mas caliente que el aire, y otro medio de perdida de calor es la evaporación.

La temperatura del agua de mar disminuye con la profundidad. Se pueden establecer tres zonas con característica bien definidas y espesores relativos a la localización o estación:

CAPA DE MEZCLA : Abarca alrededor de los primeros 100m,se caracteriza por tener valores de temperatura casi inalterables;

TERMOCLINA : le continua a la capa de la mezcla se produce un fuerte descenso de la temperatura hasta rondar los $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ en torno a los 100 m;

CAPA PROFUNDA : la temperatura se estabiliza, aunque sigue disminuyendo de forma suave y poco perceptible[18].

III.11.3 Salinidad y clorinidad

La salinidad es una de las características más importante, esta propiedad resulta de la combinación de las diferentes sales disueltas en el agua y por lo que se puede decir que el agua de mar es una disolución acuosa de sales.

Salinidad es la cantidad total en gramos de las sustancias sólidas contenidas en un kilogramo de agua de mar. Se representa en partes por mil, y se encuentra en los océanos como salinidad media la de 35 partes por mil, es decir que en un kilogramo de agua se encuentran contenidos 35 gramos de sales.

En 1902, se reunió una comisión internacional que definió la salinidad como la cantidad de sales por kilogramo de agua marina, siempre que todas las sustancias químicas llamadas carbonatos se convirtieran en óxidos, y el bromo y el yodo fueran reemplazados por cloro, y toda la materia orgánica se encontrara oxidada.

Según esta definición, la determinación de salinidad, presenta muchas dificultades y sería prácticamente imposible realizar los cientos de determinaciones, pero experimentalmente se demostró que las diferentes cantidades de sales permanecen constantes. Esto permitió medir la salinidad en función de la

cantidad de cloro que se encuentra en el mar, y a esto se le dio el nombre de clorinidad.

La clorinidad se define como la cantidad total de gramos de cloro contenida en un kilogramo de agua del mar, admitiendo que el yodo y el bromo han sido sustituidos por el cloro. Esta clorinidad así definida es más sencilla de determinar y permite calcular la salinidad hasta con una precisión de dos centésima de gramo.

La relación entre la clorinidad y la salinidad se ha establecido para los diferentes mares se establecieron tablas hidrográficas de Knudsen [5] que permiten pasar rápidamente de clorinidad a salinidad: $S \text{ ‰} = 0.030 + 1.805 \text{ Cl ‰}$.

La salinidad puede ser modificada por diversos factores como: la temperatura, si esta es elevada, provoca una evaporación intensa provocando un incremento en la salinidad; en segundo lugar se encuentra los aportes de agua dulce, que por dilución, disminuye la salinidad.

En la zona costera, en las lagunas litorales y en las áreas donde se forma los esteros, la salinidad se presenta baja descendiendo desde la boca hasta su interior, sobretodo en los lugares donde se deja de sentir el efecto de mareas conociéndose sus aguas como salobres.

La salinidad interviene directamente sobre las características físico-químicas del mar relacionándose con la temperatura, la densidad y el pH[16,17].

III.11.4 pH del agua marina

En general el agua marina es ligeramente alcalina; el valor de su pH puede oscilar entre 7.5 y 8.4 y varia en función de la temperatura ; si esta aumenta, el pH disminuye y tiende a la acidez; también puede variar en función de la salinidad y de la actividad vital de los organismos marinos.

Las variaciones de pH tienen una cierta analogía con la del oxígeno disuelto. Esto se explica considerando la actividad fotosintética de ciertos organismos :

una fuerte producción de oxígeno se acompaña de una disminución en el dióxido de carbono y por consiguiente de un aumento de pH[17, 18].

III. 12 EL HIERRO

Es un metal de color gris, dúctil, maleable, y magnético, conocido desde la prehistoria y el más utilizado para uso industrial, casi siempre con cierto contenido de carbono y en forma de aleaciones con otros metales, aceros y fundiciones.

Es un elemento simple perteneciente al grupo VIII de la tabla periódica, tiene el símbolo Fe, el número atómico 26 y la masa atómica 55,847.

El hierro es el principal metal utilizado en la industria moderna. Representa un 5% de la corteza terrestre aunque desde el punto de vista de la explotación sólo tienen interés los lugares donde el acumulamiento de este metal va desde el 20 al 65 por ciento. La localización y las características químicas influyen decisivamente en la viabilidad del contenido del hierro, que hacen de la roca un yacimiento explotable. Aunque se explotan algunos yacimientos con contenidos de un 30 por ciento, la mayoría de las minas importantes tienen contenidos de este elemento que exceden el 50 por ciento.

Es un elemento de transición, de carácter metálico, y presenta valencias +2 y +3. Combina con facilidad con el carbono, con el que forma la cementita o carburo férrico (Fe_3C), y con sus derivados. A elevada temperatura se oxida con el vapor de agua. Las sales férricas son amarillas o rojas y con los álcalis dan un precipitado rojo, mientras que las sales ferrosas dan precipitado verde, y negro con los sulfuros alcalinos[19].

III. 13 ACERO

El acero es básicamente una aleación o combinación de hierro y carbono (este último alrededor de 0,05% hasta menos de un 2%). Algunas veces otros elementos de aleación específicos tales como el cromo (Cr) o níquel (Ni) se agregan con propósitos determinados.

Ya que el acero es básicamente hierro altamente refinado (más de un 98%), su fabricación comienza con la reducción de hierro (producción de arrabio) el cual se convierte más tarde en acero. El hierro puro es uno de los elementos del acero, no se encuentra libre en la naturaleza ya que químicamente reacciona con facilidad con el oxígeno del aire para formar óxido de hierro (herrumbre)[20,21].

III.13.2 Clasificación del acero

Los diferentes tipos de acero se clasifican de acuerdo a los elementos de aleación que producen distintos efectos en el acero:

ACEROS AL CARBONO: Más del 90% de todos los aceros son aceros al carbono. Estos aceros contienen diversas cantidades de carbono y menos del 1,65 de manganeso, el 0,60% de silicio y el 0,60% de cobre. Entre los productos fabricados con acero al carbono figuran máquinas, carrocerías de autos, cascos de buques, etc.

ACEROS ALEADOS: Estos aceros contienen una proporción determinada de vanadio, molibdeno y otros elementos, además de cantidades mayores de manganeso, silicio y cobre que los aceros a los carbonos normales. Estos aceros o aleación se pueden subclasificar en:

- a. Estructurales: Son aquellos aceros que se emplean para diversas partes de maquinas. Además se utilizan en las estructuras de edificios, el contenido de la aleación varia desde 0.25% a un 6%.
- b. Para herramientas: Aceros de alta calidad que se emplean en herramientas para cortar y modelar y no-metales.
- c. Especiales: Los aceros de aleación especiales son los aceros inoxidables y aquellos con un contenido de cromo generalmente superiores al 12%. Estos aceros de gran dureza y alta resistencia a las altas temperaturas y a la corrosión, se emplean en turbinas de vapor, ejes, etc[21].

ACEROS DE BAJA ALEACIÓN ULTRA RESISTENTES

Los aceros de baja aleación son más baratos que los aceros aleados convencionales ya que contienen cantidades menores que los costosos elementos de aleación. Sin embargo, reciben un tratamiento especial que les da una resistencia mucho mayor que la del acero al carbono[21].

ACEROS INOXIDABLES

Los aceros inoxidables contienen cromo, níquel y otros elementos de aleación que los mantienen brillantes y resisten a la herrumbre y oxidación a pesar de la acción de la humedad o de ácidos y gases corrosivos. Algunos aceros inoxidables son muy duros; otros son muy resistente y mantienen esa resistencia durante largo periodos a temperaturas extremas debido a su superficie brillante, en arquitectura se emplea muchas veces con fines decorativos. El acero inoxidable se utiliza para las tuberías y tanques de refinerías de petróleoos o plantas químicas, para los fuselajes de los aviones o para cápsulas espaciales[20].

Composición del acero

Atendiendo a su composición, los aceros aleados se clasifican en aceros al níquel, al cromo, al cromo-níquel, al cromo-níquel-molibdeno y así sucesivamente. La característica de clasificación es la presencia en el acero de tales o cuales elementos de aleación.

Aunque un acero al carbono simple es en efecto una aleación de hierro y carbono con pequeñas cantidades de manganeso, azufre, fósforo, los términos aceros de aleación o acero aleado se aplican solo cuando uno o más elementos químicos diferentes del carbono se agregan al acero en cantidades suficientes para modificar sus propiedades en forma sustancial. Los aceros aleados no solo poseen propiedades físicas más convenientes, sino que también permiten una mayor amplitud en el proceso de tratamiento térmico.

CROMO: La adición del elemento cromo origina la formación de diversos carburos de cromo que son mas duros; sin embargo, el acero resultante es más dúctil que un acero de la misma dureza producido simplemente al incrementar su contenido de carbono. El cromo también refina la estructura, de modo que estos dos efectos combinados dan lugar a aumentos tanto en la tenacidad como en la dureza.

NIQUEL: La adición de níquel al acero también origina que se amplíe el intervalo crítico de temperatura. El níquel no forma carburos u óxidos, esto aumenta la resistencia sin disminuir la ductilidad. El cromo se utiliza con frecuencia junto con el níquel para obtener la tenacidad y ductilidad proporcionados por el níquel, y la resistencia al desgaste y la dureza que aporta el cromo.

MANGANESO: El manganeso se agrega a todos los aceros como agente desoxidante y de desulfuración, pero si el contenido de azufre es bajo y el manganeso es superior al 1%, el acero se clasifica como un acero aleado al manganeso. Este elemento forma carburos y reduce el intervalo crítico de temperatura.

MOLIBDENO: Su mayor empleo es cuando se combina con otros elementos de aleación como el níquel o el cromo, o con ambos. El molibdeno forma carburos, de modo que intensifica la dureza y tenacidad.

VANADIO: El vanadio tiene una tendencia muy fuerte a formar carburos, es un fuerte agente desoxidante y promueve un tamaño fino de grano.

Aleaciones de hierro

El acero al carbono y el acero de aleación pobre, hierro fundido; no son resistentes en los ácidos, se cubren de herradumbre en contacto con el aire y el agua natural, pero si son resistentes en el ácido sulfúrico concentrado y en las soluciones alcalinas a temperaturas normales.

Los aceros al cromo (12 – 14 % de Cr; 0.1 – 0.4 % de C y (16 – 18 % de Cr; 0.1 de C y a veces con la adición de 1.5 – 2 % de Ni y con 27 – 30 % de Cr) son resistentes en el aire húmedo, en agua dulce y en ácido nítrico; no son resistentes en los ácidos sulfúricos y clorhídrico; en agua salina se nota su corrosión puntiforme. Con un contenido mayor de Cr su resistencia es superior. Los aceros al Cr con 12 – 14 % de Cr (acero típico inoxidable) tienen aplicación en la construcción y en la industria química [22].

Parte Experimental

IV.1.1 INSTRUMENTACIÓN

- ❖ pHmetro Tacussel, modelo LPH 230T, tipo no modular
- ❖ Electrodo de plata-cloruro de plata. Tacussel, Radiometer Copenhagen
- ❖ Electrodo de calomel saturado. Tacussel, Radiometer Copenhagen, modelo XR110ET.
- ❖ Electrodo de platino. Tacussel, Radiometer Copenhagen simple XM100 O XM160.
- ❖ Electrodo de vidrio. Tacussel, Radiometer Copenhagen, modelo XG150.
- ❖ Potenciostato, galvanostato, RADIOMETER, modelo PGP201, tipo modular.
- ❖ Agitador magnético FISHER.
- ❖ Magneto.
- ❖ Registrador X-Y, marca SEFRAM, modelo TRP, tipo no modular.
- ❖ pH/mV. calibrator, modelo HI931001. HANNA INSTRUMENTS, rango ± 1000 mV,
- ❖ Balanza analítica, tipo no modular, marca Sartorius, modelo H110, serie 10301663.
- ❖ micropipetas BIOHIT PROLINE 200-1000 μL
- ❖ Papel pHHydron, 1 – 12 pH micro esencial para laboratorio, dispensador de doble rollo.
- ❖ Voltímetro electrónico
- ❖ Lija de agua
- ❖ Clavos de hierro (electrodo de trabajo)
- ❖ Clavos de acero inoxidable (electrodo de trabajo)

IV.1.2 CRISTALERÍA

- ❖ Beakers de 250mL.
- ❖ Pipeta volumétrica de 10 ml clase A pyrex ()
- ❖ Matraz de 10
- ❖ 0 y 250 ml clase A pyrex ()
- ❖ Espátula de acero.
- ❖ Termómetro.
- ❖ Celda de vidrio.
- ❖ Bureta de 25 ml clase A pyrex

IV.1.3 REACTIVOS

- ❖ Cloruro de sodio (NaCl), MERCK, 99%, $\Gamma \leq 0.005\%$, pH(5.0-9.0), $H_2O < 100ppm$.
- ❖ Nitrato de plata 99.8 %. MERCK
- ❖ Acido nítrico MERCK, $M = 63.01g / mol$.
- ❖ Sal de mesa (marca PURAMAR es una sal de cierta calidad)
- ❖ Soluciones buffer de pH 7 y 9.180 Tacussel.
- ❖ Agua bidestilada.
- ❖ Agua de mar natural, (bocana de poneloya y las peñitas), a un pH de 8.3 y a una temperatura de 32 °C

IV.2 PROCEDIMIENTO

IV.2.1 Tratamiento de las muestras (clavos de hierro y acero)

Las muestras se prepararon de la siguiente forma: se cortaron los clavos por los extremos para poder darles una forma de cilindro regular, luego se lijaron para quitarles el poco de herrumbre que tenían (en el caso del hierro), en el caso del acero no se lijaron debido a que eran nuevos y luego se procedió lo que a continuación detallamos.

Después de codificar cada una de las muestras (clavos de acero y de hierro), se procedió a pesarlos en una balanza electrónica. Posteriormente se determino el área de cada muestra que iba a ser expuesta al medio corrosivo.

También se determinó el volumen de cada muestra por medio del principio de Arquímedes y por medio de la ecuación del volumen de un cilindro. Se midió el radio de cada muestra y se determino la densidad.

IV.2.2 Medición de la variación del potencial libre

El proceso de medición potenciométrica se realizó en el estero de Poneloya, mejor conocido como Bocana, a unos 18 Km. de la ciudad de León.

Se tomaron las muestra y se sumergieron en el mar a una profundidad aproximada de 10 cm. Se midió el pH con papel Hidryon y se tomó la temperatura ,después con un voltímetro y con un electrodo de calomen usado como electrodo de referencia y la muestra como de trabajo se midió el potencial.

Las muestras estuvieron sumergidas por un período de cinco horas y las mediciones se hicieron cada treinta minutos en vivo.

IV.2.3 Calibración del pHmetro

Primero se realizó con la solución de pH 7, se introdujo el electrodo y se esperó que el equipo se estabilizara, se sacó el electrodo, se limpió con agua destilada y se introdujo en la solución buffer de pH 9.15.

IV.2.3 Recolección de agua de mar

Los recipientes plásticos se lavaron con detergente para eliminar la suciedad que pudieran tener y se enjuagaron con agua bidestilada para mantenerlos limpios.

El muestreo se realizó en la bocana de Poneloya, para ello se utilizaron frascos nuevos de plástico los que fueron lavados en el laboratorio y antes de recolectar las diferentes porciones de agua se enjuagaron tres veces con el agua de mar.

Para recolectar el agua de mar se introdujeron los frascos a una profundidad aproximada de 50 cm de la superficie y alejados de la orilla, se midió el pH del agua y se tomó la temperatura que es de 35 °C.

Una vez recolectada el agua se transportó al laboratorio, se mantuvo bajo refrigeración a una temperatura de 4 °C y se procedió a realizar el estudio en un período de tiempo que no sobrepasó las 72 horas.

IV.2.5 Valoración potenciométrica de cloruro con nitrato de plata

Se realizó una valoración para determinar la concentración de cloruros en el agua de mar y así corroborar la veracidad de los datos teóricos.

IV.2.5.1 Preparación de soluciones estándares

- **Solución de NaCl estándar 0.0141 N:** se pesó en una balanza analítica 0.20445 g de NaCl y se pasaron a un balón de 250 ml y se disolvió en agua bidestilada hasta exactamente 250 ml.
- **Solución de AgNO₃ valorante estándar 0.0141 N :** se pesó 0.24g de AgNO₃ y se diluyó exactamente a 100 ml con agua bidestilada.

IV.2.5.2 Estandarización de la solución valorante

Antes de realizar la valoración se realizó la **estandarización** del método, para ello se utilizó una solución de cloruro de sodio 0.0141 N ,nitrato de plata 0.0141 N , Ácido nítrico.

Se colocaron 10 ml de la solución estándar de NaCl en un beaker de 250 ml y se diluyó cerca de los 100 ml, se le agregaron 2 ml de ácido nítrico, posteriormente se introdujeron los electrodos. Los electrodos que se utilizaron en esta valoración fueron de plata-cloruro de plata y de vidrio.

Se ajustó el equipo en el rango de mV deseado y se inició la agitación. Luego se procedió a añadir el valorante nitrato de plata ,después de cada adición se tomó la lectura de equipo. Al inicio la adición fue de 1ml ,al acercarse al

punto de equivalencia se añadió incrementos de 0.1ml y a intervalos de tiempo más largos.

Después de la valoración se procedió a realizar los cálculos pertinentes para obtener la concentración de cloruro.

IV.2.5.3 Valoración potenciométrica de cloruro en agua de mar

Antes de la valoración se realizó una dilución del agua del mar, para ello se tomó 2.34 ml de agua con una micropipeta y se vertieron en un balón aforado de 100 mL donde se diluyeron exactamente hasta la marca con agua bidestilada. De esta solución se tomaron 10mL con una pipeta volumétrica de 10 mL clase A y se vertieron en un Beaker de 250 mL , posteriormente se le añadió ácido nítrico hasta acidez al papel litmus y luego 2 ml en exceso, se esperó que se enfriara ,después se diluyó a 100 mL y se introdujeron el magneto y los electrodos y se completo la valoración de acuerdo al mismo procedimiento de la estandarización.

Se utilizó el método potenciométrico porque es el más recomendable para soluciones diluidas ya que es el único que sigue cualquier cambio mínimo en la concentración o actividad de las especies presentes.

IV.2.6 Obtención de las curvas de polarización en agua de mar

Se tomaron 100 ml de agua de mar y se colocaron en una celda de vidrio grande con agitador se le midió el pH y se le tomó la temperatura, luego se tapó. Se introdujeron los tres electrodos cada, uno debidamente conectado según la función que desempeñarían:

Electrodo de calomel: electrodo de referencia

Electrodo de platino : electrodo auxiliar

Muestra (acero o hierro): electrodo de trabajo.

Una vez que los electrodos estaban en la solución se procedió a encender el agitador magnético y a leer el potencial de circuito abierto, luego se realizaron las curvas de polarización: primero se realizó el barrido catódico y después el barrido anódico, las condiciones del equipo fueron las siguientes:

Potenciostato:

Barrido catódico.

Modo: barrido de potencial

Potencial inicial: E_0 = potencial libre

libre

E_1 : potencial libre

E_2 : potencial libre -400 mV

Velocidad de Barrido (dE/dT): 1 mV/s

mV/s

Corriente (i) : manual = 1 mA

Se realizó en un ciclo.

Registrador: Se seleccionó la misma sensibilidad tanto para Y como para X:

0.40*100 mV

Barrido anódico.

Modo: Barrido de potencial.

Potencial Inicial : E_0 potencial

E_1 Potencial libre

E_2 Potencial libre +400 mV

Velocidad de Barrido (dE/dT): 1

Corriente (i) manual 1 mA

IV.2.7 Obtención de curvas de polarización con solución de NaCl y sal de mesa

Se realizaron análisis con solución de cloruro de sodio al 2.5% y solución de sal de mesa a 2.5 % con el fin de realizar un estudio comparativo de la evolución de la corrosión en medio salino y en agua de mar.

Preparación de soluciones

- **Solución de NaCl 2.5%:** se pesó 2.5 g de cloruro de sodio puro y se vertieron en un balón aforado de 100 mL, inmediatamente a este se le agregó agua bidestilada hasta exactamente la marca.
- **Solución de sal de mesa 2.5%:** Igual que en la preparación de la solución de NaCl puro, lo único que esta vez se pesó sal de mesa.

Una vez preparadas las soluciones se procedió a realizar las curvas de polarización de las muestras y se hizo de la misma manera que con el agua de mar.

Resultados

V.1. VALORACION POTENCIOMETRICA DE CLORURO EN AGUA DE MAR

V.1.1 Valoración potenciométrica del cloruro del agua del mar

Antes de medir el potencial libre en función del tiempo y de realizar el trazado de las curvas de polarización se determinó la concentración de cloruro presente en el agua de mar natural como % de Cl^- mediante valoración potenciométrica. Se utilizó esta técnica porque, aparte de ser una técnica sencilla, presenta la ventaja de encontrarse entre las más exactas por lo que el potencial sigue el cambio real de actividad, coincidiendo mejor el punto final con el punto de equivalencia[23, 24].

Para valorar el cloruro en agua de mar se estandarizó el nitrato de plata con cloruro de sodio encontrándose un valor de concentración Molar de 0.0145 ± 0.0002 .

Los resultados de la valoración potenciométrica de cloruros en agua de mar se muestran en la tabla N° 1, donde se observan los valores de los volúmenes añadidos y

las lecturas correspondientes de potencial expresados en voltios, utilizando electrodo de plata-cloruro de plata como indicador y electrodo de vidrio como referencia [25] (dado que el medio es altamente ácido, pH <1 constante, se comporta como buffer [26] y el potencial del electrodo de vidrio no varía por lo que se utiliza como referencia). En la misma tabla se presentan los valores para la primera derivada de la curva potenciométrica con el fin de evaluar el punto final por esta técnica.

TABLA N°1: Resultados de la valoración potenciométrica de cloruros en agua de mar con AgNO₃ 0.0141 M

<i>v/mL</i>	<i>E/V</i>	<i>(v2+v1)/2</i>	<i>ΔE</i>	<i>Δv</i>	<i>ΔE/Δv</i>
0	-0,228				
2	-0,219				
3	-0,213				
6	-0,204				
7	-0,198				
8	-0,19				
9	-0,18				
9,2	-0,177				
9,4	-0,174				
9,6	-0,169				
		9,7	0,003	0,2	0,015
9,8	-0,166				
		9,9	0,004	0,2	0,02
10	-0,162				
		10,05	0,002	0,1	0,02
10,1	-0,16				
		10,15	0,004	0,1	0,04
10,2	-0,156				
		10,25	0,002	0,1	0,02
10,3	-0,154				
		10,35	0,003	0,1	0,03
10,4	-0,151				
		10,5	0,01	0,2	0,05
10,6	-0,141				
		10,65	0,003	0,1	0,03
10,7	-0,138				

		10,8	0,016	0,2	0,08
10,9	-0,122				
		10,95	0,003	0,1	0,03
11	-0,119				
		11,15	0,018	0,3	0,06
11,3	-0,101				
		11,4	0,02	0,2	0,1
11,5	-0,081				
		11,6	0,007	0,2	0,035
11,7	-0,074				
		11,85	0,006	0,3	0,02
12	-0,068				

V.1.2 Evaluación del punto final a partir de la curva de valoración potenciométrica y de su primera derivada

De la tabla N°1 se obtiene la curva de valoración potenciométrica que se presenta en la figura 1, donde puede observarse la forma de evaluar el punto final. El valor encontrado de esta forma es de 11.05 mL del valorante adicionado. La precisión en la determinación del punto final depende de la precisión en el trazado de las líneas que interceptan la diagonales AB.

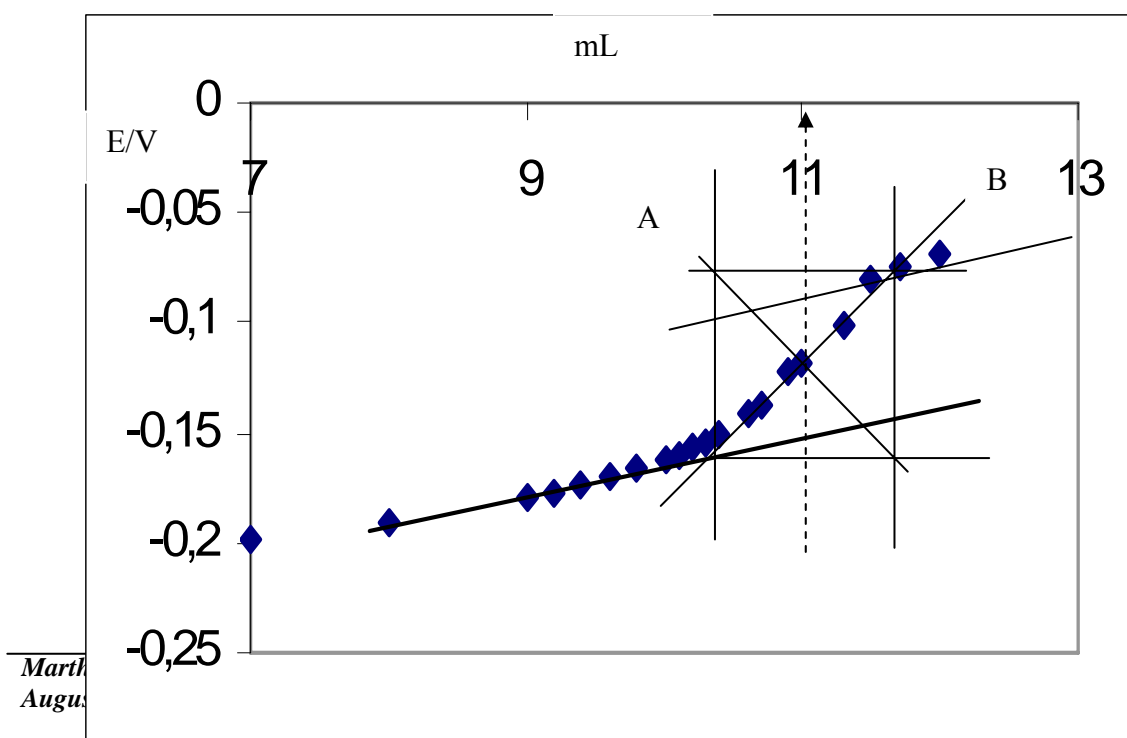
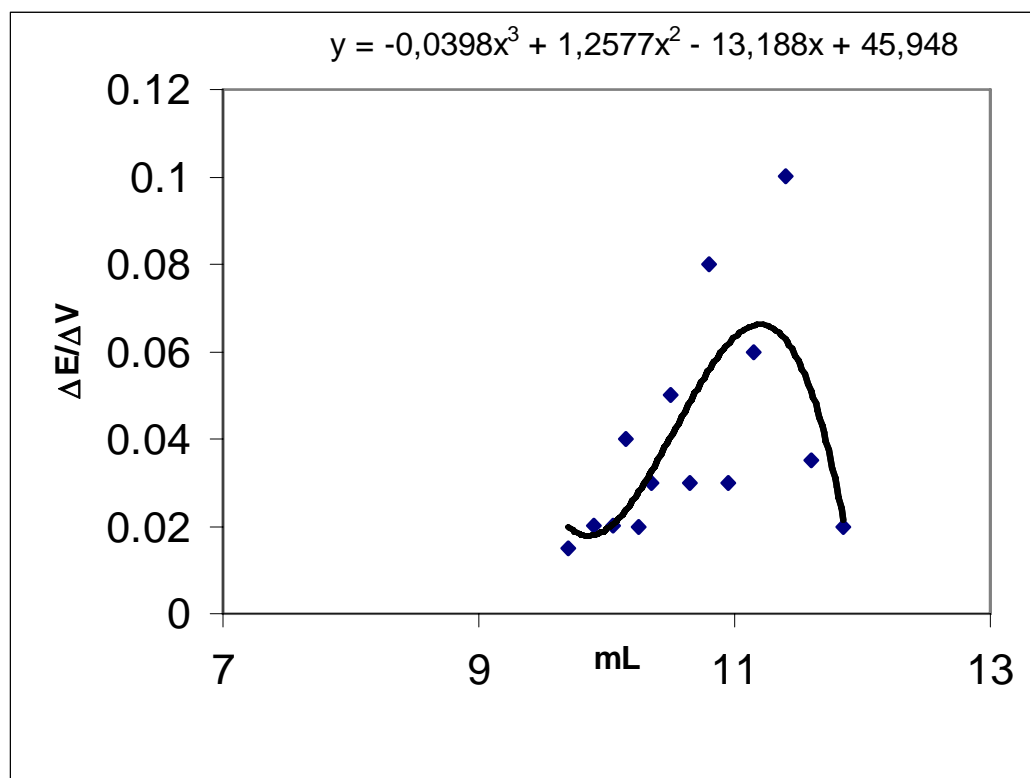


Figura 1: Curva de la valoración potenciométrica de cloruros en agua de mar con nitrato de plata 0.0141M. El volumen del valorante añadido en el punto final es 11.05 mL.

Dada la dispersión de los puntos de la primera derivada, ver figura 2, se hizo un ajuste polinomial de tercer orden ($y=b_0+b_1x+b_2x^2+b_3x^3$), cuyo resultado se puede ver en la misma figura.

El máximo de la curva se determinó derivando el polinomio ($y = -0.0398x^3 + 1.2577x^2 - 13.188x + 45.948$) e igualando a cero, encontrándose de esta manera que el volumen en el punto final es 11.20 mL.

Figura 2: Primera derivada de la valoración potenciométrica de cloruros con nitrato de plata en agua de mar. Volumen de punto final es 11.20 mL



El volumen gastado en la valoración de cloruros en agua de mar por las dos técnicas anteriores se resume en la tabla N° 2. Se puede ver a simple vista que la

desviación estándar relativa (RSD%) es menor utilizando la técnica de la primera derivada. Esto significa que la precisión en la determinación del contenido de cloruros en el agua de mar es mejor utilizando la primera derivada que utilizando directamente la curva de valoración potenciométrica. Para ratificar o rechazar esta hipótesis se realizó la comparación estadística, como se discute a continuación.

TABLA N°2: Volumen gastado de AgNO₃ en la valoración potenciométrica de cloruros presentes en agua de mar, utilizando la curva potenciométrica y su primera derivada.

<i>Réplicas</i>	<i>Curva Potenciométrica</i>	<i>Primera derivada</i>
1	11.05	11.20
2	11.00	11.25
3	10.90	11.15
Media	10.98	11.20
Desv.Est.	0.0764	0.05
RSD%	0.69	0.44

V.1.3 Comparación estadística de las dos técnicas

Para verificar si existen diferencias significativas en los promedios de los dos grupos de resultado se verificó si las varianzas son homogéneas o heterogéneas por medio de la prueba de Fisher y al comparar los resultados anteriores utilizando la prueba de hipótesis a dos colas [27,28] se obtiene a partir de:

$$F_c = \frac{Var(X_1)}{Var(X_2)}$$

Se formulan las siguientes hipótesis:

$$H_0: S^2_1 = S^2_2$$

$$H_a: S^2_1 \neq S^2_2$$

El valor de F_c es 2.33 que comparado con el de Fisher a un nivel de confianza del 95% ($F_{0.95} = 19$) se demuestra que es menor, por lo tanto se acepta la hipótesis nula concluyendo que las varianzas son homogéneas.

Debido a que las varianzas son iguales se comparó las medias, encontrando el t_c a partir de la siguiente ecuación:

$$t_c = \frac{|\overline{X}_A - \overline{X}_B|}{S} \sqrt{\frac{n_A n_B}{n_A + n_B}}$$

De nuevo se formulan las hipótesis:

$$H_0: C_1 = C_2$$

$$H_a: C_1 \neq C_2$$

El valor de t_c es de 4.11 y luego comparado con el $t_{0.95}$ que es de 2.776, se observa que el t_c es mayor que el $t_{0.95}$ por lo cual se puede concluir que existen diferencias significativas entre los promedios de los 2 grupos de resultados, aceptándose la hipótesis alternativa.

De lo anterior se puede concluir que los mililitros gastados de $AgNO_3$ en la valoración de cloruros en agua de mar utilizando las dos técnicas de evaluación del punto final son diferentes en exactitud pero iguales en precisión. No obstante, si el número de réplicas se aumenta posiblemente obtendremos diferentes precisiones.

La concentración de cloruros presentes en agua de mar expresado en % de Cl^- es igual a 2.46 ± 0.01 . Esto significa que las soluciones de cloruros que deben prepararse en el laboratorio (cloruro sódico y sal de mesa) deben contener la misma concentración para realizar el estudio de la corrosión en los tres medios

V.2. MEDICIÓN DE LA VARIACION DEL POTENCIAL LIBRE

Una vez obtenida la concentración de cloruros en agua de mar se procedió a realizar la medición del potencial libre, es decir ver y analizar el comportamiento del metal en estudio en las soluciones de agua de mar y en las soluciones salinas (sal de mesa y NaCl) para su posterior análisis y comparación.

En lo que respecta al comportamiento del potencial libre en función del tiempo, cada material tiene un comportamiento característico en un determinado medio. El potencial libre varía de acuerdo al material y al medio en que este se encuentre, es decir cualquier muestra de cierto material presentará diferentes variaciones de valores del potencial libre si se le pone en contacto con diferentes medios [6, 29]. A continuación se discuten los casos del hierro y del acero.



Figura N° 3. Esquema de una celda Electroquímica de trabajo

V.2.1 Caso del Hierro

En la figura No 3 se observa la variación del potencial libre de corrosión del hierro en tres soluciones diferentes. Este varía hacia potenciales más negativos. Su valor se ve disminuido y el desplazamiento hacia potenciales más negativos facilita la oxidación del material, lo que significa la disolución de éste, y por consiguiente la corrosión es más favorecida en medio marino que en las soluciones salinas de NaCl y sal de mesa. Esto puede deberse a que en el agua de mar existen muchos factores como el flujo del agua, microorganismos que aceleran la reacción del hierro.

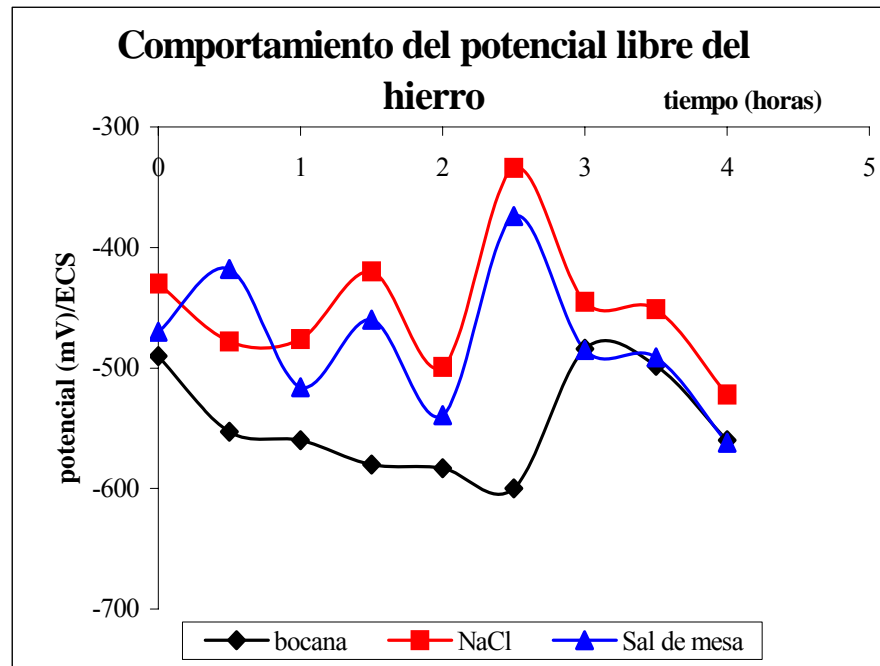


FIGURA No.4. Comportamiento del potencial libre de la muestra de hierro en soluciones salinas (NaCl al 2.5 % y sal de mesa al 2.5 %, a 32 °C y a un pH = 7.0) y en agua de mar, a 35 °C y a un pH = 7.0

En la misma figura se observa que en las tres curvas hay un aumento del potencial libre lo que representa que en cierto momento el material se pasiva debido a que

se recubre de una capa de óxido férrico, pero no es estable por lo que el potencial vuelve a descender. En el agua de mar, representada por la curva negra, el potencial disminuye progresivamente y sólo después de permanecer sumergido cerca de 3 horas presenta este incremento (-490 mV). Mientras que para el medio de cloruro de sodio y sal de mesa los máximos se presentan a las 2 horas y media de sumergido el metal (-375 mV y -330 mV respectivamente).

La variación global del potencial libre al finalizar el experimento después de cuatro horas de inmersión fue de -72 mV/ECS en el agua de mar y de -92 mV/ECS en las soluciones salinas tanto de NaCl como de sal de mesa. A pesar de que la variación de potencial es menor en el agua de mar la corrosión es mayor, dado que sus potenciales son más negativos que para las soluciones salinas preparadas en el laboratorio. Esto puede verificarse en la figura 3.

En la misma figura se puede apreciar que el potencial varía mucho a lo largo del experimento en las tres soluciones, lo cual significa que la superficie del material no es homogénea y presenta rugosidades o irregularidades tal como se explica en las referencias bibliográficas [5, 6, 29].

V.2.1.2 Tipo de ataque

En las figuras No 4, 5 y 6 se observa que la corrosión del hierro es una corrosión generalizada. El ataque fue uniforme en toda la superficie del metal, pero debido a la falta de claridad en la foto no se observan las picaduras.





Figura No 6. Foto del hierro después de estar inmerso en solución de NaCl al 2.5% durante 5 horas. En la foto las líneas indica la superficie que fue expuesta al medio de experimentación



Figura No 7. Foto del hierro que fue sumergido en solución de sal de mesa al 2.5 % durante 5 horas. En la foto las líneas indica la superficie que fue expuesta al medio de experimentación



Figura No 8. Foto del hierro después de estar inmerso en el agua de mar durante 5 horas. En la foto las líneas indica la superficie que fue expuesta al medio de experimentación.

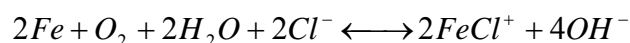
En las tres figuras se aprecian unas líneas, estas marcan la altura del material que fue sumergido. Se puede ver que a pesar que sólo una pequeña parte del material fue inmerso (aproximadamente 2 cm) todo se encuentra cubierto de lo que se conoce como herrumbre, esto quiere decir que también hubo una corrosión atmosférica posterior a la corrosión por el medio marino.

V.2.1.3 Mecanismo de corrosión

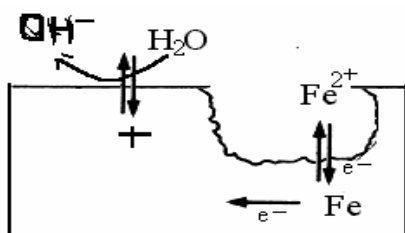
El pH de las tres soluciones ligeramente básico (entre 7.95 y 8.3), entonces se puede decir que el mecanismo probable de la corrosión es el siguiente:

La corrosión de hierro se inicia por un ataque químico de oxígeno según la reacción:

Se sabe que en el medio marino existe el ion cloruro en altas concentraciones formándose así, complejos con el ion ferroso[30]. Como el oxígeno es un oxidante fuerte, es capaz de oxidar el Fe^{2+} a Fe^{3+} y los iones cloruros forman entonces complejos más estables con el ion férrico [30]. Estas reacciones de complejación favorecen la reacción de oxidación del metal.



Una vez que se inicia la oxidación química en un punto, inmediatamente la corrosión se vuelve electroquímica, corrosión galvánica. El metal y la solución se comportan como una pila en la cual ocurre la oxidación del hierro y la reducción del oxígeno, según el siguiente esquema:



La reacción de oxidación o de disolución del metal se puede llevar a cabo en dos etapas, primero una reacción electroquímica según:

Luego el oxígeno acelera la reacción de oxidación del Fe(II) en Fe(III) según la reacción química siguiente:

El Fe(OH)₃ formado puede pasivar el electrodo momentáneamente si se forma homogéneamente sobre la superficie del metal. Si no hay convección en la solución el Fe(OH)₃ puede deshidratarse y formar el Fe₂O₃ que es una capa de óxido homogénea y puede pasivar el metal, como se muestra en el diagrama de Pourbaix.

V.2.1.4. Diagrama de Pourbaix

Como se sabe este diagrama predice la forma predominante de un elemento en cierto medio [7] y describe su comportamiento termodinámico [6].

Concentraciones:

$$\text{NaCl} = 0.70 \text{ M}$$

$$\text{OH}^- = 0.02 \text{ M}$$

$$\text{Fe}^{2+} = 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{Fe}^{3+} = 10^{-6} \text{ M}$$

Para el agua de mar se tienen los siguientes datos y formulas utilizadas:

$$K_w = 1.0 \text{ E-}14$$

$$PH = 8.3$$

$$K_w = [H^+] [OH^-]$$

$$[OH^-] = 10^{-pK_w / pH}$$

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \quad (\text{fuerza iónica del sistema})$$

$$\log \gamma_{\pm} = 0.5 |Z_+ Z_-| \left(\frac{\mu^{1/2}}{1 + \mu^{1/2}} - 0.3 \mu \right) \quad (\text{coeficiente de actividad})$$

$$A_i = C_i \gamma_i \quad (\text{actividad})$$

$$K_{ps} = A_+ A_- \quad (\text{constante de solubilidad})$$

$$E = E_0 + \frac{0.059}{n} \text{Log} \frac{[Ox]}{[Red]}$$

Los resultados obtenidos tanto para la fuerza iónica, como su coeficiente de actividad, los cuales se utilizarán para determinar la constante de solubilidad del medio y elaborar el diagrama (Pourbaix), son los siguientes:

$$\mu = 0.75 \text{ M}$$

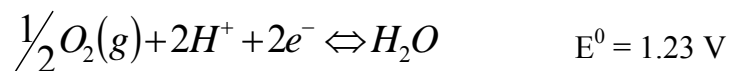
$$\gamma_{\pm} = 0.758$$

$$A_{Na^+} = 0.5306 \text{ M}$$

$$A_{Cl^-} = 0.5306 \text{ M}$$

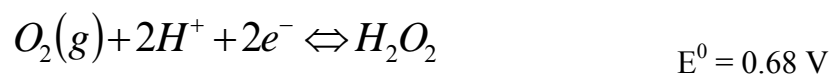
$$Kps_{NaCl} = 0.2815$$

Datos para elaborar un diagrama de Pourbaix para el sistema Fe^{2+}/Fe^{3+} en agua de mar.



$$\text{pH} = 0 \quad E = 1.23 \text{ V}$$

$$\text{pH} = 14 \quad E = 0.40 \text{ V}$$



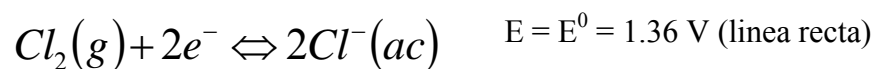
$$\text{pH} = 0 \quad E = 0.68 \text{ V}$$

$$\text{pH} = 14 \quad E = -0.14 \text{ V}$$

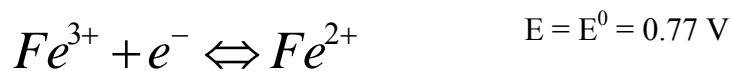


$$\text{pH} = 0 \quad E = 1.77 \text{ V}$$

$$\text{pH} = 14 \quad E = 0.94 \text{ V}$$

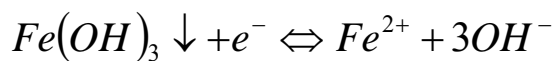


$$\text{pH} > 1.7$$



En esta zona el potencial es independiente del pH.

$$1.7 < \text{pH} < 6.65$$



$$\text{pH} = 0$$

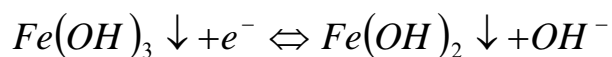
$$E = 3.58 \text{ V}$$

$$\text{pH} = 14$$

$$E = 1.1 \text{ V}$$

Recta que baja al aumentar el pH, con pendiente de -0.177 .

$$\text{pH} > 6.65$$



$$\text{pH} = 0$$

$$E = 1.59 \text{ V}$$

$$\text{pH} = 14$$

$$E = 0.77 \text{ V}$$



En la figura No 7 se representa el diagrama de Pourbaix del hierro y en él se ubican los potenciales libres encontrados para el hierro en los tres medios de estudio a un pH de 8.3.

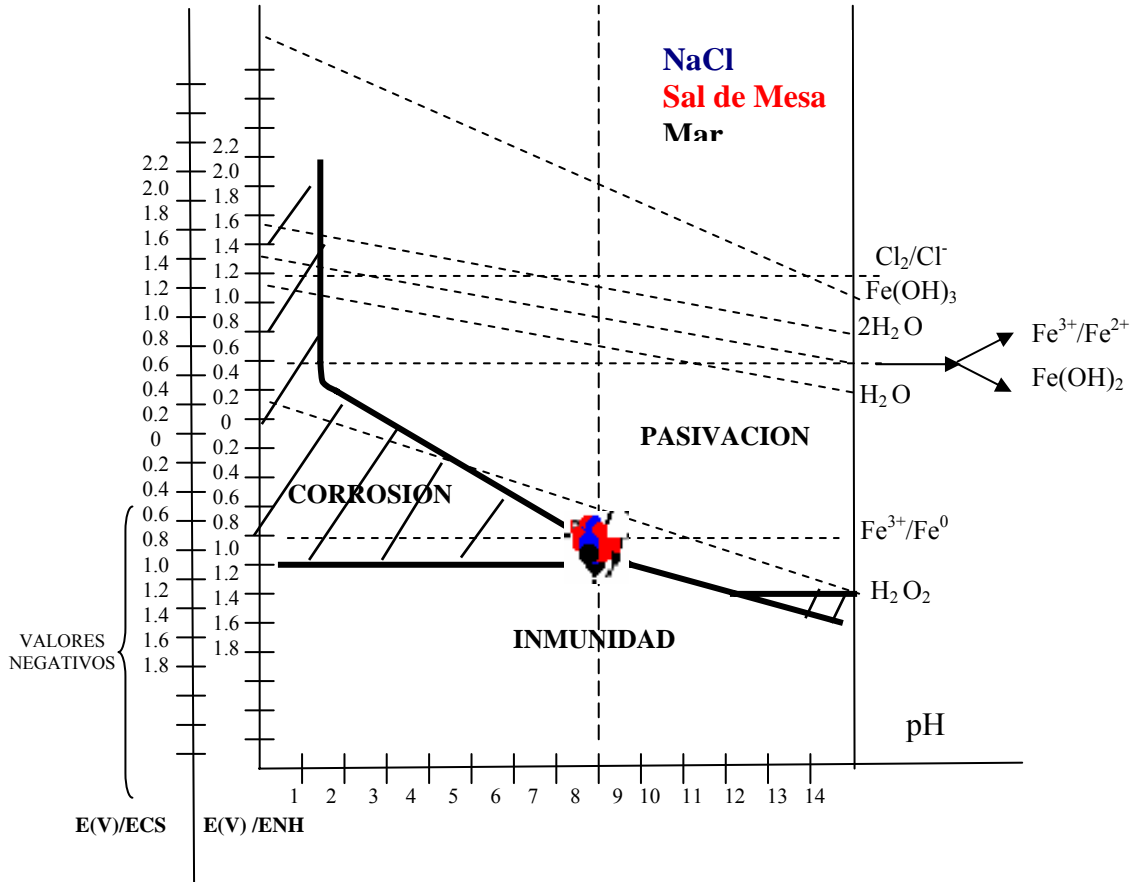


Figura No 9. Ubicación de los potenciales libres del hierro en el diagrama de Pourbaix

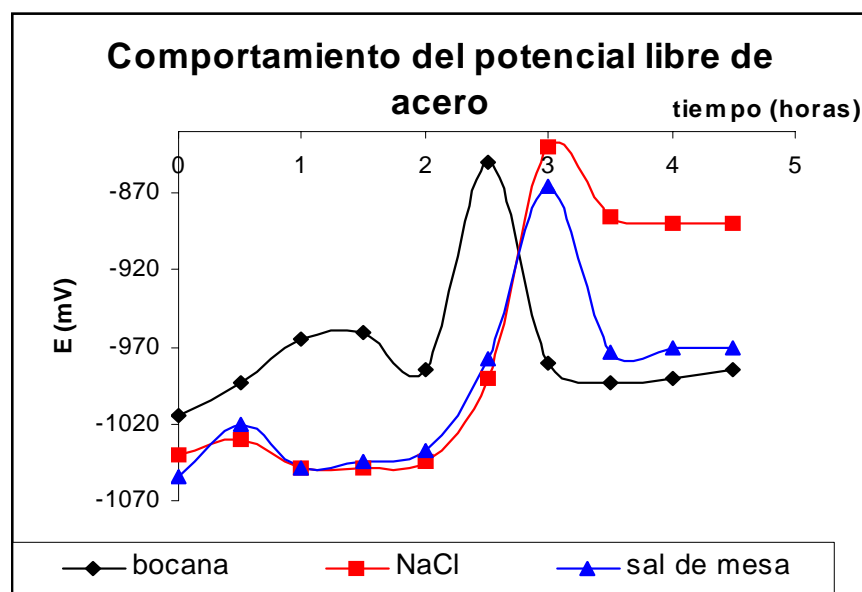
El color rojo representa a los potenciales encontrados en la solución de cloruro de sodio puro al 2.5 %, el color azul representa a los encontrados en la solución de sal de mesa al 2.5 % y el color negro representa a los encontrados en el agua de mar.

Se observa que los potenciales libres del hierro al pH de estudio se ubican en la zona de corrosión. Se puede ver que hay unos pocos puntos, obtenidos de las tres soluciones, que caen muy cerca de la zona de pasivación estos puntos son los máximos de potenciales que se obtuvo durante el experimento. Se observa una pequeña pasivación

probablemente debido a la formación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, pero la capa no era estable, por lo que el potencial se desplazó hacia la zona de corrosión.

V.2.2 Caso del Acero

En lo que se refiere a las muestras de acero inoxidable también se le realizó el estudio del comportamiento del potencial libre, presentando un comportamiento muy diferente al de las muestras de hierro. En la figura No 8 se puede observar el comportamiento del potencial libre de acero inoxidable en los mismos medios antes mencionados (soluciones de cloruro de sodio, sal de mesa y agua de mar).



Como sabemos que en su mayoría el potencial depende del tiempo[29]), en la figura No.8 se observa que a medida que se avanza en el tiempo el potencial tiende hacia potenciales menos negativos. Al principio se observa una pequeña disminución del potencial debido a que el acero no es un metal puro, sino una mezcla de metales[20, 22]. Con el transcurso del tiempo se observa que el potencial sube a potenciales positivos poco a poco hasta que se da un gran salto hacia potenciales más positivos llegando a un valor máximo aproximado de -840 mV/ ECS en la solución de NaCl puro (curva roja), -866 mV/ ECS para la solución de sal de mesa (curva azul) y de -850 mV/ ECS para el agua

de mar (curva negra). Posterior a esto el potencial sufre una pequeña disminución para luego mantenerse constante.

El hecho del que el potencial se desplace a valores menos negativos la oxidación se ve desfavorecida, lo que indica una menor corrosión. Aquí se demuestra que el acero es muy difícil de ser corroído debido a la naturaleza de su composición. El acero es una mezcla de hierro, carbono, níquel, cromo y en algunos casos molibdeno [20, 22]. La parte más atacable del acero es la del hierro [6] como se pudo comprobar anteriormente.

En las figuras No 3 y No 8 se pueden observar que ambos materiales tienen diferentes potenciales libres. El acero tienen un potencial libre inicial casi a -1V y el hierro lo tiene aproximadamente a -500 mV, esta diferencia se debe a que el acero es una mezcla de metales. Cada metal tiene un potencial característico y se comporta diferente en varios medios.

Con el estudio del potencial libre y respaldándose en las figuras No 3 y No.8, se deduce que el hierro se corroe más fácilmente que el acero esto es debido a la composición de cada uno de ellos. Según este estudio preliminar el acero presentará mayor resistencia a la corrosión porque al desplazarse el potencial a valores menos negativos se hará más difícil corroerlo.

Mayor resistencia a la corrosión porque al desplazarse el potencial a valores menos negativos se hará más difícil corroerlo.

V.2.2.2 Tipo de ataque

En lo que se refiere al tipo de corrosión sufrida por el acero, es el tipo de corrosión localizada. En las figuras No 9, 10 y 11 se aprecia que sólo ciertas zonas evidencian el ataque.



Figura No11. Foto del acero que fue expuesto a la solución de NaCl al 2..5% durante 5 horas.



Figura No 12. Foto del acero previamente sumergido en solución de salmuera al 2.5% durante 5 horas



Figura No 13. Foto del acero previamente sumergido en agua de mar durante 5 horas.

Se observa en las tres figuras que la capa que se forma es de color marrón demostrando que el metal que se corroe es el hierro. La corrosión localizada se debe a la heterogeneidad en la fabricación de la aleación.

V.2.2.3 Mecanismo de corrosión

En lo que respecta al mecanismo de corrosión del acero, el experimento se realizó en las mismas condiciones, y la parte atacable del acero es el hierro. Como el acero contiene cromo [22] éste se oxida para formar una capa compacta de óxido de cromo, según la reacción

La capa de óxido pasiva al metal puesto que no permite que el hierro entre en contacto con la solución salina.

II.2.2.4 Diagrama de Pourbaix

Al ubicar los potenciales libres del acero en el diagrama de Pourbaix del hierro, se obtendría que la mayoría de los puntos caen en la zona de inmunidad. Asumiendo que el acero se comporta como el hierro, dado que en el acero se encuentra aproximadamente 80% de este elemento.

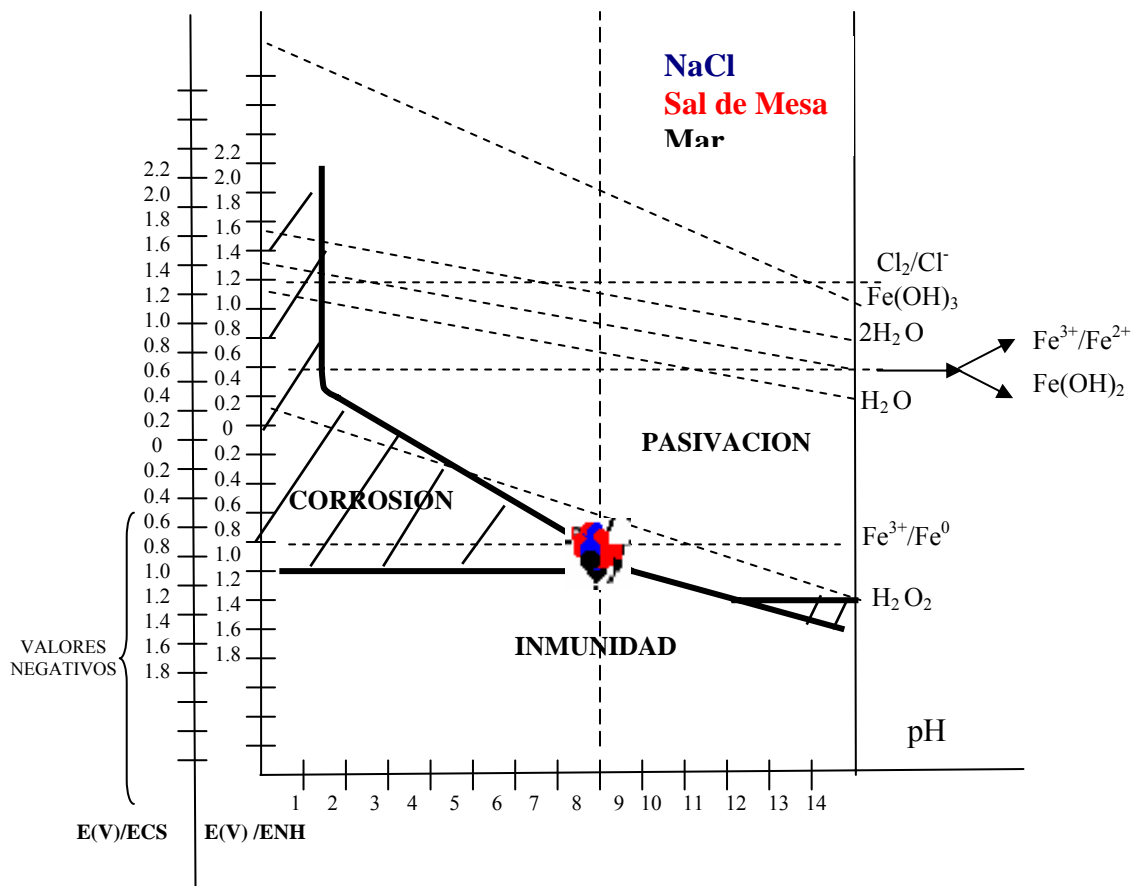


Figura No 14 Ubicación de los potenciales libres del acero en el diagrama de Pourbaix del hierro.

V.3 OBTENCION DE LAS CURVAS DE POLARIZACION

Se trazaron las curvas de polarización para así poder determinar la velocidad de corrosión y la cantidad corroída del material. Esto se realizó debido a que la corrosión es un proceso electroquímico y entonces la medida de la intensidad de corriente que se produce durante la reacción de disolución del metal es también una medida de la velocidad de corrosión, la cual permite determinar la cantidad de metal corroído [5, 6].

Las curvas de polarización o corriente-potencial (i - E) se trazaron aplicando la técnica de Voltamperometría hidrodinámica [31]. Se hizo un barrido de potencial y se registró la corriente, manteniendo una agitación constante durante todo el experimento.

La figura No 13 muestra dos voltamperogramas obtenidos para el hierro y el acero en agua de mar. Las corrientes positivas indican las zona anódica, la cual representa la oxidación del metal, mientras que la corriente negativa representa la reducción de un oxidante en el medio, el oxígeno en este caso.

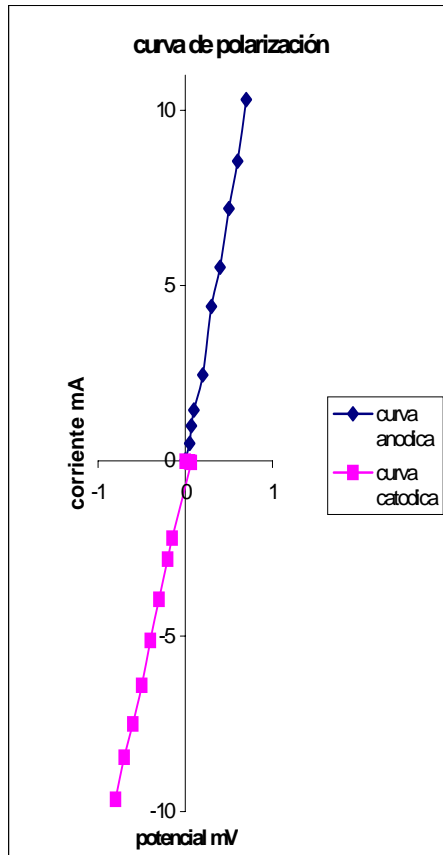


Figura 15 A curva de polarización del hierro.

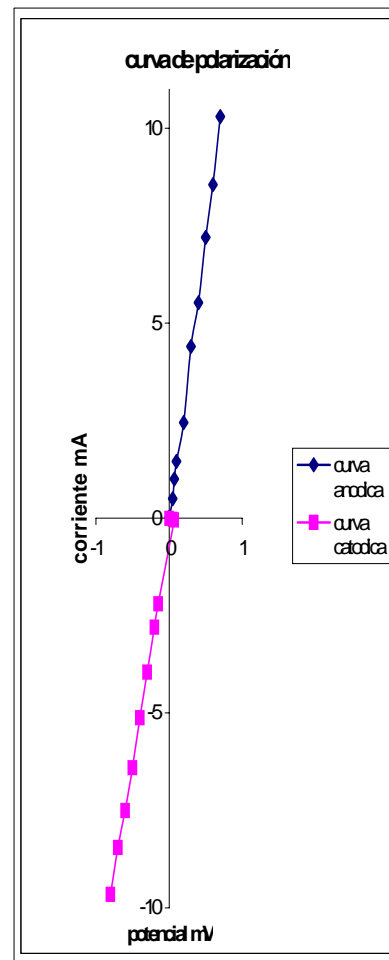


Figura 15 B. curva de polarización de acero

Figura 15. Voltamperogramas de curvas de polarización de el hierro y acero obtenidas en agua de mar con barrido de potencial de 1mV/s, a un pH de 8.3, a una temperatura de 35°C, con un potencial libre de -490 para el caso del hierro de -1030 para el caso del acero.

A partir de las curvas anteriores se puede evaluar tanto el potencial de corrosión como la velocidad de corrosión utilizando en las zonas de sobretensión las ecuaciones de Tafel . Donde $\eta = E - E_{\text{libre}}$. E es el potencial donde se oxida el metal y E_{libre} es el potencial medido a corriente nula.

Si se grafica el $\log(i)$ en función del potencial E se obtiene la grafica que se presenta en la figura No 14.

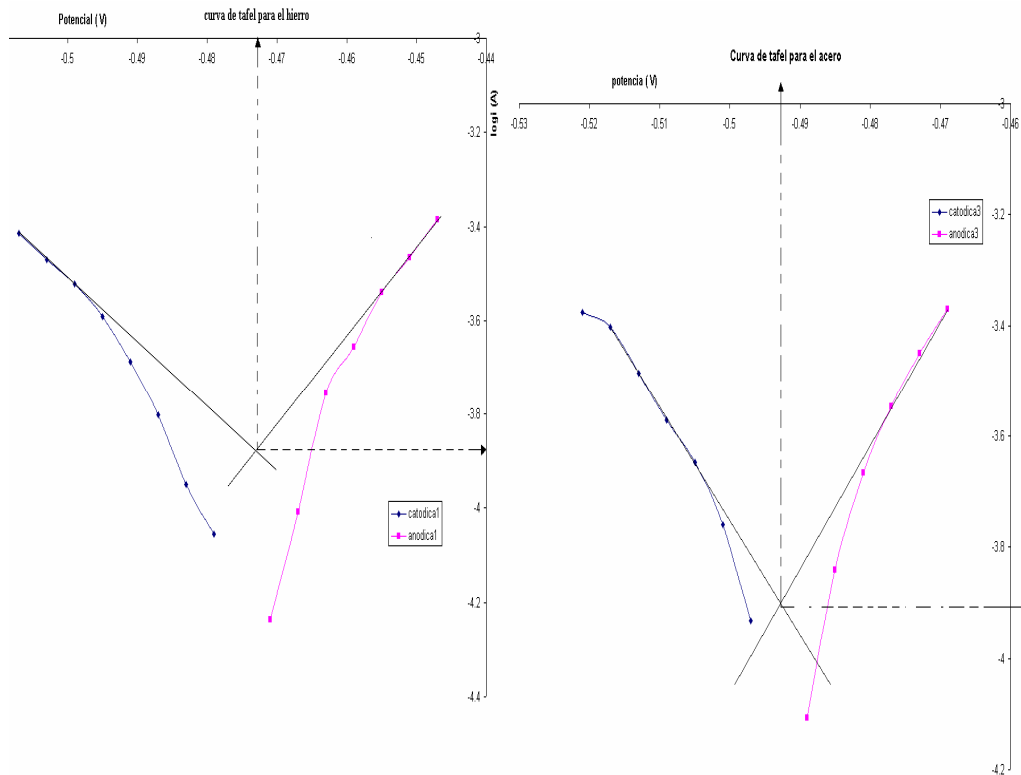


Figura No 16 Curvas de Tafel para el hierro y acero en agua de mar

La intersección de las partes lineales de las dos curvas representan el potencial (E_{corr}) y el $\log(I_{corr})$. El punto de intersección fue determinado igualando los modelos lineales que representan la oxidación del metal y la reducción del oxígeno.

Si representamos las rectas de oxidación (Y_{ia}) y de reducción (Y_{ic}) por:

Curva anódica:
$$Y_{ia} = b_0 + b_1 E$$

Curva catódica:
$$Y_{ic} = b'_0 + b'_1 E$$

Igualando las dos ecuaciones $Y_{ia} = Y_{ic}$, en el punto de intersección se obtiene el potencial de corrosión, según la siguiente expresión:

$$E_{corr} = \frac{b'_0 - b_0}{b_1 - b'_1}$$

Donde b_0 y b_1 son el intercepto y la pendiente respectivamente de cada curva.

La corriente de corrosión será:

$$\log_{corr} = b_0 + b_1 E_{corr}$$

$$I_{corr} = 10^{b_0 + b_1 E_{corr}}$$

La densidad de corrosión será: $J_{corr} = I_{corr}/S$, donde S , es la superficie del electrodo. Una vez obtenidos estos valores se procedió a calcular la velocidad de corrosión y la cantidad del material a corroerse en un año mediante las siguientes ecuaciones:

$$vel_{corr} = J_{corr} \frac{1}{F} PA$$

Donde J_{corr} es la densidad de corriente de corrosión, en $CS^{-1}cm^{-2}$, F es igual a 96484.4 C y el PA el peso Atómico del material. Las unidades en las que se obtiene la velocidad de corrosión son $gS^{-1}cm^{-2}$. La cantidad a corroerse por año, esta dada por:

$$Corr_{año} = Vel_{corr} t \frac{1}{d}$$

Donde, t es el tiempo en segundo (cantidad de segundos en un año), d es la densidad del material g/cm^3 . Las unidades en las que se obtiene la cantidad de material a corroerse por año son $\mu m/año$.

A partir de esto se obtuvieron los resultados de la velocidad de corrosión y cantidad de material a corroerse en una año los cuales se resumen en las tablas N° 3 y N° 4 (ver en anexos 2). Dada la dispersión de los resultados se determinó la mediana como valor central y la mediana de la desviación absoluta de la mediana como equivalente a la desviación estándar (ver anexos 3) [32].

TABLA No. 3 Datos estadísticos del hierro en el agua de mar y las dos soluciones

salinas.

	Sal de mesa	NaCl puro al 3.5 %	Agua de mar
Ecorr (Volts)	-0.556 ± 0.001	-0.557 ± 0.003	-0.493 ± 0.006
Icorr (Amp)	$(1.8 \pm 0.3)E-04$	$(1.7 \pm 0.01)E-04$	$(1.4 \pm 0.2)E-04$
Vel de corr (g/cm^2s)	$(3.48 \pm 0.7)E-08$	$(3.35 \pm 0.021)E-08$	$(3.25 \pm 0.5)E-08$
Ccorr ($\mu m/año$)	143 ± 28	138 ± 0.87	133 ± 19

TABLA No. 4 Datos estadísticos del Acero en el agua de mar y las dos soluciones salinas. .

	Sal de mesa	NaCl puro al 3.5 %	Agua de mar
Ecorr (Volts)	1.026 ± 0.006	-1.033 ± 0.002	-1.025 ± 0.004
Icorr (Amp)	$(2.5 \pm 1.0)E-04$	$(1.3 \pm 0.5) E-04$	$(2.6 \pm 1.2)E-04$
Vel de corr (g / cm^2s)	$(2.1 \pm 0.8)E-08$	$(1.1 \pm 0.4)E-08$	$(1.7 \pm 0.7)E-08$
Ccorr ($\mu m / año$)	60 ± 24	30 ± 12	47 ± 19

Tanto para el caso del hierro como para el acero se puede observar que las velocidades de corrosión y la cantidad corroída son similares en los tres medios, soluciones salinas y agua de mar.

Si se comparan los resultados entre el hierro y el acero se puede ver que el acero se corroe mas lentamente que el hierro en los tres casos. Admitiendo que la norma clasifica de muy buena resistencia a la corrosión de un material si la cantidad corroída es menor que $50\mu m / año$ [10], el clavo de acero cumple con estos requisitos.

Mientras que la resistencia del clavo de hierro a la corrosión se puede clasificar como buena según la norma de clasificación de los materiales ($< 500\mu m / año$). El hierro se corroe a velocidades mayores que $100\mu m / año$ en todos los casos.

Conclusiones

CONCLUSIONES

De los resultados del presente estudio se puede llegar a las siguientes conclusiones:

1. La corrosión del clavo de hierro se lleva a cabo en forma generalizada, mientras que el acero se corroe en forma localizada. Este fenómeno observado en el acero evidencia las imperfecciones de manufactura.
2. Como era de esperarse el hierro se corroe más rápidamente que el acero en medio marino.
3. El clavo de acero presenta muy buena resistencia a la corrosión marina cumpliendo con las normas establecidas por la ASTM en cuanto a la cantidad corroída por año.

Recomendaciones

RECOMENDACIONES

1. Con el fin de evaluar con mayor precisión los fenómenos de corrosión se recomienda realizar el estudio del potencial libre durante semanas o meses o tener una caracterización mas completa del comportamiento de la superficie del metal, tomando en cuenta todos los factores que afectan el fenómeno de la corrosión (pH, oxígeno disuelto, variación en el contenido de cloruro, flujo de corriente).
2. Trazar las curvas de polarización haciendo variar la corriente y midiendo el potencial. Esta técnica permitirá evaluar con mayor precisión la velocidad de corrosión.
3. Extender este estudio para una mayor cantidad de metales y a diferentes lugares costeros en la región del pacífico.
4. Determinar con exactitud y precisión el contenido de hierro en los clavos.

Bibliografía

BIBLIOGRAFIA

1. Uhlig, Herbert H. “*Corrosion and corrosion control*” tomo II. Editorial Wiley and & son 1967 USA.
2. ISO. *Norma ISO 8044 Corrosión en metales y de aleaciones, términos básicos y definiciones.* 1999
3. Vassos Ewing H, Ewing Galen W, version Española. Carlos Alberto Garcia Ferrer, Mexico, Editorial Limusa.
4. Avery H.E., *Cinética Química y mecanismos de Reaccion* / H.E. Avery, versión Española por Francisco Andes Ordax, Barcelona; Editorial Revete.
5. Shreir L.L. “*Corrosion Volume I Metal/environment reactions*”. Editorial Newnes-Butter Worths, Londres 1976.
6. Galvele, José R. “*Corrosión*”. Secretaria general de la organización de los Estados Americanos. 1979
7. Burriel Martí Fernando; Lucena Conde Felipe; Arribas Jiménez Siro. “*Química Analítica Cuantitativa*” 10^{ma} edición, Paraninfo S.A. de C.V Madrid 1979
8. Helie M. “*Materiaux metalliques phenomenes de corrosion*” Université d’Evry-Val d’Essonne. *Francia*
9. Bard A., Fulker L. “*Electrochemucals methods.*” 2th edicion John Wiley & sons New York 2000
10. Chivot Jacques, “*Corrosion, generalidades*” . Conferencias, cursos en Leon, Nicaragua, 2000.
11. Randle, T.H. “*Galvanic Corrosion-A kinetic study*” swinburne University of technology. Australia
12. Chivot Jacques, “*Corrosion, metodos de prevención*” Francia 2000

13. Castellan Gilbert, “Físico-química” Fondo Educativo Interamericano S.A. 1976,1977
14. Atkins P. W. “Físico-química.” Fondo Educativo Interamericano S. A 1985
15. www.Usuarios.Lycos.es/corrosion/corrosion/corrosion/corrosion2.htm
16. Chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et de gaz naturel “Circuits de eau de mer. Traitements et matériaux”.1993 Editions Technip
17. www.puc.cl/sw_educ/qda1106/CAP1/1C/htm
18. www.greenfield.fortunecity.com/meadow/82/ccm/oceano/temp.htm
19. Cotton F. Albert and Geoffrey Wilkinson “Advance Inorganic Chemistry” 2nd edition, New York 1966
20. Desestret A. “Corrosion Localisé des aciers inoxydables dans l’eau de mer” Matériaux et Techniques. 15-30 1986
21. www.infroacero../main/nevega.foot.htm
22. Universidad Nacional de Ingeniería “Curso de ciencias de los materiales”.Nicaragua 1993
23. Christian Gary. “Química Analítica”Editorial Limusa 1981
24. Harris Daniel C, “Análisis químico cuantitativo” Grupo Editorial Iberoamerica S. A. De C.V.
25. Greenberg A.E., Clesceri L.S., Eaton A.S. D. “Standard Methods for the examination of water and wastewater” 20th ed .Washington, DC 2000
26. Trémillon, B. “Electrochimie analytique et réactions en solution” Editorial Masson París 1993
27. Delgado G. “Validación de métodos analíticos”.UNAN-LEON 1996
28. Miller J.C., Miller J.N. “Estadística para química analítica” segunda edición. Addison –Wesley iberoamericana 1993 USA
29. L’Hastis V., Dagbert C., Ferón D., Galland J.”Potentiel de corrosion libre des aciers inoxydables en milieu marin: étude bibliographique” Matériaux et Techniques. Les essais de corrosion Número 5-6 2001

30. Ringbow A. *“Formación de complejos en química analítica.”* Editorial Alambra España
31. Cassir Michel *“Principios y aplicaciones de los métodos electroquímicos”.*
Conferencias y cuersos, Leon, Nicaragua 2000.
32. Ramis Guillermo *“Quimiometria”* 1997

Anexos

ANEXO I

TABLA N°6: Resultados de la valoración potenciométrica de cloruros en agua de mar con AgNO_3 0.0145 M

E	V	ΔE	ΔV	I derivada
-251	0	4	2	2
-247	2	10	2	5
-237	4	12	2	6
-225	6	23	2	11.5
-202	8	24	1	24
-178	9	5	0.1	50
-173	9.1	5	0.1	50
-168	9.2	6	0.1	60
-162	9.3	7	0.1	70
-155	9.4	5	0.1	50
-150	9.5	10	0.1	100
-140	9.6	3	0.1	30
-137	9.7	9	0.1	90
-128	9.8	4	0.1	40
-124	9.9	5	0.1	50
-119	10	3	0.1	30
-116	10.1	6	0.1	60
-110	10.2	4	0.2	20
-106	10.4	6	0.2	30
-100	10.6	2	0.2	10
-98	10.8	4	0.2	20
-94	11	7	0.5	14
-87	11.5	6	0.5	12

Estudio de Corrosión de Clavos de Hierro y Acero en Medio Marino por Métodos Electroquímicos.

-81	12	81	-12	-6.75
-----	----	----	-----	-------

TABLA N°7: Resultados de la valoración potenciométrica de cloruros en agua de mar con AgNO_3 0.0145 M

E	V	ΔE	ΔV	I derivada
-250	0	7	2	3.5
-243	2	14	2	7
-229	4	13	2	6.5
-216	6	27	2	13.5
-189	8	27	1	27
-162	9	8	0.1	80
-154	9.1	4	0.1	40
-150	9.2	12	0.1	120
-138	9.3	7	0.1	70
-131	9.4	5	0.1	50
-126	9.5	4	0.1	40
-122	9.6	8	0.1	80
-114	9.7	11	0.1	110
-103	9.8	5	0.1	50
-98	9.9	-1	0.1	-10
-99	10	3	0.1	30
-96	10.1	2	0.1	20
-94	10.2	6	0.2	30
-88	10.4	3	0.2	15
-85	10.6	4	0.2	20
-81	10.8	3	0.2	15
-78	11	6	0.5	12
-72	11.5	5	0.5	10
-67	12	67	12	5.583333

*TABLA N°8: Resultados de la valoración potenciométrica de cloruros en agua de mar con AgNO_3 0.0145
M*

E	V	ΔE	ΔV	I derivada
-265	0	4	2	2
-261	2	6	2	3
-255	4	7	2	3.5
-248	6	7	2	3.5
-241	8	5	1	5
-236	9	1	0.1	10
-235	9.1	1	0.1	10
-234	9.2	1	0.1	10
-233	9.3	1	0.1	10
-232	9.4	0	0.1	0
-232	9.5	1	0.1	10
-231	9.6	0	0.1	0
-231	9.7	2	0.1	20
-229	9.8	1	0.1	10
-228	9.9	0	0.1	0
-228	10	0	0.1	0
-228	10.1	1	0.1	10
-227	10.2	2	0.2	10
-225	10.4	1	0.2	5
-224	10.6	2	0.2	10
-222	10.8	2	0.2	10
-220	11	4	0.5	8
-216	11.5	6	0.5	12
-210	12	210	-12	-17.5

ANEXOS 2.
Valores de potencial, corriente y velocidad de corrosión

TABLA N° 9: Datos obtenidos para el hierro en solución de sal de mesa al 2.5% a un pH de 8.3 , con una superficie de 3.0159 cm² y una densidad de 7.6 g/mL

número	E _{corr} (V)	I _{corr} (A)	vel de corr (g / cm ² S)	cantidad a corroerse (μm/año)
1	-0.5763	0.000181393	3.48086 E -08	143.306
2	-0.5745	0.000151991	2.91665 E -08	120.078
3	-0.5663	0.000199526	3.82883 E -08	157.632
4	-0.5670	0.000163604	3.13949 E -08	129.252
5	-0.5649	0.00020893	4.00928 E -08	165.061

TABLA N°10: Datos obtenidos para el hierro en solución de cloruro de sodio al 2.5% a un pH de 8.3 , con una superficie de 3.0159 cm² y una densidad de 7.6 g/mL

Número	E _{corr} (V)	I _{corr} (A)	vel de corr (g / cm ² S)	cantidad a corroerse (μm/año)
1	-0.5543	0.000190321	3.65219 E-08	150.36
2	-0.5466	0.000193623	3.71555 E -08	152.968
3	-0.5616	0.000175792	3.37339 E -08	138.881
4	-0.5583	0.000174333	3.34538 E -08	137.728
5	-0.5566	0.00017378	3.33477 E -08	137.292

Estudio de Corrosión de Clavos de Hierro y Acero en Medio Marino por Métodos Electroquímicos.

TABLA N°11: Datos obtenidos para el hierro en agua de mar a un pH de 7.95 , con una superficie de 2.5133 cm² y una densidad de 7.6 g/mL

Número	Ecorr (V)	Icorr(A)	vel de corr (g / cm ² S)	cantidad a corroerse (µm/año)
1	-0.481	0.000144544	3.32849 E-08	137.033
2	-0.4925	0.00013099	3.01638 E-08	124.183
3	-0.4950	0.000141254	3.25272 E -08	133.914
4	-0.4957	0.000158489	3.64962 E -08	150.254
5	-0.4742	0.000127057	2.92582 E -08	120.455

TABLA N°12: Datos obtenidos para el acero en solución de sal de mesa al 2.5% a un pH de 7.6 , con una superficie de 6.785840 cm² y una densidad de 11.1 g/mL

Número	Ecorr (V)	Icorr(A)	vel de corr (g / cm ² S)	cantidad a corroerse (µm/año)
1	-1.031	0.000100000	8.40146 E-09	23.86923472
2	-1.032	0.000125892	1.05768 E-08	30.04945697
3	-1.033	0.000158489	1.33154 E -08	37.83011142
4	-1.036	0.000158489	1.33154 E -08	37.8301142
5	-1.033	0.000100000	8.40146 E-09	23.86923472

TABLA N° 13: Datos obtenidos para el acero en solución de cloruro de sodio al 2.5% a un pH de 8.1 , con una superficie de 6.785840 cm² y una densidad de 11.1 g/mL

Número	Ecorr (V)	Icorr(A)	vel de corr (g / cm ² S)	cantidad a corroerse (µm/año)
1	-1.026	0.000251188	2.11035E-08	59.95665331
2	-1.034	0.000316227	2.65677E-08	75.48096488
3	-1.030	0.000199526	1.67631 E-08	47.62532927
4	-1.025	0.00016227	1.36331E-08	38.73260718
5	-1.023	0.000251188	2.11035 E-08	59.95665331

TABLA N°14: Datos obtenidos para el acero en agua de mar un pH de 8.2, con una superficie de 6.785840 cm² y una densidad de 11.1 g/mL

Número	Ecorr (V)	Icorr(A)	vel de corr (g / cm ² S)	cantidad a corroerse (µm/año)
--------	-----------	----------	-------------------------------------	-------------------------------

1	-1.025	0.000263026	2.2098 E-08	62.78229332
2	-1.024	0.000199526	1.67631E-08	47.62532927
3	-1.031	0.000158489	10.33154 E-08	32.8301142
4	-1.028	0.000251188	2.11035E -08	59.95665331
5	-1.023	0.000199526	1.67631 E-08	47.62532927

ANEXOS 3

Tratamiento estadístico.

Tabla No.15 Datos estadísticos del hierro en solución salina (sal de mesa).

	Mediana	MAD	Intervalo
pot de corrosión (V)	-5.66 E-01	0.0007	-0.5563 ± 0.0014
I de corrosión(A)	0.00018139	1.8133 E-05	0.00018139 ± 3.6266 E -05
vel de corrosión(g / cm ² S)	3.48 E -08	3.4797 E -09	3.48 E -08 ± 6.9594E-09
cantidad corroída(μm/año)	1.43 E +02	14.326	143.306±28.652

Tabla No..16 Datos estadísticos del hierro en solución salina (NaCl puro al 2.5%).

	mediana	MAD	Intervalo
pot de corrosión (mV)	-5.57 E-01	0.0017.	-0.557 ± 0.0034
I de corrosión(μA)	0.0001743	5.53 E-07	0.0001743 ± 1.106 E-06
vel de corrosión(g / cm ² S)	3.35 E-08	1.061 E-10	3.35 E -08 ± 2.122 E-10
cantidad corroída(μm/año)	1.38 E+02	0.436	138 ± 0.872

Tabla No.17 Datos estadísticos del hierro en agua de mar

	mediana	MAD	Intervalo
pot de corrosión (V)	-4.93 E-01	0.0032	-0.493 ± 0.0064
I de corrosión(A)	0.00014125	1.026 E-05	0.00014125 ± 2.053 E -05
vel de corrosión(g / cm ² S)	3.25 E -08	2.36 E -09	3.25 E-08 ± 4.73 E-09
cantidad corroída(µm/año)	133.91	9.731	133.91 ± 19.462

Tabla No.18 Datos estadísticos del acero en solución salina (sal de mesa).

	Mediana	MAD	Intervalo
Ecorr(V)	-1.03E+00	0.003	-1.026 ± 0.006
Icorr (A)	0.000251	0.000051662	0.000251188 ± 0.0001033
Vel de corr (g/cm ² s)	2.11E-08	4.3404E-09	2.1104E-08 ± 8.6808E-09
Cantidad a corroerse (µm/año)	6.00E+01	12.33132404	59.95665331 ± 24.66264808

Tabla No.19 Datos estadísticos del acero en solución salina (NaCl)

	Mediana	MAD	Intervalo
Ecorr(V)	-1.03E+00	0.001	-1.033 ± 0.002
Icorr (A)	0.000125892	0.00002589	0.000125892 ± 5.178E-05
Vel de corr (g/cm ² s)	1.06E-08	2.1753E-09	1.06E-08 ± 4.3507E-09
Cantidad a corroerse (µm/año)	3.00E+01	6.18022225	30.04945697 ± 12.3604445

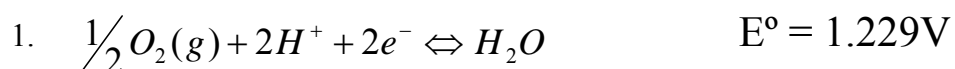
Tabla No.20 Datos estadísticos del acero en agua de mar

	Mediana	MAD	Intervalo
Ecorr(V)	-1.03E+00	0.002	-1.025 ± 0.004
Icorr (A)	0.000263	0.0000635	0.0002630 ± 0.000127
Vel de corr (g/cm ² s)	1.68E-08	3.4477E-09	1.6763E-08 ± 6.8954E-09

Cantidad a corroerse ($\mu\text{m}/\text{año}$)	4.76E+01	9.79521785	47.62532927 \pm 19.5904357
---	----------	------------	------------------------------

ANEXOS 4

DIAGRAMA DE POURBAIX



$$E = E^\circ + \frac{0.059}{2} \log a_{H^+}^2$$

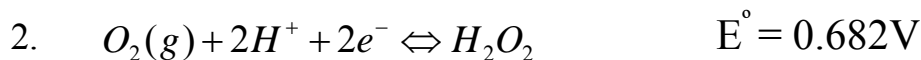
$$E = 1.229 - 0.059\text{pH}$$

$$\text{pH} = 0$$

$$E = 1.229V$$

$$\text{pH} = 14$$

$$E = 0.403V$$



$$E = E^\circ + \frac{0.059}{2} \log a_{H^+}^2$$

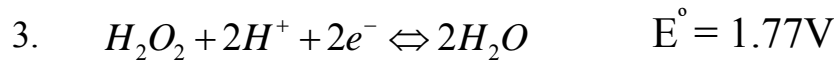
$$E = 0.682 - 0.059\text{pH}$$

$$\text{pH} = 0$$

$$E = 0.682\text{V}$$

$$\text{pH} = 14$$

$$E = -0.144\text{V}$$



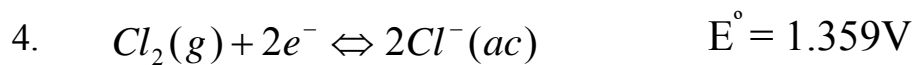
$$E = E^\circ + \frac{0.059}{2} \log a_{\text{H}^+}^2$$
$$E = 1.77 - 0.059\text{pH}$$

$$\text{pH} = 0$$

$$E = 1.77\text{V}$$

$$\text{pH} = 14$$

$$E = 0.944\text{V}$$



5.

$$\text{Fe}(\text{OH})_3 : K_S = 10^{-37} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3; [\text{OH}^-]^3 = 10^{-37}; \text{pH} = 1.7$$

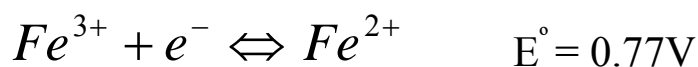
$$\text{Fe}(\text{OH})_2 : K_S = 10^{-14.7} = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2; [\text{OH}^-]^2 = 10^{-14.7}; \text{pH} = 6.65$$

Podemos calcular el potencial en las distintas zonas de pH.

$$\text{pH} < 1.7$$

$$[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}] = 10^{-6} M$$

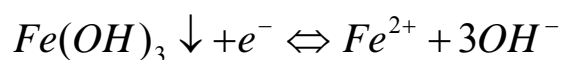
$$[OH^-] = 0.020 M$$



$$E = E^\circ + 0.059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$E = E^\circ = 0.77V$, en esta zona el potencial es independiente del pH.

$$1.7 < \text{pH} < 6.65$$



$$E = E^\circ + 0.059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}; [Fe^{3+}] = \frac{K_s}{[OH^-]^3}$$

$$E = E^\circ + 0.059 \log \frac{K_s}{[Fe^{2+}][OH^-]^3}$$

$$E^{\circ'} = E^\circ + 0.059 \log K_s + 0.059 \log \frac{1}{[Fe^{2+}]} + 0.177 \text{pOH}$$

$$E^0 = 1.10 + 0.177(14 - \text{pH})$$

$$E = E^0 = 3.578 - 0.177\text{pH}$$

Recta que baja al aumentar el pH, con pendiente -0.177V .

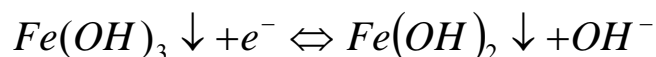
$$\text{pH} = 0$$

$$E = 3.578\text{V}$$

$$\text{pH} = 14$$

$$E = 1.10\text{V}$$

$$\text{pH} > 6.65$$



$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{K_s}{[\text{OH}^-]^3} \quad ; \quad [\text{Fe}^{2+}] = \frac{K'_s}{[\text{OH}^-]^2}$$

$$E = E^0 + 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$E = E^0 + 0.059 \log \frac{K_s}{K'_s [\text{OH}^-]} ; K_s = K'_s$$

$$E^0' = E^0 + 0.059 \log \frac{K_s}{K'_s} + 0.059(14 - \text{pH})$$

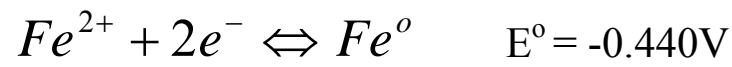
$$E = 1.596 - 0.059\text{pH}$$

$$\text{pH} = 0$$

$$E = 1.596\text{V}$$

$$\text{pH} = 14$$

$$E = 0.77\text{V}$$



$$E = E^{\circ} + \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^0]}$$

$$E = E^{\circ} = -0.440\text{V}$$

