



**INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN
QUÍMICA DEL MEDIO AMARGO
(H₂S, NH₃) EN EL PROCESO
DE CORROSIÓN DEL ACERO AL CARBONO**

**Tesis que para obtener el grado de Maestra en Química
presenta la**

I. Q. I. Isaura García Maldonado.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA.

México, D. F.

Julio del 2004.

Índice

	Contenido	Página
Índice		i
Lista de símbolos.		i
Lista de Tablas.		iii
Lista de Figuras.		vi
Resumen.		1
Capítulo I. Introducción.		3
Capítulo II. Generalidades.		5
2.1 Aspectos básicos sobre corrosión.		5
2.2 Antecedentes.		8
2.3 Objetivos del trabajo.		12
2.4 Diagrama potencial - pH (Pourbaix) para el acero en ambientes amargos.		12
Capítulo III.		14
3.1 Establecimiento de la composición química de los medios amargos alcalinos.		14
3.2 Estudio de distribución de especies.		14
3.3 Estudio Electroquímico.		15
3.3.1 Señal de perturbación aplicada con la técnica de CV.		15
3.3.2 Señal de perturbación aplicada con la técnica de EIS		15
3.3.3 Señal de perturbación aplicada con la técnica de CA.		16
3.4 Dispositivo experimental.		17

3.4.1 Electrodo de trabajo (WE, por sus siglas en inglés).	18
3.4.2 Electrodo de referencia (RE, por sus siglas en inglés).	18
3.4.3 Electrodo auxiliar o contraelectrodo (CE, por sus siglas en inglés).	18
3.5 Equipo eléctrico. Potenciostato-Galvanostato.	19
Capítulo IV.	20
4.1 Estudio de distribución de especies.	20
4.2 Estudio electroquímico, a pH=9.5.	22
4.2.1 Evolución del potencial a circuito abierto (OCP) a través del tiempo, a pH=9.5.	22
4.2.2 Estudio de Voltamperometría Cíclica (VC).	25
4.2.2.1 Determinación voltamperométrica de los procesos de óxido-reducción en el sistema electrolítico exento de sulfuros y cianuros, a pH=9.5.	25
4.2.2.2 Determinación voltamperométrica de los procesos de óxido-reducción en el sistema electrolítico conteniendo 0.01M de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, a pH=9.5.	27
4.2.2.2.1 Efecto del potencial de inversión catódica ($E_{-\lambda}$) y anódica ($E_{+\lambda}$), a pH=9.5.	30
4.2.2.2.1.1 Efecto del potencial de inversión catódica ($E_{-\lambda}$).	30
4.2.2.2.1.2 Efecto del potencial de inversión anódica ($E_{+\lambda}$).	33
4.2.3 Estudio de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), a pH=9.5.	39
4.2.3.1 Selección de los circuitos eléctricos equivalentes para ajustar los diagramas de impedancia, a pH=9.5.	43
4.2.3.2 Análisis de los parámetros obtenidos a partir del ajuste de los diagramas de impedancia experimentales, al circuito eléctrico con tres constantes de tiempo.	45

42.3.3 Evaluación del espesor de la película de sulfuros de hierro formada al potencial de corrosión en el sistema amargo, en presencia y ausencia de CN^- , a pH=9.5.	45
4.2.4 Estudio cronoamperométrico, a pH=9.5.	47
4.2.4.1 Determinación del modelo teórico que describe la densidad de corriente, j_t , asociada al crecimiento de la primera película de productos de corrosión. Análisis de los transitorios obtenidos en el intervalo de potencial de -0.6 a -0.4 V/SSE.	49
4.2.4.2 Análisis de los transitorios obtenidos a pulsos de potencial más positivos que -0.6 V/SSE.	54
4.3 Estudio electroquímico a pH=11.	60
4.3.1 Evolución del potencial a circuito abierto (OCP) a través del tiempo, a pH=11.	60
4.3.2 Estudio voltamperométrico a pH=11.	61
4.3.2.1 Determinación de los procesos de óxido-reducción en el sistema electrolítico exento de sulfuros y cianuros, a pH=11.	61
4.3.2.2 Estudio voltamperométrico empleando el sistema 0.01 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, a pH=11.	63
4.3.2.2.1 Efecto del potencial de inversión catódico ($E_{-\lambda}$), a pH=11.	66
4.3.2.2.2 Efecto del potencial de inversión anódico ($E_{+\lambda}$), a pH=11.	69
4.3.3 Estudio de espectroscopia de impedancia electroquímica, a pH=11.	72
4.3.3.1 Ajuste de los diagramas de impedancia, obtenidos en los medios electrolíticos amargos, en presencia y ausencia de CN^- a pH=11.	74

4.3.3.2 Cálculo del espesor de la película de sulfuros de hierro formada al potencial de corrosión, a pH=11.	77
4.3.4 Estudio cronoamperométrico en los sistemas amargos alcalinos, a pH=11.	78
4.3.4.1 Análisis de los transitorios obtenidos a pulsos de potencial obtenidos en el intervalo de potencial de -0.6 a -0.3 V/SSE, a pH=11.	80
4.3.4.2 Análisis de los transitorios obtenidos a pulsos de potencial más positivos que -0.3 V/SSE, a pH=11.	83
Conclusiones	87
Anexo A	xii
Anexo B	xxviii
Referencias Bibliográficas.	89

Lista de símbolos y abreviaturas.

OCP	Potencial a circuito abierto.
CV	Voltamperometría cíclica
CA	Cronoamperometría
EIS	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica
$E_{+\lambda}$	Potencial de inversión anódica
$E_{-\lambda}$	Potencial de inversión catódica
J_p	Densidad de corriente de pico anódico.
E_p	Potencial de pico anódico.
$Q_{anódica}$	Carga anódica
ϵ	Constante dieléctrica
X	Espesor de la película.
ω	Frecuencia (Hz)
$\omega_{máx.}$	Frecuencia correspondiente al máximo de la impedancia imaginaria (Hz).
Z'	Impedancia real.
Z''	Impedancia imaginaria.
Z'_{Dr}	Impedancia de difusión real.
Z''_{Di}	Impedancia de difusión imaginaria.
K_f	Factor de difusión.
σ_f	Coefficiente de Warburg.
D	Coefficiente de difusión.
J_{dl}	Densidad de corriente asociada a la doble capa eléctrica.
J_p	Densidad de corriente asociada a la formación de la película de productos de corrosión.
k_1	Constante de adsorción.

Lista de símbolos.

k_2	Constante de desorción.
K_g'	Constante de crecimiento perpendicular al electrodo.
K_g	Constante de crecimiento paralelo al electrodo.
N_0	Número de sitios activos.
A	Constante de velocidad de nucleación
ρ	Densidad de la película de productos de corrosión.
t_m	Tiempo máximo
J_m	Densidad de corriente asociada a un máximo en los transitorios potenciostáticos.
J_t	Densidad de corriente total asociada al crecimiento de una película.
M	Masa molecular de la película de productos de corrosión.
$3D_i$	Crecimiento tridimensional instantáneo.
$3D_p$	Crecimiento tridimensional progresivo.
nF	Carga transferida.
$2D_i$	Crecimiento bidimensional instantánea
$2D_p$	Crecimiento bidimensional progresivo.
Q_{ads}	Carga adsorbida
$j_{3D_{ild}}$	Densidad de corriente que describe un crecimiento tridimensional instantáneo limitado por difusión.
$j_{3D_{pld}}$	Densidad de corriente que describe un crecimiento tridimensional progresivo limitado por difusión.
$j_{3D_{ilia}}$	Densidad de corriente que describe un crecimiento tridimensional instantáneo limitado por la incorporación de adátomos.

Lista de Tablas.

Tabla 3.1. Composición química del acero al carbono 1018, empleado como electrodo de trabajo, para el estudio de corrosión en ambientes de refinería.	14
Tabla 4.1. Composición química de los sistemas electrolíticos experimentales a pH=9.5 y 11. Especies químicas predominantes de sulfuros, cianuros y amonio, en función del pH, a 25 °C.	22
Tabla 4.2. Densidades de corriente de pico anódico (J_{p_a}) y potenciales de pico anódico (E_{p_a}) para los procesos de oxidación (picos a_2 y a_3) obtenidos por voltamperometría cíclica en el sistema electrolítico en presencia de CN^- , a pH=9.5, en función del potencial de inversión catódico aplicado.	32
Tabla 4.3. Parámetros obtenidos a partir del mejor ajuste de los diagramas de impedancia experimentales trazados a una amplitud de 10mV/SSE a partir del potencial de corrosión, con el circuito eléctrico equivalente de la figura 4.9.	44
Tabla 4.4. Datos de frecuencia máxima e impedancia imaginaria, para determinar el espesor de la película de sulfuros de hierro formada al potencial de corrosión, en el medio amargo en presencia y ausencia de CN^- , a pH=9.5. Espesores de la película de productos de corrosión determinados.	47
Tabla 4.5. Parámetros, P_1 y P_2 , obtenidos a partir del mejor ajuste de los datos experimentales, correspondientes a los pulsos de potencial de -0.6 a -0.4 V/SSE, con la ecuación (23), para el sistema amargo en ausencia y presencia de CN^- .	51

Tabla 4.6. Parámetros, P_3 , P_4 y A obtenidos a partir del ajuste de los datos experimentales, correspondientes a pulsos de potencial más positivos que -0.4 V/SSE , con la ecuación (23), para el sistema amargo en ausencia y presencia de CN^- . Se consideró la contribución de la doble capa y la contribución de un crecimiento 3D progresivo limitado por difusión.	53
Tabla 4.7. Parámetros, P_1 y P_2 , obtenidos a partir del mejor ajuste de los datos experimentales, correspondientes a los pulsos de potencial más positivos que -0.4 V/SSE , con la ecuación (29), para el sistema amargo en ausencia y presencia de CN^- .	57
Tabla 4.8. Parámetros, P_3' y P_4' , obtenidos a partir del mejor ajuste de los datos experimentales con la ecuación (29), correspondientes a los pulsos de potencial más positivos que -0.4 V/SSE , para el sistema amargo en ausencia y presencia de CN^- . Estos parámetros están relacionados con el modelo de nucleación y crecimiento 3D instantáneo, de la película de triolita, limitado por la incorporación de adátomos a la red del sustrato, a $\text{pH}=9.5$.	57
Tabla 4.9. Parámetros, P_5 y P_6 , obtenidos a partir del mejor ajuste de los datos experimentales con la ecuación (29), correspondientes a los pulsos de potencial más positivos que -0.4 V/SSE , para el sistema amargo en ausencia y presencia de CN^- . Estos parámetros están relacionados con el modelo de nucleación y crecimiento 3D instantáneo limitado por difusión, a $\text{pH}=9.5$.	58
Tabla 4.10. Parámetros obtenidos a partir del mejor ajuste de los diagramas de impedancia experimentales trazados a una amplitud de 10mV a partir del potencial de corrosión, con el circuito eléctrico equivalente de la figura 4.15.	76
Tabla 4.11. Datos de frecuencia máxima e impedancia imaginaria, para determinar el espesor de la película de sulfuros de hierro formada al potencial de corrosión, en el medio amargo en presencia y ausencia de CN^- , a $\text{pH}=11$. Espesores de la película de productos de corrosión determinados.	78

- Tabla 4.12. Parámetros, P_1 y P_2 , obtenidos a partir del mejor ajuste de los datos experimentales, correspondientes a los pulsos de potencial menos negativos que -0.4 V/SSE, con la ecuación (29), para el sistema amargo en ausencia y presencia de CN^- , a $\text{pH}=11$. 82
- Tabla 4.13. Parámetros, P_3 , P_4 y A obtenidos a partir del ajuste de los datos experimentales, correspondientes a pulsos de potencial más positivos que -0.4 V/SSE, con la ecuación (23), para el sistema amargo en ausencia y presencia de CN^- . Se consideró la contribución de la doble capa y la contribución de un crecimiento 3D progresivo limitado por difusión. 82
- Tabla 4.14. Parámetros, P_1 y P_2 , obtenidos a partir del mejor ajuste de los datos experimentales, correspondientes a los pulsos de potencial más positivos que -0.4 V/SSE, con la ecuación (29), para el sistema amargo en ausencia y presencia de CN^- , a $\text{pH}=11$. 83
- Tabla 4.15. Parámetros, P_3' y P_4' obtenidos a partir del ajuste de los datos experimentales, correspondientes a pulsos de potencial más positivos que -0.4 V/SSE, con la ecuación (29), para el sistema amargo en ausencia y presencia de CN^- . Se consideró la contribución de la doble capa y dos diferentes tipo de crecimiento ($3D_{\text{ilia}}$ y $3D_{\text{ild}}$). 85
- Tabla 4.16. Parámetros, P_5 y P_6 , obtenidos a partir del mejor ajuste de los datos experimentales con la ecuación (29), correspondientes a los pulsos de potencial más positivos que -0.4 V/SSE, para el sistema amargo en ausencia y presencia de CN^- . Estos parámetros están relacionados con el modelo de nucleación y crecimiento 3D instantáneo limitado por difusión. 86

Lista de figuras

- Figura 2.1. Diagrama de proceso de tratamiento del petróleo que muestra las zonas que pueden ser afectadas por el proceso de corrosión. 6
- Figura 2.2. Diagrama de Pourbaix para el acero ($T= 298.15\text{ K}$, $P= 1\text{ atm}$), en medio amargo ($0.01\text{ M H}_2\text{S}$), usando HCl y NaOH como titulantes. Las diferentes fases mostradas en esta figura son independientes de la cinética y las condiciones de formación. [Base de datos: WWW.olisystems.com/csp1.pdf/]. 13
- Figura 3.1. Señal de perturbación aplicada para la obtención de cada uno de los experimentos voltamperométricos, para el estudio de la corrosión del acero en ambientes amargos alcalinos. 15
- Figura 3.2. Señal de perturbación aplicada para la obtención de los espectros de impedancia en el estudio de la corrosión del acero al carbono en medios amargos alcalinos. 16
- Figura 3.3. Señal de perturbación aplicada para la obtención de los espectros de impedancia en el estudio de la corrosión del acero al carbono en medios amargos alcalinos. 17
- Figura 3.4. Celda convencional de tres electrodos empleada para el estudio de corrosión del acero al carbono 1018, en ambientes amargos (H_2S) de refinería. El electrodo de trabajo (WE) fue un disco de acero al carbono 1018, el contraelectrodo (CE) fue una barra de grafito y el electrodo de referencia (RE) fue el de sulfatos saturados (SSR). 17
- Figura 3.5. Potenciostato/Galvanostato Autolab PGSTAT 20 empleado para imponer las perturbaciones eléctricas correspondientes, a la celda electroquímica de corrosión. 19

- Figura 4.1. Diagramas de distribución de especies en función del pH, correspondiente a los sistemas $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$ (1a), HCN/CN^- (1b) y $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ (1c). 21
- Figura 4.2. Variación del potencial de circuito abierto, medido contra el electrodo de sulfatos saturados (SSE) en función del tiempo, obtenidos para los sistemas: (a) 0.01M H_2S y (b) 0.01 M H_2S + 10 ppm CN^- , a pH=9.5, sobre acero al carbono 1018. 23
- Figura 4.3. Respuestas voltamperométricas típicas del sistema 0.02 M NH_3 a pH=9.5, sobre acero al carbón 1018. El barrido de potencial se realizó tanto en dirección negativa (4.3a), como en dirección positiva (4.3b), a la velocidad de 10 mV/s. La flecha hacia arriba indica el potencial al cual inició el barrido (-0.60 V). 26
- Figura 4.4. Respuestas Voltamperométricas típicas del sistema 0.01 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ en ausencia de CN^- a pH=9.5, sobre acero al carbón 1018. El barrido de potencial se realizó tanto en dirección negativa (4.4a), como en dirección positiva (4.4b) a la velocidad de 10 mV/s. El barrido de potencial se inició a -0.91 V/SSE. 28
- Figura 4.5. Respuestas Voltamperométricas típicas del sistema 0.01 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ conteniendo 10 ppm de CN^- a pH=9.5, sobre acero al carbono 1018. El barrido de potencial se realizó tanto en dirección negativa (4.5a), como en dirección positiva (4.5b) a la velocidad de 10 mV/s y se inició al potencial de -0.88 V/SSE. 29
- Figura 4.6. Respuestas voltamperométricas típicas obtenidas a diferentes potenciales de inversión catódica con el sistema 0.01 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ conteniendo 10 ppm de CN^- , sobre acero al carbono 1018, a pH=9.5. El barrido de potencial se realizó a una velocidad de 10 mV/s. Los E_{-i} aplicados fueron (a) -1.0, (b) -1.1, (c) -1.2, (d) -1.3, (e) -1.4 y (f) -1.6 V/SSE. 31
- Figura 4.7. Respuestas voltamperométricas típicas obtenidas a diferentes potenciales de inversión anódica con el sistema 0.01 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ conteniendo 10 ppm de CN^- , sobre acero al carbono 1018, a pH=9.5. El barrido de potencial se realizó a una velocidad de 10 mV/s. Los E_{+i} aplicados fueron (a) -0.6 V, (b) -0.4 V, (c) -0.2 V, (d) 0.0 V, (e) 0.2 V y (f) 0.6 V. El potencial inicial es de -0.87 V/SSE. 34

- Figura 4.8. Variación de la densidad de carga anódica transferida voltamperométricamente en función de los E_{+x} aplicados. Esta se determinó a través del área bajo la curva, de cada uno de los voltamperogramas obtenidos a los diferentes E_{+x} impuestos, a partir del potencial de corrosión hasta el potencial de inversión, con los sistemas electrolíticos: (a) 0.01 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ y (b) 0.01 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ conteniendo 10 ppm CN^- . 36
- Figura 4.9. Gráficos típicos de Nyquist (4.9a) y de Bode de fase (4.9b), típicos del sistema 0.01 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ en ausencia de CN^- (i) y conteniendo 10 ppm de iones CN^- (ii), a pH=9.5, sobre acero al carbono. El intervalo de frecuencias empleado fue de 10 KHz a 0.01 Hz y la amplitud de potencial fue de 10 mV, a partir del potencial de corrosión. 40
- Figura 4.10. Gráficos típicos de Nyquist (4.10a) y de Bode de fase (4.10b), empleando el sistema 0.01 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, exento de CN^- a pH=9.5 sobre acero al carbono, obtenidos a diferentes velocidades de rotación del electrodo: i) 0 rpm, ii) 1000 rpm y iii) 2000 rpm. El intervalo de frecuencias empleado fue de 10 KHz a 0.01 Hz y la amplitud de potencial fue de 10 mV, a partir del potencial de corrosión (-0.91 V). 42
- Figura 4.11. Circuito eléctrico equivalente empleado para ajustar los diagramas experimentales de impedancia, obtenidos con los sistemas amargos alcalinos, en ausencia y presencia de CN^- (4.9a y 4.9b), a pH=9.5. 43
- Figura 4.12. Transitorios de corriente típicos para la oxidación del acero al carbono en 0.01 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ en ausencia de CN^- (4.12a) y en presencia de 10 ppm de CN^- (4.12b), a pH=9.5. Para el sistema en ausencia de CN^- se aplicaron los siguientes pulsos de potencial: (i) -0.6, (ii) -0.5, (iii) -0.4, (iv) -0.3 (v) -0.2, (vi) 0.0, (vii) 0.2, (viii) 0.4 y (ix) 0.6 V/SSE. Para el sistema en presencia de CN^- se aplicaron los siguientes pulsos de potencial: (i) -0.6, (ii) -0.4, (iii) -0.2, (iv) 0.0 (v) 0.2, (vi) 0.4, (vii) 0.6 V/SSE. 48
- Figura 4.13 Transitorios de corriente experimentales ajustados a la ecuación (23). Los sistemas empleados fueron: (a) 0.01 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ y (b) 0.01 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ + 10 ppm CN^- . Los pulsos de potencial aplicados para el sistema en ausencia de CN^- , fueron: (i) -0.6 y (ii) -0.4 V y para el sistema en presencia de CN^- , (i) -0.6, (ii) -0.5 y (iii) 0.4 52
- Figura 4.14 Transitorios de corriente experimentales ajustados a la ecuación (29). Los sistemas empleados fueron: (a) 0.01 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ y (b) 56

0.01 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ + 10 ppm CN^- . Los pulsos de potencial aplicados para el sistema en ausencia de CN^- , fueron: (i) -0.2, (ii) 0, (iii) 0.2, (iv) 0.4 y (v) 0.6 V. Los pulsos de potencial aplicados para el sistema en presencia de CN^- , fueron: (i) -0.3, (ii) -0.2, (iii) 0, (iv) 0.2, (v) 0.4 y (vi) 0.6

Figura 4.15. Variación del potencial de circuito abierto, medido contra el electrodo de sulfatos saturados (SSE) en función del tiempo, obtenidos para los sistemas: (a) 0.01M H_2S y (b) 0.01 M H_2S + 10 ppm CN^- , a pH=11, sobre acero al carbono 1018. 61

Figura 4.16. Respuestas voltamperométricas típicas del sistema 0.02 M de NH_3 a pH=11, sobre acero al carbón 1018. El barrido de potencial se realizó tanto en dirección negativa (4.16a), como en dirección positiva (4.16b) a la velocidad de 10 mV/s. el potencial de inicio para fue de -0.75 V/SSE. 62

Figura 4.17. Respuestas Voltamperométricas típicas del sistema 0.01 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ en ausencia de CN^- , sobre acero al carbón 1018. El barrido de potencial se realizó tanto en dirección negativa (4.17a), como en dirección positiva (4.17b) a la velocidad de 10 mV/s. El potencial de inicio fue de 0.8 V/SSE. 64

Figura 4.18. Respuestas Voltamperométricas típicas del sistema 0.01 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ conteniendo 10 ppm de CN^- , sobre acero al carbón 1018. El barrido de potencial se realizó tanto en dirección negativa (4.18a), como en dirección positiva (4.18b) a la velocidad de 10 mV/s. El potencial de inicio fue de -0.83 V/SSE. 65

Figura 4.19. Respuestas voltamperométricas típicas obtenidas a diferentes potenciales de inversión catódica con el sistema 0.01 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ conteniendo 10 ppm de CN^- , sobre acero al carbono 1018, a pH=11. El barrido de potencial se realizó a una velocidad de 10 mV/s. Los E_{-1} aplicados fueron (a) -1.0, (b) -1.2 (c) -1.3 (d) -1.4 (e) -1.5 (f).-1.6 y (g) -1.8 V/SSE. El barrido inicial del potencial, de cada uno de los voltamperogramas, fue de -0.83V/SSE. 67

Figura 4.20. Respuestas voltamperométricas típicas obtenidas a los potenciales de inversión catódica de -1.0 V (figura 4.20i) y -1.2 V (figura 4.20ii) con el sistema 0.01 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ conteniendo 10 ppm de CN^- , sobre acero al carbono 1018, a pH=11. 68

- Figura 4.21. Respuestas voltamperométricas típicas obtenidas a diferentes potenciales de inversión anódica con el sistema 0.01 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ conteniendo 10 ppm de CN^- , sobre acero al carbono 1018, a pH=11. El barrido de potencial se realizó a una velocidad de 10 mV/s. Los $E_{+\lambda}$ aplicados fueron (a) -0.6 V/SSE, (b) -0.4 V/SSE, (c) -0.2 V/SSE, (d) 0.0V/SSE, (e) 0.2V/SSEy (f) 0.4 V/SSE. 70
- Figura 4.22. Variación de la carga anódica transferida voltamperométricamente en función de los $E_{+\lambda}$ aplicados, a pH=11. Esta se determinó a través del área bajo la curva, de cada uno de los voltamperogramas obtenidos a los diferentes $E_{+\lambda}$ impuestos, a partir del potencial de corrosión hasta el potencial de inversión, con los sistemas electrolíticos: (i) 0.01 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ en ausencia de CN^- y (ii) 0.01 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ conteniendo 10 ppm de CN^- . 72
- Figura 4.23. Gráficos típicos de Nyquist (4.23a) y de Bode de fase (4.23b), típicos de los sistemas (i) 0.01 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ en ausencia de CN^- y (ii) 0.01 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ conteniendo 10 ppm de CN^- , a pH=11, sobre acero al carbono. El intervalo de frecuencias empleado fue de 10 KHz a 0.01 Hz y la amplitud de potencial fue de 10 mV, a partir del potencial de corrosión (-0.83). 73
- Figura 4.24. Gráficos típicos de Nyquist (4.24a) y de Bode de fase (4.24b), empleando el sistema 0.01 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ exento de CN^- , a pH=11 sobre acero al carbono, obtenidos a diferentes velocidades de rotación del electrodo: (i) 0 rpm, (ii) 1000 rpm y (iii) 2000 rpm. El intervalo de frecuencias empleado fue de 10 KHz a 0.01 Hz y la amplitud de potencial fue de 10 mV/SSE, a partir del potencial de corrosión. 75
- Figura 4.25. Transitorios de corriente típicos para la oxidación del acero al carbono en los sistemas (a) 0.01 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ y (b) 0.01 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ conteniendo 10 ppm de CN^- , a pH=11. Los pulso de potencial aplicado para el sistema en ausencia de CN^- , fueron (i) -0.6 V, (ii)-0.55 V, (iii) -0.5, (iv) -0.4 V, (v) -0.2 V, (vi) 0 V, (vii) 0.2 V, (viii) 0.4 V y (ix) 0.6 V y en presencia de CN^- , (i) -0.6 V, (ii)-0.5 V, (iii) -0., (iv) -0.3 V, (v) -0.2 V, (vi) 0 V, (vii) 0.2 V, (viii) 0.4 V y (ix) 0.6 V. 79
- Figura 4.26 Transitorios de corriente experimentales ajustados a un proceso de nucleación y crecimiento 3D progresivo limitado por difusión, considerando la contribución de la carga de la doble capa en el medio amargo 0.01 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ conteniendo 10 ppm CN^- . Los pulsos de potencial 81

aplicado se muestran en cada curva potencioestática.

Figura 4.27 Transitorios de corriente experimentales ajustados a la ecuación (29), la cual comprende la contribución de la carga de la doble capa y la contribución de dos crecimientos distintos: 3D instantáneo limitado por la incorporación de adátomos a la red del sustrato y 3D instantáneo controlado por difusión. Los sistemas empleados fueron: (a) 0.01 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ y (b) 0.01 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ + 10 ppm CN^- . Los pulsos de potencial aplicado se muestran en cada curva potencioestática. 84

Resumen.

Se estudió la corrosión del acero al carbono 1018 empleando que contiene 0.01 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ en ausencia y presencia de 10 ppm de CN^- , a pH=9.5 y pH=11, con el fin de identificar el efecto de los iones CN^- y del pH en el proceso de disolución del acero. Este medio tiene una concentración de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 10 veces menor que la que simulan las condiciones encontradas en la refinería Miguel Hidalgo, México.

Inicialmente se midió la evolución del potencial a circuito abierto con respecto al tiempo de inmersión para los diferentes sistemas empleados, encontrando que cada uno de ellos presenta una conducta pasiva. Posteriormente se emplearon técnicas electroquímicas, tales como voltamperometría cíclica (CV), espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y cronoamperometría (CA). Todos los resultados obtenidos permiten suponer que al poner en contacto el acero con las disoluciones amargas, se forma instantáneamente una capa pasiva, la cual es más protectora a pH=11 que a pH=9.5. Esta capa podría corresponder a la molécula más simple de sulfuros de hierro (triolita, FeS).

El estudio voltamperométrico mostró que la disolución del acero en los ambientes estudiados, se lleva a cabo a través de dos rutas diferentes; las cuales están fuertemente influenciadas por la presencia de la película pasiva, formada inicialmente. En ambas rutas, se forman películas de sulfuros de hierro de distinta naturaleza.

Se derivó también, a partir de la técnica de cronoamperometría, la cinética de crecimiento de la película de productos de corrosión formada a sobrepotenciales anódicos. Esto se llevó a cabo con los modelos de nucleación y crecimiento, descritos en la literatura.

Los transitorios de corriente obtenidos experimentalmente, se describieron en cada caso (pH=9.5 y pH=11), a partir de dos distintas contribuciones a la densidad de corriente: una, asociada a la carga de la doble capa, j_{dl} , y otra, asociada al modelo que describe el tipo de crecimiento de la película de sulfuros, j_p , formada a sobrepotenciales más anódicos.

La primera contribución se describió con el modelo matemático basado en equilibrios tipo Langmuir de adsorción-desorción. La segunda contribución se describió a partir de distintos modelos. Los transitorios obtenidos a bajos sobrepotenciales (-0.6 y -0.4 V, pH=9.5 y -0.6 a -0.3 V, pH=11) se describieron con el modelo de crecimiento tridimensional progresivo limitado por difusión (3Dp) y los obtenidos a sobrepotenciales mayores de -0.4 y -0.3 V, a pH=9.5 y pH=11

respectivamente, se ajustaron con dos distintas contribuciones de nucleación y crecimiento, una: tridimensional instantánea limitado por la incorporación de adátomos, y otra, tridimensional instantánea limitado por difusión, lo cual permite establecer que a estos pulsos anódicos se tiene la contribución, tanto de la primera película como de la que se forma a sobrepotenciales mayores de -0.4 V.

Los resultados obtenidos con EIS, a ambos valores de pH, indican que la película pasiva es homogénea tanto en presencia como en ausencia de los iones CN^- ; no obstante, estos iones disminuyen ligeramente el espesor de la misma. También, se encontró que la conductividad de esta película es un orden de magnitud mayor a pH=9.5, que a pH=11, lo cual está de acuerdo con los resultados obtenidos con las otras técnicas.

Capítulo I. Introducción.

La industria petroquímica en México, así como la del mundo entero, se enfrenta a la grave problemática, que el proceso de corrosión produce en sus tres áreas generales: (1) transportación y almacenaje, (2) producción y (3) refinación. Este proceso, genera cuantiosas pérdidas económicas, por la destrucción parcial o total de equipos y tuberías, influyendo directamente en la selección de materiales para la construcción de los equipos de refinación. Dado que el acero es un material que presenta una gran resistencia a la corrosión, y además, un relativo bajo costo comparado con otros, la mayoría de los equipos empleados en la industria del petróleo están contruidos principalmente de este material. No obstante, la corrosión es un proceso que no se puede eliminar por completo, por lo que los ambientes corrosivos que se manejan en esta industria, dañan poco a poco este material.

La corrosión causada por el ácido sulfhídrico (H_2S), es una de las más preocupantes en la industria del petróleo. Este compuesto puede estar contenido, en pequeñas cantidades en el petróleo crudo; y producirse, además, durante el proceso de refinación, a partir de compuestos orgánicos inestables, que contienen azufre. Dado que de todos los pozos petrolíferos encontrados hasta hoy en día, no se ha encontrado un petróleo crudo que sea idénticamente igual, el contenido total de H_2S en los ambientes de refinación, varía dependiendo de la calidad y composición del petróleo crudo; complicando sobremanera la predicción del grado de corrosión de los equipos y las tuberías.

Estudios realizados, sobre corrosión del acero en ambientes de refinación, han permitido establecer de manera general, que durante este proceso, se forman películas de productos de corrosión (sulfuros de hierro y óxidos de hierro), sobre la superficie del metal expuesto. Estas películas, pueden presentar propiedades protectivas o no, dependiendo de su composición química [1-8], la cual es función de la composición del medio corrosivo.

En estudios adicionales, se ha discutido la influencia que otros agentes químicos producen en el mecanismo de corrosión del acero, dentro de los cuales destacan los que utilizan medios acuosos que contienen de 1 a 3% de Cl^- [7,8], los que contienen NH_3 y H_2S [9]; y otros, donde se estudian medios acuosos saturados con H_2S en los cuales se evalúa el efecto de la concentración de iones CN^- [10]. Las etapas que se presentan durante el proceso de corrosión del acero al carbono, se han estudiado a partir de técnicas gravimétricas, corrosimétricas y electroquímicas. Las pruebas de pérdida de peso y las que utilizan el corrosómetro han proporcionado datos de

velocidad de corrosión menores que los obtenidos por técnicas electroquímicas. Esta discrepancia se debe a que con las técnicas electroquímicas se pueden aplicar distintos valores de potencial que permiten acelerar o disminuir el proceso de corrosión.

En algunas refinerías petroquímicas, se ha encontrado que la corrosión causada por el ácido sulfhídrico (H_2S), no es directamente proporcional al contenido de éstos, ya que un 2% de azufre ha causado pocos perjuicios; no obstante, un contenido de 0.7% han destruido equipos de destilación en menos de seis meses. Debido a esto, ha surgido la necesidad de simular adecuadamente la composición de los medios corrosivos, encontrados en las refinerías.

Compañeros del equipo de electroquímica de la UAM-I, han realizado estudios de corrosión del acero en ambientes de refinería, que simulan de alguna manera, las condiciones encontradas en las refinerías petroquímicas de México, específicamente la refinería Miguel Hidalgo. Esto ha traído como consecuencia, la solución de algunos problemas inmediatos. Sin embargo, como la composición de los medios corrosivos no es única, el objetivo del presente trabajo es estudiar otras condiciones aún no consideradas. Esto permitirá comprender mejor las causas que originan el proceso de corrosión, para de esta manera prevenirlo o minimizarlo.

Cabe mencionar que los medios a estudiar, en este trabajo, simulan algunas de las tantas condiciones encontradas en las aguas condensadas, provenientes del proceso de refinación catalítica, en la refinería Miguel Hidalgo.

Este estudio se realizó empleando técnicas electroquímicas, tales como: voltamperometría cíclica (vc), Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) y cronoamperometría (ca), caracterizando los siguientes medios electrolíticos:

1. 0.01 M H_2S a pH=9.5
2. 0.01 M H_2S , conteniendo 0.02M de NH_3 y 10 ppm de CN^- , a pH=9.5.
3. 0.01 M H_2S a pH=11.
4. 0.01 M H_2S , conteniendo 0.02M de NH_3 y 10 ppm de CN^- ,

Estos medios permitirán establecer la influencia del pH, en ausencia y presencia de iones CN^- .

Capítulo II. Generalidades.

2.1 Aspectos generales sobre la industria de refinación del petróleo.

El petróleo es la fuente de energía más importante en la actualidad. Los productos que de él se derivan se utilizan para una diversidad de propósitos. Como tal, el petróleo crudo no es directamente utilizable, salvo a veces como combustible. Para obtener sus diversos subproductos es necesario que el petróleo crudo se someta a procesos de refinación "*primaria y/o catalítica*". Mediante estos procesos se separan diferentes compuestos que dan origen a una gran variedad de productos químicos: unos, que pueden ser utilizados directamente por el consumidor (combustibles), y otros, que sirven como materia prima para otros sectores industriales (industria petroquímica). Sin embargo, durante los procesos de refinación no sólo se obtienen productos benéficos para la humanidad, sino que también se separan múltiples contaminantes que afectan sobre manera el medio ambiente, y que además, provocan daños severos en los equipos que los contienen, originando de esta manera el grave problema de "*corrosión*".

En la figura 2.1 se presenta el diagrama de proceso que muestra simplificada las etapas de refinación primaria y catalítica.

De manera breve, el proceso global de refinación inicia con el calentamiento del petróleo crudo (horno A), a temperaturas de hasta 400 °C, para convertirlo en vapor. Posteriormente, el petróleo en forma de vapor es introducido por la parte inferior de la torre de destilación primaria (B), para separar distintos componentes, tales como: gasóleos, queroseno, turbosina, nafta y gases ricos en butano y propano. Las distintas fracciones de petróleo obtenidas durante esta etapa se someten a procesos de "*hidrotratamiento o hidrocraqueo*" (C), con la finalidad de eliminar o disminuir el contenido de azufre presente en estas fracciones.

Los componentes del petróleo crudo que no alcanzaron a evaporarse en esta primera etapa, se envían a la torre catalítica (D) y a otras unidades para someterlas a nuevos procesos, al final de los cuales se obtienen los demás derivados del petróleo. En la torre de destilación catalítica (D) se separan fundamentalmente gasolina, gas propano, lubricantes, combustóleo, etc.

cianuros (CN⁻), y pueden estar presentes, también el dióxido de carbono (CO₂) y el oxígeno (O₂). El pH que registran estas aguas es alcalino y puede variar entre el intervalo de 8.5 a 9.5, aunque se han encontrado valores entre 6.5 a 11 [11, 12].

La composición y el pH de los medios corrosivos es difícil de predecir, ya que estos parámetros dependen en gran medida de la naturaleza química de los petróleos crudos. Como es bien sabido, cada yacimiento de petróleo está constituido por una mezcla de miles de hidrocarburos diferentes, formados por la asociación de átomos de carbono e hidrógeno, a esta mezcla se agregan cantidades variables de sustancias que contienen azufre, nitrógeno y oxígeno: de los más de 1.500 campos petrolíferos conocidos, no se han encontrado aún dos crudos exactamente iguales. En México, por ejemplo se tienen 3 variedades de petróleo crudo, los cuales se clasifican de acuerdo a su densidad API (parámetro internacional del Instituto Americano del Petróleo, que diferencia las calidades del crudo):

Maya. Pesado con densidad de 22 grados API y 3.3% de azufre en peso.

Istmo. Ligero con densidad de 33.6 grados API y 1.3% de azufre en peso.

Olmeca. Superligero con densidad de 39.3 grados API y 0.8% de azufre en peso.

Como puede observarse, cada una de estas variedades de crudos contiene diferentes porcentajes de azufre, lo que asegura la presencia de ácido sulfhídrico (H₂S) en los ambientes de refinería, y por ende, la corrosión de los equipos y unidades que lo contienen.

La *corrosión* ha originado grandes pérdidas económicas a la industria del petróleo de todo el mundo. Inclusive, los países más avanzados como Estados Unidos, Alemania, Inglaterra y Francia, entre otros, han registrado paros laborales, pérdida de la eficiencia de producción, contaminación de los productos finales, sobre diseño de los equipos dañados y; en casos más drásticos, hasta pérdida de vidas humanas.

Las unidades más afectadas por el proceso de corrosión son las que manejan fluidos acuosos que contienen *ácido sulfhídrico (H₂S)*, tales como condensadores, recipientes de reflujo y tuberías. Estos fluidos acuosos son conocidos generalmente como "*aguas amargas*" y están presentes en casi todas las fracciones condensadas de hidrocarburos, obtenidas durante los procesos de refinación primaria y catalítica.

La diversidad en la composición de estos medios ha provocado a su vez la aparición de diferentes tipos de corrosión en las estructuras metálicas utilizadas en los procesos

de refinación del petróleo [1-2]. Así mismo, la composición y las condiciones de trabajo de cada ambiente corrosivo, son factores determinantes en la selección de los materiales empleados para la construcción de equipos de refinería. Por ejemplo, para el manejo de crudos a elevadas temperaturas, es más conveniente emplear aceros inoxidable con 12% Cr y 18% Cr-8% Ni. Los aceros al carbono, presentan mejor resistencia a la corrosión con ambientes alcalinos que contienen H_2S [11].

Durante los últimos 25 años se han realizado múltiples estudios sobre la corrosión en ambientes de refinería. Estos estudios se han basado principalmente en resultados empíricos, confiando fuertemente en evaluaciones de experiencia operacional; por lo que existe una gran necesidad de obtener datos cuantitativos más precisos sobre la corrosión del acero en distintas composiciones de los medios corrosivos, cuyas condiciones han sido hasta ahora encontradas. En este trabajo se simularan las condiciones de composición de los medios amargos encontrados en la refinería Miguel Hidalgo.

2.2 Antecedentes.

En la literatura se han reportado diversos estudios sobre la corrosión del acero en ambientes de refinería [1-10, 13-20]. En estos estudios se ha establecido de manera general, que durante el proceso de corrosión se forman, sobre la superficie del metal expuesto, películas de productos de corrosión (sulfuros de hierro), las cuales presentan propiedades protectoras o no dependiendo de su composición química.

H. Vedage y col. [1] estudiaron la corrosión del acero al carbono en ambientes acuosos, conteniendo H_2S saturado y iones Cl^- , en el intervalo de temperaturas de 22 a 95 °C. A partir de este estudio identificaron la presencia de dos etapas durante el proceso global de corrosión. La primera corresponde a un proceso de transferencia de carga en las interfaces metal-película de productos de corrosión y película de productos de corrosión-disolución, involucrando la oxidación del hierro y la reducción de iones hidrógeno. La segunda corresponde a un proceso de difusión de especies involucrando la migración de iones Fe^{2+} , a través de la película de sulfuros (pirrotita). A tiempos de exposición cortos, el proceso de corrosión estuvo limitado por la difusión de estos iones, mientras que a tiempos más largos, cuando se alcanza el estado estacionario, la velocidad de crecimiento de la película está balanceada con su disolución en la fase acuosa.

Por otro lado, T. A. Ramanarayanan y S. N. Smith, [2] estudiaron la corrosión del acero 4130 (composición: 0.28-0.33 %C, 0.4-0.6 %Mn, 0.035% máx. P, 0.040 % máx S, 0.15-0.35% Si, 0.8-1.10 %Cr, 0.15-1.25 %Mo) en ambientes gaseosos conteniendo diferentes concentraciones de H_2S y CO_2 , y en ambientes acuosos saturados con H_2S gaseoso, conteniendo cloruros disueltos, a temperaturas mayores de 205 °C. Para establecer la cinética de corrosión en el medio gaseoso, aplicaron técnicas termogravimétricas y para el medio acuoso aplicaron técnicas electroquímicas. En ambientes gaseosos, el principal producto de corrosión identificado fue la pirrotita, $Fe_{1-x}S$, la cual crece debido a la migración predominante de iones Fe^{2+} hacia el exterior de la película de sulfuros. El paso limitante de la velocidad de corrosión, lo asociaron a la disociación de H_2S en el exterior de la superficie de la película de sulfuros. Se encontró que el CO_2 acelera la velocidad de crecimiento de la película de sulfuros, debido a que éste incrementa la velocidad de disociación del H_2S sobre la película de sulfuros. En el medio acuoso, el proceso de corrosión involucró la conversión de iones hierro a sulfuros de hierro en la interfase película de sulfuros de hierro-disolución y el paso directo de iones hierro, a través de la película, a la disolución.

Z. A. Foroulis [3] discutió que el pH, en ambientes que contienen H_2S húmedo tiene un efecto significativo en la composición química y en la concentración de las especies de sulfuros en fase acuosa. En este trabajo, realizado con pruebas de pérdida de peso, se informó que las películas de sulfuros de hierro presentan propiedades no protectoras a valores de pH ácidos, mientras que a pH básicos, las películas tienden a ser más protectoras.

Bolmer [19] estudió la reducción catódica de H_2S en gran detalle, mostrando que este proceso está limitado por la difusión del H_2S hacia la superficie del electrodo. Por otro lado, trazó curvas de polarización anódica en disoluciones de sulfuro alcalinas (pH=10.9), encontrando dos picos de oxidación. El primer pico (-847 mV, contra el electrodo de calomel saturado, SCE), fue atribuido a la formación de pirita; mientras que el segundo pico (-315 mV/SCE), fue asignado a la conversión de pirita a magnetita y a la oxidación del sulfuro a sulfato. Evidencias de rayos X mostraron que la película formada a potenciales más anódicos, que el segundo pico, fue principalmente $\gamma-Fe_2O_3$ con algo de Fe_3O_4 .

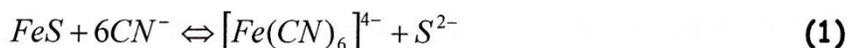
Se informó que el bisulfuro (HS^-) disuelto en soluciones alcalinas incrementa la velocidad de disolución electroquímica del hierro. Este efecto fue atribuido a la adsorción de iones sulfuro sobre el electrodo de hierro, disminuyendo el sobre potencial para la disolución anódica y previniendo la construcción de capas de óxido pasivas.

D. W. Shoesmith [15, 16] y col. estudiaron el comportamiento electroquímico del hierro y del anión HS^- , sobre electrodos de hierro, en disoluciones alcalinas desoxigenadas, usando técnicas de potencial constante, corriente constante y voltamperometría cíclica. Ellos encontraron que en ausencia de bisulfuro se forma una capa dual de óxido. Cuando el HS^- está presente en la disolución, el crecimiento del óxido es inhibido. A potenciales suficientemente anódicos el óxido es atacado, llevando al rompimiento de la pasividad y a la formación de bisulfuro férrico de sodio. La oxidación del bisulfuro lleva a la repasivación del electrodo por un depósito de sulfuro elemental. La efectividad de esta repasivación es dependiente de la concentración de bisulfuro, ya que un exceso de bisulfuro disuelve el depósito de sulfuro para formar polisulfuros. Se informó la presencia de un pico anódico, sobre curvas de polarización, al potencial de -368 mV/SCE , el cual atribuyó a la deposición de sulfuro elemental sobre una capa dual de Fe_3O_4 y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Encontró que a valores de pH menores que 12, se formó una película negra no protectora sobre el electrodo de hierro. La naturaleza química de esta película no fue determinada.

En un trabajo posterior (pH 9 a 12), estos investigadores informaron sobre la formación de una película no protectora de color negro de sulfuros de hierro, rica en hierro (mackinawita) [16]. El crecimiento a potencial constante de esta película es precedida por el rápido crecimiento de una película imperfecta de magnetita.

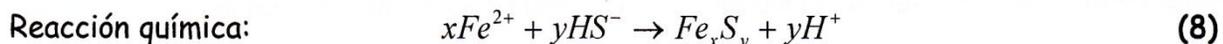
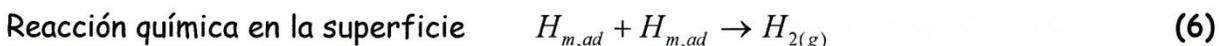
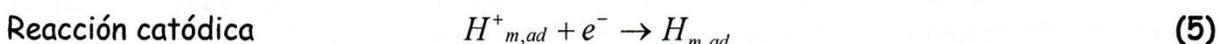
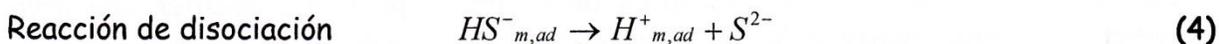
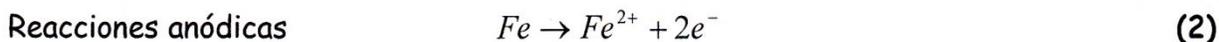
En 1981, D. V. Satyanarayana Gupta [20] estudió el efecto del pH y de los iones sulfuro en disoluciones acuosas sobre la corrosión del acero al carbono 1040, empleando técnicas de polarización potenciodinámica. Se encontró, en general, que las velocidades de corrosión son mayores a bajos valores de pH, a cualquier concentración de sulfuros estudiados. El incremento de la concentración de sulfuros, incrementó también la velocidad de corrosión del acero. A concentraciones del ión bisulfuro entre 150 a 500 mg/l, el metal mostró una tendencia excesiva a las picaduras.

Existen estudios adicionales sobre la corrosión del acero al carbono, en ambientes amargos, dentro los cuales destacan los que utilizan medios acuosos que contienen de 1 a 3% de Cl^- y desde 1 mM hasta concentración saturada de H_2S (10 mM) [7,8], los que contienen NH_3 y HS^- [9], y otros donde se estudian medios acuosos saturados con H_2S en el cual se evalúa el efecto de la concentración de iones CN^- [18]. Se ha informado que los cianuros, disuelven de manera selectiva a la película de triolita (FeS), dejando desprotegido al acero y acelerando de esta manera la corrosión del mismo. Esto ocurre debido a que los CN^- reaccionan con la película de FeS de la siguiente manera:



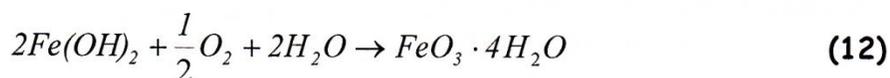
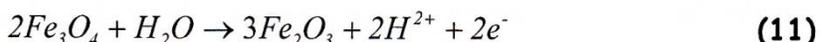
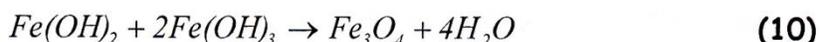
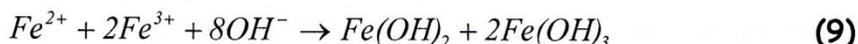
En nuestro equipo de trabajo se ha venido estudiando la corrosión del acero al carbón tipo 1018, en ambientes que simulan las aguas amargas de las plantas primarias y catalíticas de las refinerías petroquímicas. Algunos resultados obtenidos a diferentes tiempos de inmersión del acero, en ambientes compuestos específicamente por NH_3/NH_4^+ , HS^- , CN^- y O_2 a $pH=9.0$, se encontró que la velocidad de corrosión del acero es rápida, formándose inicialmente una película protectora de espesor máximo [4]. A tiempos de inmersión mayores de 50 hrs, se observó que el crecimiento y la disolución de la película compiten, alcanzando el equilibrio de manera simultánea. En un trabajo posterior [5], se discutió la formación voltamperométrica de una primera película de productos de corrosión de naturaleza compacta al $E_{+λ}=-0.7$ y -0.6 V/SSE, la cual protege la superficie del acero. Una segunda película de productos de corrosión con propiedades no protectoras fue formada a potenciales más anódicos ($E_{+λ}>-0.5$ V/SSE).

Se estableció de manera general que el proceso de corrosión se lleva a cabo, a partir del siguiente mecanismo:



Donde $HS^-_{m,ad}$ y $H^+_{m,ad}$ corresponden al ion bisulfuro y al protón adsorbidos sobre la superficie metálica y $H_{m,abs}$ corresponde al hidrógeno atómico que es incorporado en la red metálica, fracturando la estructura metálica y causando de esta manera corrosión por ampollamiento.

Por otra parte, la caracterización por Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS, por sus siglas en inglés), de las películas de productos de corrosión formadas en estos medios, ha permitido proponer que además de la reacción (8), también se llevan a cabo las siguientes reacciones químicas [6]:



Todo lo anterior permite establecer que la corrosión del acero en ambientes de refinería es un proceso bastante complejo, ya que bajo ciertas condiciones pueden llegar a formarse varios productos de corrosión. Además, la naturaleza química de esos productos dependerá en gran medida de la composición química de los medios corrosivos.

2.3 Objetivos del trabajo.

Debido a esto y dado que los ambientes de refinería pueden presentar una gran variedad de composiciones químicas y de pH; en este trabajo se plantea estudiar mediante técnicas electroquímicas, la influencia del pH y de los iones CN^{-} en el proceso de corrosión del acero en ambientes diluidos de H_2S (0.01 M). Para esto, se prepararon sistemas electrolíticos a dos diferentes valores de pH, donde predominen las mismas especies químicas.

Para iniciar este estudio se requiere tener un panorama general del comportamiento del hierro en medios electrolíticos acuosos que contengan H_2S . En la figura 2.2 se muestra el comportamiento termodinámico del hierro en el medio acuoso.

2.4 Diagrama potencial - pH (Pourbaix) para el acero en ambientes amargos.

La Figura 2.2 muestra el comportamiento termodinámico del hierro en medio amargo acuoso. Este diagrama muestra los dominios de estabilidad del electrolito y del hierro y diferentes compuestos. Es interesante notar la presencia de óxidos y sulfuros de hierro en un amplio dominio de potencial y pH.

Cabe resaltar que el diagrama de Pourbaix construido para el acero en medio amargo, indica que termodinámicamente se favorece únicamente la formación de dos sulfuros de hierro, a valores de pH alcalino: pirrotita y pirita. Debido a esto, en la mayoría de los estudios realizados sobre corrosión del acero en ambientes de refinería, las películas de productos de corrosión formadas se asocian ya sea a la pirrotita, o bien, a la pirita. No obstante, en la formación de estos productos no se considera ni la cinética ni el mecanismo de formación de los mismos.

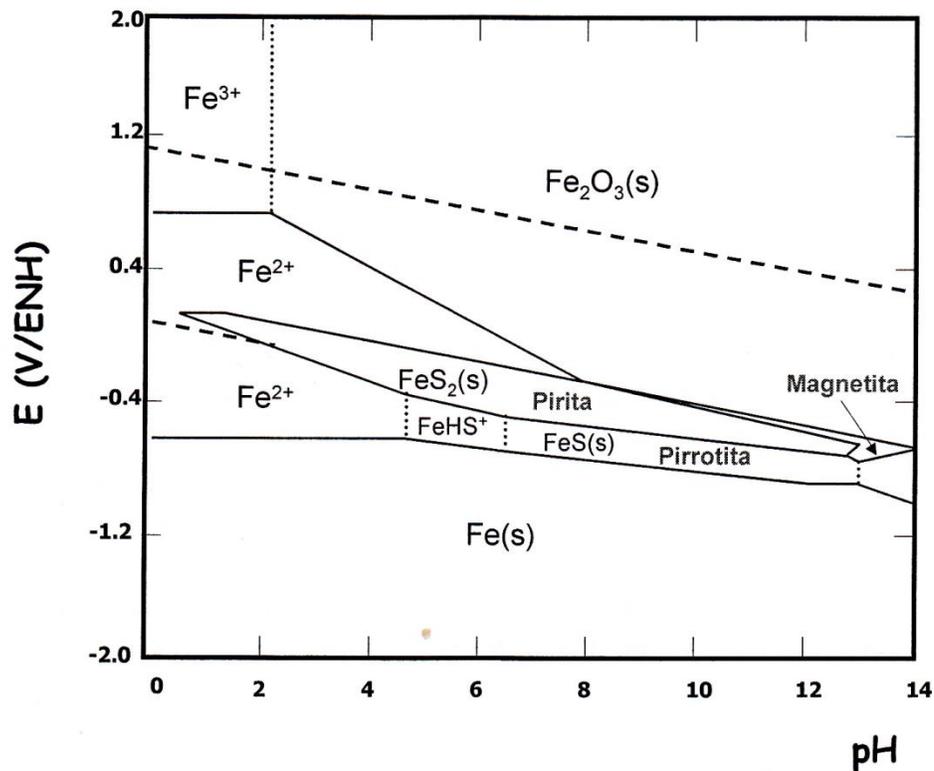


Figura 2.2. Diagrama de Pourbaix para el acero ($T= 298.15 \text{ K}$, $P= 1 \text{ atm}$), en medio amargo ($0.01 \text{ M H}_2\text{S}$), usando HCl y NaOH como titulantes. Las diferentes fases mostradas en esta figura son independientes de la cinética y las condiciones de formación. [Base de datos: WWW.olisystems.com/csp1.pdf/]

OBJETIVO GENERAL:

Caracterizar el efecto de la concentración de los iones CN^- y del pH, del medio amargo alcalino, conteniendo 0.01 M de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, 10ppm de CN^- , sobre el acero al carbono SAE 1018 utilizando técnicas electroquímicas.

OBJETIVOS PARTICULARES.

- ✓ Estudiar la evolución de la conducta electroquímica del acero al carbono 1018, en el medio amargo alcalino, mediante las mediciones de OCP en el tiempo.
- ✓ Caracterizar el proceso global de corrosión del sistema en estudio, utilizando la técnica de voltamperometría cíclica
- ✓ Evaluar los parámetros eléctricos que permitan caracterizar la nueva interfase metal/productos de corrosión/medio, con la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica.
- ✓ Evaluar los parámetros cinéticos que permitan establecer el mecanismo y la cinética de formación de los productos de corrosión, empleando los modelos teóricos de nucleación y crecimiento descritos en la literatura, mediante el uso de la técnica de cronoamperometría.

Capítulo III. Metodología Experimental.

3.1 Establecimiento de la composición química de los medios amargos alcalinos.

Para llevar a cabo el estudio del proceso de corrosión del acero al carbono en ambientes amargos alcalinos, se establecieron inicialmente las composiciones químicas que simulan de alguna manera, los ambientes corrosivos encontrados en las plantas de refinación catalítica.

Un análisis químico de la composición de los condensados presentes en la planta de refinación catalítica "Miguel Hidalgo" indicó que los componentes que se encuentran en mayor concentración en los medios corrosivos son el H_2S (10 mM a 1 M) y el NH_3 (100 mM a 10 mM), existiendo también, en pequeñas concentraciones, los iones CN^- (10 a 500 ppm). Se encontró además que el pH puede variar entre el intervalo de 8 a 13.

Basándose en estos datos se eligieron 4 sistemas electrolíticos para estudiar la influencia del pH y de los iones CN^- sobre el proceso de corrosión del acero. La composición química de estos medios fue la siguiente:

1. 0.01M H_2S conteniendo 0.02M NH_3 , a pH = 9.5.
2. 0.01M H_2S conteniendo 0.02M NH_3 y 10 ppm de CN^- , a pH = 9.5.
3. 0.01 M H_2S conteniendo 0.02M NH_3 , a pH = 11.
4. 0.01 M H_2S conteniendo 0.02M NH_3 y 10 ppm de CN^- , a pH = 11.

Cada uno de estos medios electrolíticos se prepararon con H_2O desionizada (sistema Milli-QTM), previamente burbujeada con nitrógeno gaseoso por espacio de 20 minutos, con el fin de eliminar el oxígeno disuelto y no tener contribuciones de éste, en los procesos de corrosión del acero. El reactivo empleado para preparar las soluciones electrolíticas fue una disolución acuosa de $(NH_4)_2S$ al 20% en peso, grado analítico.

El pH natural de estas disoluciones fue de 9.5. Para el estudio a pH=11, se adicionó a la solución amarga una disolución 1 M NH_4OH . Los iones CN^- , se adicionaron a la disolución amarga a través de una disolución de $NaCN$ (90 ppm CN^-), hasta obtener una concentración de 10 ppm de estos iones.

3.2 Estudio de distribución de especies.

Posteriormente se realizó un estudio termodinámico para establecer la estabilidad y distribución de las distintas especies de sulfuros (H_2S , HS^- y S^{2-}), cianuros (CN^- y HCN) y amoníaco (NH_3 y NH_4^+), presentes en los medios corrosivos, en función del pH. Este estudio se realizó siguiendo la metodología propuesta por Rojas y col. empleando equilibrios químicos generalizados.

3.3 Estudio Electroquímico.

Debido a que la corrosión que sufren los equipos de operación y las tuberías en los ambientes de refinería, es principalmente de naturaleza electroquímica, en este trabajo se emplearon tres técnicas electroquímicas para estudiar la corrosión electroquímica del acero. Éstas fueron: 1) voltamperometría cíclica (CV, por sus siglas en inglés), 2) Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) y cronoamperometría (CA).

3.3.1 Señal de perturbación aplicada con la técnica de CV.

La voltamperometría cíclica se aplicó como una primera etapa para obtener el esquema global del proceso de corrosión, y así mismo, para identificar la secuencia de pasos que intervienen en éste, dentro de un intervalo de potencial: -1.2 V/SSE como límite catódico y 0.6 V/SSE como límite anódico, iniciando al potencial de corrosión. Para dilucidar cada etapa del proceso de corrosión, en el intervalo de potencial mencionado, se invirtió la ventana de potencial en distintos valores, tanto en dirección positiva ($E_{+\lambda}$) como en dirección negativa ($E_{-\lambda}$). La señal aplicada para la obtención de cada experimento voltamperométrico se muestra en la figura 3.1.

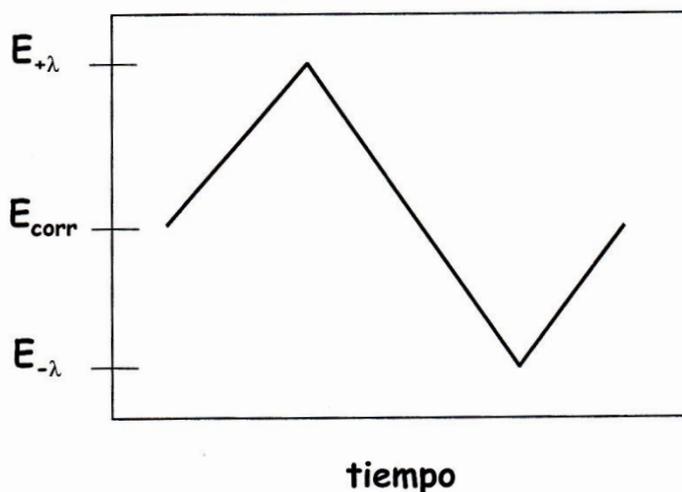
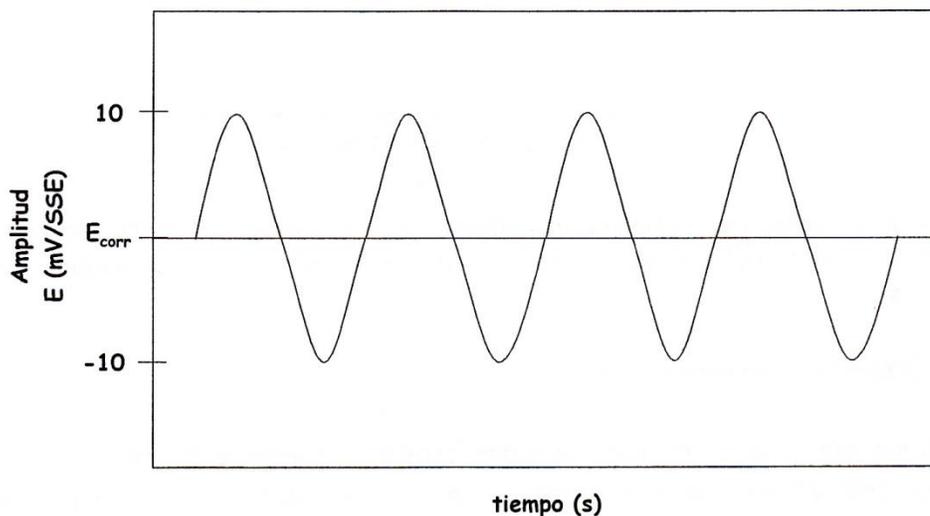


Figura 3.1. Señal de perturbación aplicada para la obtención de cada uno de los experimentos voltamperométricos, para el estudio de la corrosión del acero en ambientes amargos alcalinos.

3.3.2 Señal de perturbación aplicada con la técnica de EIS

La técnica de EIS se empleó con el fin de obtener algunos parámetros eléctricos de la interfase metal-disolución, en condiciones de régimen constante (potencial de corrosión). Para la obtención de cada uno de los espectros de impedancia se aplicó una perturbación de potencial de onda sinusoidal de 10 mV (amplitud). El intervalo de

frecuencias empleado fue de 10 KHz a 10 mHz. Cada experimento de EIS se trazó sobre una superficie de acero al carbono limpia (electrodo recién pulido y enjuagado ultrasónicamente). En la figura 3.2 se muestra de manera breve la señal de perturbación aplicada.



Intervalo de frecuencias: 10 kHz a 10 mHz

Figura 3.2. Señal de perturbación aplicada para la obtención de los espectros de impedancia en el estudio de la corrosión del acero al carbono en medios amargos alcalinos.

3.3.3 Señal de perturbación aplicada con la técnica de CA.

La técnica de cronoamperometría se aplicó para estudiar el mecanismo y la cinética de crecimiento de las películas de productos de corrosión sobre el acero. Los transitorios de corriente, se obtuvieron imponiendo dobles pulsos de potencial, durante tres minutos cada uno. El primer pulso aplicado, correspondió a la oxidación del acero con la consecuente formación de una nueva fase, compuesta por los productos de corrosión. Los valores de potencial aplicados en este primer pulso están comprendidos entre el intervalo de -0.6 a 0.6 V/SSE. El segundo pulso de potencial, corresponde a la reducción parcial de los productos de corrosión, formados durante el primer pulso aplicado. Este pulso se mantuvo constante en -1.8 V/SSE en todos los experimentos obtenidos. En la figura 3.3 se muestra la señal aplicada.

En el anexo A, se presenta información más detallada sobre los principios básicos de la técnica de EIS.

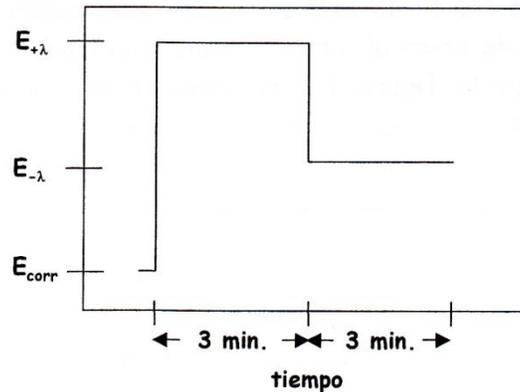


Figura 3.3. Señal de perturbación aplicada para la obtención de los espectros de impedancia en el estudio de la corrosión del acero al carbono en medios amargos alcalinos.

3.4 Dispositivo experimental.

El sistema electroquímico experimental consistió fundamentalmente de una celda típica de tres electrodos dispuestos y la disolución electrolítica amarga alcalina. Los tres electrodos empleados fueron: el electrodo de trabajo (WE), el electrodo de referencia (RE) y el contraelectrodo (CE).

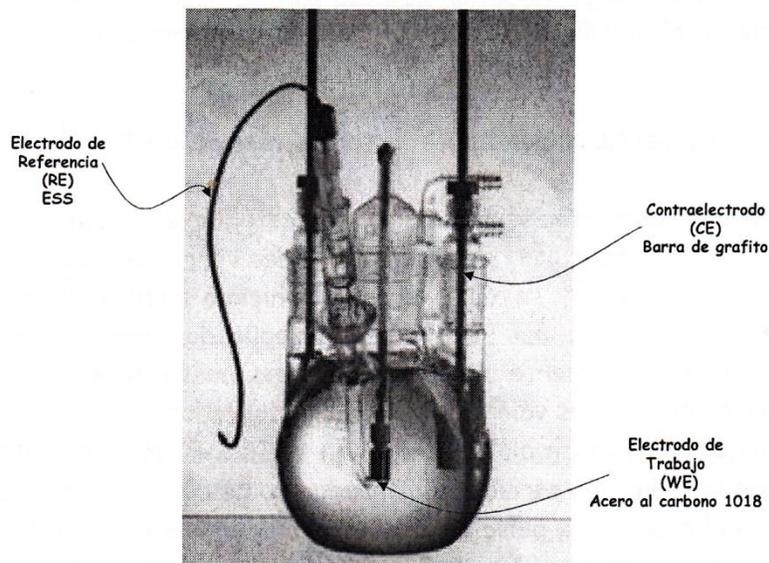


Figura 3.4. Celda convencional de tres electrodos empleada para el estudio de corrosión del acero al carbono 1018, en ambientes amargos (H_2S) de refinería. El electrodo de trabajo (WE) fue un disco de acero al carbono 1018, el contraelectrodo (CE) fue una barra de grafito y el electrodo de referencia (RE) fue el de sulfatos saturados (SSR).

3.4.1 Electrodo de trabajo (WE, por sus siglas en inglés).

Este electrodo consistió de un disco de acero al carbono 1018, debido a que los equipos expuestos a los ambientes corrosivos amargos alcalinos, están contruidos de este material. Este disco se ensambló en un cilindro de teflón, de manera tal que sólo una cara de éste, con un área superficial de 0.5026 cm², quedara expuesta en el medio corrosivo. La composición química del acero 1018 se muestra en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Composición química del acero al carbono 1018, empleado como electrodo de trabajo, para el estudio de corrosión en ambientes de refinería.

% C	% Mn	% S	% P	% Fe
0.14-0.20	0.60-10.9	0.035 máximo	0.03 máximo	Resto

Para asegurar la reproducibilidad en cada uno de los experimentos realizados en este estudio, se aplicó un tratamiento de limpieza al electrodo de trabajo, previo al trazado de cada prueba electroquímica. Este tratamiento consistió en pulir el electrodo de trabajo, por espacio de 5 minutos, primero con lija de carburo de silicio grado 400 y posteriormente con grado 600. Por último, el electrodo se enjuagó ultrasónicamente, durante 5 minutos, en acetona con el fin de eliminar los residuos de lija o de algún otro contaminante.

3.4.2 Electrodo de referencia (RE, por sus siglas en inglés).

Para poder medir el potencial de corrosión del WE, se empleó un electrodo no polarizable, cuyo potencial es conocido y constante, llamado *electrodo de referencia*. En este trabajo se empleó el electrodo de *mercurio/sulfato mercuroso/sulfato de potasio saturado*, $Hg|Hg_2SO_{4(s)}|K_2SO_{4(sat)}$. Este se conectó, a la celda electrolítica a través de un capilar de Luggin, el cual contenía una solución saturada de K_2SO_4 y se colocó lo más próximo posible al electrodo de trabajo. Todos los potenciales en este trabajo, están referidos a este electrodo (SSE, por sus siglas en inglés).

3.4.3 Electrodo auxiliar o contraelectrodo (CE, por sus siglas en inglés).

En la celda electrolítica, la corriente circuló entre el electrodo de trabajo y un *electrodo auxiliar o contraelectrodo*. Este electrodo consistió en una barra de grafito con un área mayor que la del WE. Las propiedades electroquímicas de este electrodo no afectaron la conducta de las reacciones de interés y se conectó directamente a la celda principal.

3.5 Equipo eléctrico. Potenciostato-Galvanostato.

El equipo empleado para aplicar cada una de las perturbaciones electroquímicas fue un potenciostato/galvanostato modelo *AUTOLAB PGSTAT 30* (ver figura 3.5). Este equipo está diseñado para sistemas que requieren corrientes altas, según el voltaje aplicado. El voltaje máximo de entrada/salida es de 30 V y la corriente máxima de entrada/salida es 1 A.

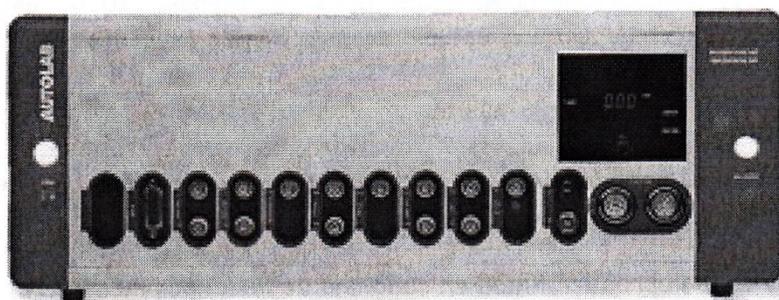


Figura 3.5. Potenciostato/Galvanostato Autolab PGSTAT 20 empleado para imponer las perturbaciones eléctricas correspondientes, a la celda electroquímica de corrosión.

El control experimental y la adquisición de datos se realizó empleando dos programas: uno, correspondiente al software GPES (General Purpose Electrochemical System versión 4.8) y otro correspondiente al software FRA (Frequency Response Analyzer versión 4.8). El programa GPES se utilizó para controlar las técnicas electroquímicas de voltamperometría cíclica y cronoamperometría, y el programa FRA para controlar la técnica Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).

Capítulo IV. Análisis y Discusión de Resultados.

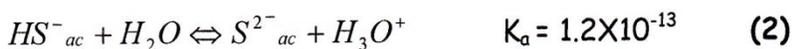
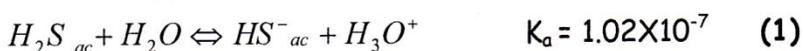
En diversos estudios se ha encontrado que la naturaleza y las propiedades de los productos de reacción, obtenidos durante los procesos de corrosión metálica, dependen fundamentalmente de la composición química de los medios corrosivos, así como del pH de éstos, entre otros factores.

Con el fin de establecer la naturaleza química de las especies presentes en los medios amargos alcalinos (ambientes de refinería catalítica), se realizó un estudio de distribución de especies, bajo las condiciones de concentración establecidas en este trabajo. A partir de este estudio fue posible establecer qué especies químicas son susceptibles de formarse en los medios amargos, que simulan los ambientes corrosivos de refinería.

4.1 Estudio de distribución de especies.

Este estudio se realizó considerando los equilibrios químicos de disociación, de todas las posibles especies químicas de sulfuros, cianuros y amonio, presentes en los medios electrolíticos en estudio. Las reacciones que representan estos equilibrios, así como las constantes de equilibrio de cada reacción [21-23], se muestran a continuación:

1. Para el sistema $H_2S/HS^-/S^{2-}/H_2O$, a 25 °C, se tiene:



2. Para el sistema $HCN/CN^-/H_2O$:



3. Para el sistema $NH_3/NH_4^+/H_2O$:



A partir de estos equilibrios y siguiendo la metodología reportada en la literatura [24-28] se construyeron los diagramas de distribución de especies, mostrados en la figura 4.1. Cada uno de estos diagramas muestra la zona de pH donde predominan las distintas

especies de sulfuros, cianuros y amonio.

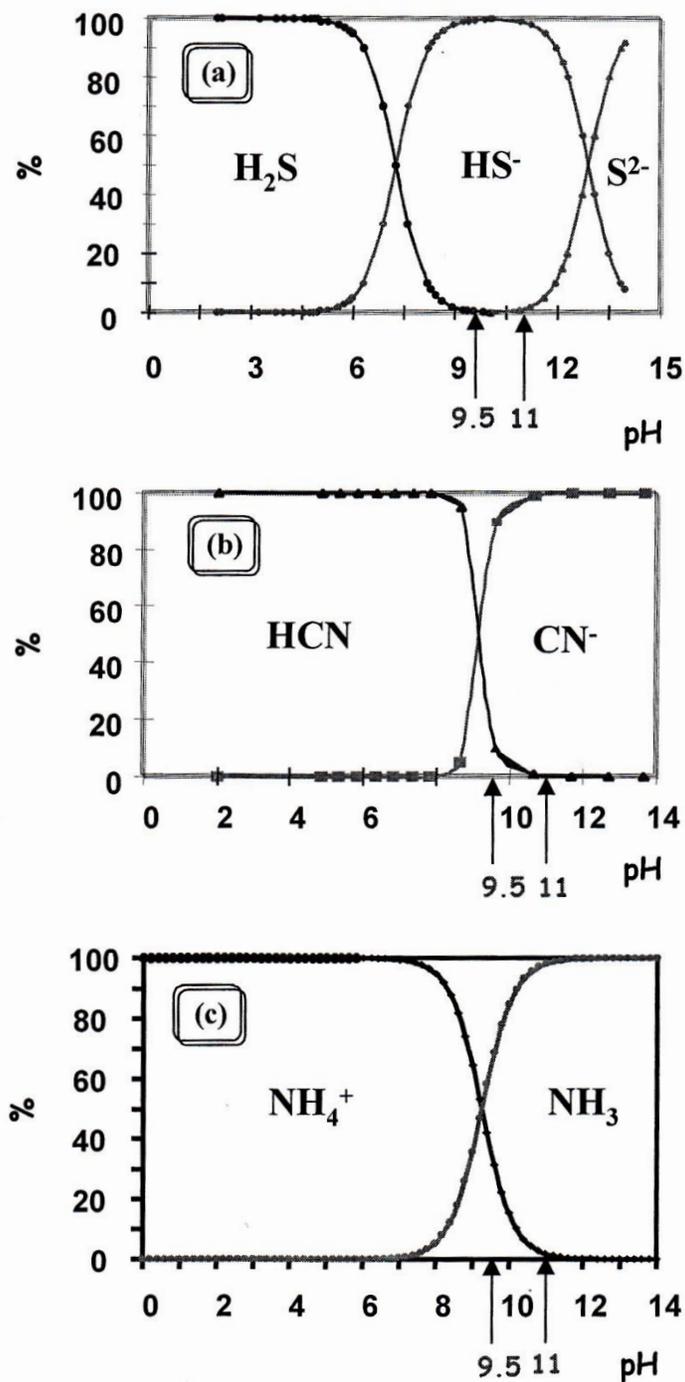


Figura 4.1. Diagramas de distribución de especies en función del pH, correspondiente a los sistemas $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$ (1a), HCN/CN^- (1b) y $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ (1c).

Capítulo IV. Análisis y Discusión de Resultados.

En la Tabla 4.1 se presenta la composición química de los medios electrolíticos experimentales, a los dos valores de pH en estudio: 9.5 y 11. En esta Tabla se puede observar, que tanto a pH=9.5 como a pH=11, predominan las mismas especies químicas. Las especies químicas predominantes son los iones bisulfuro y cianuro (HS^- y CN^-) y el amoníaco (NH_3) como especie neutra, además a pH=9.5, se tienen pequeños porcentajes de ácido cianhídrico (HCN) y del ion amonio (NH_4^+).

Tabla 4.1. Composición química de los sistemas electrolíticos experimentales a pH=9.5 y 11. Especies químicas predominantes de sulfuros, cianuros y amonio, en función del pH, a 25 °C.

pH	% H_2S	% HS^-	% S^{2-}	% HCN	% CN^-	% NH_4^+	% NH_3
9.5	0	100	0	10	90	30	70
11	0	100	0	0	100	0	100

Una vez identificadas las especies químicas que podrían intervenir en el proceso de corrosión del acero, en cada uno de los sistemas corrosivos que simulan las aguas amargas condensadas de las plantas catalíticas, se procedió a realizar el estudio electroquímico.

Con el fin de determinar la influencia de los iones CN^- y del pH en el proceso de corrosión del acero, se realizó el estudio electroquímico a pH=9.5 y pH=11, en ausencia y presencia de CN^- . Bajo estas condiciones predominan las mismas especies químicas. Las técnicas electroquímicas empleadas fueron: voltamperometría cíclica (CV), Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) y cronoamperometría (CA).

Este estudio se realizó sobre superficies de acero al carbono limpias, a las cuales se les aplicó, antes de cada prueba, el tratamiento de limpieza descrito en el capítulo III.

4.2 Estudio electroquímico, a pH=9.5.

4.2.1 Evolución del potencial a circuito abierto (OCP) a través del tiempo, a pH=9.5.

Inicialmente se determinó la evolución de los potenciales a circuito abierto con respecto al tiempo de inmersión, de los sistemas amargos alcalinos/acero al carbono, por espacio de 2 horas. En la figura 4.2, se muestran las curvas E vs t, obtenidas para los dos sistemas en estudio, a pH=9.5: sistema amargo en ausencia de CN^- (figura 4.2a) y sistema amargo conteniendo 10 ppm de CN^- (figura 4.2b).

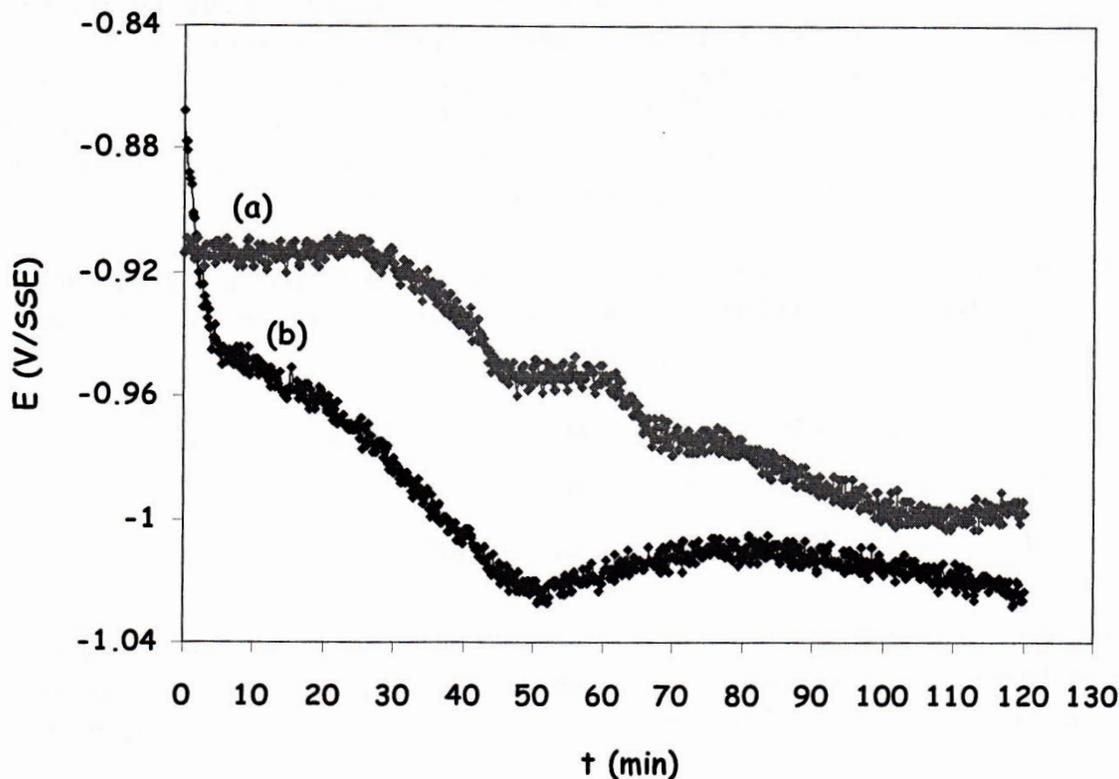


Figura 4.2. Variación del potencial de circuito abierto, medido contra el electrodo de sulfatos saturados (SSE) en función del tiempo, obtenidos para los sistemas: (a) 0.01M H_2S y (b) 0.01 M H_2S + 10 ppm CN^- , a $pH=9.5$, sobre acero al carbono 1018.

La figura 4.2 muestra que ambos sistemas presentan distintos estados de transición del potencial, con respecto al tiempo de inmersión. En ambos casos (figuras 4.2a y 4.2b), el potencial se desplaza hacia valores más negativos, indicando con esto que la superficie metálica tiende a pasivarse conforme el tiempo de exposición del acero en los medios amargos, se incrementa.

El sistema en ausencia de CN^- (figura 4.2a) muestra inicialmente una zona de potencial estable (-0.91 V/SSE) durante los primeros 25 minutos, después de este tiempo la superficie metálica se pasiva debido a la posible formación de algún producto de corrosión, el cual pudo haberse formado inmediatamente después de sumergir el acero en el medio amargo, o bien, durante la zona de potencial estable (primeros 25 minutos de exposición). Al incrementar el tiempo de exposición del acero en el medio amargo, se alcanza otro estado de potencial estable (-0.95 V/SSE) de más baja actividad anódica que el primero. Después de 60 minutos, la actividad de corrosión del acero vuelve a

Capítulo IV. Análisis y Discusión de Resultados.

disminuir hasta que a los 100 minutos de inmersión del electrodo se alcanza otro estado estacionario (-1.0 V/SSE). Dado que en estas condiciones, el acero al carbono muestra diferentes estados activos, podría establecerse que, sobre la superficie metálica se están formando distintos productos de corrosión de naturaleza química diferente.

Al tiempo cero ($t=0$) la actividad anódica del sistema amargo en presencia de CN^- (-0.87 V/SSE) incrementa con respecto al sistema en ausencia de CN^- (-0.91 V/SSE); no obstante, los CN^- pasivan de manera más acelerada la superficie metálica. Después de 5 minutos de tiempo de exposición (-0.95 V/SSE), el sistema con CN^- muestra una evolución del potencial con el tiempo muy parecida a la obtenida en ausencia de CN^- (figura 4.2a), pero, bajo estas condiciones, este comportamiento se alcanza después de 60 minutos de tiempo de exposición.

Estos resultados muestran que efectivamente los CN^- incrementan la actividad de corrosión del acero en los medios amargos tal como lo informó S. M. Wilhem [18], pero esto ocurre sólo en las etapas iniciales, ya que inmediatamente estos iones disminuyen la actividad de corrosión. Esto podría indicar que, en el momento mismo de sumergir el acero en los medios amargos, se forma una película con características protectoras, la cual es disuelta inmediatamente por los iones CN^- , incrementando así la actividad de corrosión del acero. Posteriormente, estos iones promueven la formación de un producto con características más pasivas.

Con objeto de tener más evidencia del efecto de los iones CN^- , se realizará el estudio electroquímico a dos distintos valores de pH (9.5 y 11), condiciones en las que predominan las mismas especies químicas en disolución.

Debido a que, en condiciones de corriente nula, los sistemas amargos muestran diversas variaciones del potencial con respecto al tiempo, indicando con esto la posible formación de diferentes productos de corrosión. Entonces, dado que el objetivo de este trabajo es estudiar el comportamiento electroquímico de la corrosión del acero, sobre superficies limpias (sin previo dañado); el estudio voltamperométrico y cronoamperométrico se realizó iniciando los barridos de potencial al valor leído al tiempo cero ($E = -0.87$ V, sistema con CN^- y $E = -0.91$ V, sistema sin CN^-). Para el estudio de EIS, el potencial se dejó estabilizar al valor de -1.017V en el sistema que contiene CN^- , para asegurar el estado estacionario.

Una vez establecido esto, se procedió a realizar el estudio electroquímico empleando la técnica de voltamperometría cíclica.

4.2.2 Estudio de Voltamperometría Cíclica (VC).

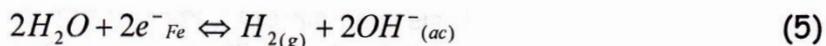
En todos los casos, el estudio voltamperométrico se realizó a la velocidad de barrido de 10 mV/s, tanto en dirección negativa como en dirección positiva. El intervalo de potencia aplicado para la obtención de los voltamperogramas globales, fue de 0.6 V como límite anódico y de -2.0 V como límite catódico.

Debido a que en la literatura se ha informado que durante los procesos de corrosión metálica en medios acuosos, se pueden llegar a formar películas de óxidos [13, 15, 16, 29], se trazaron curvas voltamperométricas con el sistema exento de iones sulfuros y cianuros, a pH=9.5 (ver Tabla 4.1), para determinar si las especies de NH_4^+ , NH_3 y OH^- , presentan procesos de óxido-reducción sobre el acero al carbono, a pH=9.5.

4.2.2.1 Determinación voltamperométrica de los procesos de óxido-reducción en el sistema electrolítico exento de sulfuros y cianuros, a pH=9.5.

Las respuestas voltamperométricas típicas obtenidas con el sistema [NH_4^+ , NH_3 , OH^- /acero al carbono], a la velocidad de barrido de 10 mV/s, tanto en dirección negativa como en dirección positiva, se muestran en la figura 4.3. Los límites de electroactividad empleados fueron de 0.6 V como límite anódico y de -2.0 V como límite catódico.

Puede observarse que las respuestas voltamperométricas no se modifican, substancialmente, por la dirección del barrido. Ambos voltamperogramas muestran un proceso de oxidación (a_1) y uno de reducción (c_1): el primero, podría corresponder a la formación de productos de óxido de hierro sobre la superficie del acero, que pasivan parcialmente la superficie metálica; el segundo, podría corresponder a la reducción de alguna de las especies químicas presentes en el medio electrolítico, o bien, a la reducción de alguna de las especies químicas adsorbidas sobre la superficie del electrodo. Se observa también, después de la formación del pico catódico c_1 , un incremento en la corriente catódica asociado al proceso de reducción del agua, el cual se lleva a cabo de acuerdo a la reacción (5):



Cabe mencionar que en este trabajo no es de interés fundamental discutir o identificar los procesos que tienen lugar en el hombro de oxidación a_1 y en el pico de reducción c_1 de la figura 4.3; ya que sólo se pretende ver más adelante si estos procesos tienen algún efecto en el sistema que contiene la especie electroactiva (H_2S).

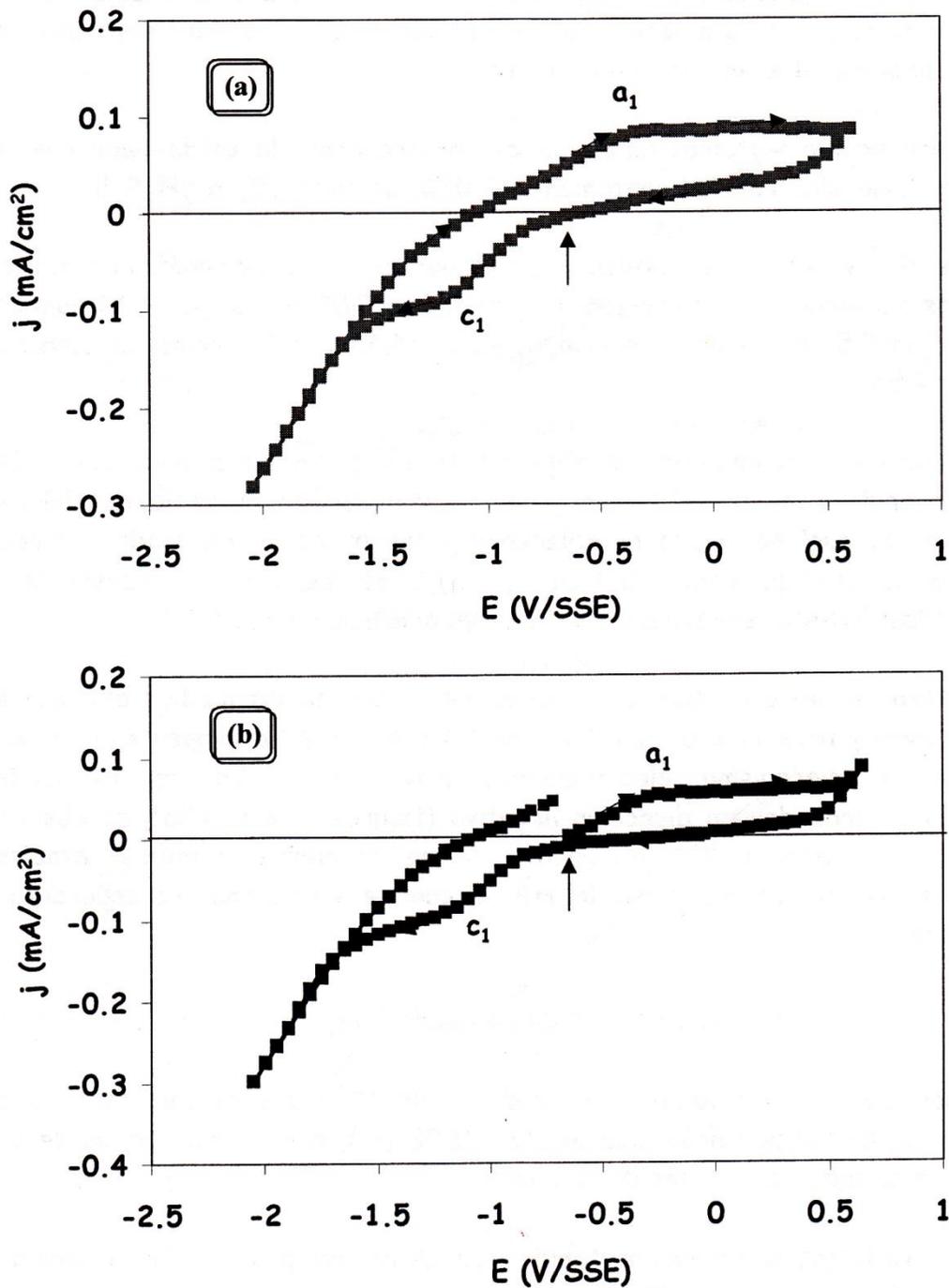


Figura 4.3. Respuestas voltamperométricas típicas del sistema 0.02 M NH₃ a pH=9.5, sobre acero al carbón 1018. El barrido de potencial se realizó tanto en dirección negativa (4.3a), como en dirección positiva (4.3b), a la velocidad de 10 mV/s. La flecha hacia arriba indica el potencial al cual inició el barrido (-0.60 V).

Una vez presentados los procesos de óxido-reducción en el sistema exento de sulfuros y cianuros, a pH=9.5, se procedió a realizar el estudio electroquímico con los sistemas de interés (sistemas que contienen H₂S con y sin CN⁻).

4.2.2.2 Determinación voltamperométrica de los procesos de óxido-reducción en el sistema electrolítico conteniendo 0.01M de (NH₄)₂S, a pH=9.5.

En las figuras 4.4 y 4.5 se muestran las respuestas voltamperométricas típicas, obtenidas en los sistemas 0.01 M (NH₄)₂S (figura 4.4) y 0.01 M (NH₄)₂S + 10 ppm CN⁻ (figura 4.5), a pH=9.5; tanto en dirección negativa (4.4a y 4.5a) como en dirección positiva (4.4b y 4.5b).

Cabe resaltar que en las respuestas voltamperométricas obtenidas en ausencia de CN⁻ (figura 4.4) se encimaron los voltamperogramas obtenidos en ausencia de (NH₄)₂S (figura 4.3), con lo cual se puede establecer que los procesos de óxido-reducción obtenidos en los sistemas que contienen 0.01M (NH₄)₂S, corresponden a procesos donde intervienen sólo las distintas especies de sulfuros en disolución, a pH=9.5.

De manera general se observa que la corrosión del acero en los medios amargos en estudio, en ausencia y presencia de CN⁻ (figuras 4.4 y 4.5, respectivamente) se lleva a cabo mediante un mecanismo electroquímico muy similar. En las respuestas voltamperométricas trazadas en dirección negativa (figuras 4.4a y 4.5a), se observa, durante el barrido directo, un incremento en la corriente catódica, asociado probablemente al proceso de reducción del HS⁻, el cual se lleva a cabo de acuerdo a la siguiente reacción:



Al invertir el barrido se observan dos procesos anódicos: uno al potencial de pico de -0.9 V/SSE (a₂) y otro al potencial pico de 0.1 V/SSE (a₃), que podrían asociarse a la formación de dos distintos productos de corrosión.

Las respuestas voltamperométricas obtenidas en dirección positiva en ausencia y presencia de CN⁻ (figuras 4.4b y 4.5b, respectivamente), muestran dos distintas zonas de crecimiento de la corriente anódica. La primera, corresponde al intervalo de potencial de -0.88 a -0.4V y muestra una cinética de corrosión lenta, debido a que en ese intervalo de potencial la corriente aumenta lentamente con respecto al potencial. La segunda, corresponde a potenciales menos negativos que -0.4V. En esta zona de potencial, la

corriente de oxidación crece más rápidamente, hasta formar el pico anódico a_3' , al potencial de 0.14 V/SSE.

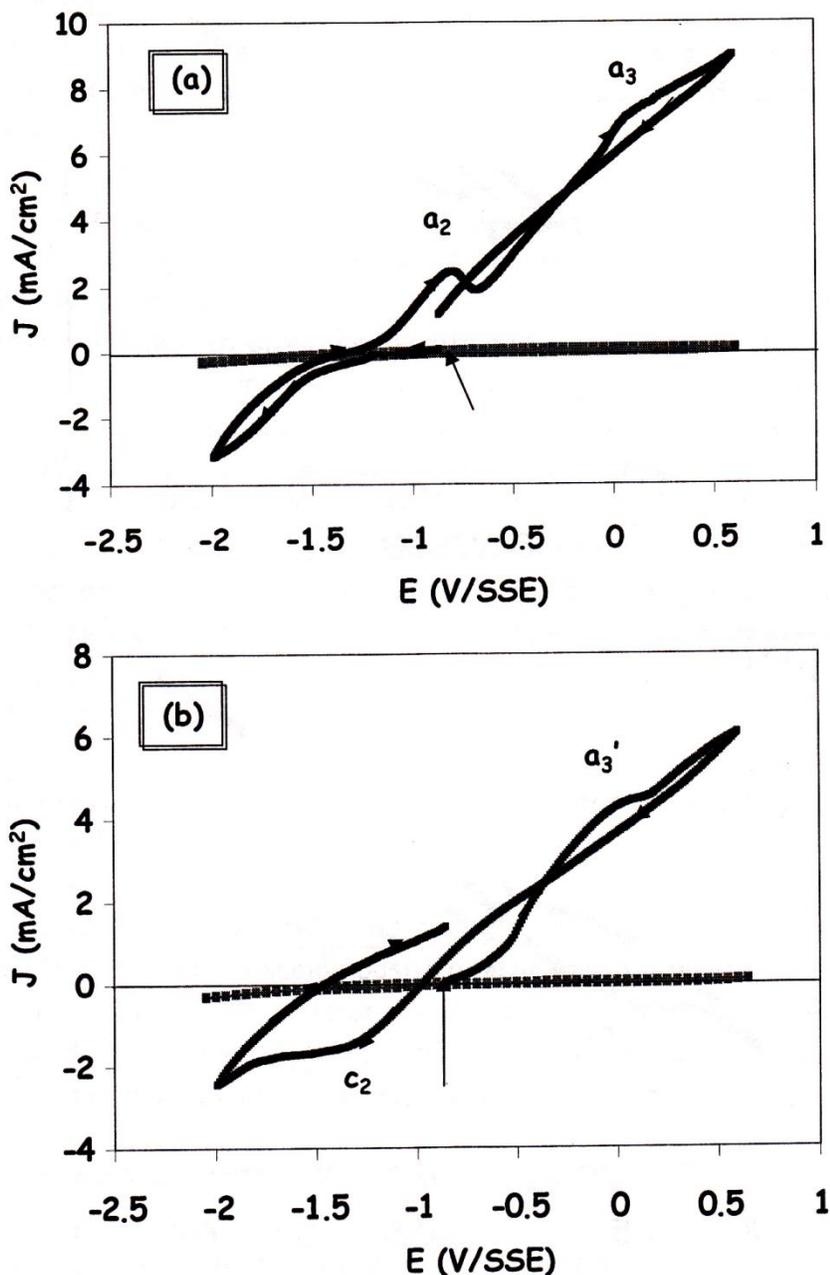


Figura 4.4. Respuestas Voltamperométricas típicas del sistema 0.01 M (NH₄)₂S en ausencia de CN⁻ a pH=9.5, sobre acero al carbón 1018. El barrido de potencial se realizó tanto en dirección negativa (4.4a), como en dirección positiva (4.4b) a la velocidad de 10 mV/s. El barrido de potencial se inició a -0.91 V/SSE.

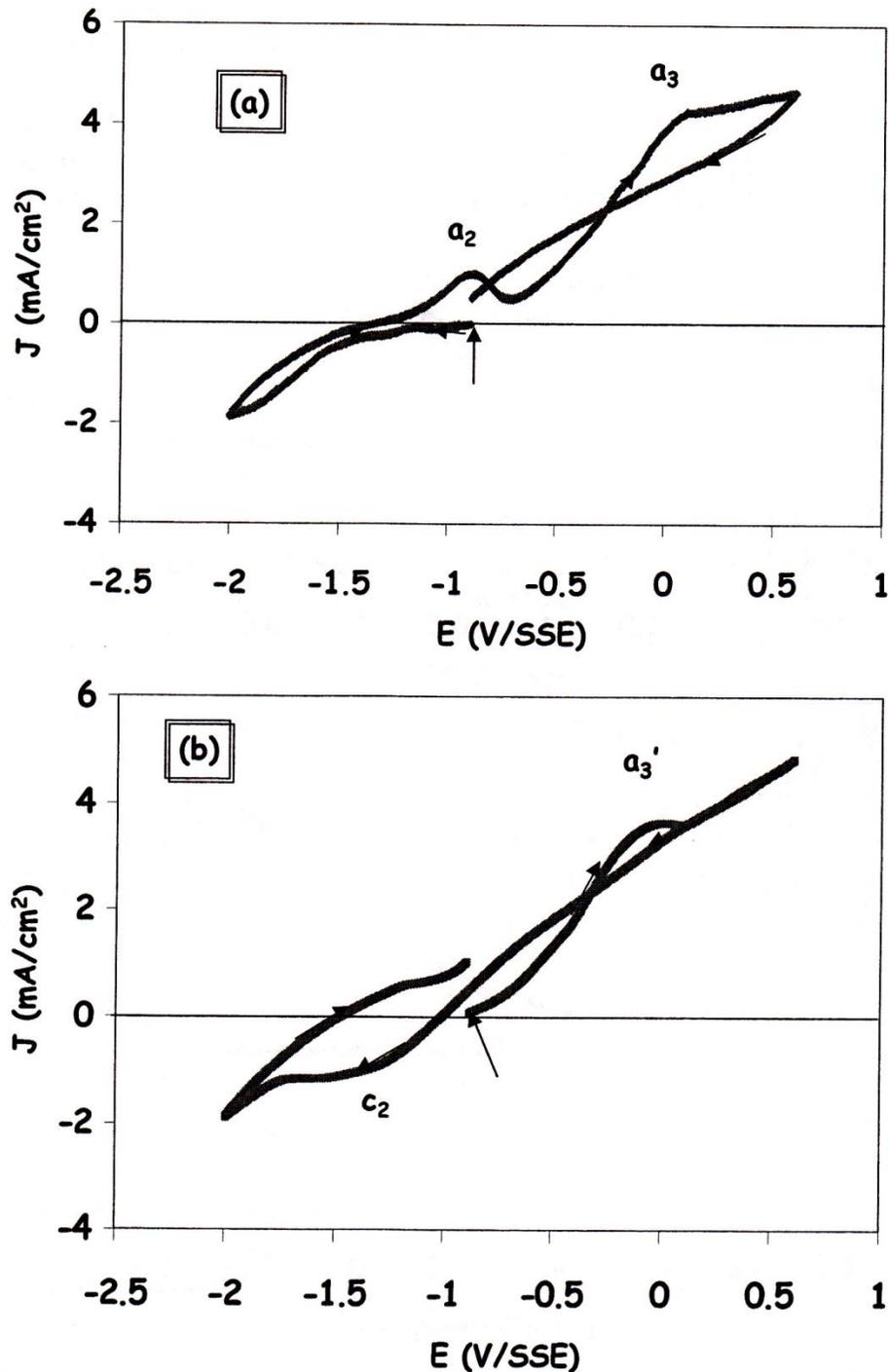


Figura 4.5. Respuestas Voltamperométricas típicas del sistema $0.01 \text{ M } (\text{NH}_4)_2\text{S}$ conteniendo 10 ppm de CN^- a $\text{pH}=9.5$, sobre acero al carbono 1018. El barrido de potencial se realizó tanto en dirección negativa (4.5a), como en dirección positiva (4.5b) a la velocidad de $10 \text{ mV}/\text{s}$ y se inició al potencial de $-0.88 \text{ V}/\text{SSE}$.

Cabe resaltar que el pico a_3' (figuras 4.4b y 4.5b) se forma al mismo potencial que el pico anódico a_3 (figuras 4.4b y 4.5b), obtenido en los voltamperogramas trazados en dirección negativa, por lo que el producto de corrosión formado en éste podría ser el mismo. Al invertir el barrido, se observa la formación del pico catódico c_2 , al potencial de -1.35 V, el cual no fue observado en los voltamperogramas trazados en dirección negativa. Por lo que, este pico se podría asociar a un proceso de reducción parcial de los productos de corrosión formados durante el barrido directo.

Es importante mencionar que en presencia de CN^- (figura 4.5), las magnitudes de la densidad de corriente anódica y catódica disminuyen sustancialmente, con respecto a las obtenidas en ausencia de estos iones (figura 4.4). Esto es más evidente en el voltamperograma trazado en dirección negativa (figura 4.5a). A partir de esto se puede establecer que, contrario a lo que han informado algunos investigadores, los iones CN^- disminuyen la actividad de corrosión del acero (excepto en las etapas iniciales), tal como lo indicó el estudio de evolución del OCP en función del tiempo.

Con el fin de obtener más información acerca del efecto de los iones CN^- , en el proceso de corrosión del acero en medios amargos a $pH=9.5$, se procedió a realizar el estudio voltamperométrico abriendo la ventana de potencial en distintos valores, tanto en dirección negativa como en dirección positiva (potenciales de inversión catódica y anódica, $E_{-\lambda}$, $E_{+\lambda}$, respectivamente).

4.2.2.2.1 Efecto del potencial de inversión catódica ($E_{-\lambda}$) y anódica ($E_{+\lambda}$), a $pH=9.5$.

Se trazaron curvas voltamperométricas a partir del potencial de corrosión, tanto en dirección negativa como en dirección positiva, invirtiendo el límite de potencial catódico o anódico en distintos valores. El intervalo de potencial aplicado varió de -1.1 a -2.0 V, para el barrido en dirección negativa y de -0.6 a 0.6 V para el barrido en dirección positiva. Los parámetros restantes se mantuvieron constantes.

4.2.2.2.1.1 Efecto del potencial de inversión catódica ($E_{-\lambda}$).

En la figura 4.6 se muestran las respuestas voltamperométricas típicas, obtenidas a los potenciales de inversión catódica, $E_{-\lambda}$, de -1.0 , -1.1 , -1.2 , -1.3 , -1.4 , -1.6 y -1.8 V (figuras 4.6a-4.6g, respectivamente). En cada gráfico de esta figura se muestra un recuadro que hace más evidentes los procesos que ocurren durante el barrido directo y la formación del pico anódico a_2 , en el barrido inverso. En todos estos casos el límite anódico se mantuvo constante en 0.6 V.

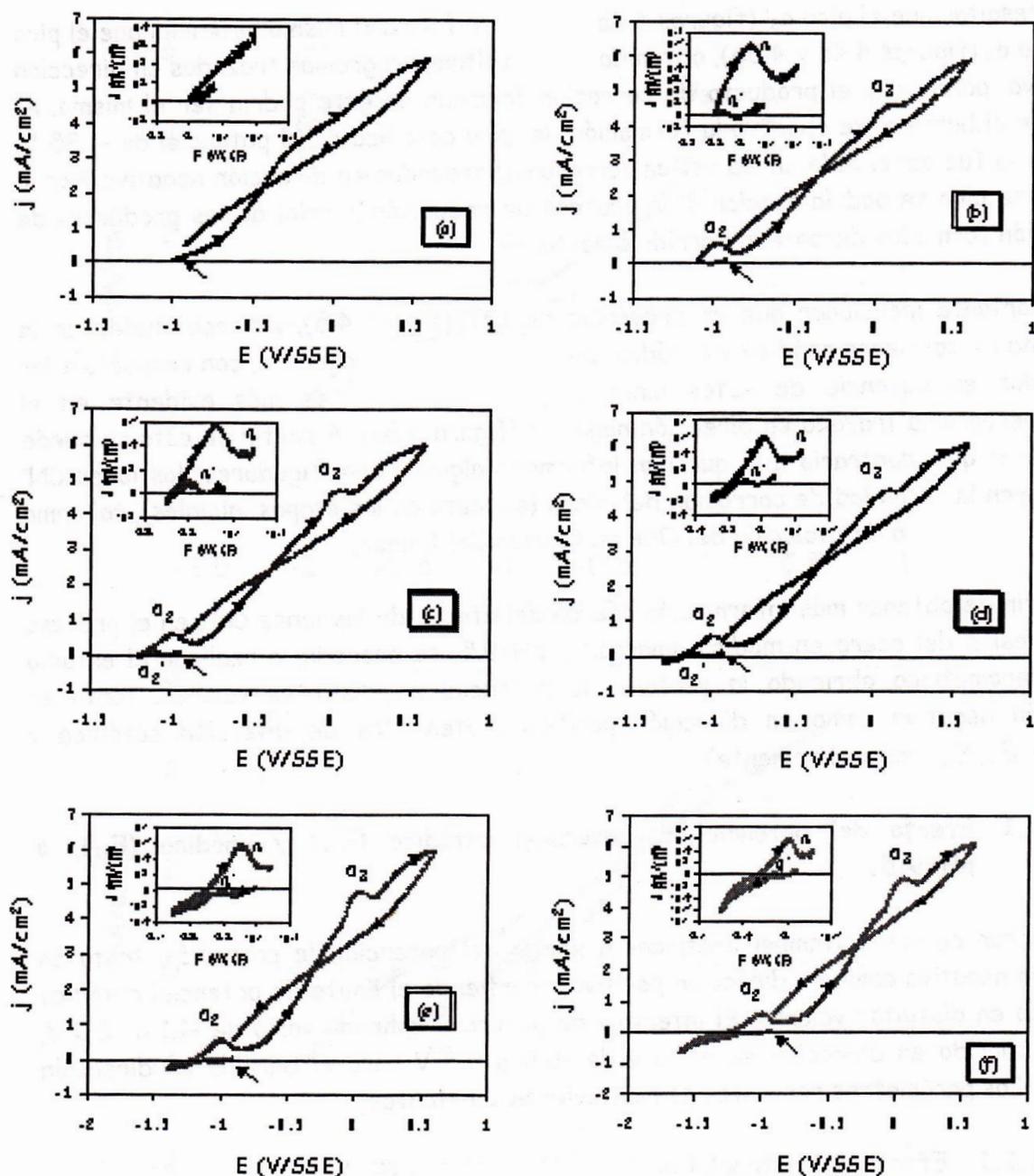


Figura 4.6. Respuestas voltamperométricas típicas obtenidas a diferentes potenciales de inversión catódica con el sistema 0.01 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ conteniendo 10 ppm de CN^- , sobre acero al carbono 1018, a $\text{pH}=9.5$. El barrido de potencial se realizó a una velocidad de 10 mV/s. Los E_c aplicados fueron (a) -1.0, (b) -1.1, (c) -1.2, (d) -1.3, (e) -1.4 y (f) -1.6 V/SSE.

La respuesta voltamperométrica trazada al $E_{-λ}$ de -1.1 V (figura 4.6b) no registra procesos de reducción durante el barrido directo. Sin embargo, al invertir el barrido se forman claramente los dos picos anódicos, a_2 y a_3 . Esto sugiere que los procesos que ocurren en esos picos podrían corresponder a la oxidación del Fe(O), o bien, a la oxidación de alguna especie química presente en el medio electrolítico.

A potenciales de inversión más negativos, -1.2, -1.3 y -1.4 V (figuras 4.6c-4.6e) se observa la formación de un pequeño pico anódico a_2' , al potencial de pico de -1.1 V, durante el barrido directo. En este pico anódico (a_2') podrían estar manifestando los procesos observados en el estudio de la evolución del potencial con respecto al tiempo (figura 4.2); los cuales podrían corresponder a la formación de películas pasivas de productos de corrosión.

Al hacer más negativo el potencial de inversión, -1.6 V (figura 4.6f), el pequeño pico anódico a_2' pierde resolución, debido a que la escala de corriente asociada a la reducción de los iones HS^- , se empieza a incrementar de manera importante (ver recuadro en la figura 4.6d-g). A estos valores de potencial, la reducción del HS^- favorece notablemente el proceso de oxidación del pico anódico a_2 obtenido en el barrido inverso (ver más adelante).

En la Tabla 4.2, puede observarse con más detalle la dependencia de los procesos anódicos, a_2 y a_3 , con el $E_{-λ}$ aplicado.

Tabla 4.2. Densidades de corriente de pico anódico (J_{p_a}) y potenciales de pico anódico (E_{p_a}) para los procesos de oxidación, a_2 y a_3 , obtenidos por voltamperometría cíclica en el sistema electrolítico en presencia de CN^- , a pH=9.5, en función del potencial de inversión catódico aplicado.

$E_{-λ}$ (V/SSE)	$J_{p_{a2}}$ (mA/cm ²)	$E_{p_{a2}}$ (V/SSE)	$J_{p_{a3}}$ (mA/cm ²)	$E_{p_{a3}}$ (V/SSE)
-1.1	0.58	-0.96	4.58	0.088
-1.2	0.56	-0.97	4.68	0.044
-1.3	0.55	-0.97	4.74	0.089
-1.4	0.56	-0.98	4.78	0.05
-1.6	0.55	-0.97	4.87	0.08
-1.8	0.71	-0.96	4.74	0.12
-2.0	1.0	-0.88	4.46	0.16

En esta Tabla se muestran las densidades de corriente de pico anódicas, j_{p_a} , y los potenciales de pico anódicos, E_{p_a} , para ambos procesos. Puede observarse que la densidad de corriente de pico para el proceso anódico a_2 , es prácticamente independiente del potencial de inversión aplicado, ya que este valor permanece constante en los voltamperogramas obtenidos en el intervalo de $E_{-λ}$ de -1.1 a -1.6 V/SSE. Sólo a potenciales de inversión más negativos -2.0 V/SSE (figura 4.3a), este valor se incrementa a casi el doble, indicando que cuando la reducción del HS^- se hace más importante (figuras 4.6f y g) se favorece el crecimiento del pico anódico a_2 .

Tomando en cuenta que la reducción del HS^- incrementa la concentración de iones S^{2-} (ver reacción 6), se pueden establecer dos hipótesis acerca del proceso que podría estarse manifestando en el pico anódico a_2 : una, es que dado que este pico se incrementa con la reducción de HS^- , en él se podría estar llevando a cabo la oxidación de los iones S^{2-} para formar azufre elemental sobre la superficie metálica; sin embargo, Shoosmith y col. [15, 16] informaron que este proceso ocurre a potenciales más positivos (0.1 V/SSE), otra, es que los iones S^{2-} podrían estar favoreciendo la formación de un sulfuro de hierro, debido a la posible reacción química de éstos con el Fe(II). De acuerdo al diagrama de Pourbaix mostrado en el capítulo II (figura 2.2), este sulfuro de hierro podría corresponder a la molécula más simple (triolita, FeS).

En todos estos casos el potencial del pico a_3 es prácticamente independiente del $E_{-λ}$. Por otro lado, las densidades de corriente de pico del proceso anódico a_3 ($J_{p_{a3}}$), permanecen prácticamente constantes con el $E_{-λ}$; sin embargo, $E_{p_{a3}}$, se empieza a incrementar justo al $E_{-λ}$, al que el HS^- se empieza a reducir significativamente (-1.6 V/SSE).

Con el fin de obtener más información del segundo proceso anódico (pico a_3), se procedió a invertir voltamperométricamente el potencial anódico, $E_{+λ}$, en distintos valores, manteniendo constante ahora, el límite de potencial catódico en -2.0 V/SSE.

4.2.2.2.1.2 Efecto del potencial de inversión anódica ($E_{-λ}$).

En la figura 4.7, se muestran las respuestas voltamperométricas típicas, obtenidas a los $E_{-λ}$ de -0.6, -0.4, -0.2, 0.4 y 0.6 V (figuras 4.7a-4.7g), a la velocidad de barrido de 10 mV/s. Las respuestas voltamperométricas obtenidas a los potenciales de inversión anódica de -0.6 y -0.4 V (figuras 4.7a y 4.7b), muestran un comportamiento similar entre sí. Inicialmente la densidad de corriente anódica se incrementa, debido a la posible oxidación del acero. Al invertir el barrido, se obtienen densidades de corriente mayores, indicativo de que la actividad de la superficie metálica aumenta. Posteriormente, se

observa la formación de un pico catódico c_2 , al potencial de pico de -1.25 V, asociado a la reducción de los productos de corrosión formados durante el barrido directo.

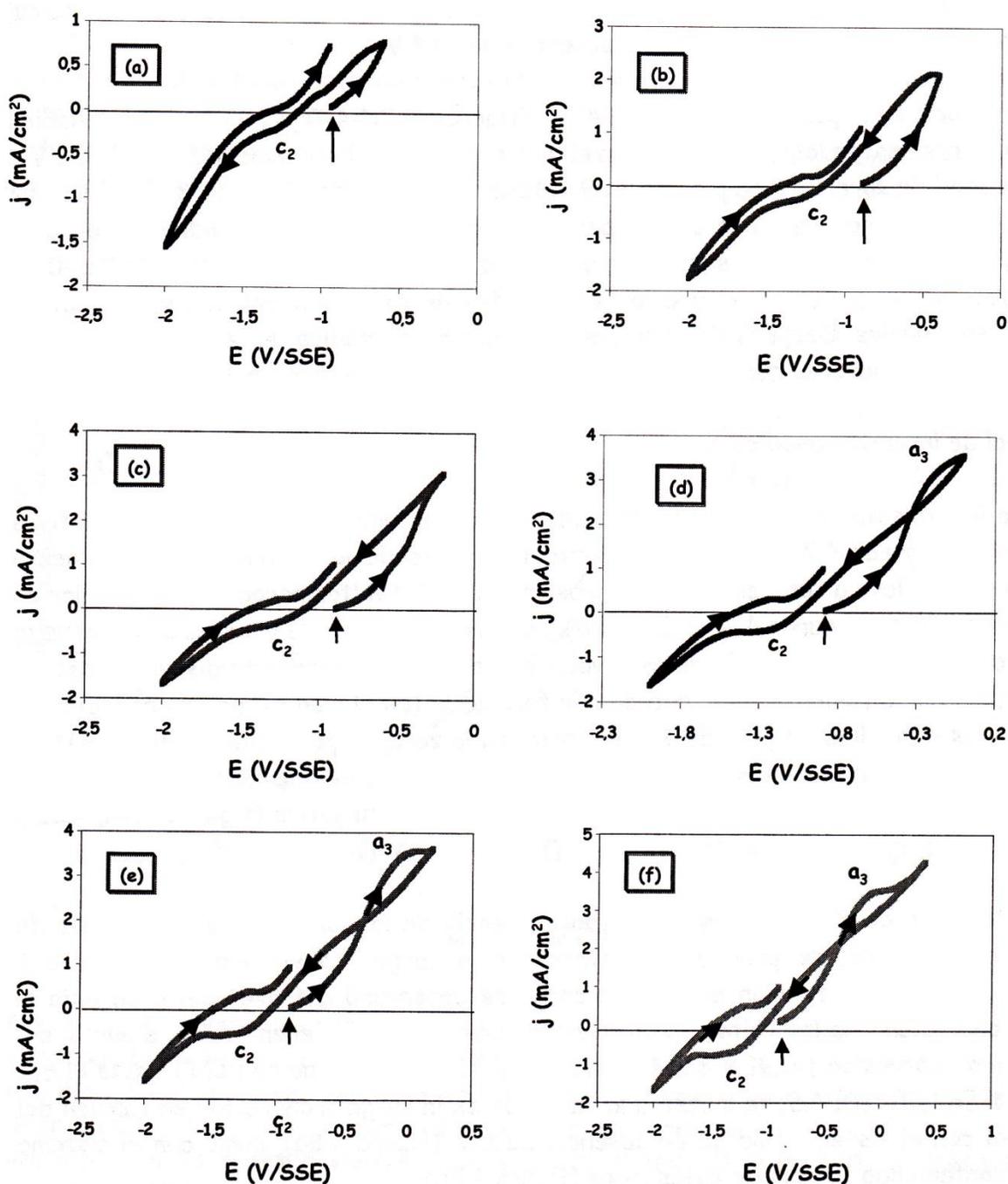


Figura 4.7. Respuestas voltamperométricas típicas obtenidas a diferentes potenciales de inversión anódica con el sistema 0.01 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ conteniendo 10 ppm de CN^- , sobre acero al carbono 1018, a $\text{pH}=9.5$. El barrido de potencial se realizó a una velocidad de 10 mV/s. Los E_{-i} aplicados fueron (a) -0.6 V, (b) -0.4 V, (c) -0.2 V, (d) 0.0 V, (e) 0.2 V y (f) 0.6 V. El potencial inicial es de -0.87 V/SSE.

La respuesta voltamperométrica obtenida cuando el $E_{+λ}$ es de -0.2 V (figura 4.7c), muestra también una respuesta similar a la de los potenciales de inversión de -0.6 y -0.4 V (figuras 4.7a y 4.7b); sin embargo, en este caso se observa que la corriente anódica, aumenta más rápidamente, a partir del potencial de -0.4 V.

A potenciales más positivos, 0.0 a 0.4 V, (figuras 4.7d-4.7f), la corriente anódica continúa incrementándose, hasta formar el pico anódico a_3 , al potencial de pico de 0.1 V y a la densidad de corriente de pico de 3.59 mA/cm². Al invertir el barrido, se observa que la corriente anódica disminuye con respecto a la del barrido directo, indicando de esta manera que la actividad de la superficie disminuye. Posteriormente, al potencial de -0.35 V, se observa un punto en el que las velocidades de oxidación del barrido directo e inverso, son iguales. Después de este punto la corriente anódica, en el barrido inverso, muestra valores mayores que las obtenidas durante el barrido directo. Puede observarse finalmente, que el pico catódico c_2 , se hace más importante conforme se incrementa el potencial de inversión anódico.

La lento incremento en la velocidad de oxidación, observado a potenciales más positivos que -0.4 V (figuras 4.7c-4.7f), podría estar manifestando la contribución del proceso anódico que se lleva a cabo en el pico a_2 , observado en los voltamperogramas trazados en dirección catódica (figuras 4.4a, 4.5a y 4.6). Cabe resaltar que ese proceso se manifiesta al E_{pa_2} de -0.9 V y que después de este valor de potencial, la corriente disminuye debido a un control por difusión, o bien, debido a la formación (en el pico a_2) de un producto con propiedades parcialmente pasivas. Por lo tanto, en la zona de potencial de -0.6 a -0.4 V, se podría estar manifestando la presencia de un porcentaje del mismo producto del pico anódico a_2 de los voltamperogramas trazados en dirección negativa (figuras 4.4a, 4.5a y 4.6).

Para establecer de manera cuantitativa, la influencia de los iones CN^- en el proceso de corrosión del acero, se procedió a determinar la carga transferida, en ausencia y presencia de CN^- , en función del $E_{+λ}$. La carga se determinó a través del área bajo la curva, de cada uno de los voltamperogramas obtenidos a los diferentes $E_{+λ}$, a partir del potencial de corrosión (-0.91 V sistema sin CN^- y -0.87 V sistema con CN^-) hasta el $E_{+λ}$, impuesto. En la figura 4.8, se muestra la variación de la carga transferida en función del $E_{+λ}$, tanto con el sistema amargo en ausencia de CN^- (figura 4.8a), como con el sistema amargo conteniendo 10 ppm de estos iones (figura 4.8b).

El comportamiento obtenido en ambos casos, indica más claramente la contribución de dos procesos de oxidación diferentes: uno, que se manifiesta a potenciales menos positivos que -0.4 V y otro, que se manifiesta a potenciales más positivos que -0.4 V. En

el primer caso ($E_{+\lambda} = -0.6$ a -0.4 V), los CN^- incrementan ligeramente el proceso de oxidación del acero, mientras que en el segundo caso ($E_{+\lambda} > -0.4$ V), estos iones disminuyen el segundo proceso de oxidación manifestado en dirección positiva.

Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos con el estudio de evolución del OCP con respecto al tiempo de inmersión, el cual indicó que, en las condiciones aquí estudiadas, los CN^- aceleran la corrosión del acero pero sólo en las etapas iniciales, ya que posteriormente, estos iones tienden a disminuir el proceso de corrosión del acero.

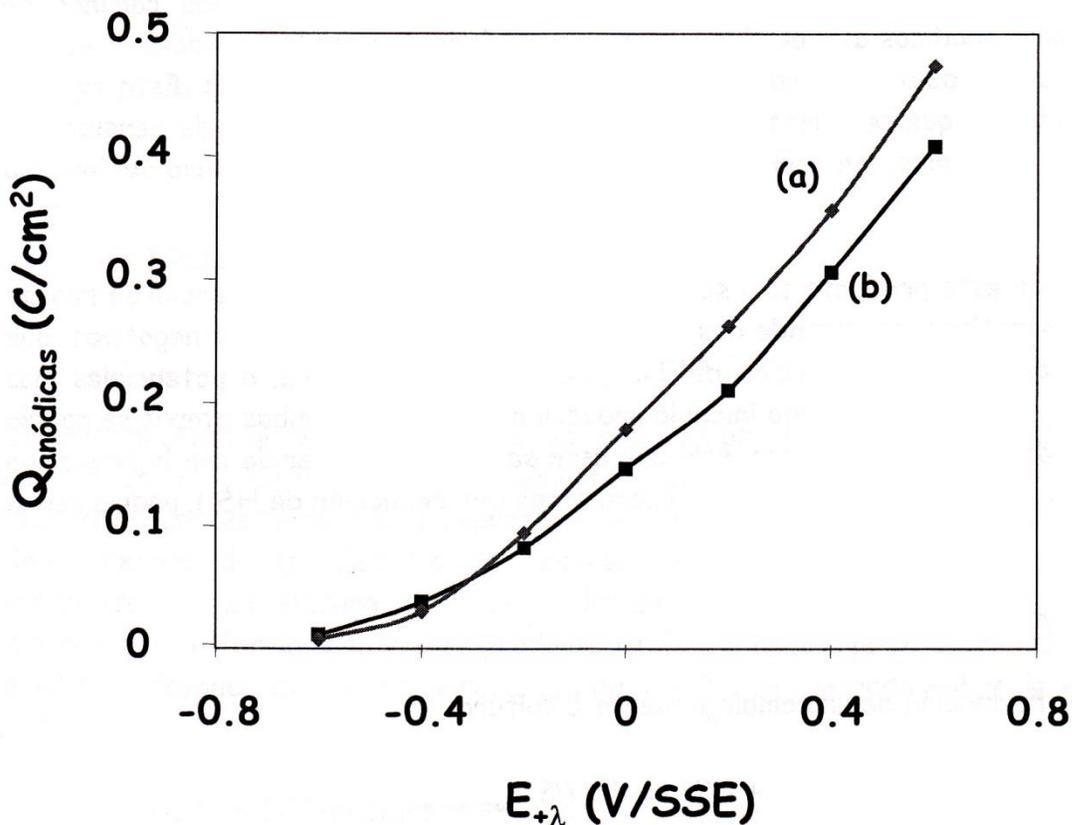


Figura 4.8. Variación de la densidad de carga anódica transferida voltamperométricamente en función de los $E_{+\lambda}$ aplicados. Esta se determinó a través del área bajo la curva, de cada uno de los voltamperogramas obtenidos a los diferentes $E_{+\lambda}$ impuestos, a partir del potencial de corrosión hasta el potencial de inversión, con los sistemas electrolíticos: (a) 0.01 M $(NH_4)_2S$ y (b) 0.01 M $(NH_4)_2S$ conteniendo 10 ppm CN^- .

Dado que en la literatura se ha informado que los CN^- disuelven de manera selectiva al sulfuro de hierro más simple (triofita, FeS) [18], se podría establecer que el primer proceso que se manifiesta en los voltamperogramas obtenidos en dirección positiva

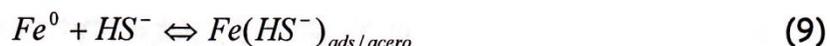
corresponde a la formación de este sulfuro de hierro, el cual es parcialmente disuelto por la presencia de iones CN^- , y el segundo proceso correspondería a la formación de un sulfuro de hierro de diferente estequiometría al primero, posiblemente más rico en hierro (mackinawita, $\text{Fe}_{(1+x)}\text{S}$), dado que a mayores sobrepotenciales anódicos se disuelve una mayor cantidad de hierro. Este sulfuro de hierro puede ser más difícil de disolver por los iones CN^- .

Los resultados obtenidos hasta el momento permiten establecer que la corrosión del acero en los medios amargos alcalinos ($\text{pH}=9.5$), incluye al menos dos caminos de disolución (picos anódicos a_2 y a_3), los cuales se ven afectados por la formación inicial de una película de productos de corrosión con características protectoras. Esta película podría ser la misma que se forma en el pico anódico a_2 , ya que el máximo de densidad de corriente de este pico, se manifiesta al mismo valor de potencial de inicio del barrido (-0.87 V).

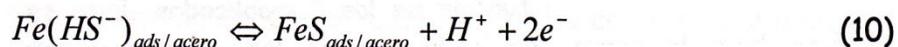
La formación de este producto sólo se observa cuando el barrido de potencial se realiza en dirección negativa y comprende dos etapas: Una, a potenciales menos negativos que -1.6 V/SSE (antes de la reducción del HS^- , ver Tabla 4.2) y otra, a potenciales más negativos que -1.6 V/SSE (cuando inicia la reducción del HS^-). En ambas etapas se podría estar formando el mismo producto, sólo que éste se ve más favorecido con la reducción del HS^- . El mecanismo propuesto en la primera etapa (sin reducción de HS^-), podría ser el siguiente:

1. Primera etapa ($E_{\lambda} < -1.6 \text{ V/SSE}$):

(a) Formación de un complejo hierro-bisulfuro:



(b) Reacción de oxidación del complejo hierro-bisulfuro:

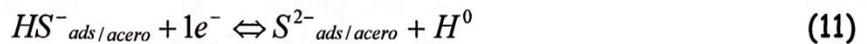


La reacción (10) indica la formación de una película de triolita (FeS) sobre la superficie metálica, la cual podría ser la causante de la pasivación inicial del acero. Al potencial inicial de barrido podría estarse formando un pequeño porcentaje de esta película, la cual puede ser posteriormente disuelta en el pico anódico a_2' (reacción inversa 10). No obstante al invertir el barrido y aplicar el sobrepotencial necesario, se favorece la formación de esta película.

La segunda etapa comprendería el incremento del espesor del producto formado en la primer etapa; el cual es favorecido por la reducción del HS^- . El mecanismo propuesto es el siguiente:

2. Segunda etapa ($E_{\lambda} > -1.6$ V/SSE):

(c) Reacción de reducción, barrido directo:



(d) Reacción de oxidación, barrido inverso:



(e) Reacción química:

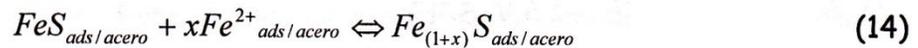


El segundo proceso de disolución (pico anódico a_3), es prácticamente independiente de la reducción del HS^- ; no obstante, el producto de corrosión que se forma en el pico de oxidación a_3 , corresponde a un compuesto donde intervienen los sulfuros, ya que en el sistema exento de $(NH_4)_2S$ no se observó este proceso. Este producto podría corresponder a un sulfuro de hierro deficiente en sulfuros y rico en hierro (mackinawita). La formación de este producto se lleva a cabo a potenciales más positivos que -0.4 V, después de que un porcentaje de triolita es formado sobre la superficie metálica.

Se ha informado en la literatura, que la mackinawita se forma a través de la reacción entre el H_2S y el Fe^{2+} , formándose inicialmente un precipitado desordenado con una composición que se aproxima a la del $Fe(HS)_2$. Después de un tiempo determinado el $Fe(HS)_2$ pierde azufre (y posiblemente agua) y es convertido a un FeS amorfo, que posteriormente adopta la estructura de la mackinawita [30].

Basándonos en esto y en la propuesta de que a partir del potencial de corrosión (-0.87 V) hasta el E_{λ} de -0.4 V se forma un porcentaje de triolita (FeS), se podría partir de este compuesto, para formar la película de mackinawita ($Fe_{(1+x)}S$), de acuerdo a las siguientes reacciones:

3. Primer etapa ($E_{+λ} < -0.4$ V/SSE):



donde $x < 0.12$.

La velocidad de nacimiento de los primeros núcleos de mackinawita podría verse retrasada por la formación parcial de triolita (FeS).

Conforme se incrementa el $E_{+λ}$ se podría estar disolviendo un porcentaje mayor de Fe(0), por lo que el valor de x se podría estar incrementando también.

Con el fin de obtener información acerca de las propiedades eléctricas de la interfase acero-medio amargo, en las etapas iniciales del proceso de corrosión (formación de triolita), se procedió a realizar un estudio de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).

Este estudio se realizó a una amplitud de 10 mV/SSE, a partir del potencial de corrosión (-0.91V/SSE, en el sistema que contiene CN^- y -0.88V/SSE en el sistema exento de CN^-). El intervalo de frecuencias empleado fue de 10 kHz a 0.01 Hz.

4.2.3 Estudio de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), a pH=9.5.

En la figura 4.9 se muestran los gráficos típicos de Nyquist (4.9a) y sus correspondientes gráficos de Bode en fase (4.9b) para el sistema amargo en ausencia (4.9ai y 4.9bi) y presencia de CN^- (4.9aii y 4.9bii), a pH=9.5.

Puede observarse, de manera general, que ambos sistemas (con y sin CN^-), muestran respuestas de impedancia similares entre sí, tal como se observó con voltamperometría cíclica; no obstante, en este caso, se observan algunas diferencias importantes en la región de bajas frecuencias.

Cabe resaltar que los diagramas de Nyquist muestran valores de impedancia, tanto en la parte real como en la imaginaria (figura 4.9a), del orden de $k\Omega$, sugiriendo de esta manera la formación inicial de una película protectora. En ambos diagramas, se observa la presencia de un bucle capacitivo en la región de frecuencias intermedias. Este bucle es asimétrico en ambos casos y presenta un diámetro mayor para el sistema exento de CN^- (4.9ai), lo cual podría indicar la presencia de dos constantes de tiempo englobadas en el

bucle capacitivo. La región de bajas frecuencias, muestra una constante de tiempo, que podría estar asociada a un comportamiento difusivo tipo Warburg.

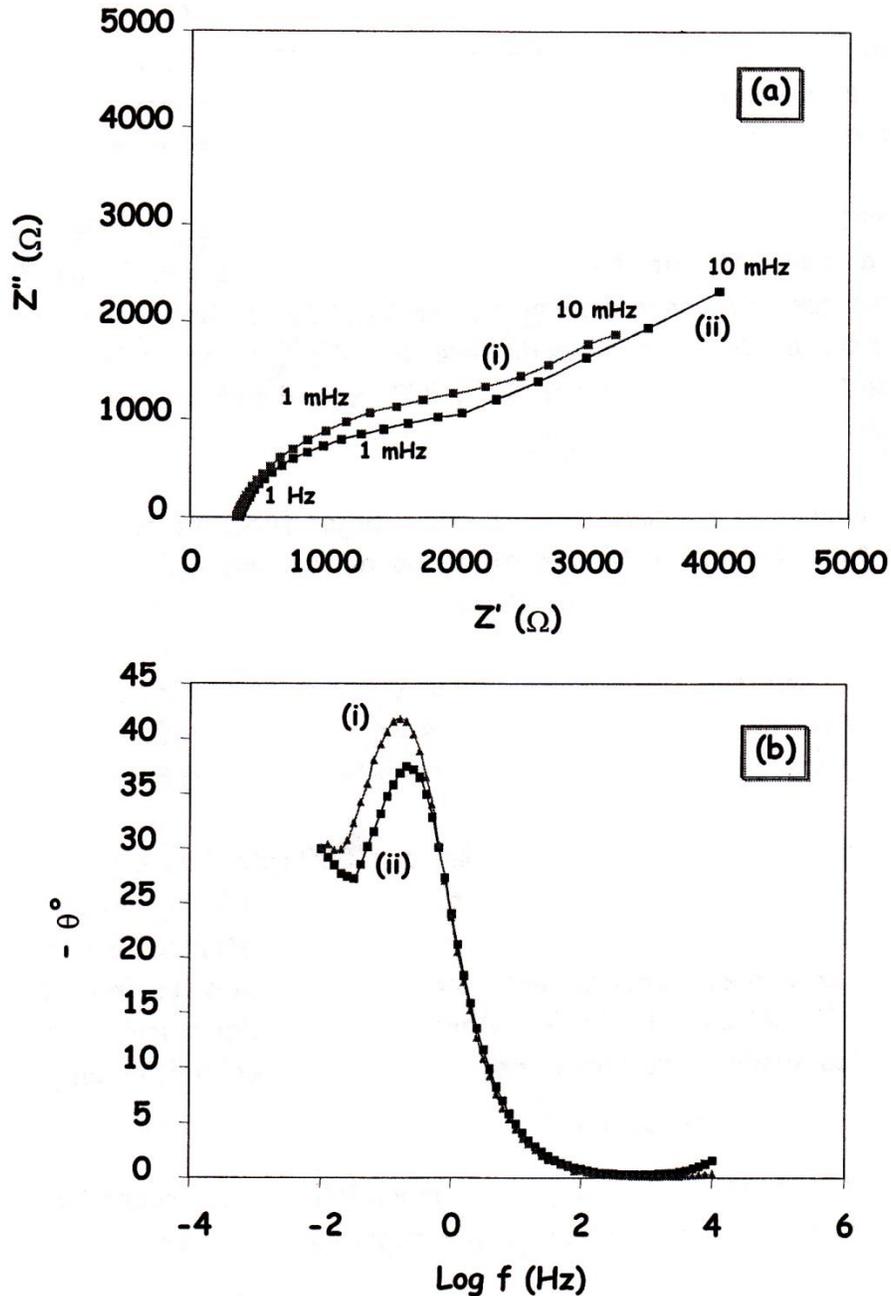


Figura 4.9. Gráficos típicos de Nyquist (4.9a) y de Bode de fase (4.9b), típicos del sistema 0.01 M $(NH_4)_2S$ en ausencia de CN^- (i) y conteniendo 10 ppm de iones CN^- (ii), a pH=9.5, sobre acero al carbono. El intervalo de frecuencias empleado fue de 10 KHz a 0.01 Hz y la amplitud de potencial fue de 10 mV, a partir del potencial de corrosión.

Capítulo IV. Análisis y Discusión de Resultados.

Es importante mencionar que cuando estos diagramas se trazan con sistemas que contienen una concentración 10 veces mayor de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, los valores de impedancia son mucho menores [4-6].

Una vez que se alcanza el proceso de relajación faradaica (frecuencias menores de 1 Hz), se observa que el sistema que contiene iones CN^- muestra mayores componentes imaginarias de la impedancia, comparado con el sistema exento de estos iones.

Los correspondientes diagramas de ángulo de fase (Bode, figura 4.9b) muestran la presencia de una constante de tiempo bien definida, en la región de frecuencias intermedias y otra que no alcanza a formarse, en la región de bajas frecuencias. Estas constantes de tiempo presentan ángulos de fase de 43° y 30° , respectivamente, para el sistema exento de CN^- (figura 4.9bi) y de 38° y 30° , para el sistema que contiene 10 ppm de CN^- (figura 4.9bii).

Con el fin de establecer si el proceso observado a bajas frecuencias corresponde a un proceso difusivo tipo Warburg o bien, a otro tipo de proceso difusivo, se procedió a realizar el estudio de impedancia rotando el electrodo de trabajo.

En la figura 4.10 se muestran los gráficos típicos de Nyquist (4.10a) y de Bode (4.10b) para el sistema exento de CN^- , a las velocidades de rotación de 1000 (figura 4.10ii) y 2000 (figura 4.10iii) rpm. Las condiciones restantes se mantuvieron constantes.

Puede observarse que las condiciones hidrodinámicas (1000 rpm, figura 4.10i y 2000 rpm, figura 4.10ii) modifican los diagramas de impedancia tanto en la región de frecuencias intermedias como en la de bajas frecuencias. Por lo tanto, se establece que el proceso de corrosión del acero en el medio amargo, está controlado por la difusión de las especies desde el seno de la solución hacia la interfase película/disolución (difusión tipo Warburg). Respuestas similares se obtuvieron con el medio electrolítico en presencia de 10 ppm de CN^- .

Para obtener los parámetros eléctricos que describan la interfase acero-medio amargo, se procedió a seleccionar el circuito eléctrico que represente físicamente a los sistemas en estudio.

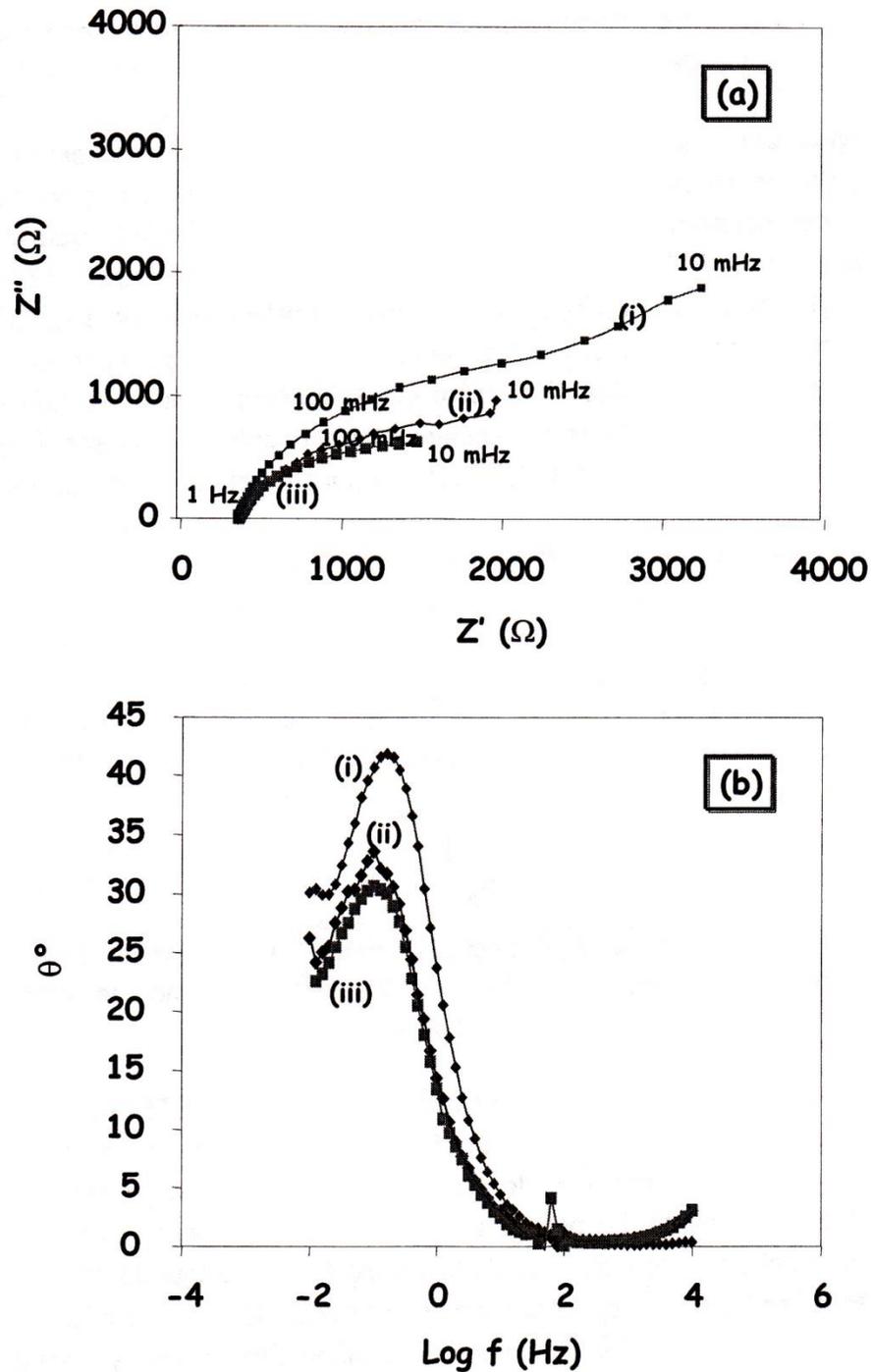


Figura 4.10. Gráficos típicos de Nyquist (4.10a) y de Bode de fase (4.10b), empleando el sistema 0.01 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, exento de CN^- a $\text{pH}=9.5$ sobre acero al carbono, obtenidos a diferentes velocidades de rotación del electrodo: i) 0 rpm, ii) 1000 rpm y iii) 2000 rpm. El intervalo de frecuencias empleado fue de 10 KHz a 0.01 Hz y la amplitud de potencial fue de 10 mV, a partir del potencial de corrosión (-0.91 V).

4.2.3.1 Selección de los circuitos eléctricos equivalentes para ajustar los diagramas de impedancia, a pH=9.5.

En estudios previos, donde se discute la formación de películas en ambientes amargos, el proceso global de corrosión del acero se simuló empleando un circuito eléctrico equivalente con tres constantes de tiempo en serie [4, 5]. Como se discutió arriba, los diagramas de impedancia de la figura 4.9 podrían indicar la presencia de tres constantes de tiempo: dos englobadas en el bucle capacitivo, debido a que éste es asimétrico y achatado, y una en la región de bajas frecuencias, asociada al proceso de difusión de especies. En base a esto, se empleó el circuito eléctrico mostrado en la figura 4.11, para ajustar los diagramas de impedancia experimentales, obtenidos en ausencia y presencia de CN^- sin rotar el electrodo (figura 4.9 y 4.10i), a partir del algoritmo de Boukamp.

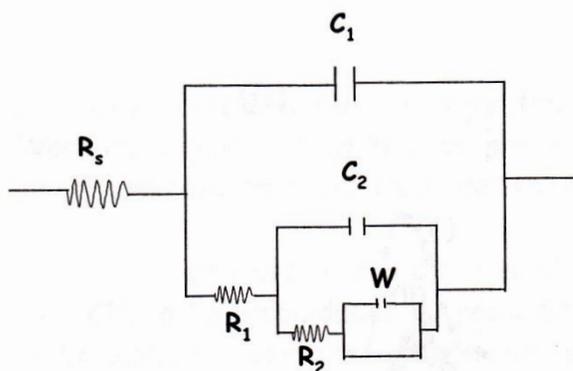


Figura 4.11. Circuito eléctrico equivalente empleado para ajustar los diagramas experimentales de impedancia, obtenidos con los sistemas amargos alcalinos, en ausencia y presencia de CN^- (4.9a y 4.9b), a pH=9.5.

De manera general y basándonos en los resultados obtenidos por EIS, se establece que la formación de la película inicial de productos de corrosión involucra dos etapas principales: una, asociada a un proceso de transferencia de carga y otra, asociada a un proceso de transporte de masa. La primera etapa se puede representar con la primera constante de tiempo del circuito eléctrico de la figura 4.11. La segunda etapa se divide en dos pasos, los cuales se podrían representar con las otras dos constantes de tiempo del circuito eléctrico. Estos dos pasos ocurren de manera simultánea y corresponden al transporte de los iones hierro de la interfase metal/película a la interfase película/solución y al transporte de los iones HS^- hacia la película, o bien, hacia la superficie metálica, a través de la película.

Debido a esto, los elementos del circuito eléctrico de la figura 4.11 son asociados a los siguientes procesos: R_s , es la resistencia de la solución, R_1 es la resistencia de

transferencia de carga, sea en la interfase acero/película o bien, en la interfase película/solución. C_1 es la capacitancia ideal de la carga de la doble capa, R_2 y C_2 corresponden al arreglo eléctrico que describe el proceso de difusión de los iones Fe^{2+} , a través de la película. W_3 la impedancia de difusión de la especie electroactiva (HS^-), de la solución hacia la película de productos de corrosión. La resistencia de la solución para el sistema que contiene iones CN^- , es de 352Ω y para el sistema exento de CN^- , es de 372Ω . Estos valores permiten establecer que la resistencia óhmica que presentan los sistemas electrolíticos, tanto en presencia como en ausencia de CN^- , es muy grande.

Los parámetros restantes obtenidos a partir del ajuste con el circuito eléctrico equivalente de la figura 4.11, para cada sistema a 0 rpm se muestran en la Tabla 4.3.

Los valores de cada uno de los parámetros mostrados en la Tabla 4.3, permiten establecer que los CN^- modifican ligeramente el proceso de corrosión del acero al potencial de circuito abierto.

Tabla 4.3. Parámetros obtenidos a partir del mejor ajuste de los diagramas de impedancia experimentales trazados a una amplitud de 10mV/SSE a partir del potencial de corrosión, con el circuito eléctrico equivalente de la figura 4.9.

Parámetro	Sistema	Sistema
	0.01M $(NH_4)_2S$	0.01M $(NH_4)_2S$ + 10 ppm CN^-
$R_1 (\Omega)$	522	507
$C_1 (\mu F)$	650	550
$R_2 (\Omega)$	1349	1089
$C_2 (\mu F)$	640	610
W (mho) 1×10^3	2.1	1.9

En ambos sistemas, con y sin CN^- , la capacitancia de la doble capa (C_1) presenta valores fuera del intervalo de los informados para superficies limpias (50-100 μF) [30]; corroborando, de esta manera, que al potencial de corriente nula se forma una película homogénea (capacitor ideal) de productos de corrosión. Por lo tanto, se establece que al potencial de corrosión en ausencia y presencia de CN^- a pH=9.5, se forman dos interfases: una, entre el acero y la película y otra, entre la película y la solución. De esta manera, se establece que el proceso de transferencia de carga se lleva a cabo en la interfase película-solución.

4.2.3.2 Análisis de los parámetros obtenidos a partir del ajuste de los diagramas de impedancia experimentales, al circuito eléctrico con tres constantes de tiempo.

Debido a que los valores de C_1 , asociados a la capacitancia de la doble capa presentan valores distintos en ambos sistemas electrolíticos, se puede establecer que los iones CN^- modifican las propiedades dieléctricas de la película de productos de corrosión, formada al potencial de equilibrio. La disminución de la capacitancia de la doble capa en presencia de CN^- , se podría atribuir al cambio de la constante dieléctrica (ϵ) de la película, o bien, al aumento del espesor (X) de la misma, ya que la capacitancia es inversamente proporcional al espesor y a la constante dieléctrica.

No obstante, un aumento en el espesor de la película podría traer como consecuencia que la resistencia a la transferencia de carga sea mayor, caso contrario a lo obtenido. Esto podría sugerir que la película formada en presencia de CN^- , presenta características porosas.

Los valores de R_2 y C_2 , indican que el proceso de transporte de los iones hierro (Fe^{2+}) a través de la película, es menos resistivo en presencia de CN^- . Los parámetros obtenidos para el proceso de difusión tipo Warburg, W , están de acuerdo con los informados para la difusión de especies a través de películas de sulfuros de hierro [4-6].

En base a lo anterior y dado que el proceso de corrosión, al potencial de equilibrio, está controlado por la difusión de especies a través de una película, se puede emplear la derivación propuesta por Dawson, Jhon y Buck [31, 32], para determinar el espesor de la película formada en el medio amargo en presencia y ausencia de CN^- .

Esta determinación se puede llevar a cabo cuando existe difusión de alguna especie a través de una película, y cuando, además, el diagrama de Nyquist muestra un bucle capacitivo bien definido, como es el caso de los espectros de impedancia mostrados en la figura 4.7a.

4.2.3.3 Evaluación del espesor de la película de sulfuros de hierro formada al potencial de corrosión en el sistema amargo, en presencia y ausencia de CN^- , a pH=9.5.

El espesor de la película se determinó considerando una impedancia de difusión finita ($\omega \rightarrow 0$ y $Z \rightarrow 0$), expresada en términos de su componente real e imaginaria, de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$Z'_{Dr} = \frac{\sigma}{\omega_{m\acute{a}x}^{1/2}} \left(\frac{\sinh(K\omega_{m\acute{a}x}^{1/2}) + \sin(K\omega_{m\acute{a}x}^{1/2})}{\cosh(K\omega_{m\acute{a}x}^{1/2}) + \cos(K\omega_{m\acute{a}x}^{1/2})} \right) \quad (15)$$

$$Z''_{Di} = \frac{\sigma}{\omega_{m\acute{a}x}^{1/2}} \left(\frac{\sinh(K\omega_{m\acute{a}x}^{1/2}) - \sin(K\omega_{m\acute{a}x}^{1/2})}{\cosh(K\omega_{m\acute{a}x}^{1/2}) + \cos(K\omega_{m\acute{a}x}^{1/2})} \right) \quad (16)$$

Donde Z'_{Dr} y Z'_{Di} están asociados a la impedancia de difusión real e imaginaria respectivamente, σ es el coeficiente de Warburg, asociado a un proceso de difusión a través de una película, K_f es el factor de difusión y $\omega_{m\acute{a}x}$, es la frecuencia máxima. Z'_{Dr} , Z'_{Di} y $\omega_{m\acute{a}x}$ se obtienen de los diagramas de impedancia experimentales, en el valor máximo de la impedancia imaginaria. K_f se obtiene de la siguiente ecuación:

$$K_f \omega_{m\acute{a}x} = 5.069 \quad (17)$$

Este factor se relaciona con el espesor de la película a partir de la siguiente ecuación:

$$K_f = X \left[\frac{2}{D} \right]^{1/2} \quad (18)$$

Donde X es el espesor de la película y D es el coeficiente de difusión de los iones Fe^{2+} .

Los límites de Z'_{Dr} y Z''_{Di} en bajas frecuencias deberán corresponder a las siguientes expresiones:

$$Z'_{Dr} = \sigma K_f \quad (19)$$

$$Z''_{Di} = 0 \quad (20)$$

La impedancia real Z'_{Dr} corresponde al valor R_2 obtenido del ajuste debido a la difusión en la película. Los términos R_2 y Q_2 están asociados con la difusión de los iones hierro a través de ésta. Para determinar el espesor de la película, se empleó un valor de 4.3×10^{-11} cm^2/s para el coeficiente de difusión de los iones Fe^{2+} a través de películas de sulfuro de hierro, determinado por H. Vedage y col. [1].

Los valores de $\omega_{m\acute{a}x}$, Z''_{Di} y del espesor, X, de la película de sulfuros de hierro formada en el medio amargo en presencia y ausencia de CN^- , se muestran en la Tabla 4.4.

Puede observarse que los CN^- disminuyen el espesor de la película, por lo que al disminuir C_1 disminuye entonces el valor de la constante dieléctrica. Esto está de acuerdo con los

resultados obtenidos con la evolución del potencial en función del tiempo de inmersión y con CV.

Tabla 4.4. Datos de frecuencia máxima e impedancia imaginaria, para determinar el espesor de la película de sulfuros de hierro formada al potencial de corrosión, en el medio amargo en presencia y ausencia de CN^- , a $\text{pH}=9.5$. Espesores de la película de productos de corrosión determinados.

Sistema	$\omega_{\text{máx}}$ (Hz)	$-Z''_{\text{Di}}$ (Ω)	X (μm)
0.01M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$	0.0316	1060	7.4
0.01M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ + 10 ppm CN^-	0.0398	1200	5.9

Con el fin de establecer las leyes de nucleación y crecimiento que rigen la formación de las películas de triolita (potenciales menos positivos que -0.4 V/SSE) y mackinawita (potenciales más positivos que -0.4 V/SSE) en presencia y ausencia de CN^- , se procedió a realizar series de experimentos de pulso potencioestático, empleando la técnica de cronoamperometría. Los pulsos de potencial aplicados, se tomaron de la región voltamperométrica (ver figuras 4.4, 4.5 y 4.7), donde inicia el proceso de disolución del acero (-0.87 y -0.91 V/SSE, con CN^- y sin CN^- , respectivamente) hasta el potencial anódico de 0.6 V/SSE.

Cabe mencionar que en los estudios hasta ahora registrados existe muy poca información acerca de los modelos de nucleación y crecimiento de las películas de sulfuros de hierro en ambientes de refinería.

4.2.4 Estudio cronoamperométrico, a $\text{pH}=9.5$.

En la figura 4.12 se muestran las familias de transitorios de pulso anódico, típicos del sistema acero al carbono-disolución 0.01 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ en ausencia de CN^- (4.12a) y conteniendo 10 ppm de estos iones (4.12b), a $\text{pH}=9.5$. Todos los transitorios de corriente se obtuvieron imponiendo dobles pulsos de potencial, durante tres minutos cada uno. El primer pulso aplicado corresponde al proceso de oxidación del acero, con la consecuente formación de la película de productos de corrosión; mientras que el segundo pulso, corresponde a la reducción parcial de esos productos de corrosión. El intervalo de pulsos anódicos aplicados varió entre -0.6 a 0.6 V y el pulso catódico se mantuvo constante en -1.8 V. En la figura 4.12 sólo se muestra la corriente de pulso directo.

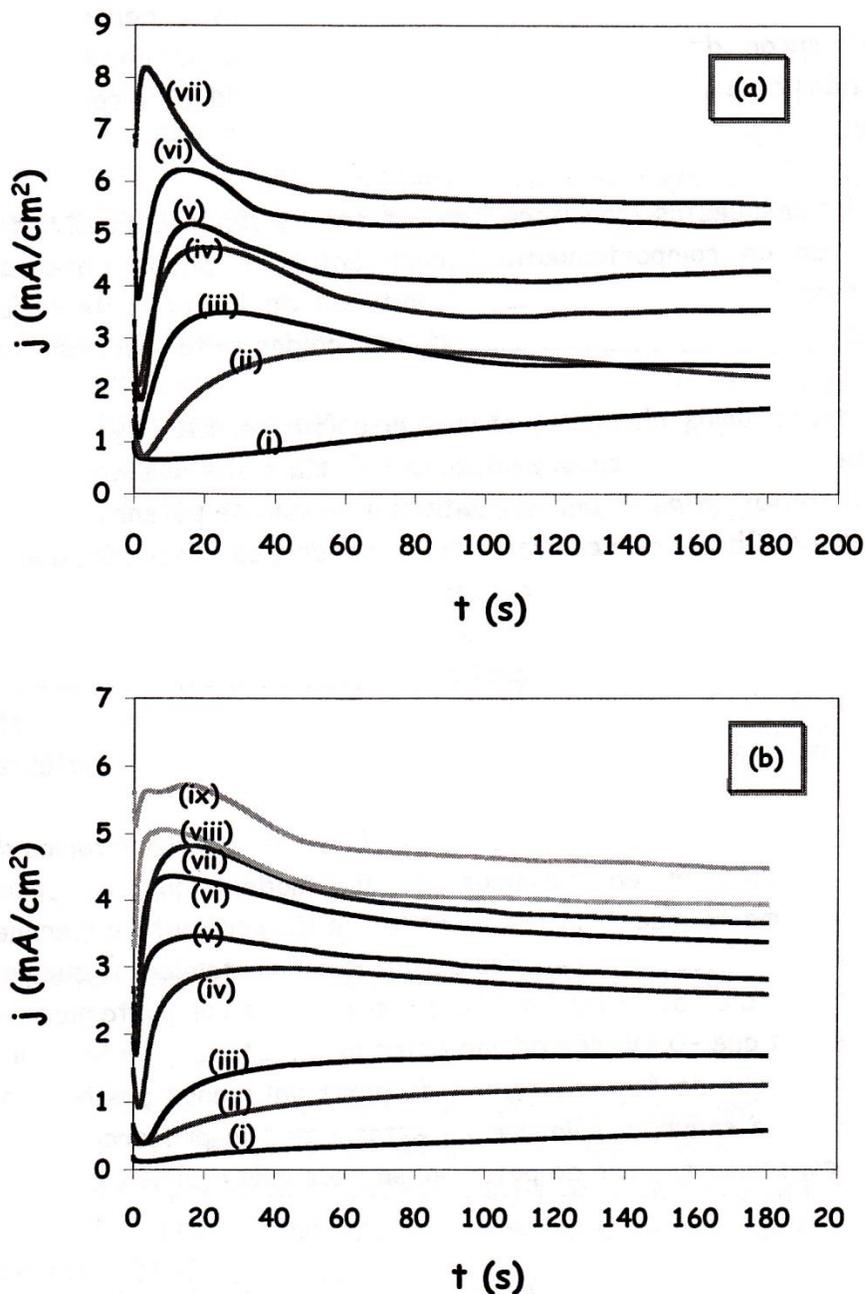


Figura 4.12. Transitorios de corriente típicos para la oxidación del acero al carbono en 0.01 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ en ausencia de CN^- (4.12a) y en presencia de 10 ppm de CN^- (4.12b), a pH=9.5. Para el sistema en ausencia de CN^- se aplicaron los siguientes pulsos de potencial: (i) -0.6, (ii) -0.5, (iii) -0.4, (iv) -0.3 (v) -0.2, (vi) 0.0, (vii) 0.2, (viii) 0.4 y (ix) 0.6 V/SSE. Para el sistema en presencia de CN^- se aplicaron los siguientes pulsos de potencial: (i) -0.6, (ii) -0.4, (iii) -0.2, (iv) 0.0 (v) 0.2, (vi) 0.4, (vii) 0.6 V/SSE.

Los transitorios obtenidos a pulsos de potencial más positivos (-0.3, -0.2, 0.2, 0.4 V/SSE, figuras 4.12iv-vii), muestran la presencia de un máximo en la densidad de corriente anódica, el cual surge después del salto de la carga de la doble capa. En estos transitorios el tiempo en que se alcanza el mínimo en la densidad de corriente, disminuye sustancialmente.

A pesar de que las respuestas transitorias en presencia y ausencia de CN^- (figuras 4.10a y 4.10b), muestran un comportamiento similar entre sí, puede observarse que la presencia de estos iones disminuyen las magnitudes de la corriente anódica (figura 4.12b), lo cual está de acuerdo con los resultados obtenidos voltamperométricamente.

Las respuestas transitorias obtenidas en ausencia (figura 4.12a) y presencia de CN^- (figura 4.12b) muestran en este caso, evidencias más claras de dos tipos de crecimiento completamente distintos entre sí: uno, durante el intervalo de potencial de -0.6 a -0.4 V (figuras 4.10a i-iii y 4.10b i-ii, respectivamente) que podría corresponder a la formación y crecimiento de la primera película de productos de corrosión (posiblemente triolita, FeS) y otro, a pulsos de potencial más positivos que -0.4 V, correspondiente a la nucleación y crecimiento de la segunda película (posiblemente mackinawita). Este comportamiento sustenta los resultados obtenidos con voltamperometría cíclica y pone de manifiesto que inicialmente se forma una película que pasiva ligeramente la superficie metálica.

La corriente total, j_T , asociada a la formación de cada uno de los transitorios de la figura 4.12, se puede interpretar en términos de un modelo que comprende varias contribuciones, tal como lo muestran los transitorios de corriente experimentales. La estimación de j_T se realizó separando los dos distintos comportamientos que muestran los transitorios experimentales de la figura 4.12. En el segundo comportamiento, pulsos de potencial más positivos que -0.4V, se podrían estar manifestando, tanto la presencia de la primera película (la que se forma a pulsos de potencial menos positivos que -0.4V), como la presencia de la segunda, sólo que en estos casos la primera película se hace menos importante conforme el pulso de potencial se hace más positivo; caso contrario de la segunda.

4.2.4.1 Determinación del modelo teórico que describe la densidad de corriente, j_T , asociada al crecimiento de la primera película de productos de corrosión. Análisis de los transitorios obtenidos en el intervalo de potencial de -0.6 a -0.4 V/SSE.

De manera general, se observa que cada uno de los transitorios muestran inicialmente una caída en la densidad de corriente, típica de la carga de la doble capa. Los transitorios

obtenidos a los pulsos de potencial de -0.6, -0.5 y -0.4 V/SSE, a pH=9.5 (figuras 4.12ai,ii,iii y 4.12bi,ii,iii), muestran un comportamiento similar entre sí. Inicialmente, éstos presentan una caída en la densidad de corriente, alcanzando un mínimo, j_{min} , en el tiempo t_{min} , seguido por un incremento continuo en la densidad de corriente, hasta alcanzar el estado estacionario, el cual es función del pulso de potencial aplicado. A medida que se incrementa el pulso de potencial anódico, t_{min} disminuye y j_{min} aumenta. Este comportamiento inicial podría indicar la formación de un producto con propiedades pasivas.

La corriente total asociada a la nucleación y crecimiento de la primera película de productos de corrosión (posiblemente triolita, FeS) podría determinarse considerando dos contribuciones distintas: una, correspondiente a la carga de la doble capa (j_{dl}) y otra, correspondiente a la formación y crecimiento de la película de triolita (j_{pt}) [29]. La suma de esas contribuciones expresadas como densidades de corriente es:

$$j_t = j_{dl} + j_p \quad (21)$$

Para estimar la contribución de la carga de la doble capa (j_{dl}), se utilizó la aproximación que hicieron M. H Holzle y colaboradores, representada por la ecuación 22 (ver anexo B) [33].

$$j_{DL} = k_1 \exp(-k_2 t) \quad (22)$$

Donde:

k_1 y k_2 son las constantes asociadas con los procesos de adsorción-desorción, respectivamente.

La estimación de la densidad de corriente asociada a la nucleación y crecimiento de la película de triolita, j_p , se realizó comparando los transitorios de corriente experimentales con las representaciones teóricas $j-t$ ya reportadas en la literatura (ver anexo B), las cuales han sido utilizados para la determinación del tipo de crecimiento de una nueva fase [28, 34-39]. El crecimiento de la película de triolita se describió adecuadamente con la contribución de la carga de la doble capa y con el modelo teórico tridimensional progresivo controlado por la difusión ($3D_{pld}$), tanto en ausencia como en presencia de CN^- . Sustituyendo la ecuación (22) y la que describe al modelo $3D_{pld}$ (ver anexo B) en la ecuación (21) se obtiene:

$$j_t = P_1 \exp(-P_2 t) + \frac{P_3}{t^{1/2}} \left(\frac{4}{3} \right) \left[1 - \exp \left(-P_4 t \left(1 - \frac{(1 - \exp(-At))}{(At)} \right) \right) \right] \quad (23)$$

donde:

$$P_1 = k_1 \quad (24)$$

$$P_2 = k_2 \quad (25)$$

$$P_3 = nFc \frac{D^{1/2}}{\pi^{1/2}} \quad (26)$$

$$P_4 = 2\pi^{3/2} \left(\frac{2Mc}{\rho} \right)^{1/2} D N_0 \quad (27)$$

nF es la carga molar transferida durante el crecimiento de una nueva fase.

c es la concentración de la especie electroactiva en mol/cm³.

D es el coeficiente de difusión.

M es el peso molecular de la nueva fase formada sobre la superficie metálica, en g/mol.

N_0 es la densidad numérica de sitios activos.

ρ es la densidad de la fase formada sobre la superficie metálica, en g/cm³.

A está asociada a la constante de velocidad de nucleación.

Con la ecuación (23) se realizaron ajustes no lineales empleando el software statistics y el método Quasi-Newton. Los mejores ajustes obtenidos se muestran en la figura 4.13, para el sistema amargo en ausencia de CN⁻ (figura 4.13a), como para el sistema amargo en presencia de 10 ppm de estos iones (figura 4.13b).

Los parámetros P_1 y P_2 , para los sistemas amargos en ausencia de CN⁻ y en presencia de estos iones, obtenidos del ajuste se muestran en la Tabla 4.5. Estos parámetros están asociados a las constantes de adsorción-desorción (ecuaciones 24 y 25), durante el cargado de la doble capa.

Tabla 4.5. Parámetros, P_1 y P_2 , obtenidos a partir del mejor ajuste de los datos experimentales, correspondientes a los pulsos de potencial de -0.6 a -0.4 V/SSE, con la ecuación (23), para el sistema amargo en ausencia y presencia de CN⁻.

E (V/SSE)	$k_1 \times 10^4$ (A/cm ²) (ausencia CN ⁻)	$k_1 \times 10^4$ (A/cm ²) (10 ppm CN ⁻)	$k_2 \times 10^2$ (s ⁻¹) (ausencia CN ⁻)	$k_2 \times 10^2$ (s ⁻¹) (10 ppm CN ⁻)
-0.6	15.2	1.1	6.0	1.8
-0.5	-	3.5	-	1.6
-0.4	28.3	4.0	49.0	2.2

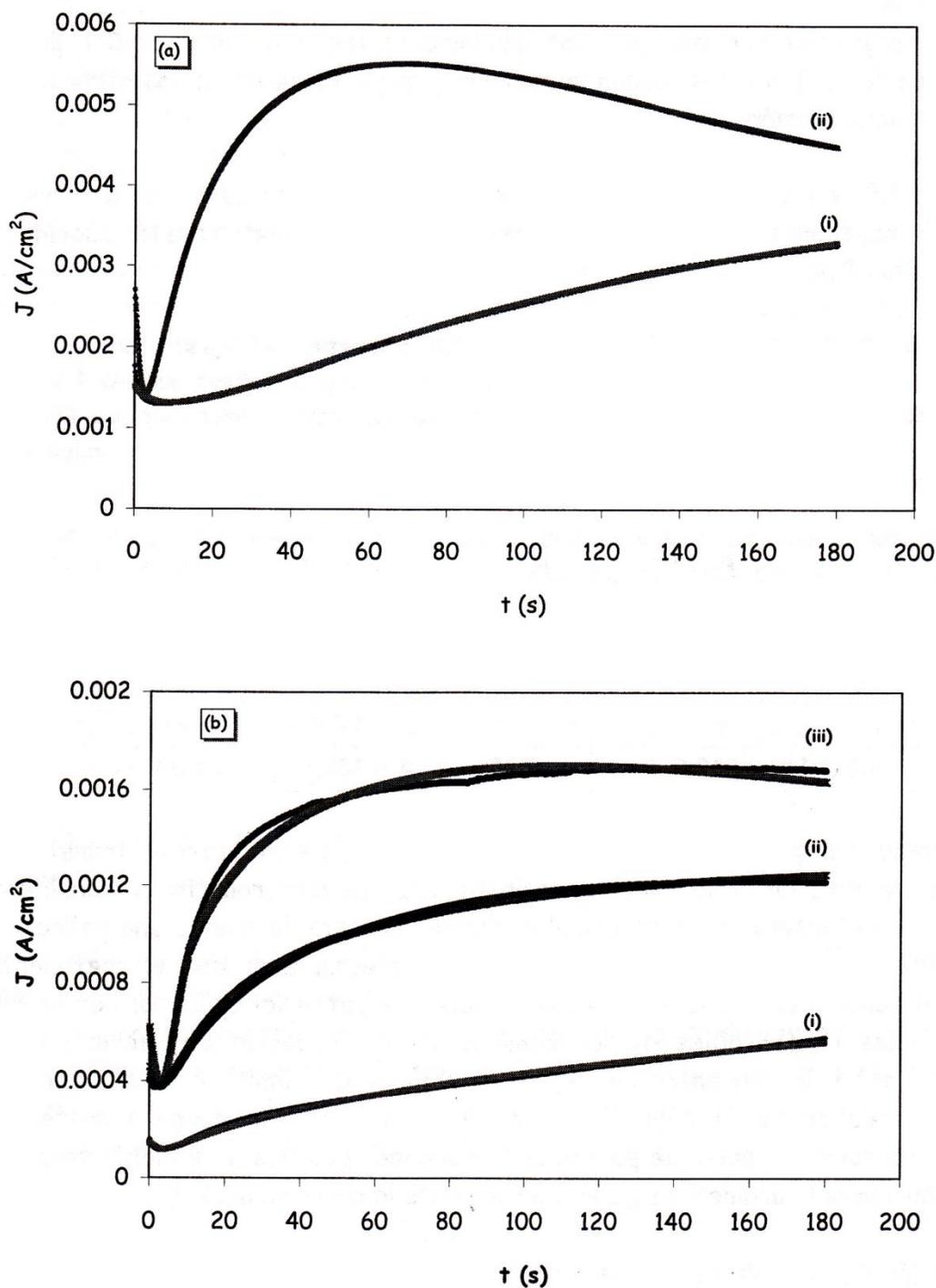


Figura 4.13 Transitorios de corriente experimentales ajustados a la ecuación (23). Los sistemas empleados fueron: (a) 0.01 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ y (b) 0.01 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ + 10 ppm CN^- . Los pulsos de potencial aplicados para el sistema en ausencia de CN^- , fueron: (i) -0.6 y (ii) -0.4 V y para el sistema en presencia de CN^- , (i) -0.6, (ii) -0.5 y (iii) 0.4V.

Los valores de los parámetros P_1 y P_2 indican que los procesos de adsorción-desorción, durante el cargado de la doble capa, son más importantes en ausencia de CN^- , por lo que se establece que estos iones juegan un papel muy importante desde las etapas iniciales del proceso de corrosión.

En la Tabla 4.6 se muestran los parámetros P_3 , P_4 y A , obtenidos de los ajustes de los transitorios experimentales con la ecuación (23). Estos parámetros están asociados con el crecimiento $3D_{pld}$.

Tabla 4.6. Parámetros, P_3 , P_4 y A obtenidos a partir del ajuste de los datos experimentales, correspondientes a pulsos de potencial más positivos que -0.4 V/SSE, con la ecuación (23), para el sistema amargo en ausencia y presencia de CN^- . Se consideró la contribución de la doble capa y la contribución de un crecimiento 3D progresivo limitado por difusión.

E (V)	$P_3 \times 10^4$ (sin CN^-)	$P_3 \times 10^4$ (10 ppm CN^-)	$P_4 \times 10^2$ (sin CN^-)	$P_4 \times 10^4$ (10 ppm CN^-)	A (s^{-1}) (sin CN^-)	A (s^{-1}) (10 ppm CN^-)
-0.6	12.83	539	0.017	0.061	0.17	0.18
-0.5	-	2.0	-	58.4	-	0.17
-0.4	4.6	2.0	204.0	105.1	0.34	0.35

Tomando en cuenta que el parámetro P_3 (ecuación 26) involucra la carga transferida, el coeficiente de difusión y la concentración de especie electroactiva y considerando, además, que en el intervalo de potencial analizado, se está formando una película de la misma naturaleza química (triolita, FeS), se podría establecer que el coeficiente de difusión (D) tendría el mismo valor en cada pulso de potencial aplicado; por lo que las únicas variables responsables de los cambios en P_3 (ecuación 26) serían, la carga transferida (nF) y la concentración (c) de la especie que limita el crecimiento de la película formada sobre la superficie metálica. Dado que la carga transferida se incrementa conforme el pulso de potencial se hace más positivo, la variable responsable de la disminución del parámetro P_3 , sería únicamente la concentración (c).

La disminución de los valores del parámetro P_3 , conforme el pulso de potencial es más positivo, es indicativo de que alguna de las especies químicas involucradas en la formación de la película de productos de corrosión se está agotando al hacer más positivo el pulso anódico, limitando así su crecimiento.

Se puede observar que al pulso de potencial de -0.6 V , los CN^- incrementan el valor del parámetro P_3 considerablemente, no obstante, al pulsos de potencial menos negativos, estos iones disminuyen drásticamente el valor de este parámetro. Esto podría estar indicando, como ya se observó anteriormente, que los CN^- juegan un papel importante en las etapas iniciales del proceso de corrosión del acero.

Por otro lado, los valores del parámetro P_4 , aumentan conforme el pulso de potencial es menos negativo, siendo mayores en el sistema amargo en ausencia de CN^- . De acuerdo a la ecuación (27), otra variable en este parámetro sería, además, de la concentración, el número de sitios activos, N_0 . Si en el parámetro P_3 se supuso que c disminuye, entonces en este caso, N_0 es el que aumenta, para que P_4 aumente. Esto podría indicar que al limitarse el crecimiento de la película de triolita sobre la superficie metálica, un área mayor del acero queda desprotegida, incrementando así el número de sitios activos.

El incremento de la constante de velocidad de nucleación conforme el pulso de potencial es más positivo, es indicativo de que al aplicar un mayor sobrepotencial anódico, el proceso de corrosión del acero se ve favorecido.

Con el fin de obtener los parámetros cinéticos de la película de productos de corrosión a potenciales más positivos que -0.4V/SSE , se procedió a determinar el modelo teórico que mejor represente el comportamiento de los transitorios experimentales.

4.2.4.2 Análisis de los transitorios obtenidos a pulsos de potencial más positivos que -0.6 V/SSE .

Los transitorios obtenidos a pulsos de potencial más positivos que -0.4 V , se ajustaron adecuadamente a un modelo que comprende la contribución de la carga de la doble capa (j_{dl}), la contribución del crecimiento de la película de triolita (tridimensional instantáneo limitado por la incorporación de adátomos al núcleo, $j_{3D_{ilia}}$) y la contribución de la película de mackinawita (tridimensional instantáneo limitado por difusión, $j_{3D_{ild}}$). Este modelo está representado por la ecuación (28):

$$j_t = j_{dl} + j_{3D_{ilia}} + j_{3D_{ild}} \quad (28)$$

Al sustituir en la ecuación (28) las ecuaciones que representan la contribución de la carga de la doble capa (ecuación 22), la que representa al modelo de crecimiento $j_{3D_{ilia}}$ y la que representa el modelo de crecimiento $j_{3D_{ild}}$ (ver anexo B), se obtiene:

$$j_t = P_1 \exp(-P_2 t) + P_3' [1 - \exp(P_4' t^2)] + \frac{P_5}{t^{1/2}} [1 - \exp(P_6 t)] \quad (29)$$

donde:

$$P_3' = n F k_g' \quad (30)$$

$$P_4' = \frac{-\pi M^2 K g^2 N_0}{\rho^2} \quad (31)$$

$$P_3 = n F c \frac{D^{1/2}}{\pi^{1/2}} \quad (32)$$

$$P_4 = 2\pi^{3/2} \left(\frac{2Mc}{\rho} \right)^{1/2} D N_0 \quad (33)$$

Donde k_g es la constante de velocidad de crecimiento paralelo a la superficie del electrodo y k_g' es la constante de velocidad de crecimiento perpendicular a la superficie del electrodo, los demás términos han sido descritos anteriormente.

A partir de la ecuación (29) se realizaron ajustes no lineales de los transitorios experimentales empleando el algoritmo Quasi-Newton. La figura 4.14 que la ecuación (29) proporciona un buen ajuste de los transitorios experimentales correspondientes a los pulsos de potencial de -0.6 a -0.4 V/SSE, en el sistema amargo en ausencia (figura 4.14a) y presencia de CN^- (figura 4.14b).

En la Tabla 4.7 se muestran los parámetros P_1 y P_2 , relacionados con los procesos de adsorción-desorción de especies, durante el cargado de la doble capa.

En este caso, el proceso de adsorción, al igual que como ocurrió con los transitorios obtenidos a pulsos de potencial menos positivos que -0.4V, se ven también favorecidos en ausencia de CN^- . No obstante, a pulsos de potencial más positivos que 0 V, el proceso de desorción se favorece más por la presencia de CN^- . En todos los demás casos, el proceso de desorción disminuye, conforme se incrementa el pulso anódico.

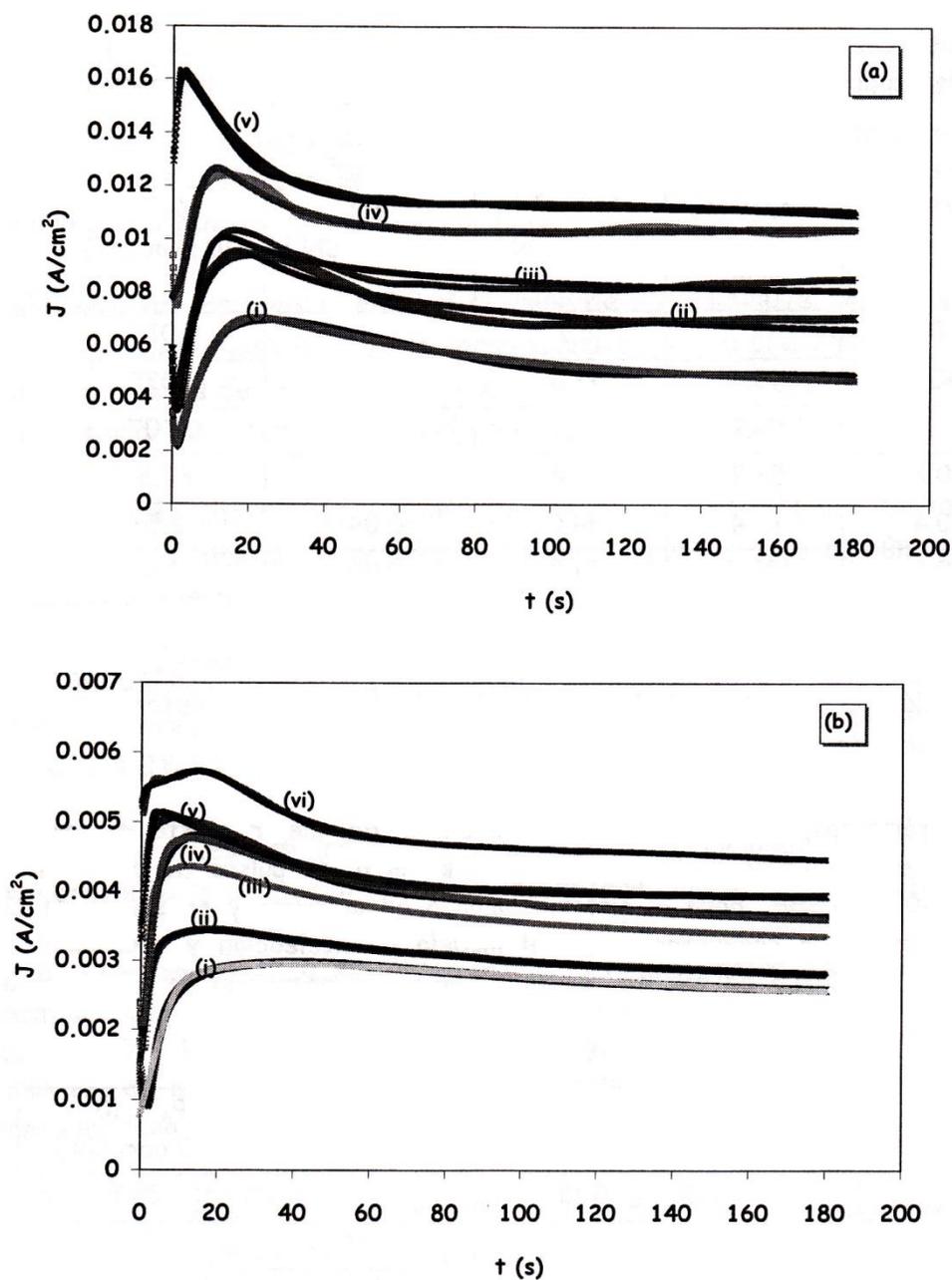


Figura 4.14 Transitorios de corriente experimentales ajustados a la ecuación (29). Los sistemas empleados fueron: (a) 0.01 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ y (b) 0.01 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ + 10 ppm CN^- . Los pulsos de potencial aplicados para el sistema en ausencia de CN^- , fueron: (i) -0.2, (ii) 0, (iii) 0.2, (iv) 0.4 y (v) 0.6 V. Los pulsos de potencial aplicados para el sistema en presencia de CN^- , fueron: (i) -0.3, (ii) -0.2, (iii) 0, (iv) 0.2, (v) 0.4 y (vi) 0.6 V.

Tabla 4.7. Parámetros, P_1 y P_2 , obtenidos a partir del mejor ajuste de los datos experimentales, correspondientes a los pulsos de potencial más positivos que -0.4 V/SSE, con la ecuación (29), para el sistema amargo en ausencia y presencia de CN^- .

E (V/SSE)	$k_1 \times 10^4$ (A/cm ²) (ausencia CN ⁻)	$k_1 \times 10^4$ (A/cm ²) (10 ppm CN ⁻)	$k_2 \times 10^2$ (s ⁻¹) (ausencia CN ⁻)	$k_2 \times 10^2$ (s ⁻¹) (10 ppm CN ⁻)
-0.3	-	6.7	-	0.037
-0.2	48.4	13.8	2.33	0.035
0	58.9	14.7	2.22	0.007
0.2	57.2	19.8	1.4	67.6
0.4	76.4	34.0	0.04	2.5
0.6	125.3	51.0	0.05	3.6

En la Tabla 4.8 se muestran los parámetros P_3' y P_4' , asociados al crecimiento 3D limitado por la incorporación de adátomos de la película de triolita, para los sistemas amargos en ausencia y presencia de CN^- .

Tabla 4.8. Parámetros, P_3' y P_4' , obtenidos a partir del mejor ajuste de los datos experimentales con la ecuación (29), correspondientes a los pulsos de potencial más positivos que -0.4 V/SSE, para el sistema amargo en ausencia y presencia de CN^- . Estos parámetros están relacionados con el modelo de nucleación y crecimiento 3D instantáneo, de la película de triolita, limitado por la incorporación de adátomos a la red del sustrato.

E (V/SSE)	$P_3' \times 10^3$ (ausencia CN ⁻)	$P_3' \times 10^3$ (10 ppm CN ⁻)	$P_4' \times 10^3$ (ausencia CN ⁻)	$P_4' \times 10^3$ (10 ppm CN ⁻)
-0.3	-	0.13	-	23.7
-0.2	2.85	0.111	7.9	149.9
0	5.10	0.13	9.8	183.0
0.2	7.16	0.3	22.3	97.9
0.4	6.2	0.15	26.0	269.0
0.6	3.2	0.12	766.4	6.5

Puede observarse en la Tabla 4.8 que en ausencia de CN^- los valores de P_3' se incrementan, en el intervalo de potencial de -0.2 a 0.2 V, lo cual podría estar indicando que la carga transferida y/o la constante de velocidad de crecimiento paralelo, k_g' , (ver

Capítulo IV. Análisis y Discusión de Resultados.

ecuación 30) se incrementan a pulsos de potencial más anódicos. Si k_g' aumenta, entonces sobre la superficie metálica se forma una película de triolita homogénea y compacta. Por el contrario, si la carga transferida es la que aumenta, entonces la película de triolita en estos valores de potencial, tendría características porosas, permitiendo de esta manera la transferencia de Fe(II) por lo poros formados. Si ambos aumentan, podría estar ocurriendo una competencia entre los dos procesos descritos.

A pulso anódicos más positivos que 0.2 V el valor de P_3' disminuye, disminuyendo así la velocidad de crecimiento paralelo y/o la carga transferida. La presencia de CN^- provoca una disminución a menos de la mitad de los valores obtenidos en ausencia de estos iones, por lo que estos podrían estar frenando el crecimiento de la película de triolita.

El parámetro P_4 , en ausencia de CN^- , se incrementa en función del pulso anódico aplicado, indicando que la velocidad de crecimiento perpendicular, K_g , y/o el número de sitios activos, se incrementan conforme el potencial es más positivo. En presencia de CN^- no se obtiene una tendencia congruente de los valores de este parámetro, por lo que resulta difícil hacer un análisis, lo único que se puede comentar es que, los valores de este parámetro son mayores en comparación con los obtenidos en ausencia de CN^- , excepto en el último caso ($E = 0.6$ V)

En la Tabla 4.9 se muestran los parámetros P_5 y P_6 , relacionados con el modelo de nucleación y crecimiento de mackinawita, 3D instantáneo limitado por difusión.

Tabla 4.9. Parámetros, P_5 y P_6 , obtenidos a partir del mejor ajuste de los datos experimentales con la ecuación (29), correspondientes a los pulsos de potencial más positivos que -0.4 V/SSE, para el sistema amargo en ausencia y presencia de CN^- . Estos parámetros están relacionados con el modelo de nucleación y crecimiento 3D instantáneo limitado por difusión.

E (V/SSE)	$P_5 \times 10^3$ (ausencia CN^-)	$P_5 \times 10^3$ (10 ppm CN^-)	$P_6 \times 10^2$ (ausencia CN^-)	$P_6 \times 10^2$ (10 ppm CN^-)
-0.3	-	9.0	-	3.2
-0.2	24.6	5.8	7.5	7.0
0	20.5	7.7	18.5	10.0
0.2	12.0	9.4	19.5	9.7
0.4	77.0	48.1	0.7	0.6
0.6	121.0	53.3	1.1	1.0

A partir de esta Tabla se observa que el parámetro P_5 tiende a disminuir conforme el pulso de potencial se hace más positivo, pero a pulsos anódicos más positivos (0.4 y 0.6 V) este parámetro se incrementa sustancialmente. Este mismo comportamiento se observa en presencia de CN^- , excepto en el pulso anódico de -0.3 V, sin embargo, la presencia de estos iones disminuyen en gran medida los valores de P_5 .

La disminución inicial de este parámetro puede indicar, ya sea una disminución en la carga transferida, una disminución en la concentración de la alguna especie química ($Fe(II)$, o HS^-) que limita el crecimiento de la película de mackinawita, o bien una disminución en el coeficiente de difusión (ver ecuación 32). Dado que el coeficiente de difusión no disminuiría tan drásticamente, para modificar de manera tan importante los valores del parámetro P_5 , ni tampoco está disminuyendo la transferencia de carga, por las magnitudes de corriente obtenidas en los transitorios de corriente correspondientes, entonces la concentración de alguna de las especies involucradas en la formación de mackinawita (Fe^{2+} o HS^-), sería la causante de la variación del parámetro P_5 .

En los pulsos de potencial de -0.3 a 0.2 V, posiblemente se tenga aún muy baja concentración de Fe^{2+} en comparación con la concentración de sulfuros; no obstante, a los pulsos de potencial de 0.2 a 0.6 la concentración de Fe^{2+} se hace mucho más importante. El hecho de que los valores de P_5 sean menores cuando los CN^- están presentes, podría indicar que la concentración de $Fe(II)$ es menor a cualquier pulsos de potencial aplicado, por lo que estos iones estarían proporcionando propiedades de pasividad al acero, tal como se ha venido observando con los resultados obtenidos.

Contrario al comportamiento del parámetro P_5 , el parámetro P_6 en los primeros pulsos de potencial (-0.2 a 0.2 V) tiende a aumentar y a los pulsos de potencial de 0.4 y 0.6 V disminuyen considerablemente. En este caso tal vez se está formando una cantidad mayor de número de sitios activos (ver ecuación 33), los cuales disminuyen a potenciales más anódicos (0.4 y 0.6 V).

Los resultados obtenidos hasta el momento ponen de manifiesto que el proceso de corrosión del acero, se lleva a cabo a través de dos caminos distintos de disolución: uno, al potencial de corrosión (pico anódico a_2) y otro, a potenciales más positivos que el potencial de corrosión (pico anódico a_3). El primer camino de disolución (a_2) se manifiesta de manera más importante cuando el barrido de potencial se realiza en dirección negativa, lo cual es necesario para remover especies que hacen resistivo el proceso de corrosión. En ambos caminos se forman películas de sulfuros de hierro, las cuales modifican sus propiedades por la presencia de CN^- .

Los CN^- aceleran el proceso de corrosión del acero en las etapas iniciales de corrosión anódica (potenciales más negativos que $-0.4\text{V}/\text{SSE}$). Sin embargo, a potenciales mayores que $-0.4\text{V}/\text{SSE}$, estos iones disminuyen la actividad de corrosión, contrario a lo que se ha informado en la literatura [2, 18].

Con el fin de establecer la influencia del pH y la de los iones CN^- en el proceso de corrosión del acero, cuando en el medio electrolítico predominan las mismas especies químicas que a $\text{pH}=9.5$ (Tabla 1), se procedió a realizar el estudio electroquímico, a $\text{pH}=11$.

4.3 Estudio electroquímico a $\text{pH}=11$.

4.3.1 Evolución del potencial a circuito abierto (OCP) a través del tiempo, a $\text{pH}=11$.

En la figura 4.15 se muestran las curvas E vs t , obtenidas para el sistema amargo en ausencia (figura 4.15a) y presencia de 10 ppm de CN^- (figura 4.15b), a $\text{pH}=11$. Puede observarse que en ambos sistemas, la evolución del potencial con el tiempo de inmersión muestra un comportamiento muy similar entre sí. Inicialmente los dos sistemas muestran un estado estacionario durante los primeros 20 minutos. Después de este tiempo, el potencial se desplaza hacia valores más negativos, tal como se observó a $\text{pH}=9.5$, indicativo de que la actividad de corrosión del acero disminuye con el tiempo de inmersión.

En este caso, al igual que a $\text{pH}=9.5$, los CN^- (figura 4.15b) hacen más pasiva la superficie metálica; no obstante, a diferencia de $\text{pH}=9.5$, en este caso la pasividad se observa desde el inicio ($t=0$). Sólo a tiempos de inmersión mayores de 80 minutos el sistema en ausencia de CN^- muestra un comportamiento más pasivo que en presencia de estos iones. Para el medio amargo en ausencia de CN^- , el valor del potencial en el estado estacionario durante los primeros 20 minutos es de -0.8 V , mientras que para el sistema que contiene 10 ppm de estos iones, es de -0.83 V . El estudio voltamperométrico, de EIS y cronoamperométrico, se iniciaron a estos valores de potencial.

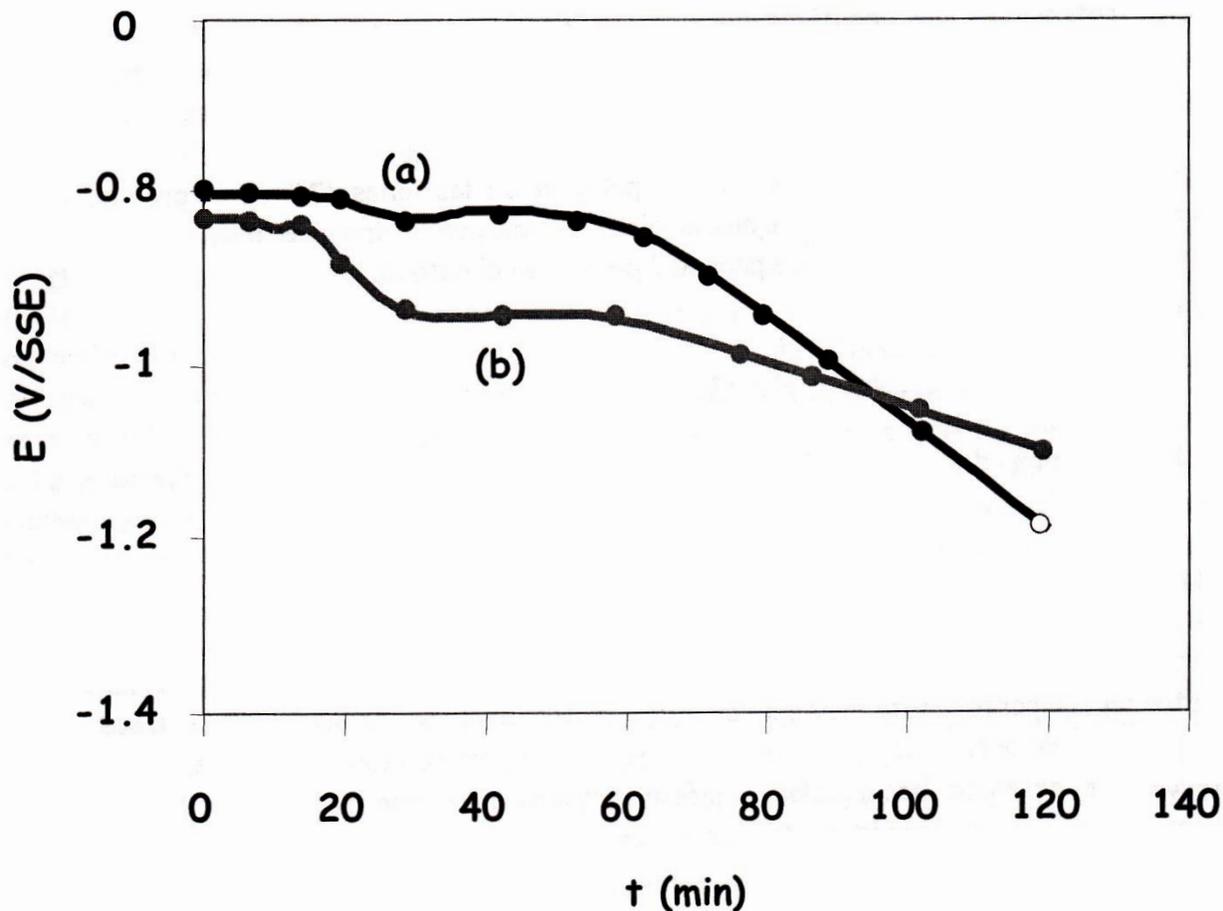


Figura 4.15. Variación del potencial de circuito abierto, medido contra el electrodo de sulfatos saturados (SSE) en función del tiempo, obtenidos para los sistemas: (a) 0.01M H_2S y (b) 0.01 M H_2S + 10 ppm CN^- , a pH=11, sobre acero al carbono 1018.

4.3.2 Estudio voltamperométrico a pH=11.

4.3.2.1 Determinación de los procesos de óxido-reducción en el sistema electrolítico exento de sulfuros y cianuros, a pH=11.

Se trazaron voltamperogramas con el sistema electrolítico exento de sulfuros y CN^- , a pH=11. Las respuestas típicas voltamperométricas obtenidas tanto en dirección negativa como en dirección positiva, a la velocidad de barrido de 10mV/s, se muestran en la figura 4.16.

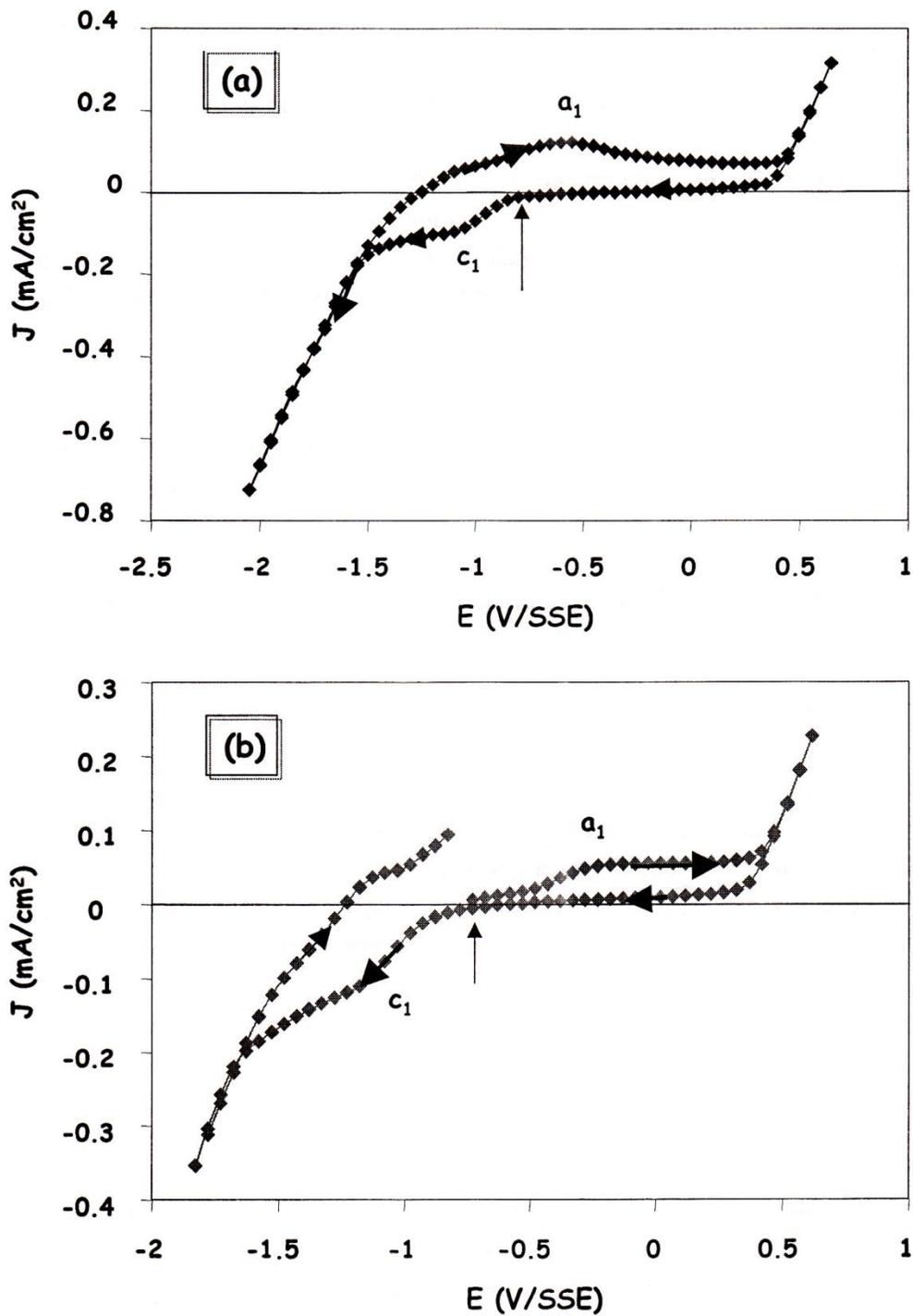


Figura 4.16. Respuestas voltamperométricas típicas del sistema 0.02 M de NH_3 a pH=11, sobre acero al carbón 1018. El barrido de potencial se realizó tanto en dirección negativa (4.16a), como en dirección positiva (4.16b) a la velocidad de 10 mV/s. el potencial de inicio para fue de -0.75 V/SSE.

Puede observarse de manera general, que las respuestas voltamperométricas obtenidas tanto en dirección negativa como en dirección positiva son muy similares a las obtenidas a pH=9.5, en el sistema exento de sulfuros y CN^- (figura 4.3). Sin embargo en este caso, a potenciales más positivos que 0.5V/SSE se distingue un incremento en la corriente anódica mayor que a pH=9.5. Este incremento se podría asociar a la oxidación del acero, o bien a la oxidación del medio (H_2O). Se observa, además, que el proceso de reducción del agua es más importante a pH=11 que a pH=9.5. En los picos a_1 y c_1 , se podrían asignar los mismos procesos que se llevan a cabo en los picos correspondientes a pH=9.5 (figuras 4.3a y 4.3b).

Una vez que se identificaron los procesos que ocurren en ausencia de la especie electroactiva (HS^-) y de los iones CN^- , se procedió a realizar el estudio electroquímico con el fin de caracterizar los procesos de óxido-reducción de los iones HS^- y de los CN^- .

4.3.2.2 Estudio voltamperométrico empleando el sistema 0.01 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, a pH=11.

En la figura 4.17 y 4.18 se muestran las respuestas voltamperométricas típicas obtenidas a pH=11, en el medio amargo 0.01 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ en ausencia de CN^- (figura 4.17) y en presencia de 10 ppm de CN^- (figuras 4.18); tanto en dirección negativa (4.17a y 4.18a) como en dirección positiva (4.17b y 4.18b). En la figura 4.17 se presentan además, las respuestas voltamperométricas del sistema acero al carbono/ $[\text{NH}_3, \text{OH}^-]$ en ausencia de sulfuros y CN^- . Todos los experimentos se iniciaron al potencial de corrosión (-0.8 V sin CN^- y -0.83 V con CN^-) y se trazaron a la velocidad de barrido de 10 mV/s.

De la misma manera que a pH=9.5, puede observarse que los procesos de oxidación y reducción mostrados en la figura 4.17 no corresponden a los obtenidos en el sistema exento de las especies corrosivas, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ y CN^- .

Los voltamperogramas obtenidos en dirección negativa muestran, durante el barrido directo, el proceso correspondiente a la reducción de los iones HS^- . Al invertir el barrido se observan los dos picos anódicos obtenidos a pH=9.5, sólo que en este caso ambos picos se desplazan hacia potenciales más positivos y las magnitudes de corriente del pico anódico a_2 a pH=11, son mayores (2 mA/cm^2), que las del pico a_2 obtenido a pH=9.5 (1 mA/cm^2), además este pico es más ancho en este valor de pH. Esto podría estar indicando que, en ese pico, se tiene la contribución de dos diferentes productos de corrosión.

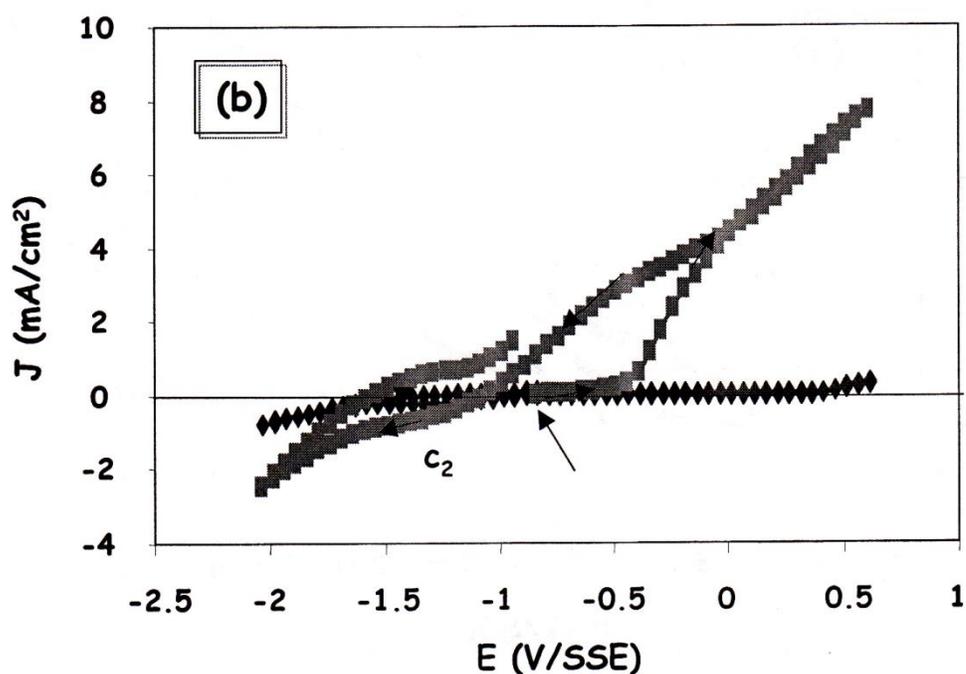
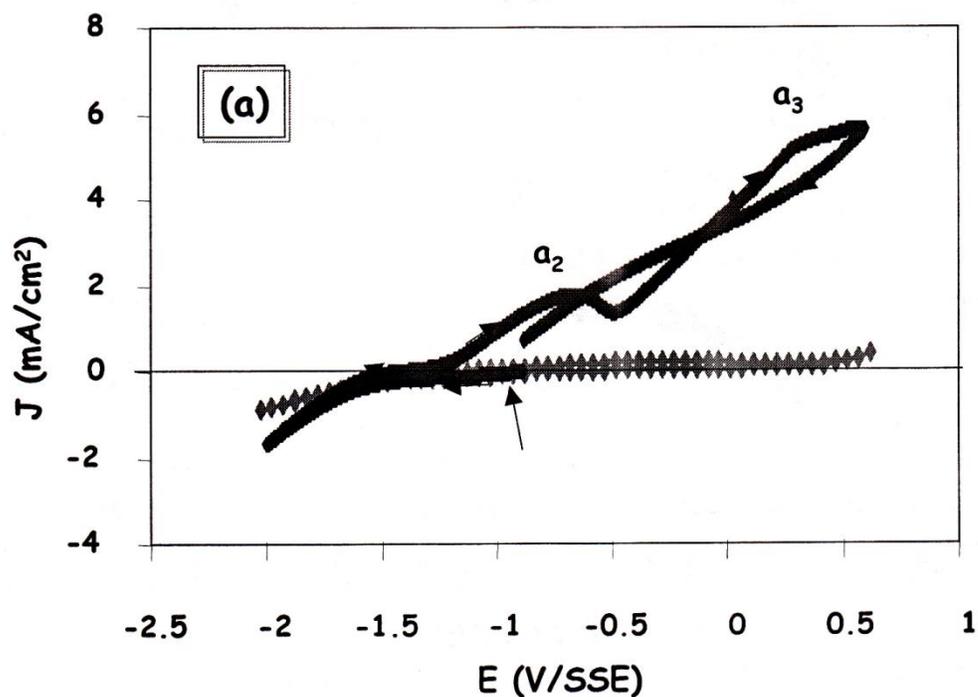


Figura 4.17. Respuestas Voltamperométricas típicas del sistema 0.01 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ en ausencia de CN^- , sobre acero al carbón 1018. El barrido de potencial se realizó tanto en dirección negativa (4.17a), como en dirección positiva (4.17b) a la velocidad de 10 mV/s. El potencial de inicio fue de 0.8 V/SSE.

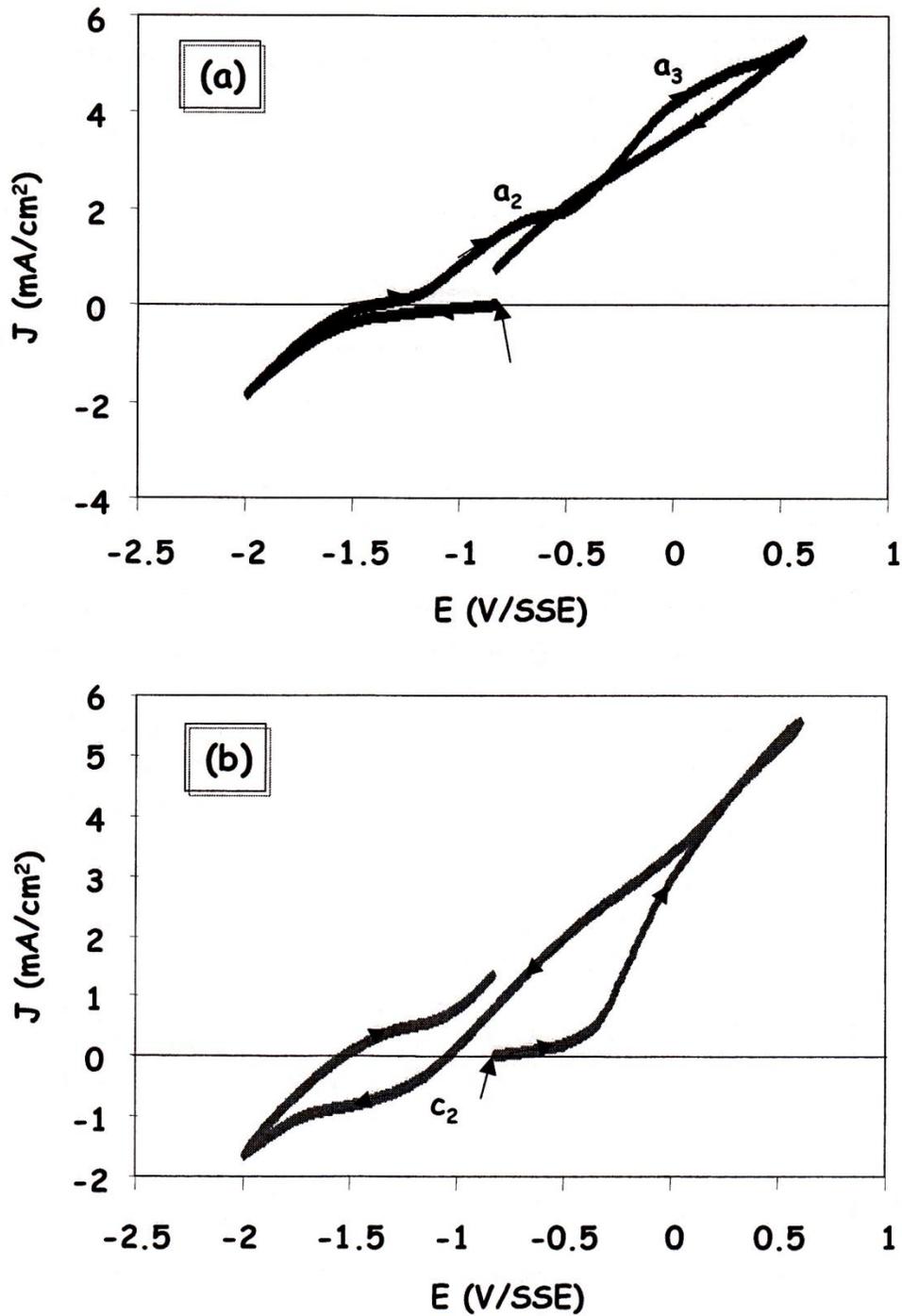


Figura 4.18. Respuestas Voltamperométricas típicas del sistema 0.01 M (NH₄)₂S conteniendo 10 ppm de CN⁻, sobre acero al carbón 1018. El barrido de potencial se realizó tanto en dirección negativa (4.18a), como en dirección positiva (4.18b) a la velocidad de 10 mV/s. El potencial de inicio fue de -0.83 V/SSE.

Las respuestas voltamperométricas obtenidas en dirección positiva (figuras 4.17b y 4.18b) muestran más claramente la influencia del pH, en el proceso de corrosión del acero, sólo que en este caso no se observa la formación del pico anódico a_3 . Estas respuestas muestran un comportamiento muy similar al obtenido a pH=9.5, sin embargo, en la región correspondiente al intervalo de potencial de -0.88 a -0.4 V/SSE, es más importante el proceso de pasivación. Posteriormente, al aplicar las condiciones energéticas necesarias, la pasividad se rompe incrementando sustancialmente la oxidación del acero.

Las modificaciones voltamperométricas observadas por el cambio de pH, se podrían atribuir al incremento de NH_3 (ver Tabla 4.1), en el medio amargo, o bien, al incremento de la concentración de iones OH^- , a este valor de pH. Las interacciones iniciales de estas especies con la superficie del acero, o bien, con la especie electroactiva (HS^-) podrían favorecer la formación inicial de un producto de corrosión con propiedades más pasivas que el formado a pH=9.5 (ver más adelante).

La modificación de la naturaleza de la película en las etapas iniciales del proceso de corrosión a pH=11, podría modificar los mecanismos subsiguientes tanto en dirección negativa, como en dirección positiva y, por ende, la naturaleza de los productos de corrosión formados en los picos anódicos a_2 y a_3 , observados en los voltamperogramas trazados en dirección negativa, en ausencia y presencia de CN^- (figuras 4.17a y 4.18a, respectivamente). No obstante, los productos de corrosión formados en estos picos podrían corresponder también a sulfuros de hierro de distinta naturaleza.

Puede observarse que los CN^- disminuyen ligeramente las magnitudes de la corriente anódica y catódica, no obstante, estos iones favorecen el proceso inicial, que se lleva a cabo en el intervalo de potencial de -0.83 a -0.4 V/SSE, en los voltamperogramas trazados en dirección positiva (figuras 4.17b y 4.18b).

Con el fin de identificar la influencia de los CN^- en el mecanismo de corrosión del acero en ambientes de refinería a pH=11, se procedió a realizar el estudio voltamperométrico a diferentes potenciales de inversión catódica ($E_{-\lambda}$) y anódica ($E_{+\lambda}$).

4.3.2.2.1 Efecto del potencial de inversión catódico ($E_{-\lambda}$) a pH=11.

Las respuestas voltamperométricas típicas, obtenidas a diferentes potenciales de inversión catódica, en el sistema acero al carbono/0.01M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ conteniendo 10 ppm de CN^- a pH=11, se muestran en la figura 4.19.

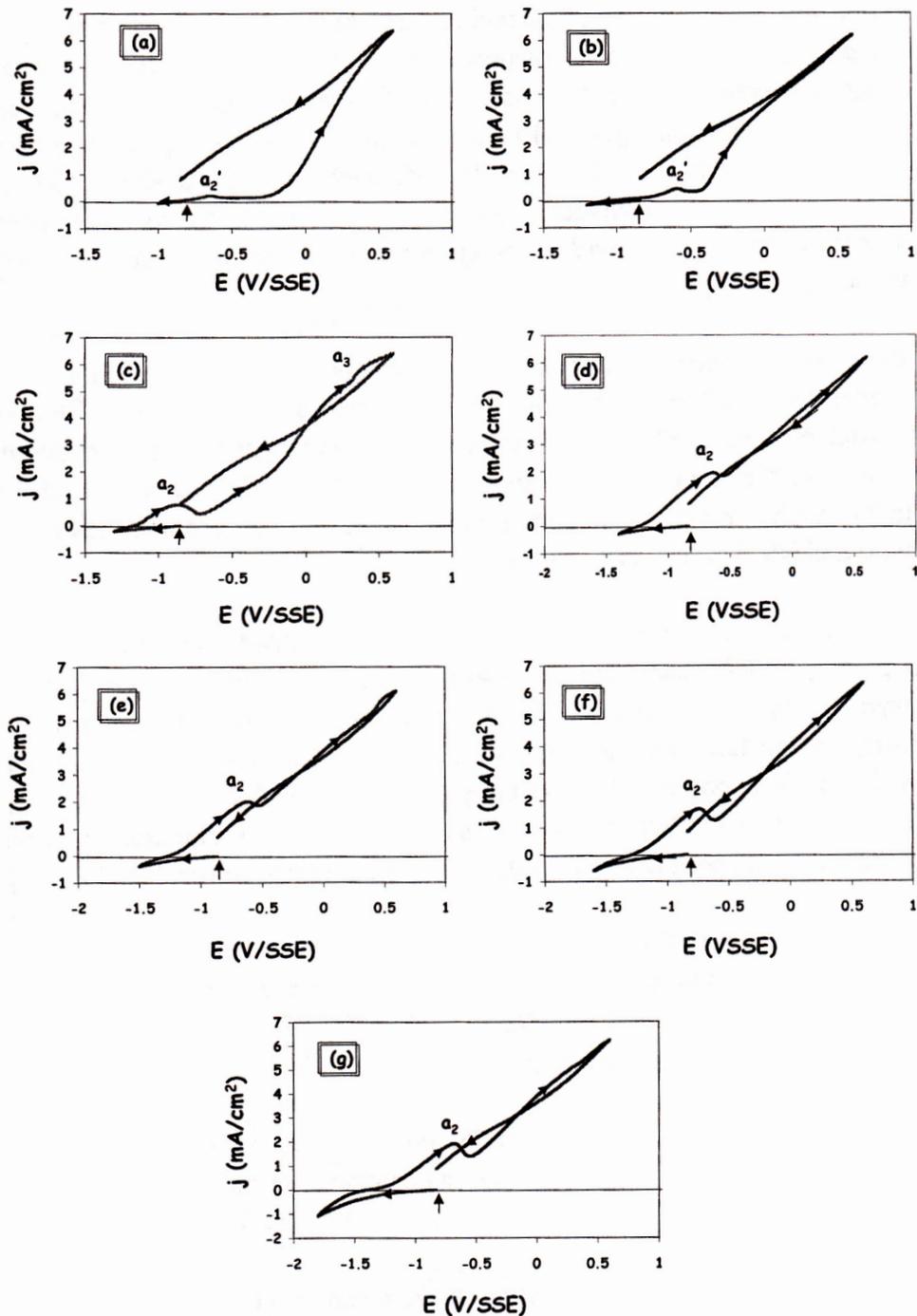


Figura 4.19. Respuestas voltamperométricas típicas obtenidas a diferentes potenciales de inversión catódica con el sistema 0.01 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ conteniendo 10 ppm de CN^- , sobre acero al carbono 1018, a pH=11. El barrido de potencial se realizó a una velocidad de 10 mV/s. Los E_{λ} aplicados fueron (a) -1.0, (b) -1.2 (c) -1.3 (d) -1.4 (e) -1.5 (f) -1.6 y (g) -1.8 V/SSE. El barrido inicial del potencial, de cada uno de los voltamperogramas, fue de -0.83V/SSE.

Los voltamperogramas obtenidos a los $E_{-λ} = -1.0$ y -1.2 V/SSE (figuras 4.19a y 4.19b) no presentan procesos importantes de reducción durante el barrido directo. Al invertir el barrido, se observa una importante zona pasiva, después de la cual se forma el pico anódico a_2' . Puede observarse que aún después de la formación de este pico, la zona pasiva prevalece, no obstante, se hace menos importante cuando la densidad de corriente de pico anódico a_2' , $j_{pa_2'}$, se incrementa. Esto se puede visualizar mejor en la figura 4.20, donde se traslapan los voltamperogramas en discusión.

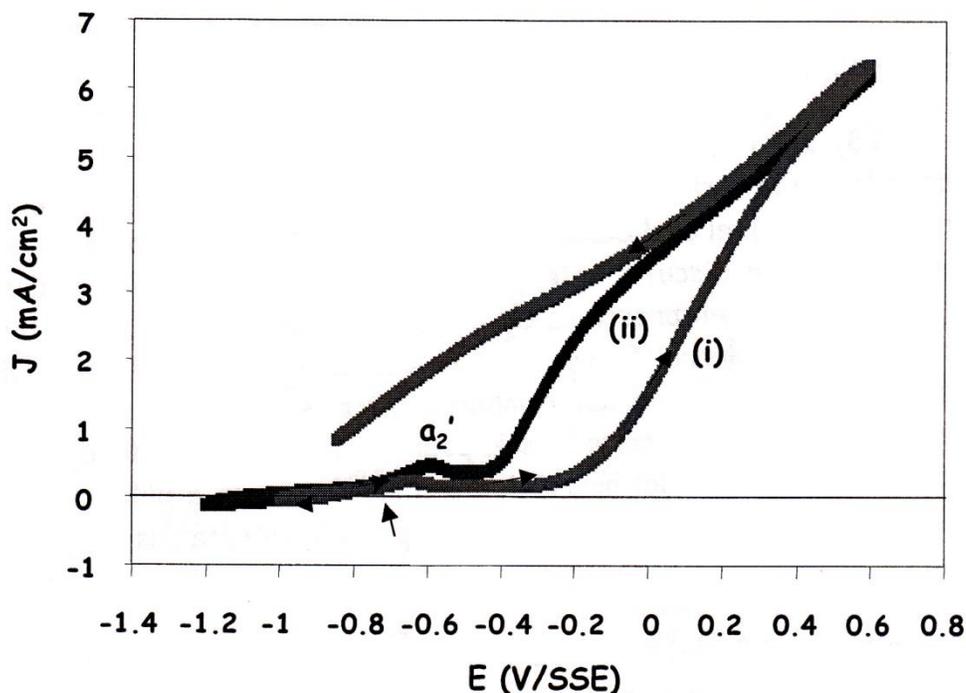


Figura 4.20. Respuestas voltamperométricas típicas obtenidas a los potenciales de inversión catódica de -1.0 V (figura 4.20i) y -1.2 V (figura 4.20ii) con el sistema 0.01 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ conteniendo 10 ppm de CN^- , sobre acero al carbono 1018, a $\text{pH}=11$.

En esta figura se observa que al $E_{-λ}$ de -0.2 V (figuras 4.19b y 4.20ii) el pico anódico a_2' se incrementa disminuyendo significativamente la pasividad de la superficie metálica.

Los voltamperogramas obtenidos a $E_{-λ}$ más negativos, -1.3 a -1.8 V/SSE (figuras 4.19c-g), muestran la presencia del pico a_2 , el cual, al igual que el pico anódico a_2' , disminuye considerablemente la pasividad, sobre todo a partir del $E_{-λ}$ de -1.4 V (figura 4.19d). Esto sugiere que el producto que se forma en ambos picos podría ser el mismo. Cabe resaltar que aunque el proceso de reducción del HS^- no se incrementa considerablemente, conforme el $E_{-λ}$ se hace más negativo, el pico anódico a_2 sí se hace más importante. Esto podría indicar que el proceso que se lleva a cabo en ese pico es prácticamente

independiente de la reducción del HS^- . No obstante, este ion o algún otro modifican su interacción con la superficie metálica, cuando se aplica un sobrepotencial catódico, trayendo como consecuencia una reestructuración en la interfase metal/disolución, que favorece notablemente el proceso de oxidación del pico anódico a_2 y por ende, la corrosión del acero.

A diferencia de $\text{pH}=9.5$, en este caso, se tiene una mayor concentración de NH_3 (30% más) y de iones OH^- en el sistema amargo (ver Tabla 1), por lo que cualquiera de estas especies químicas podría estar modificando su mecanismo de interacción con la superficie metálica.

Shoesmith y col. [13, 14] informaron que la corrosión de hierro en ambientes amargos alcalinos es pasivada por la formación inicial de una película delgada e imperfecta de un óxido de hierro (magnetita), el cual desaparece cuando la concentración de iones HS^- es mayor que la OH^- . Como se discutió anteriormente, los procesos manifestados en los voltamperogramas obtenidos en presencia de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, no corresponden a la formación de un hidróxido u óxido de hierro (figura 4.18); no obstante, cuando los iones OH^- y los iones HS^- están en contacto, podrían competir entre sí y modificar la interfase acero/medio amargo alcalino. Esta competencia podría ser la causante de la resistividad inicial del proceso de corrosión del acero, tanto a $\text{pH}=9.5$ como a $\text{pH}=11$. Dado que a $\text{pH}=11$ la concentración de iones OH^- es mayor que a $\text{pH}=9.5$, en este caso la pasividad es más importante.

En todos los casos ($E_{-\lambda} = -1.0$ a -1.8 V, figura 4.19), el proceso de oxidación observado después de la formación del pico anódico a_2 , es prácticamente independiente del $E_{-\lambda}$ aplicado.

Con el fin de obtener más información acerca de este proceso en ausencia y presencia de CN^- , se procedió a realizar el estudio voltamperométrico a diferentes potenciales de inversión anódica ($E_{+\lambda}$), a $\text{pH}=11$.

4.3.2.2.2 Efecto del potencial de inversión anódico ($E_{+\lambda}$), a $\text{pH}=11$.

Las respuestas voltamperométricas típicas, obtenidas a los diferentes valores de potencial de inversión anódico ($E_{+\lambda}$), en el sistema acero al carbono/ 0.01 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ conteniendo 10 ppm de CN^- , se muestran en la figura 4.21.

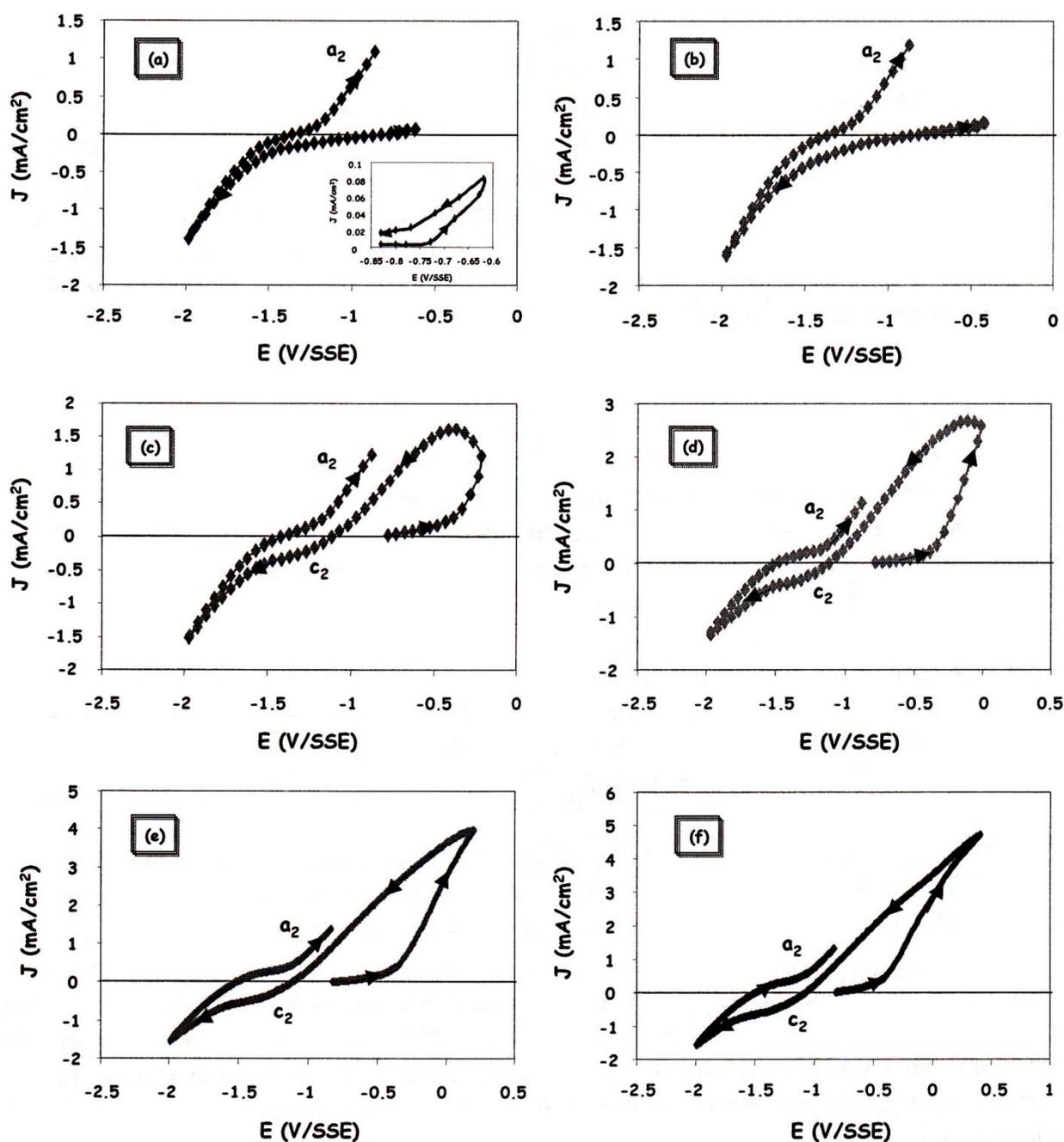


Figura 4.21. Respuestas voltamperométricas típicas obtenidas a diferentes potenciales de inversión anódica con el sistema 0.01 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ conteniendo 10 ppm de CN^- , sobre acero al carbono 1018, a $\text{pH}=11$. El barrido de potencial se realizó a una velocidad de 10 mV/s. Los $E_{+,\lambda}$ aplicados fueron (a) -0.6 V/SSE, (b) -0.4 V/SSE, (c) -0.2 V/SSE, (d) 0.0V/SSE, (e) 0.2V/SSEy (f) 0.4 V/SSE.

Los voltamperogramas obtenidos a los $E_{+,\lambda}$ de -0.6 y -0.4 V/SSE (figura 4.21a y 4.21b), muestran una zona aparentemente pasiva. Sin embargo, al hacer una ampliación de la zona de oxidación (recuadro figura 4.18a y 4.18b), iniciando en el potencial de corrosión y terminando en el mismo, se observan magnitudes de densidad de corriente del orden de 0.1 mA/cm^2 aproximadamente; para el voltamperograma trazado al potencial de -0.6 V (figura 4.21a) y de 0.16 mA/cm^2 para el voltamperograma trazado al potencial de -0.4 V/SSE (figura 4.21b). Estos valores indican que a partir del potencial de corrosión se está llevando a cabo un proceso de transferencia de carga, durante el cual se podría estar manifestando la competencia de iones HS^- y OH^- para formar, posiblemente, un producto mixto de óxido y sulfuro de hierro.

A potenciales más positivos que -0.4 V/SSE, (-0.2 , 0.0 , 0.2 y 0.4 V/SSE, figuras 4.21c-4.21f), se observa que el proceso de transferencia de carga se acelera considerablemente, lo que podría indicar que a estos $E_{+,\lambda}$, lo HS^- ganan por estar en mayor concentración que los iones OH^- . A partir de estos $E_{+,\lambda}$ se estaría formando predominantemente un sulfuro de hierro con mayor contenido en azufre, tal vez pirrotita, lo cual está de acuerdo con el diagrama de Pourbaix (ver figura 2.2).

Esto permite establecer que durante el proceso de oxidación manifestado en el intervalo de potencial de -0.4 a 0.6 V, se está formando un sulfuro de hierro no estequiométrico, cada vez más rico en azufre (pirrotita, FeS_{1+x}). Este mismo producto se estaría formando a $\text{pH}=9.5$, en el mismo intervalo de potencial.

Se determinó la carga transferida a los diferentes potenciales de inversión anódica aplicados (-0.6 , -0.4 , -0.2 , 0.0 , 0.2 y 0.4 y 0.6 V/SSE), partiendo del potencial de corrosión hasta el $E_{+,\lambda}$ impuesto. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.22.

En esta figura se puede observar que a los potenciales de -0.6 y -0.4 V, la carga transferida, tanto en ausencia como en presencia de CN^- , es prácticamente la misma, indicando que en las primeras etapas los CN^- prácticamente no presentan efecto. No obstante, a potenciales más positivos que -0.4 V, los iones CN^- disminuyen de manera significativa la carga transferida, indicativo de que el proceso de corrosión del acero es inhibido por la presencia de CN^- (figura 4.20ii), caso contrario a lo que se ha informado en la literatura. Este mismo comportamiento se observó a $\text{pH}=9.5$.

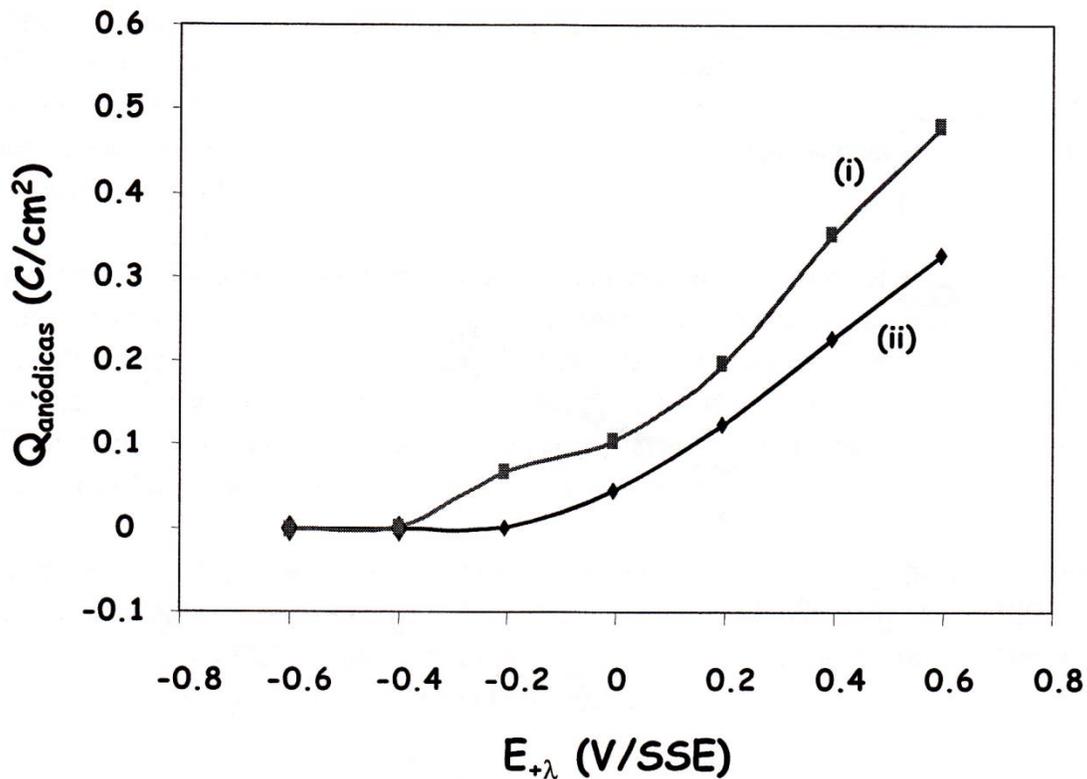


Figura 4.22. Variación de la carga anódica transferida voltamperométricamente en función de los $E_{+\lambda}$ aplicados, a pH=11. Esta se determinó a través del área bajo la curva, de cada uno de los voltamperogramas obtenidos a los diferentes $E_{+\lambda}$ impuestos, a partir del potencial de corrosión hasta el potencial de inversión, con los sistemas electrolíticos: (i) 0.01 M $(NH_4)_2S$ en ausencia de CN^- y (ii) 0.01 M $(NH_4)_2S$ conteniendo 10 ppm de CN^- .

Para determinar las propiedades eléctricas de la interfase acero/medio amargo al potencial de corrosión, se procedió a realizar el estudio de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), a pH=11.

4.3.3 Estudio de espectroscopia de impedancia electroquímica, a pH=11.

En la figura 4.23 se muestran los gráficos típicos de Nyquist (4.23a) y de Bode en fase (4.23b), obtenidos con las soluciones que contienen 0.01 M $(NH_4)_2S$ en presencia de 10 ppm de CN^- y exenta de estos iones, a pH=11. La amplitud empleada para la obtención de cada diagrama fue de 10 mV a partir del potencial de circuito abierto (-0.83 V/SSE en presencia de CN^- , y -0.8 V/SSE, en ausencia de CN^-) y el intervalo de frecuencias varió de 10 kHz a 10 mHz.

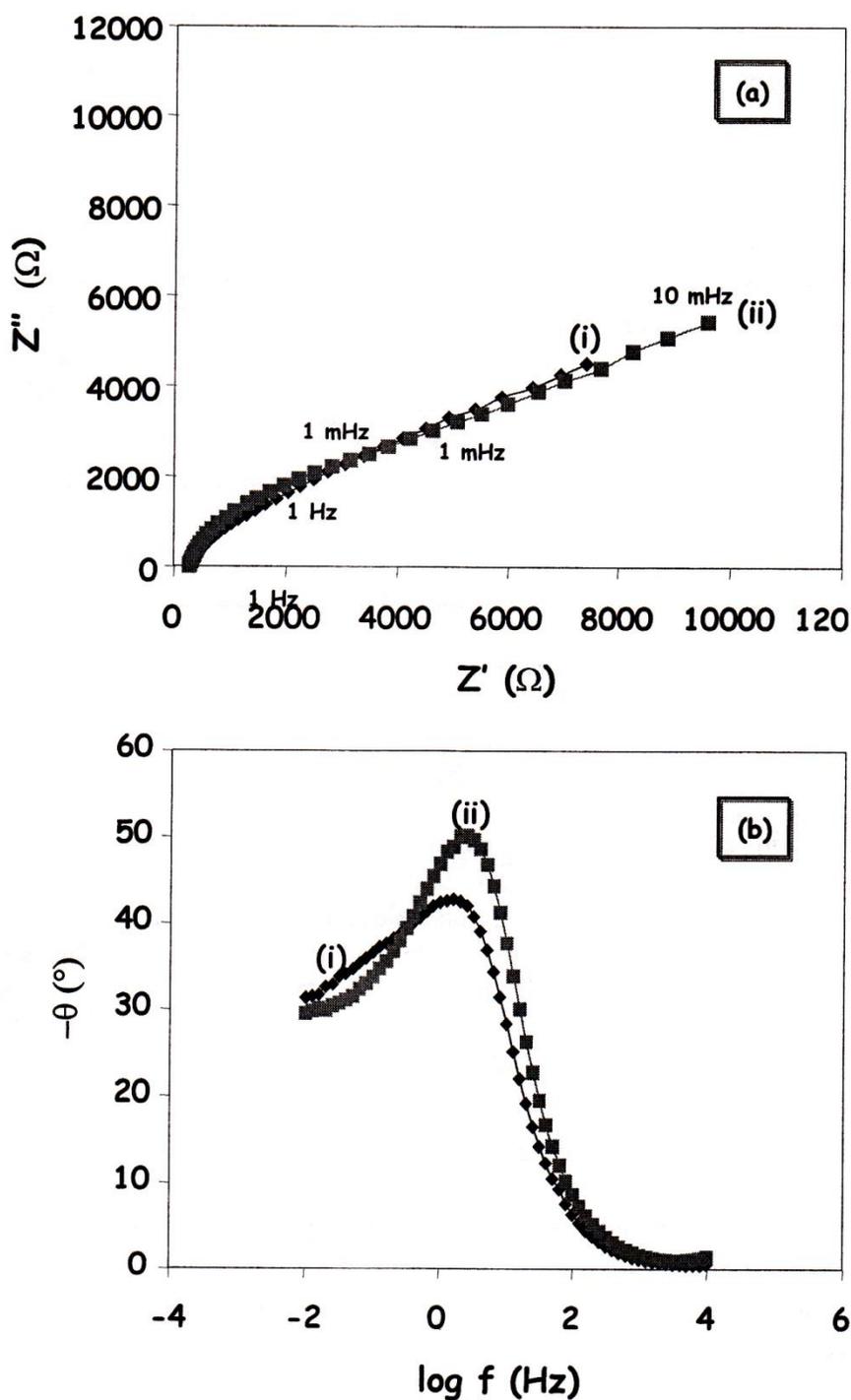


Figura 4.23. Gráficos típicos de Nyquist (4.23a) y de Bode de fase (4.23b), típicos de los sistemas (i) 0.01 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ en ausencia de CN^- y (ii) 0.01 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ conteniendo 10 ppm de CN^- , a pH=11, sobre acero al carbono. El intervalo de frecuencias empleado fue de 10 KHz a 0.01 Hz y la amplitud de potencial fue de 10 mV, a partir del potencial de corrosión (-0.83).

De manera global se observa que el proceso de corrosión del acero en los medios amargos a pH=11, presentan valores mayores de la impedancia real e imaginaria (8 a 10 K Ω) que los obtenidos a pH=9.5 (2 a 3 K Ω). Esto confirma que inicialmente se forma una película de productos de corrosión sobre la superficie del acero que presenta propiedades más protectoras que la obtenida a pH=9.5.

Los gráficos de Nyquist muestran la presencia de un bucle capacitivo en la región de frecuencias intermedias. Este bucle es bastante asimétrico, lo cual podría indicar que está englobando la presencia de dos constantes de tiempo. En la región de bajas frecuencias se observa un comportamiento de tipo difusivo. Los diagramas de Bode muestran sólo la presencia de una constante de tiempo, con un ángulo de fase de 40 y 50 grados, para el sistema amargo en presencia y ausencia de CN⁻, respectivamente.

Para confirmar si el proceso observado a bajas frecuencias corresponde a un proceso de difusión tipo Warburg se procedió a trazar los diagramas de impedancia a 1000 (figuras 4.24aⁱⁱ y 4.24bⁱⁱ) y 2000 (figuras 4.24aⁱⁱⁱ y 4.24bⁱⁱⁱ) rpm con el sistema exento de CN⁻. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.24.

Puede observarse, al igual que a pH=9.5, que las condiciones hidrodinámicas modifican los diagramas de impedancia en la región de frecuencias intermedias y bajas. Esto sugiere que el proceso de transporte de masa en la región de bajas frecuencias corresponde a la difusión de especies desde el seno de la solución hacia la película de productos de corrosión.

4.3.4 Ajuste de los diagramas de impedancia, obtenidos en los medios electrolíticos amargos, en presencia y ausencia de CN⁻ a pH=11.

Los diagramas de impedancia experimentales se ajustaron al mismo circuito eléctrico con tres constantes de tiempo en paralelo mostrado en la figura 4.15. Los valores de las resistencias de la solución son de 282.5 Ω y de 326.3 Ω , para el medio amargo en presencia y ausencia de CN⁻, respectivamente. Esto muestra que la caída óhmica en ambos sistemas es muy grande, no obstante, es ligeramente menor que a pH=9.5. Los parámetros restantes se muestran en la Tabla 4.10.

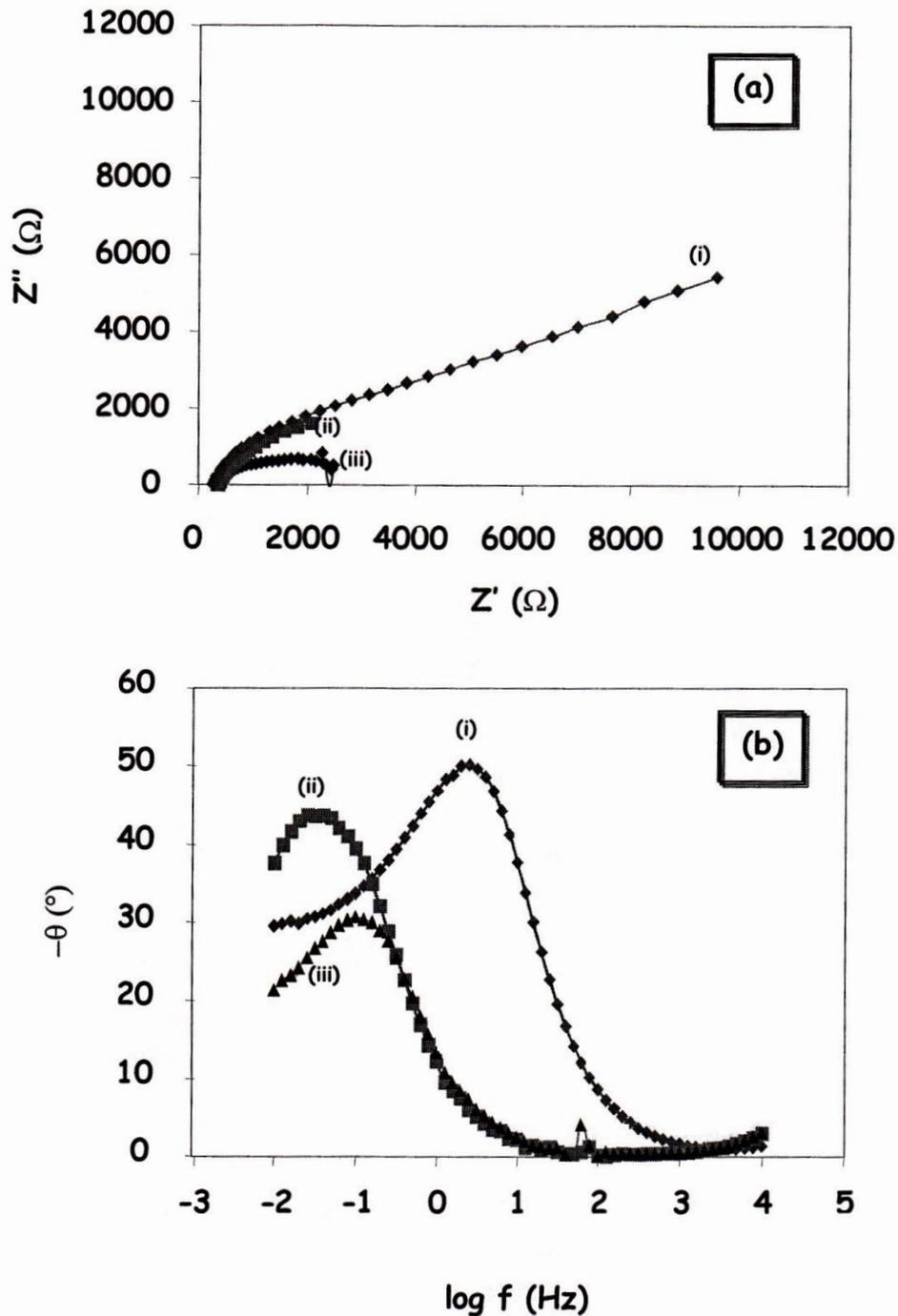


Figura 4.24. Gráficos típicos de Nyquist (4.24a) y de Bode de fase (4.24b), empleando el sistema 0.01 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ exento de CN^- , a pH=11 sobre acero al carbono, obtenidos a diferentes velocidades de rotación del electrodo: (i) 0 rpm, (ii) 1000 rpm y (iii) 2000 rpm. El intervalo de frecuencias empleado fue de 10 KHz a 0.01 Hz y la amplitud de potencial fue de 10 mV/SSE, a partir del potencial de corrosión.

Capítulo IV. Análisis y Discusión de Resultados.

Tabla 4.10. Parámetros obtenidos a partir del mejor ajuste de los diagramas de impedancia experimentales trazados a una amplitud de 10mV/SSE a partir del potencial de corrosión, con el circuito eléctrico equivalente de la figura 4.15.

Parámetro	Sistema	Sistema
	0.01M (NH ₄) ₂ S	0.01M (NH ₄) ₂ S + 10 ppm CN ⁻
R ₁ (Ω)	836	1193
C ₁ (μF)	59.8	46.3
R ₂ (Ω)	1501	2119
C ₂ (μF)	110.3	64.5
W (mho) 1x10 ⁴	5.4	4.5

Los resultados mostrados en la Tabla 4.10 indican que la resistencia de transferencia de carga, R₁, es mayor en los medios amargos a pH=11, que a pH=9.5, lo cual está de acuerdo con los resultados obtenidos con VC y con EIS. Además, se observa que el valor de la capacitancia de la doble capa, C₁, disminuye en un orden de magnitud con respecto a los valores obtenidos a pH=9.5; esto es indicativo de que la película formada bajo estas condiciones, es menos conductora. Por otro lado, se observa que los iones CN⁻ disminuyen la capacitancia de la doble capa (C₁), haciendo más resistivo el proceso de corrosión del acero, desde las primeras etapas. Debido a esto, la resistencia de transferencia de carga aumenta en presencia de CN⁻.

En el caso de los valores obtenidos para R₂ y C₂ se observa que éstos son mayores a pH=11, por lo que el proceso de difusión de los iones hierro a través de la película, es más lento que a pH=9.5.

Hay que resaltar que en el caso de pH=11, se observa que el coeficiente de Warburg (W) disminuye en un orden de magnitud, con respecto a los valores obtenidos a pH=9.5. Esto podría estar indicando que la difusión de los aniones HS⁻, desde la solución hacia la película, es menos resistivo en este caso. No obstante, dado que este proceso es el que limita la oxidación del acero, se esperarí que el valor de la constante de Warburg aumentara a pH=11. Esta discrepancia podría sugerir, que a este valor de pH, existen otras especies químicas en el medio amargo que contribuyen al proceso de corrosión, y que, por lo tanto, hacen menos resistivo el proceso de difusión, en cada uno de los sistemas en estudio a pH=11. En la Tabla 4.1 se puede observar que la única especie que se encuentra en mayor proporción en estas condiciones, con respecto a pH=9.5 es el NH₃. Sin embargo, hay que considerar que a pH=11 se tiene una mayor concentración de iones

OH^- comparada con $\text{pH}=9.5$. Estos iones provienen de la disociación catalítica de las moléculas de agua (reacción 5).

El mecanismo de Frunkin [11] establece que en soluciones alcalinas se favorece la formación de óxido ferroso (FeO). E. Sosa y col. [6] encontraron, a partir de caracterizaciones por XPS, la formación de diferentes óxidos de hierro de estequiometría compleja, sobre películas crecidas por diferentes métodos, en ambientes amargos alcalinos.

En este trabajo, se demostró que la formación de óxidos de hierro no predomina en el proceso de corrosión del acero en ambientes amargos (figuras 4.2 y 4.15). No obstante, ya se había considerado que los iones hidroxilo (OH^-) presentan alguna contribución en la cinética de corrosión.

Dado que la cinética de corrosión es más lenta a $\text{pH}=11$, se podría sugerir que cuando la concentración de OH^- y HS^- son similares ($[\text{OH}^-]=10^{-3}$, ($[\text{HS}^-]=10^{-2}$), ambos iones compiten de manera significativa entre sí para reaccionar químicamente con los iones Fe^{2+} , retrasando el proceso de corrosión en las etapas iniciales. Esto explica que a $\text{pH}=9.5$, la cinética de corrosión en las etapas iniciales sea mayor que a $\text{pH}=11$, ya que en ese caso la concentración de HS^- predomina sobre la de OH^- .

4.3.5 Cálculo del espesor de la película de sulfuros de hierro formada al potencial de corrosión, a $\text{pH}=11$.

Los espesores se determinaron empleando el mismo procedimiento que a $\text{pH}=9.5$. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.11

Tabla 4.11. Datos de frecuencia máxima e impedancia imaginaria, para determinar el espesor de la película de sulfuros de hierro formada al potencial de corrosión, en el medio amargo en presencia y ausencia de CN^- , a $\text{pH}=11$. Espesores de la película de productos de corrosión determinados.

Sistema	$\omega_{\text{máx}}$ (Hz)	$-Z'_{\text{Di}}$ (Ω)	X (μm)
0.01M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$	1.58	749	0.105
0.01M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ + 10 ppm CN^-	2.51	816	0.07

Puede observarse que a este valor de pH los espesores de la película son menores que los obtenidos a $\text{pH}=9.5$. Esto está de acuerdo con los datos de resistencia de transferencia de carga obtenidos, ya que mientras ésta es mayor en este valor de pH , se forma una

menor cantidad de productos de corrosión. Cabe resaltar, que en este caso y a diferencia de pH=9.5, los CN^- disminuyen el espesor de la película.

Se realizó el estudio cronoamperométrico con el fin de obtener los parámetros cinéticos relacionados con la película de mackinawita, formada en los sistemas amargos en presencia y ausencia de CN^- .

4.4 Estudio cronoamperométrico en los sistemas amargos alcalinos, a pH=11.

En este estudio se emplearon las mismas condiciones que a pH=9.5. En la figura 4.25 se muestra la serie de transitorios de corriente de pulso anódico, obtenidos en el sistema acero al carbono-solución 0.01 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ conteniendo 10 ppm CN^- a pH=11

De manera general, se observa que los transitorios obtenidos a pulsos de potencial menos positivos que 0.2 V/SSE, muestran un comportamiento similar a los obtenidos a pulso de potencial menores que -0.4 V/SSE, a pH=9.5. Sin embargo, en este caso se requiere un pulso de potencial anódico más positivo, que a pH=9.5, para que se manifieste el máximo de corriente. El proceso que se lleva a cabo antes de la manifestación de este máximo, es más significativo que a pH=9.5. Esto representa un mayor retraso en la corrosión del acero en los medios amargos, a pH=11.

Durante este proceso, que representa el retraso en la corrosión del acero, podrían estar compitiendo los iones HS^- y OH^- , como se mencionó anteriormente, para reaccionar con el Fe(II) y formar una película mixta de sulfuros y óxidos de hierro. Posiblemente, la presencia de un óxido es lo que le da el carácter pasivo al acero.

El comportamiento voltamperométrico, corrobora que en las etapas iniciales, la cinética de corrosión es más lenta que a pH=9.5, lo cual está de acuerdo con los resultados obtenidos por CV y EIS.

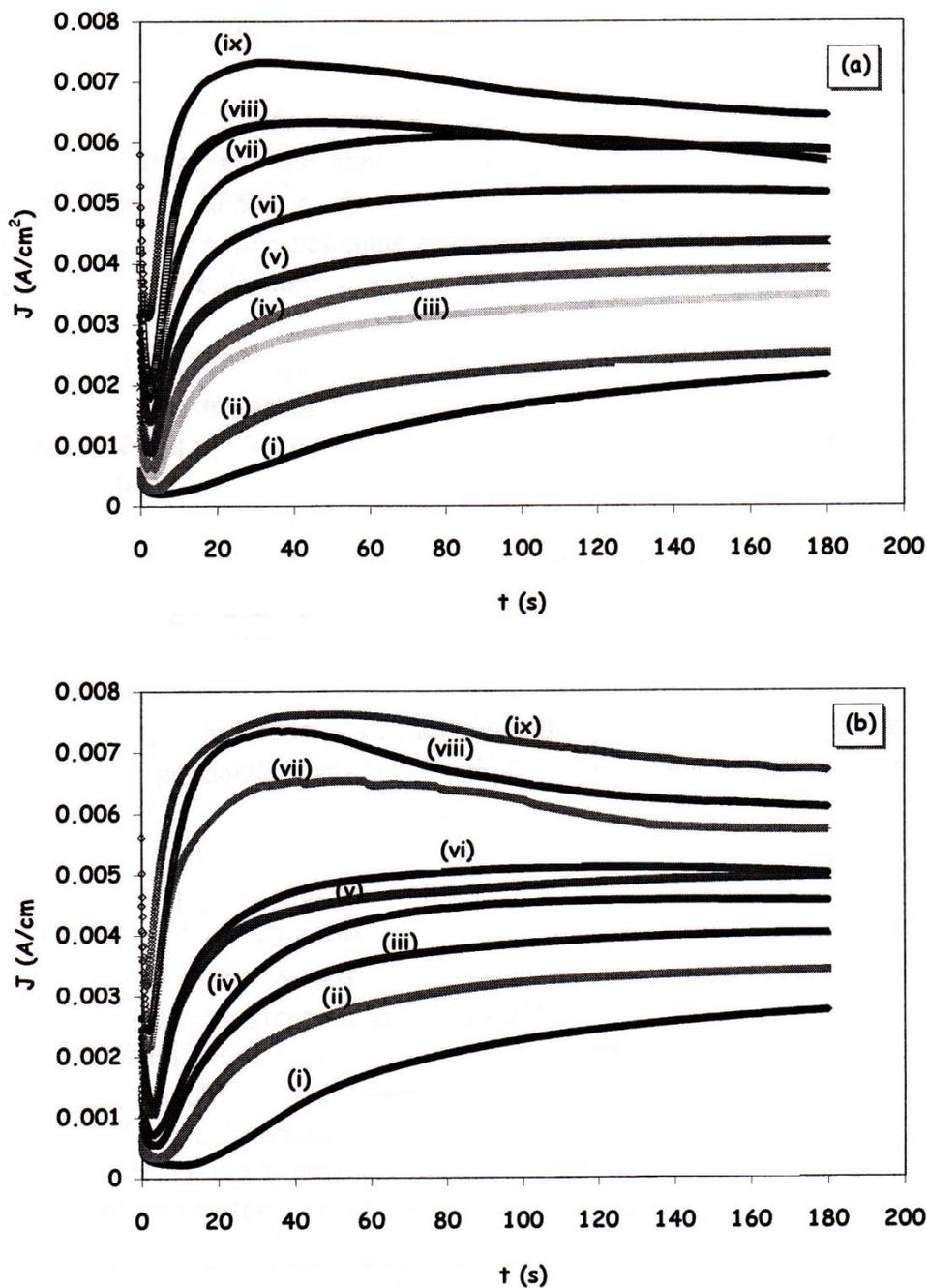


Figura 4.25. Transitorios de corriente típicos para la oxidación del acero al carbono en los sistemas (a) 0.01 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ y (b) 0.01 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ conteniendo 10 ppm de CN^- , a pH=11. Los pulso de potencial aplicado para el sistema en ausencia de CN^- , fueron (i) -0.6 V, (ii) -0.55 V, (iii) -0.5, (iv) -0.4 V, (v) -0.2 V, (vi) 0 V, (vii) 0.2 V, (viii) 0.4 V y (ix) 0.6 V y en presencia de CN^- , (i) -0.6 V, (ii) -0.5 V, (iii) -0., (iv) -0.3 V, (v) -0.2 V, (vi) 0 V, (vii) 0.2 V, (viii) 0.4 V y (ix) 0.6 V.

Cabe resaltar que el máximo de corriente observado en los transitorios de la figura 4.25, es más ancho que los obtenidos a $\text{pH}=9.5$. Esto podría estar indicando la presencia de dos o más procesos acoplados. Esos procesos podrían corresponder a la nucleación y crecimiento de dos diferentes películas de productos de corrosión. La primera (película mixta) sólo se manifiesta a pequeños sobrepotenciales anódicos, la segunda se manifiesta a sobrepotenciales más anódicos, pero lleva consigo la contribución de la primera película (película mixta).

4.2.4.3 Análisis de los transitorios obtenidos a pulsos de potencial obtenidos en el intervalo de potencial de -0.6 a -0.3 V/SSE, a $\text{pH}=11$.

Los transitorios de corriente anódica obtenidos durante el intervalo de potencial de -0.6 a -0.4 , al igual que los transitorios correspondientes a $\text{pH}=9.5$, se ajustaron adecuadamente con el modelo de crecimiento 3D progresivo limitado por difusión y la correspondiente contribución de la carga de la doble capa (ecuación 23).

En la figura 4.26 se muestra, a manera de ejemplo, que los transitorios experimentales muestran un buen ajuste con los correspondientes transitorios teóricos, obtenidos a partir de la ecuación (25), para el sistema amargo en presencia de CN^- .

En la Tabla 4.12 se muestran los parámetros P_1 y P_2 correspondientes a las constantes de adsorción-desorción, k_1 y k_2 , respectivamente (ecuación 22), para los transitorios correspondientes a los intervalos de potencial de -0.6 a -0.3 V/SSE, obtenidos para los sistemas amargos en ausencia y presencia de 10 ppm de CN^- .

Puede observarse que el parámetro P_1 muestra valores muy similares, tanto en ausencia como en presencia de CN^- , caso contrario a lo observado a $\text{pH}=9.5$. Sin embargo, el parámetro P_2 es mayor en ausencia de CN^- , excepto al pulso de potencial de -0.6 V. En todos los casos P_2 , asociado al proceso de desorción es mayor que P_1 . Este mismo comportamiento se observó a $\text{pH}=9.5$; no obstante, en este caso los valores obtenidos son mayores en 1 orden de magnitud para P_1 y en dos órdenes de magnitud para P_2 .

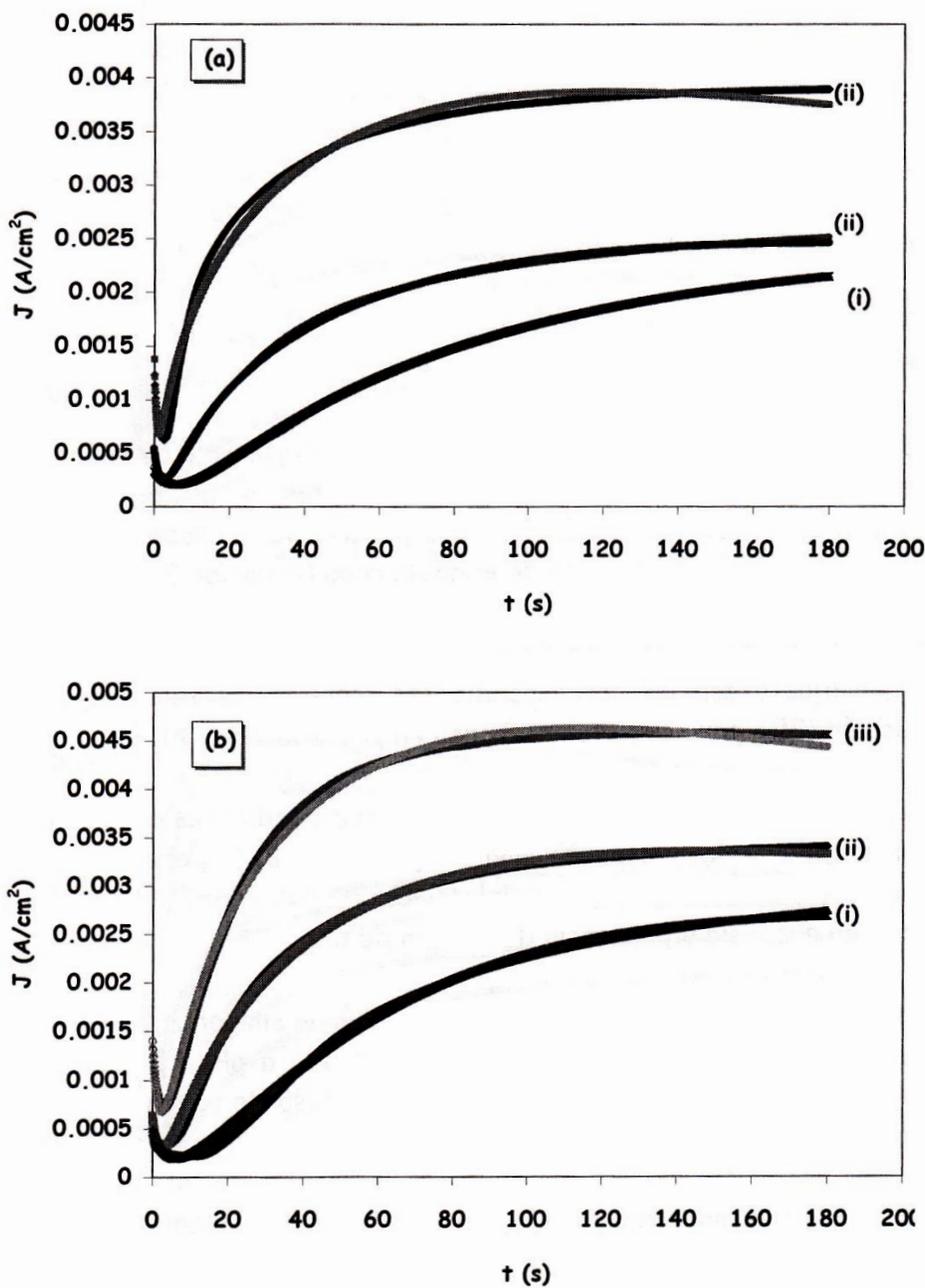


Figura 4.26 Transitorios de corriente experimentales ajustados a un proceso de nucleación y crecimiento 3D progresivo limitado por difusión, considerando la contribución de la carga de la doble capa en el medio amargo 0.01 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ conteniendo 10 ppm CN^- . Los pulsos de potencial aplicado para el sistema exento de CN^- son: (i) -0.6, (ii) -0.55 y (iii) -0.4 V, y para el sistema en presencia de CN^- (i) -0.6, (ii) -0.5 y (iii) -0.4 V.

Tabla 4.12. Parámetros, P_1 y P_2 , obtenidos a partir del mejor ajuste de los datos experimentales, correspondientes a los pulsos de potencial menos negativos que -0.4 V/SSE, con la ecuación (29), para el sistema amargo en ausencia y presencia de CN^- , a pH=11.

E (V)	$P_1 \times 10^3$ sin CN^-	$P_1 \times 10^3$ con CN^-	P_2 sin CN^-	P_2 con CN^-
-0.6	0.34	0.5	0.17	0.3
-0.55	0.6	-	0.59	-
-0.5	1.43	0.7	1.3	0.6
-0.4	1.6	1.1	1.6	0.72
-0.3	-	1.5	-	0.61

Esto podría estar indicando que a este valor de pH los procesos de adsorción-desorción son más importantes, y por ende, la interfase metal/disolución se modifica de diferente manera que, a pH=9.5. Esta modificación de la interfase podría estar asociada a la importante competencia que existe entre los iones HS^- y OH^- , discutida anteriormente.

En la Tabla 4.13 se muestran los parámetros P_3 , P_4 y A , asociados al modelo de nucleación y crecimiento $3D_{pld}$.

Tabla 4.13. Parámetros, P_3 , P_4 y A obtenidos a partir del ajuste de los datos experimentales, correspondientes a pulsos de potencial más positivos que -0.4 V/SSE, con la ecuación (23), para el sistema amargo en ausencia y presencia de CN^- . Se consideró la contribución de la doble capa y la contribución de un crecimiento $3D$ progresivo limitado por difusión.

E (V)	$P_3 \times 10^2$ (sin CN^-)	$P_3 \times 10^2$ (con CN^-)	$P_4 \times 10^3$ (sin CN^-)	$P_4 \times 10^3$ (con CN^-)	A (sin CN^-)	A (con CN^-)
-0.6	4.5	3.7	4.1	8.9	0.054	0.03
-0.55	3.4	-	7.3	-	0.23	-
-0.5	4.0	4.2	10.1	9.4	1.22	0.16
-0.4	4.5	4.7	10.5	10.1	2.1	0.35
-0.3	-	5.1	-	11.7	-	0.3

En este caso, se observa que los parámetros P_3 y P_4 presentan valores muy similares, tanto en ausencia como en presencia de CN^- . Además, estos parámetros no muestran modificaciones importantes por el incremento del pulso anódico de potencial, lo cual se

podría atribuir al lento crecimiento de la primera película de productos de corrosión, a pH=11. Al ser más resistivo el proceso, los cambios de los parámetros involucrados en el modelo de nucleación y crecimiento, serán menos importantes. No obstante, un mayor sobrepotencial anódico incrementa la constante de velocidad de nucleación, sobre todo en ausencia de CN^- , indicando con esto el crecimiento de la película conforme se incrementa el potencial anódico.

4.2.4.4 Análisis de los transitorios obtenidos a pulsos de potencial más positivos que -0.3 V/SSE, a pH=11.

Al igual que a pH=9.5, también en este caso los transitorios de corriente obtenidos a pulsos de potencial más positivos que -0.3 V, se ajustaron adecuadamente al modelo que comprende la contribución de la carga de la doble capa (J_{dl}), la contribución del crecimiento 3D_{lia} (J_{3Dlia}), asociado a la primera película de productos de corrosión y la contribución del crecimiento 3D_{ld} (J_{3Dld}), representado por la ecuación (29).

A manera de ejemplo, en la figura 4.26 se muestran los transitorios experimentales y teóricos.

En la Tabla 4.14 se muestran los parámetros P_1 y P_2 y en la Tabla 4.15 los parámetros P_3' y P_4' , asociados al modelo de crecimiento 3D_{lia}.

Tabla 4.14. Parámetros, P_1 y P_2 , obtenidos a partir del mejor ajuste de los datos experimentales, correspondientes a los pulsos de potencial más positivos que -0.4 V/SSE, con la ecuación (29), para el sistema amargo en ausencia y presencia de CN^- , a pH=11.

E (V)	$P_1 \times 10^3$ (sin CN^-)	$P_1 \times 10^3$ (con CN^-)	P_2 (sin CN^-)	P_2 (b) (con CN^-)
-0.2	1.7	2.0	0.82	0.70
0	2.8	2.5	0.68	0.83
0.2	3.7	3.6	0.79	0.97
0.4	4.1	3.3	0.65	0.55
0.6	4.8	4.5	0.54	0.66

A estos valores de potencial la constante de adsorción, asociada al cargado de la doble capa, presenta una disminución de un orden de magnitud de los valores obtenidos a sobrepotenciales menos positivos; no obstante, la constante de desorción aumenta significativamente.

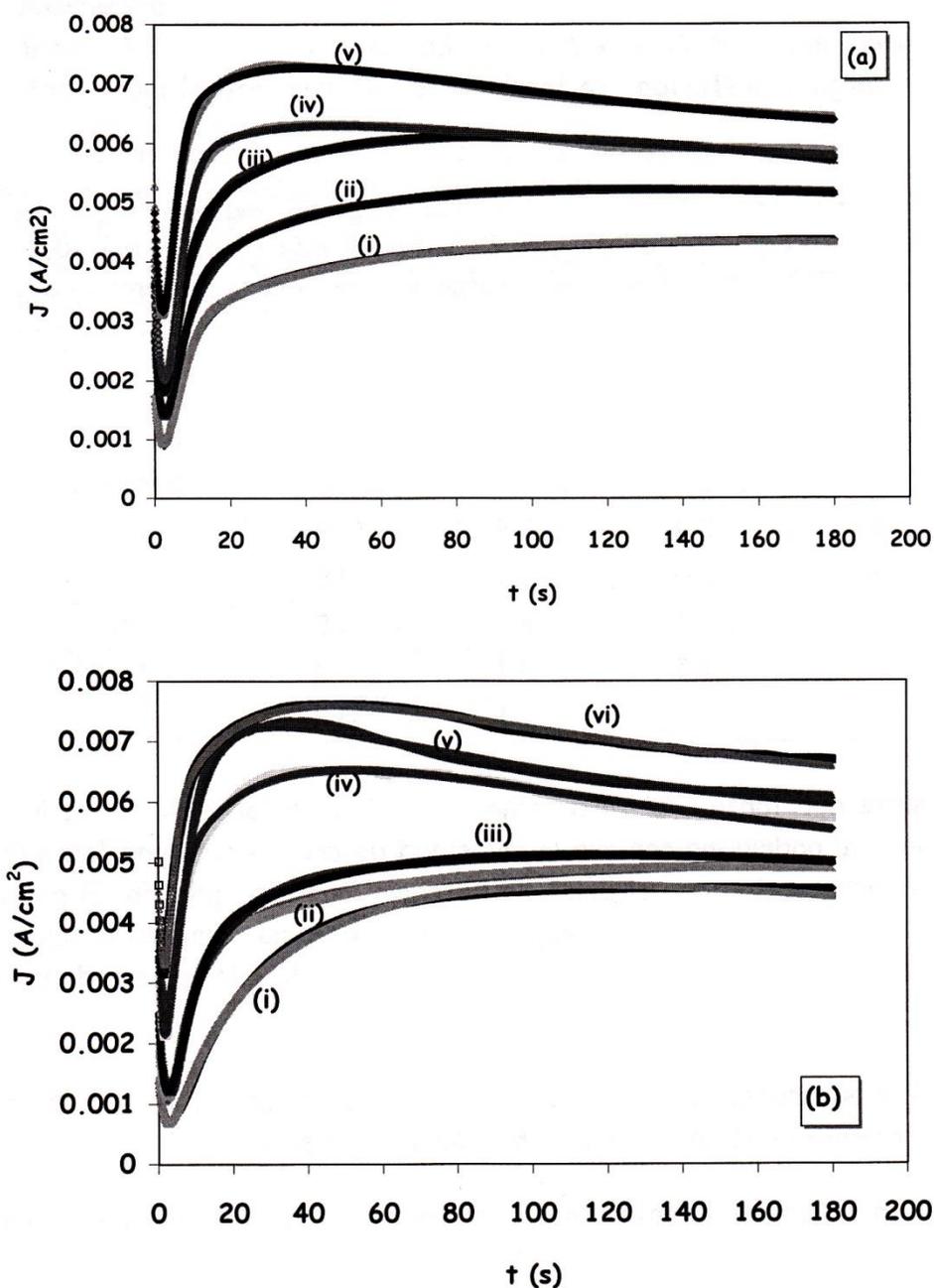


Figura 4.27. Transitorios de corriente experimentales ajustados a la ecuación (29), la cual comprende la contribución de la carga de la doble capa y la contribución de dos crecimientos distintos: 3D instantáneo limitado por la incorporación de adátomos a la red del sustrato y 3D instantáneo controlado por difusión. Los sistemas empleados fueron: (a) 0.01 M (NH₄)₂S y (b) 0.01 M (NH₄)₂S + 10 ppm CN⁻. Los pulsos de potencial aplicados para el primer sistema fueron: (i) -0.2, (ii) 0, (iii) 0.2, (iv) 0.4 y (v) 0.6 V/SSE y para el sistema en presencia de CN⁻: (i) -0.2 (ii) 0, (iii) 0.2, (iv) 0.4, (v) 0.6 y (vi) 0.6 V/SSE.

Puede observarse en la Tabla 4.15 que los valores de P_3' en ausencia y presencia de CN^- muestran valores muy similares entre sí. En este caso los CN^- , modifican sólo ligeramente la carga transferida se incrementan ligeramente al incrementar el pulso anódico,

Tabla 4.15. Parámetros, P_3' y P_4' obtenidos a partir del ajuste de los datos experimentales, correspondientes a pulsos de potencial más positivos que -0.4 V/SSE, con la ecuación (29), para el sistema amargo en ausencia y presencia de CN^- . Se consideró la contribución de la doble capa y dos diferentes tipo de crecimiento ($3D_{ilic}$ y $3D_{ild}$).

E (V)	$P_3' \times 10^3$ (sin CN^-)	$P_3' \times 10^3$ (con CN^-)	$P_4' \times 10^2$ (sin CN^-)	$P_4' \times 10^2$ (con CN^-)
-0.2	2.0	2.4	1.5	1.5
0	2.4	2.1	1.5	1.0
0.2	2.7	2.7	1.8	3.8
0.4	4.5	4.1	1.8	1.6
0.6	4.7	4.1	3.2	6.5

Puede observarse que tanto a pH=9.5 como a pH=11 los valores de P_3' se incrementan ligeramente, lo cual podría indicar que la velocidad de crecimiento paralelo y/o la carga transferida se incrementan con el pulso de potencial anódico aplicado. El parámetro P_4' presenta también valores muy similares, tanto en presencia como en ausencia de CN^- , sólo que este caso, este valor se incrementa a casi el doble a los pulsos de potencial de 0.2 y 0.6 V.

En la Tabla 4.16 se muestran los parámetros P_5 y P_6 , relacionados con el modelo de nucleación y crecimiento 3D instantáneo limitado por difusión.

A partir de esta Tabla se observa que el parámetro P_5 tiende a disminuir conforme el pulso de potencial se hace más positivo, pero a potencial de 0.6 V este parámetro se incrementa, al igual que a pH=9.5. En presencia de CN^- , P_5 tiende a incrementarse a sobrepotenciales más positivos, no obstante, a todos los pulsos anódicos aplicados, este parámetro presenta valores más pequeños en presencia de CN^- . Los valores de P_6 muestran la misma tendencia en ausencia y presencia de CN^- .

A pesar de que los modelos que rigen el crecimiento de la película de productos de corrosión, formada a potenciales más positivos que el potencial de corriente nula, son los mismos, los diferentes valores obtenidos de cada uno de los parámetros indican que

las propiedades de esta película son distintas a ambos valores de pH. Los iones CN^- también modifican esas propiedades.

Tabla 4.16. Parámetros, P_5 y P_6 , obtenidos a partir del mejor ajuste de los datos experimentales con la ecuación (29), correspondientes a los pulsos de potencial más positivos que -0.4 V/SSE , para el sistema amargo en ausencia y presencia de CN^- . Estos parámetros están relacionados con el modelo de nucleación y crecimiento 3D instantáneo limitado por difusión.

E (V)	$P_5 \times 10^2$ (a)	$P_5 \times 10^2$ (b)	$P_6 \times 10^2$ (a)	$P_6 \times 10^2$ (b)
-0.2	4.0	4.3	0.85	0.85
0	4.4	4.5	1.1	1.1
0.2	4.4	3.8	1.5	2.4
0.4	1.8	2.5	2.6	3.9
0.6	2.3	3.4	3.2	2.7

Conclusiones.

En principio se encontró que los medios amargos alcalinos/acero al carbono, presentan una tendencia espontánea hacia la pasivación; lo que permite establecer que instantáneamente se forma, sobre la superficie metálica, una capa delgada que protege al acero. En las etapas iniciales de corrosión, esa capa es parcialmente disuelta por la presencia de los iones CN^- a $\text{pH}=9.5$; caso contrario a lo que sucede a $\text{pH}=11$, indicando de esta manera que la naturaleza química de esa capa, es diferente a ambos valores de pH .

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que el proceso de corrosión del acero, se lleva a cabo a través de dos caminos distintos de disolución: uno, que se manifiesta con sólo aplicar un pequeño sobrepotencial catódico, desorbiendo de esta manera, o bien, modificando la interacción de especies químicas adsorbidas sobre la superficie metálica, con lo cual se activa el proceso de corrosión del acero. Otro, a potenciales más positivos que el potencial de corrosión. En ambos caminos se forman películas de sulfuros de hierro, las cuales modifican ligeramente sus propiedades por la presencia de los iones CN^- . La formación de estas películas es inhibida parcialmente por la presencia de una película mixta de óxidos y sulfuros de hierro (más rica en sulfuros que en óxidos), formada al potencial de corrosión. Esta película presenta propiedades más protectoras a $\text{pH}=11$, lo cual permite suponer que los óxidos son los que le proporcionan el carácter pasivo a la película formada instantáneamente.

El producto formado en el primer camino de disolución podría corresponder a la molécula más simple de sulfuros de hierro (triofita, FeS). Por otro lado, el producto formado en el segundo camino de disolución corresponde a un sulfuro de hierro no estequiométrico, deficiente en hierro (pirrotita, $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$), o bien, rico en hierro (mackinawita, $\text{Fe}_{(1+x)}\text{S}$), a ambos valores de pH en estudio. El crecimiento de este producto comprende dos etapas: una, a potenciales menos positivos que -0.4 V , y otra, a potenciales más positivos que -0.4 V .

En la primer etapa, la película presenta un crecimiento 3D progresivo limitado por difusión de la especie electroactiva (Fe^{2+}) con la contribución, asociada a la carga de la doble capa. En la segunda etapa, se presentan dos contribuciones de nucleación y crecimiento de la película, la primera corresponde a un crecimiento 3D instantáneo limitado por la incorporación de adátomos a la red del sustrato, y el otro, es el crecimiento 3D instantáneo limitado por difusión; además de la contribución de la doble capa.

Los resultados obtenidos con EIS, a ambos valores de pH, indican que la película pasiva es homogénea tanto en presencia como en ausencia de CN^- ; no obstante, estos iones disminuyen ligeramente el espesor de la misma. Además, se encontró también, que la conductividad de esta película es un orden de magnitud mayor a $\text{pH}=9.5$, lo cual confirma el incremento pasivo a $\text{pH}=11$.

Los CN^- aceleran el proceso de corrosión del acero en las etapas iniciales (potenciales más negativos que -0.4V); no obstante, a potenciales mayores que -0.4V , estos iones disminuyen la actividad de formación de la mackinawita.

Cabe resaltar que para confirmar que los óxidos de hierro, le proporcionan el carácter pasivo a la primera película de productos de corrosión, se requiere caracterizar la naturaleza química de esta película; así como de las otras dos películas obtenidas a los diferentes valores de pH estudiados.

Anexo A.

A.1. Aspectos generales de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).

La *impedancia* se define, de manera general, como la habilidad que tiene un circuito eléctrico a resistir el flujo de corriente cuando se aplica una señal de tipo sinusoidal (corriente alterna). En este caso, no sólo los resistores pueden impedir el flujo de corriente, ya que la resistencia puede ser causada por todos los elementos del circuito eléctrico, tales como resistores, capacitores e inductores. Dado que una celda electroquímica tiene un comportamiento análogo a un circuito eléctrico, la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (*EIS*) es útil para medir y conocer ciertas propiedades eléctricas de una interfase electroquímica.

La *EIS* consiste en aplicar, a una celda electroquímica en estado estacionario, una perturbación de potencial o de corriente alterna de onda sinusoidal, dentro de un intervalo de frecuencias. La respuesta resultante es una corriente o potencial, también de onda sinusoidal. Esta respuesta puede ser analizada como una suma de funciones sinusoidales (series de Fourier). El sistema electroquímico a medir deberá estar en estado estacionario, durante todo el tiempo de medición del espectro de *EIS*, para evitar resultados inexactos. En la práctica el estado estacionario puede ser difícil de alcanzar, dado que la celda puede cambiar por la adsorción de impurezas contenidas en la solución, por el crecimiento de una capa de óxido, por la formación de productos en solución, por cambios de temperatura, entre otros cuantos factores.

Para medir la *EIS* se usa una pequeña señal de excitación (amplitud en corriente o potencial), con el fin de que la respuesta de la celda electroquímica sea lineal (o pseudo lineal). La teoría de circuitos eléctricos distingue entre sistemas lineales y no lineales. El análisis de impedancia de circuitos lineales es mucho más fácil que el análisis de sistemas no lineales. Normalmente en la práctica, la *EIS* se mide con una pequeña señal de potencial (1-10 mV). La señal es bastante pequeña para encerrar un segmento pseudo lineal en la curva de la celda corriente vs potencial. En un sistema lineal o pseudo lineal la respuesta (corriente o potencial sinusoidal) será una señal sinusoidal en la misma frecuencia, pero con cambio de fase.

A.2. Elementos del circuito eléctrico.

Los datos de *EIS* son comúnmente analizados por ajuste a un circuito eléctrico equivalente. Los elementos eléctricos del circuito son principalmente los *resistores*, *capacitores* e *inductores*. Para que estos elementos sean útiles en el análisis de un sistema electroquímico, deberán modelar las propiedades físicas y electroquímicas del sistema; por ejemplo, la mayoría de los circuitos contienen un resistor que representa la resistencia de la solución de la celda. Por lo tanto, es necesario tener

algún conocimiento de la impedancia de los elementos de un circuito estándar. La Tabla A1 lista los elementos comunes de los circuitos eléctricos, así como las ecuaciones que relacionan la corriente con el potencial, y la ecuación de la impedancia para cada elemento.

Tabla A1. Ecuaciones que relacionan la corriente con el potencial y que muestran la impedancia de los elementos eléctricos comunes.

Componente	Corriente vs. Potencial	Impedancia
Resistor	$E = IR$	$Z = R$
Inductor	$E = L di/dt$	$Z = j\omega L$
Capacitor	$I = C dE/dt$	$Z = 1/j\omega C$

La impedancia de un resistor es independiente de la frecuencia y sólo tiene componente real. Debido a que éste no presenta impedancia imaginaria, la corriente a través del resistor está siempre en fase con el potencial. La impedancia de un inductor incrementa conforme se incrementa la frecuencia. Los inductores tienen sólo componente imaginaria, por lo que la corriente de los inductores están 90 grados fuera de fase con respecto al potencial. El comportamiento de la impedancia contra la frecuencia de un capacitor es opuesto a la de un inductor. La impedancia de un capacitor disminuye conforme la frecuencia aumenta. Los capacitores también tienen sólo componente en la parte imaginaria. La corriente a través del capacitor está fuera de fase -90 grados con respecto al potencial.

Cuando se aplica una corriente alterna la frecuencia es distinta de cero y la ley de Ohm se convierte en:

$$E = IZ \tag{1A}$$

La señal de excitación, expresada como una función del tiempo tiene la siguiente forma:

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) \tag{2A}$$

Donde $E(t)$ es el potencial en el tiempo t , E_0 es la amplitud de la señal y ω es la frecuencia radial. La relación entre la frecuencia radial (expresada en radianes/segundo) y la frecuencia f (expresada in hertz) es:

$$\omega = 2\pi f \tag{3A}$$

La señal de respuesta, I_t , cambiará de fase y tendrá una amplitud, I_0 , diferente en un sistema lineal:

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t - \phi) \quad (4A)$$

Una expresión análoga a la ley de Ohm permite calcular la impedancia del sistema como:

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \cos(\omega t)}{I_0 \cos(\omega t - \phi)} = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t - \phi)} \quad (5A)$$

La impedancia está por lo tanto expresada en términos de una magnitud, Z_0 , y un cambio de fase ϕ .

Aplicando la relación de Euler (ecuación 6A) es posible expresar la impedancia como una función compleja:

$$\exp(j\phi) = \cos \phi + j \sin \phi \quad (6A)$$

El potencial es descrito como:

$$E(t) = E_0 \exp(j\omega t) \quad (7A)$$

y la respuesta en corriente como:

$$I(t) = I_0 \exp(j\omega t - j\phi) \quad (8A)$$

La impedancia es entonces representada como un número complejo, con parte real y parte imaginaria:

$$Z = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(j\phi) = Z_0 (\cos \phi + j \sin \phi) \quad (9A)$$

Las mediciones de EIS de corriente alterna, son similares a las mediciones de los métodos electroquímicos comunes de corriente directa, donde se mide una respuesta en corriente de una celda a un cierto valor de potencial. Sin embargo, en este caso, los datos de corriente y potencial son procesados de manera distinta, dificultando a simple vista la interpretación de los resultados. Esto trae como consecuencia la aplicación de diferentes aproximaciones de los datos obtenidos y por ende, diferentes formas de representarlos para poderlos analizar.

A.3. Presentación de datos.

La ecuación 9A está compuesta de una parte real y una imaginaria. Si la parte real se grafica en el eje X y la parte imaginaria en el eje Y en un plano cartesiano, se construye el gráfico de Nyquist.

A.3.1. Gráficos de Nyquist.

En este gráfico, el eje Y es negativo y cada punto sobre éste es la impedancia a una frecuencia dada. En la figura A1 se muestra un gráfico típico de Nyquist para un circuito eléctrico simple (mostrado en la parte superior derecha del gráfico) con una constante de tiempo. El semicírculo es característico de una sola constante de tiempo. Los gráficos de impedancia electroquímica generalmente contienen varias constantes de tiempo y frecuentemente sólo una región de uno o más de sus semicírculos es vista.

Los datos de alta frecuencia están sobre el lado izquierdo del gráfico y las más bajas frecuencias están sobre el lado derecho del gráfico. Esto sólo se cumple cuando la impedancia disminuye conforme la frecuencia aumenta (esto no siempre se cumple para todos los circuitos).

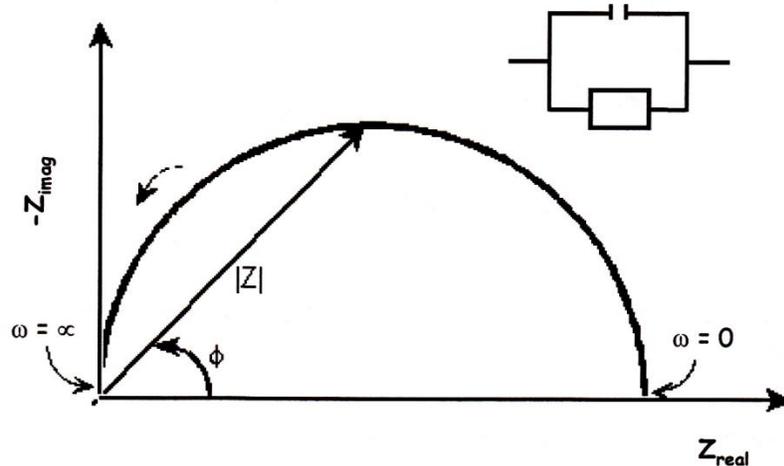


Figura A1. Gráfico de Nyquist con el vector impedancia.

Sobre el gráfico de Nyquist, se puede representar la impedancia como un vector de longitud $|Z|$. El ángulo entre este vector y el eje X es ϕ . El gráfico de Nyquist tiene un inconveniente principal, no muestra las frecuencias que fueron usadas para registrar cada punto.

Otro método de presentación común es el gráfico de Bode.

A.3.1. Gráficos de Bode

En éstos, la impedancia es graficada con el logaritmo de la frecuencia en el eje X, y tanto el valor absoluto de la impedancia ($|Z| = Z_0$) como el cambio de fase son graficados sobre el eje Y.

El gráfico de Bode para un circuito eléctrico simple de una constante de tiempo es mostrado en la figura 2A. A diferencia del gráfico de Nyquist, el gráfico de Bode muestra explícitamente información sobre la frecuencia.

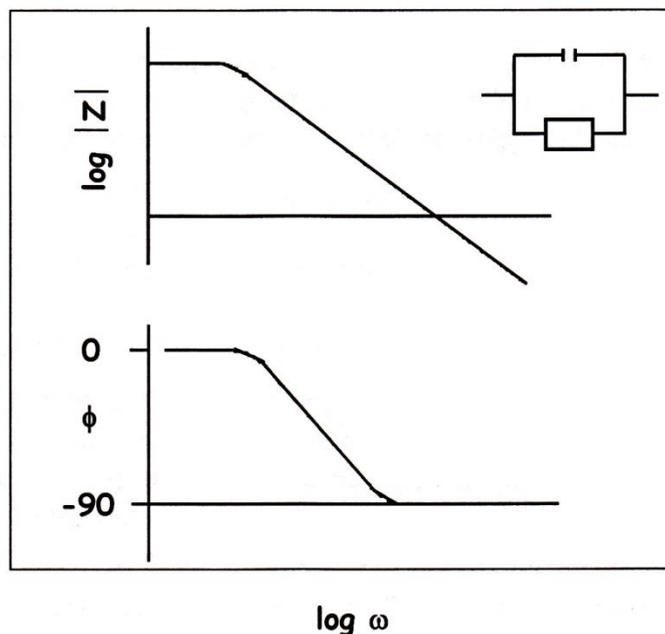


Figura 2A. Gráfico de Bode con una constante de tiempo, para un circuito eléctrico simple.

A1.2 Propiedades Electroquímicas relacionadas con elementos de circuitos eléctricos equivalentes.

Como se mencionó anteriormente, en electroquímica se manejan ciertas propiedades que pueden modelarse con los elementos de circuitos eléctricos. A continuación se presentan estas propiedades y su relación con algún elemento del circuito eléctrico.

A1.2.1 Resistencia del electrolito.

La resistencia de la solución es frecuentemente un factor significativo en la impedancia de la celda electroquímica. Esta propiedad puede modelarse con un resistor y su valor depende de la concentración de los iones, del tipo de iones, de la temperatura y del área geométrica en la cual la corriente es transportada.

A1.2.2 Capacitancia de la doble capa.

En la interfase que existe entre un electrodo y su electrolito se forma una doble capa, la cual puede ser modelada con un capacitor. La doble capa se forma con iones de la disolución, los cuales se adhieren a la superficie del electrodo. Las cargas en el electrodo están separadas de las cargas de esos iones, por medio del solvente que está solvatando a los iones. Debido a las propiedades del plano interno de Helmholtz, la capa de soluto se comporta como un aislante (dieléctrico). Esta separación es muy pequeña, del orden de Ångströms (Å°).

Los valores de la capacitancia de la doble capa dependen de muchas variables, incluyendo el potencial del electrodo, la temperatura, la concentración de los iones, los tipos de iones, las capas de óxidos, la rugosidad del electrodo, la adsorción de impurezas, etc.

A1.2.3 Resistencia a la polarización.

Siempre que el potencial de un electrodo es forzado a salir de su valor de circuito abierto, se está polarizando el electrodo. Cuando un electrodo está polarizado, puede causar flujo de corriente vía reacciones electroquímicas que se llevan a cabo en la superficie del electrodo. La cantidad de corriente está controlada por la cinética de las reacciones y la difusión de los reactivos, ambos desde el electrodo.

A1.2.4 Resistencia de Transferencia de Carga.

Una resistencia similar es formada por una reacción electroquímica sencilla controlada cinéticamente. Esta reacción de transferencia de carga tiene una cierta velocidad. La velocidad depende del tipo de reacción, la temperatura, el potencial y la concentración de los productos de reacción.

A1.2.5 Difusión

La difusión puede crear una impedancia conocida como la impedancia de Warburg. Esta impedancia depende de la frecuencia del potencial de perturbación. En altas frecuencias la impedancia de Warburg es pequeña ya que los reactivos no se mueven tan rápido. En bajas frecuencias, los iones en disolución tienen una difusividad más rápida, incrementando así la impedancia de Warburg.

La ecuación para la impedancia "infinita" de Warburg es:

$$Z = \sigma(\omega)^{-1/2}(1-j) \quad (10A)$$

Sobre un gráfico de Nyquist la impedancia infinita de Warburg se ve como una línea diagonal con pendiente de 0.5. Sobre un gráfico de Bode, la impedancia de Warburg muestra un cambio de fase de 45°.

En la ecuación 10A, σ es el coeficiente de Warburg definido como:

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left(\frac{1}{C^*_o \sqrt{D_o}} + \frac{1}{C^*_R \sqrt{D_R}} \right) \quad (11A)$$

donde:

ω = es la frecuencia radial.

D_o = es el coeficiente de difusión del oxidante

D_R = es el coeficiente de difusión del reductor.

A = es el área de la superficie del electrodo.

n = es el número de electrones transferidos.

C^* = es la concentración del bulk de la especie que difunde (moles/cm³)

Esta forma de la impedancia es sólo válida si la capa de difusión tiene un espesor infinito. Frecuentemente este no es el caso. Si la capa de difusión está limitada, la impedancia en las más bajas frecuencias obedece la siguiente ecuación:

$$Z_o = \sigma \omega^{-1/2} (1 - j) \tanh \left(\delta \frac{j\omega}{D} \right)^{1/2} \quad (12A)$$

donde:

δ = Espesor de la capa de difusión de Nernst.

D = Valor promedio de los coeficientes de difusión de las especies que difunden.

Esta ecuación más general es llamada impedancia de Warburg "finita".

A1.2.6 Capacitancia de una capa

Un capacitor es formado cuando dos placas conductoras están separadas por un medio no conductor, llamado dieléctrico. El valor de la capacitancia depende del tamaño de las placas, la distancia entre las placas y las propiedades del dieléctrico. La relación es:

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r A}{d} \quad (13A)$$

donde:

ε_0 = Permitividad eléctrica.

ε_r = Permitividad eléctrica relativa.

A = área superficial de una placa.

d = distancia entre las dos placas.

A1.2.7 Elementos de fase constante (CPE).

En EIS los capacitores frecuentemente experimentan un comportamiento no ideal. Frecuentemente, éstos actúan de manera muy semejante a un elemento de fase constante (CPE). La impedancia de un capacitor tiene la forma:

$$Z = A(j\omega)^{-\alpha} \quad (14A)$$

Cuando esta ecuación describe un capacitor ideal, la constante $A = \frac{1}{C}$ y el exponente $\alpha = 1$. Para un elemento de fase constante, el exponente α es menor que 1.

El "capacitor de la doble capa" sobre celdas reales frecuentemente se comporta de manera semejante a un CPE en lugar de un capacitor ideal. Varias teorías fueron propuestas para tomar en cuenta el comportamiento no ideal de la doble capa, pero ninguna ha sido universalmente aceptada.

A1.2.8 Inductor.

La impedancia de una celda electroquímica puede también ser inductiva. Algunos autores atribuyeron el comportamiento inductivo a reactivos adsorbidos o a procesos de disolución. El proceso adsorción y la reacción electroquímica dependen del potencial. El resultado neto de esas dependencias puede ser un cambio de fase inductivo en la corriente de la celda.

El comportamiento inductivo puede resultar también de la distribución no homogénea de la corriente; además, la celda y el potencióstato pueden proporcionar inductancias no ideales, representando un error en las mediciones de EIS.

A.2 Modelos de circuitos equivalentes comunes.

En la siguiente sección se muestran algunos modelos de circuitos eléctricos equivalentes comunes. Esos modelos pueden usarse para interpretar datos sencillos de EIS.

Los elementos que se emplean en los siguientes circuitos equivalentes son presentados en la Tabla A2. Las ecuaciones para la admitancia y la impedancia son dados para cada elemento.

Tabla A2. Elementos del circuito usados en los modelos.

Elemento equivalente	Admitancia	Impedancia
R	$\frac{1}{R}$	R
C	$j \omega C$	$\frac{1}{j \omega C}$
L	$\frac{1}{j \omega L}$	$j \omega L$
W (Warburg infinita)	$Y_0 \sqrt{j \omega}$	$\frac{1}{Y_0 \sqrt{j \omega}}$
O (Warburg finita)	$\frac{1}{Y_0 \sqrt{j \omega} \coth(B \sqrt{j \omega})}$	$\frac{\tanh(B \sqrt{j \omega})}{Y_0 \sqrt{j \omega}}$
Q (CPE)	$Y_0 (j \omega)^\alpha$	$\frac{1}{Y_0 (j \omega)^\alpha}$

Modelo 1. Celda de Randles

La celda de Randles es una de las más simples y comunes. Ésta incluye la resistencia de la solución, un capacitor de la doble capa y una resistencia de transferencia de carga o resistencia de polarización. El modelo de Randles es frecuentemente el punto de inicio para otros modelos más complejos. El circuito para la celda de Randles se muestra en la Figura 3A. La capacitancia de la doble capa está en paralelo con la impedancia debida a la reacción de transferencia de carga.

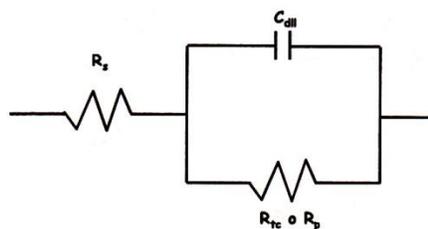


Figura 3A. Circuito eléctrico equivalente de la celda de Randles.

La figura 4A muestra el gráfico de Nyquist para una celda típica de Randles.

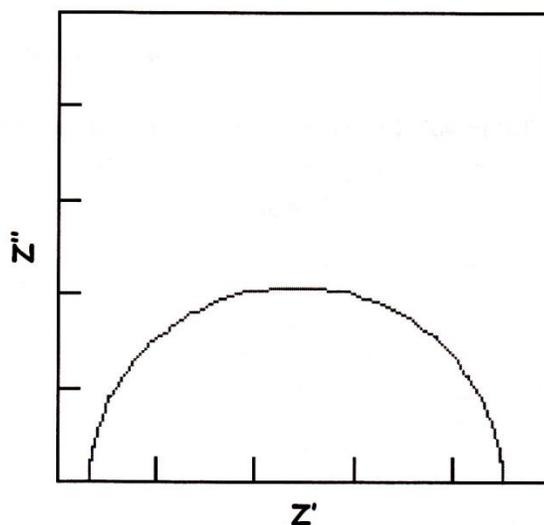


Figura 4A. Gráfico de Nyquist para el circuito eléctrico de Randles.

El gráfico de Nyquist para la celda de Randles es siempre un semicírculo. La resistencia de la solución puede encontrarse por lectura del valor del eje real en el intercepto de alta frecuencia. Este es el intercepto cercano al origen del gráfico.

El valor en el eje real en el otro intercepto (bajas frecuencias) es la suma de la resistencia de polarización y la resistencia de la solución. El diámetro del semicírculo es, por lo tanto, igual a la resistencia de polarización.

La Figura 5A muestra el gráfico de Bode para la misma celda. El ángulo de fase alcanza 90° para una impedancia puramente capacitiva.

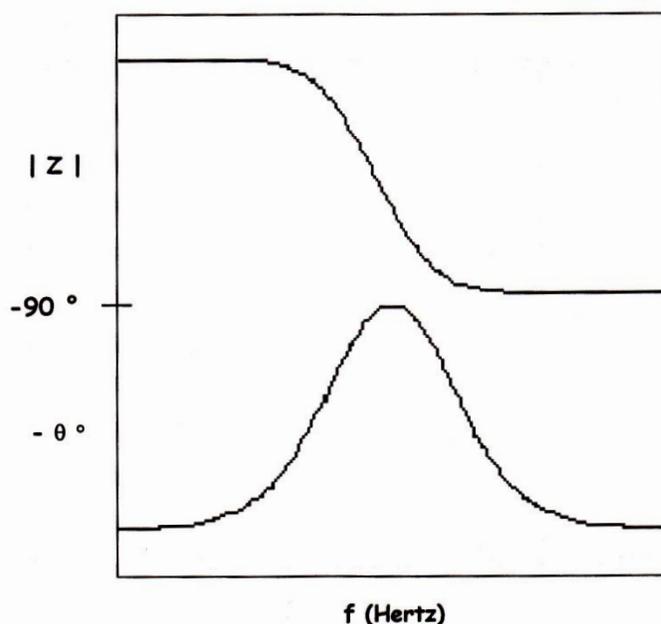


Figura 5A. Gráfico de Bode para el circuito eléctrico de Randles.

Modelo 2. Cinética y control de la difusión mixtos.

Primero se considerará un proceso donde el paso determinante de la velocidad es una difusión semi-infinita (Warburg) en serie con la resistencia de la disolución, como lo muestra el circuito de la figura 6A.

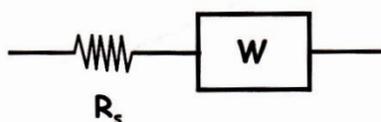


Figura 6A. Circuito eléctrico equivalente para un proceso controlado por difusión.

El gráfico de Nyquist para esta celda es mostrado en la figura 7A. La impedancia de Warburg se observa como una línea recta con una pendiente de 45° . Los mismos datos son mostrados en el gráfico de Bode, en la Figura 8A. El ángulo de fase de la impedancia de Warburg es de 45° .

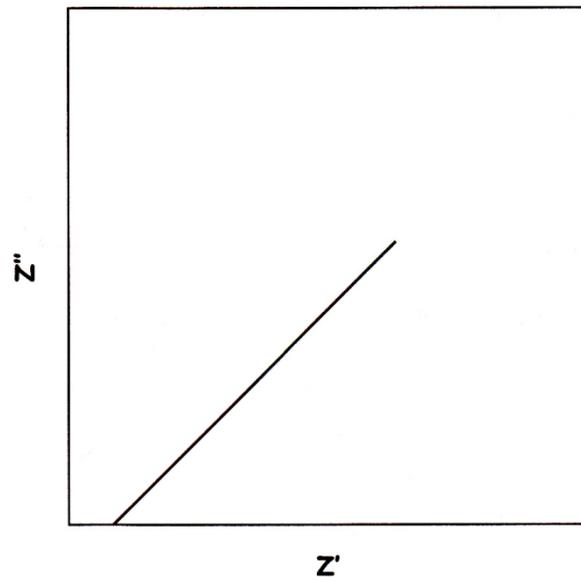


Figura 7A. Gráfico de Nyquist para una difusión semi-infinita (impedancia de Warburg), en serie con la resistencia de la solución

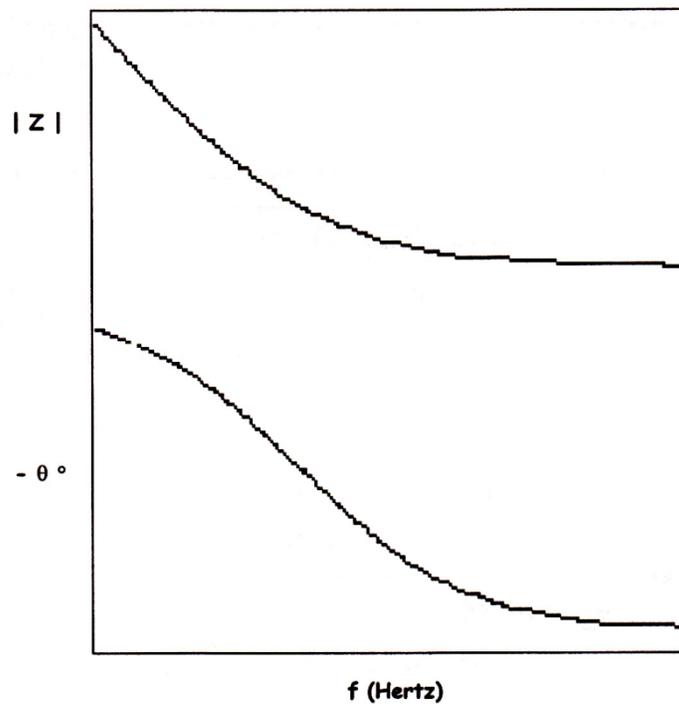


Figura 8A. Gráfico de Bode para una impedancia de Warburg

Adicionando al circuito de la figura 6A, una capacitancia de la doble capa y una impedancia de transferencia de carga, se obtiene el circuito eléctrico equivalente de la figura 9A.

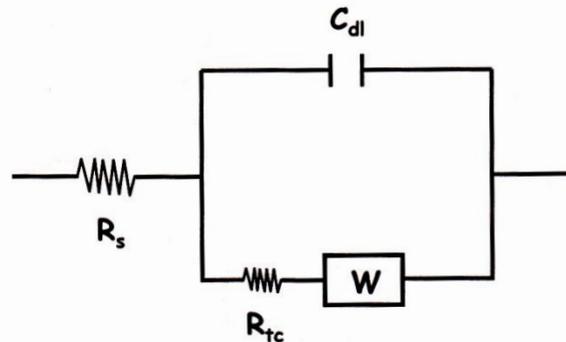


Figura 9A. Circuito eléctrico con control mixto (cinética y transferencia de carga)

Este circuito modela una celda donde la polarización es debida a la combinación de procesos cinéticos y de difusión. El gráfico de Nyquist para este circuito es mostrado en la figura 10A.

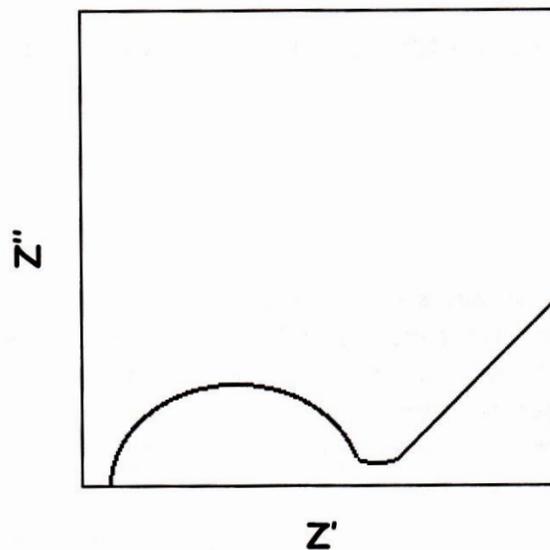


Figura 10A. Diagrama de Nyquist para circuito con control mixto (cinética y transferencia de carga)

El gráfico de Bode para el mismo circuito (figura 9A) es mostrado en la figura 11A. El ángulo de fase deberá aproximarse a 45° en bajas frecuencias.

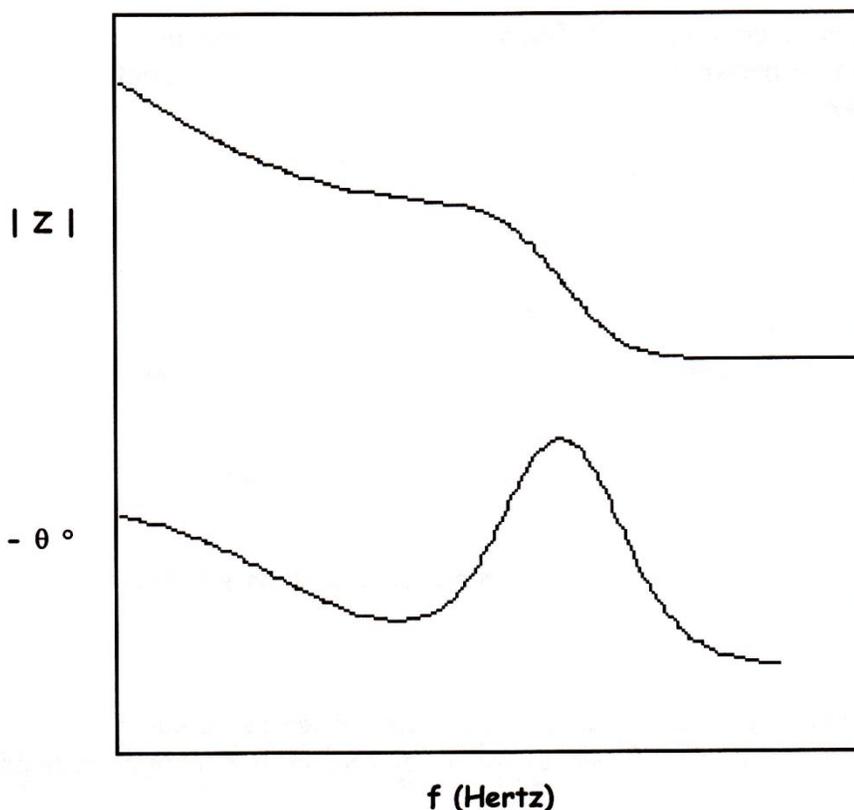


Figura 11A. Gráfico de Bode para un circuito con control mixto (cinética y transferencia de carga).

Modelo 3. Metal cubierto

La interpretación de los datos de impedancia de los metales cubiertos con capas degradadas resulta ser muy complejo. El circuito equivalente mostrado en la figura 12A, ha sido utilizado para evaluar propiedades electroquímicas de una capa. Este simple modelo ha causado grandes controversias en la literatura, dado que los investigadores no están de acuerdo, sobre los procesos físicos asociados a cada uno de los elementos del circuito eléctrico equivalente.

C_c es la capacitancia de la capa sobre la superficie metálica, su valor es mucho más pequeño que el de la capacitancia de la doble capa. R_{po} es la resistencia del poro y representa los caminos de conducción de los iones que se desarrollan en la cubierta. Esos caminos pueden no ser poros físicos llenos con electrolito.

Sobre el lado del metal del poro, se asume que un área de la capa está delimitada y sobre ésta se forma una bolsa llena con el electrolito de la disolución. Este electrolito puede ser muy diferente al del bulk de la disolución, fuera de la capa. La interfase

entre esta bolsa con disolución y el metal descubierto es modelada como una capacitancia de la doble capa, en paralelo con una reacción de transferencia de carga con control cinético.

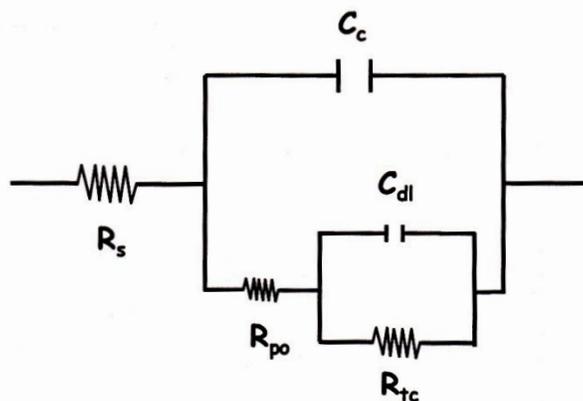


Figura 12A. Circuito eléctrico equivalente para una capa degradada.

En la figura 13A se muestra el gráfico típico de Nyquist para el circuito eléctrico equivalente de la figura 12A. Este gráfico muestra dos constantes de tiempo bien definidas.

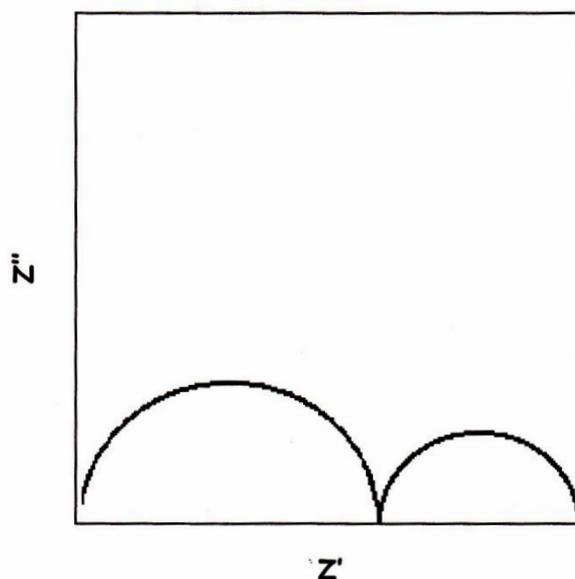


Figura 13A. Gráfico de Nyquist para una capa degradada.

El gráfico de Bode para el mismo circuito de la figura 12A es mostrado en la figura 14A. Las dos constantes de tiempo son visibles pero menos pronunciadas sobre este gráfico.

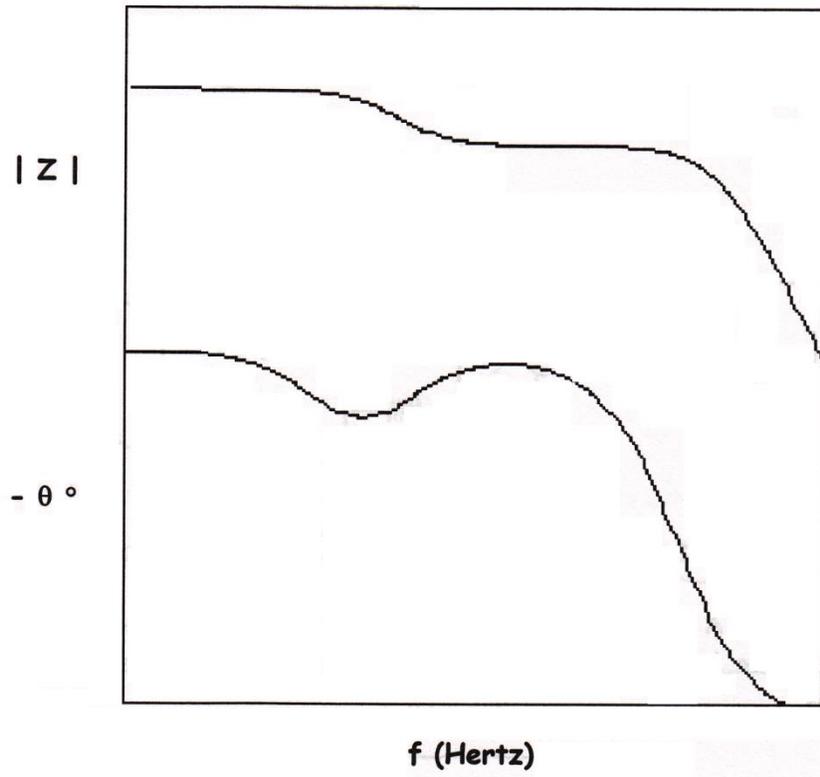


Figura 14A. Gráfico de Bode para una capa degradada.

Anexo B.

El análisis de los transitorios experimentales por diferentes modelos teóricos permite identificar el tipo de crecimiento (2D o 3D) así como otras etapas, las cuales controlan o determinan los procesos de nucleación (incorporación de adátomos al núcleo o difusión). Mediante este análisis es posible identificar y caracterizar un proceso de nucleación en particular y obtener valores cinéticos del proceso de electrocristalización.

El crecimiento de las películas de productos de corrosión, puede determinarse a partir de los distintos modelos utilizados para la determinación del tipo de nucleación y crecimiento de una nueva fase sobre un sustrato de diferente naturaleza. [13-15-16, 37, 41].

Estos modelos así como las ecuaciones que los rigen se describen a continuación:

1. Nucleación bidimensional (2D) limitada por la incorporación de adátomos a la red del sustrato.

Este modelo fue descrito por Bewick [38] y considera dos límites de nucleación, instantánea y progresiva, descritas por las ecuaciones (B1) y (B2).

$$J_{ins\ tan\ t\ a\ n\ e\ a} = \frac{2\pi nFMhN_0Kg^2t}{\rho} \exp\left(-\frac{\pi N_0M^2Kg^2t^2}{\rho^2}\right) \quad (B1)$$

$$J_{progresiva} = \frac{\pi nFMhAN_0Kg^2t^2}{\rho} \exp\left(-\frac{\pi N_0M^2Kg^2t^3}{3\rho^2}\right) \quad (B2)$$

En este tipo de crecimiento la etapa limitante del proceso es la incorporación de adátomos a los núcleos en formación y toma en cuenta el traslape de los núcleos.

Para diagnosticar si los transitorios experimentales siguen este modelo de nucleación y crecimiento se comparan con los teóricos obtenidos de forma simplificada con las siguientes ecuaciones:

$$\frac{J}{J_m} = \frac{t}{t_m} \exp\left(-\frac{t^2 - t_m^2}{2t_m^2}\right) \quad (B3)$$

2. Nucleación y crecimiento tridimensional (3D) limitado por la incorporación de adátomos a la red del sustrato.

Las ecuaciones de este modelo se basan en el modelo teórico propuesto por Armstrong [34], el cual considera un crecimiento tridimensional (3D) instantáneo y progresivo de los núcleos, limitado por la incorporación de adátomos a la red del sustrato. Los núcleos se describen como conos circulares que crecen en dirección paralela (con una constante de velocidad K_g) y en dirección perpendicular (con una constante de velocidad K_g') a la superficie del electrodo, considerándose también el traslape físico de los núcleos. Las ecuaciones (24) y (25) describen teóricamente este modelo, para la nucleación instantánea y progresiva, respectivamente.

$$J_{ins\ tan\ tánea} = nFk_g' \left[1 - \exp\left(\frac{-\pi M^2 K_g^2 N_0 t^2}{\rho^2}\right) \right] \quad (B11)$$

$$J_{progresiva} = nFk_g' \left[1 - \exp\left(\frac{-\pi M^2 K_g^2 AN_0 t^3}{3\rho^2}\right) \right] \quad (B12)$$

Donde n es el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday, K_g' es la constante de velocidad de los núcleos en dirección perpendicular al electrodo de trabajo, K_g es la constante de velocidad de los núcleos en dirección paralela al electrodo de trabajo, M es el peso molecular de la nueva fase formada sobre el sustrato (película de mackinawita) en g/mol, N_0 es el número de sitios activos, ρ es la densidad g/cm³ de la película de sulfuros de hierro y A es la constante de velocidad de nucleación.

En este caso se comparan los transitorios de corriente experimentales, a tiempos cortos, con los obtenidos teóricamente mediante la relación J vs t^3 , para la nucleación instantánea y progresiva, respectivamente de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$J_{ins\ tan\ táneo} = \frac{nFk_g' \pi M^2 k_g^2}{\rho^2} t^2 \quad (B13)$$

$$J_{progresivo} = \frac{nFk_g' \pi M^2 k_g^2 AN_0}{3\rho^2} t^3 \quad (B14)$$

Los modelos descritos anteriormente se emplearon para el análisis de los transitorios experimentales.

El análisis de los transitorios experimentales para determinar el tipo de nucleación y crecimiento que siguen resultó bastante complejo. A manera de ejemplo, en la figura B1 se muestra la comparación de algunos transitorios experimentales (los que presentan un máximo en la densidad de corriente), con los teóricos descritos por las ecuaciones (B9) y (B10), en coordenadas adimensionales. Puede observar que ninguno de los tres casos cae en los modelos teóricos descritos.

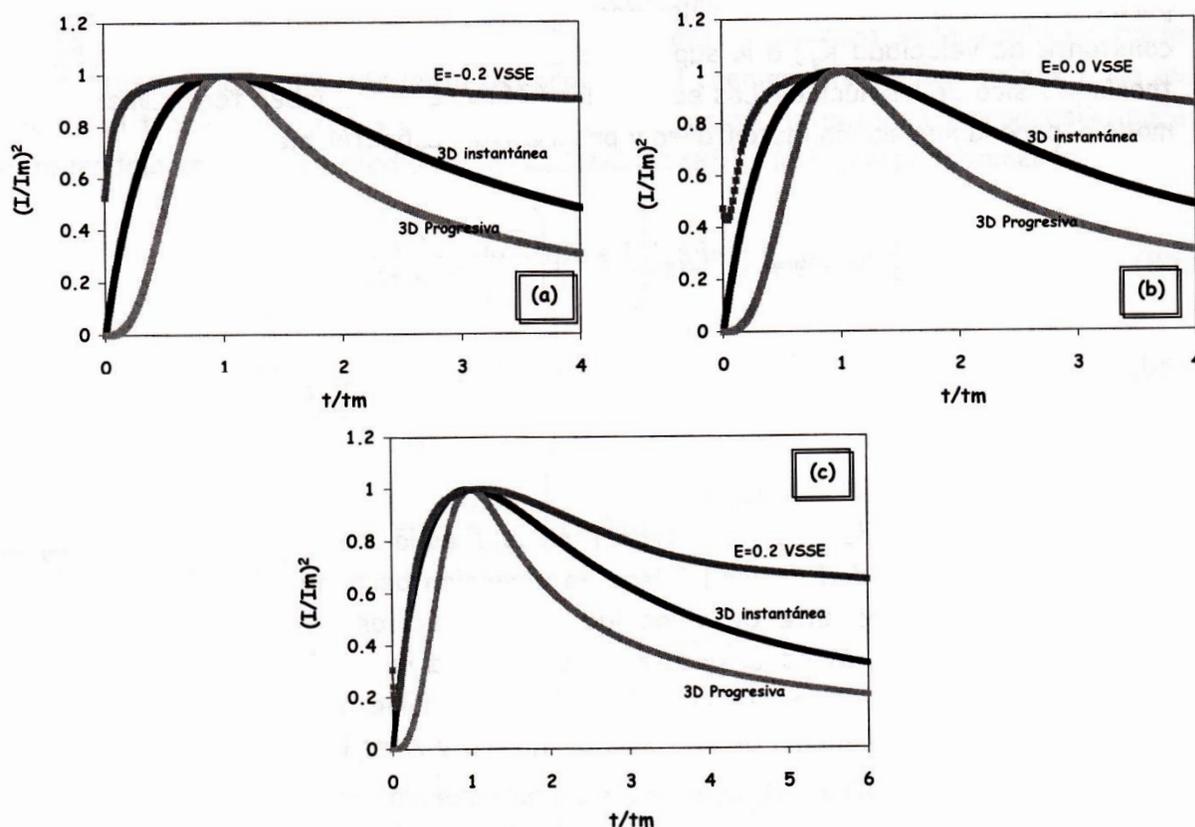


Figura B1. Comparación de las curvas adimensionales teóricas para la nucleación progresiva e instantánea con las curvas adimensionales de los transitorios experimentales, obtenidos en el medio amargo conteniendo CN^- a pulsos de potencial mayores que -0.4V/SSE . En cada curva se indica el pulso de potencial anódico aplicado.

Los transitorios experimentales obtenidos a pulsos de potencial más positivos que -0.4V/SSE no presentan un máximo de densidad de corriente; por lo que estos se analizaron con el tercer modelo. Los gráficos de t^2 y t^3 vs j , obtenidos para algunos transitorios experimentales de este tipo se muestran en la figura B2.

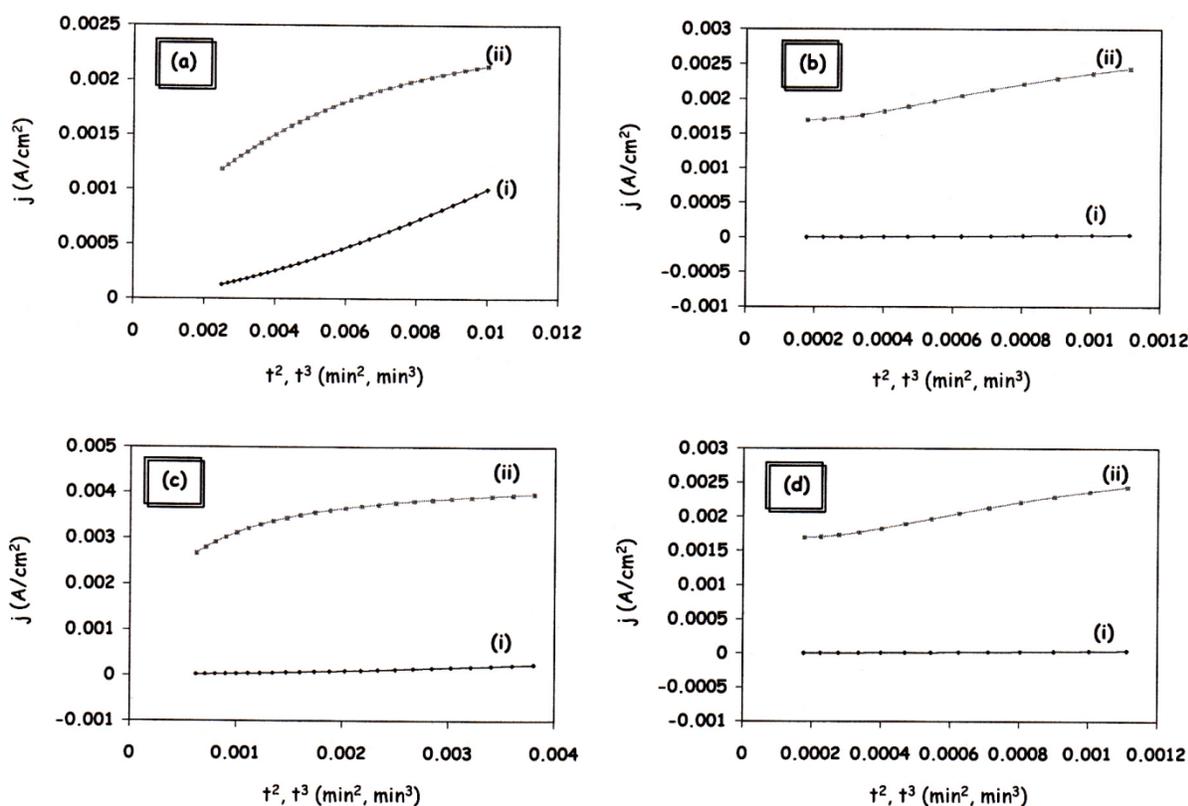


Figura B1. Gráficos de J vs t^2 y t^3 tomando los datos de la parte creciente de los transitorios experimentales obtenidos a los pulsos de potencial de (a) -0.6 V y (b) -0.4 V en ausencia de CN^- , a pH=9.5 y (c) -0.6 V (b) -0.4 V en ausencia de CN^- , a pH=11.

Puede observarse que los análisis realizados no permiten establecer el tipo de nucleación y crecimiento que rige la formación de la película de productos de corrosión, obtenida en el intervalo de potencial de -0.6 a 0.6 V/SSE. Esto podría estar indicando un crecimiento más complejo que considere distintos tipos de contribuciones.

Debido a lo anterior, se decidió probar distintas contribuciones para ajustar los transitorios experimentales. Los mejores ajustes se obtuvieron considerando los dos distintos comportamientos observados tanto voltamperométricamente como cronoamperométricamente. Uno, a pulsos de potencial menos positivos que -0.4 V y otro a pulsos de potencial más positivos que -0.4 V.

El primer comportamiento se ajustó adecuadamente considerando la contribución de la carga de la doble capa, j_{DL} , y un crecimiento 3D progresivo limitado por difusión, $j_{3D_{pld}}$ (ecuaciones B7 y B8).

Para estimar la contribución de la carga de la doble capa (j_{dl}), se utiliza la aproximación que hicieron M. H Holzle y colaboradores, representada por la ecuación (22) [33]. Esta aproximación considera equilibrios tipo Langmuir de adsorción-desorción. La ecuación (21) ha sido usada para cuantificar el efecto de la carga de la doble capa y muestra la relación de j_{dl} con el tiempo:

$$j_{DL} = k_1 \exp(-k_2 t) \quad (B15)$$

Donde:

$$k_1 = k_2 Q_{ads} \quad (B16)$$

k_1 y k_2 son las constantes asociadas con los procesos de adsorción-desorción. Q_{ads} es la carga asociada al proceso de adsorción.

El segundo comportamiento se ajustó adecuadamente, considerando también la carga de la doble capa y dos tipos distintos de crecimiento, el primero asociado a la película formada durante el periodo de competencia de los iones HS^- y OH^- , y el segundo asociado a la película formada sobre la anterior. Estos tipos de crecimiento fueron 3D instantáneo, limitado por la incorporación de adátomos a la red del sustrato y 3D instantáneo, limitado por la difusión de especies (ecuaciones B11 y B5, respectivamente).

Referencias Bibliográficas

- [1] H. Vedage, T. A. Ramanarayanan, J. D. Munford and S. N. Smith, *Corrosion* **49** (2) (1993) 114.
- [2] T. A. Ramanarayanan y S. N. Smith, *Corrosion* **46** (1) (1990) 66.
- [3] Z. A. Foroulis, *Corrosion Prevention and Control*. August (1993) 84.
- [4] R. Cabrera-Sierra, I. García, E. Sosa, T. Oropeza, I. González. *Electrochim. Acta* **46** (2000) 487.
- [5] R. Cabrera-Sierra, M. Miranda-Hernández, E. Sosa, T. Oropeza, I. González. *Corrosion Sci.* **43** (2001) 2305.
- [6] E. Sosa, R. Cabrera-Sierra, M. T. Oropeza, F. Hernández, N. Casillas, I. González, *Electrochim. Acta*, en prensa.
- [7] M. G. S. Ferreira, J. L. Dawson, *J. Electrochem. Soc.* **132** (1985) 760
- [8] J. B. Sardisco, W. B. Wright, y E. C. Greco, *Corrosion* **19** (1963) 354
- [9] U. H. Shutt and P. R. Rhodes, *Corrosion and Engieneering* **52** (12) (1996) 947.
- [10] R. H. Hausler, L.A. Goeller, R. P. Zimmerman, and R. H. Rosenwald, *Corrosion* **28** (1) (1972) 7.
- [11] Donald Peckner y I. M. Berstein. "Hanbook of Stainless Steels". "Stainless Steels in the Petroleum Industry" McGraw-Hill, Book Company.
- [12] J. M. Costa "Tecnología Moderna del Petróleo". Editorial Alambra, Madrid España. P. 240 (1981).
- [13] V. V. Egorov ald V. V. Batrakov. *Russian J. of Electrochem.* **36** (2000) 1144.
- [14] Hölsle M. H., Retter U., and Kolb D. M. *J. Electroanal. Chem.*, **371** (1994) 101.
- [15] D. W. Shoesmith , M. G. Bailey y B. Ikeda. *Electrochim. Acta.* **23** (1978) 1329.
- [16] D. W. Shoesmith , P. Taylor, M. G. Bailey y B. Ikeda. *Electrochim. Acta.* **23** (1978) 903.

- [17] R. H. Hausler, L. A. Goeller, R. P. Pitts, *Corrosion* **21** (1965) 351.
- [18] S. M. Wilhem y D. Abayarathna, *Corrosion Engeneering* **50** (1994) 152.
- [19] P. W Bolmer, *Corros.* **21** (1965) 69.
- [20] D. V.Satyanarayana Gupta, *Corrosion NACE* **37** (1981) 611.
- [21] Weast R.C. "*Handbook of Chemistry and Physics*", 53rd ed. Chemical Rubber Co. Cleveland, Ohio, p. B99.
- [22] G. H. Ayres. *Análisis químico cuantitativo*. Ed. Harla. México. 1970
- [23] G. Charlot. *Les réactions chimiques en solution aqueuse*. Masson. París. 1983.
- [24] Rojas Alberto y Ramírez Teresa. *Diagramas de zonas de predominio aplicados al análisis químico*. Ediciones UAM (1996).
- [25] A. Rojas Hernández e I. González., *Anal. Chim. Acta*, **187** (1986) 279.
- [26] A. Rojas Hernández, M. T. Ramírez, J. G. Ibáñez e I. González. *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1991) 365.
- [27] A. Rojas Hernández, M. T. Ramírez e I. González. *Anal. Chim. Acta*, **278** (1991) 321.
- [28] A. Rojas Hernández, M. T. Ramírez, I. González y J. G. Ibañez. *J. Chem. Educ.* **72** (1995) 1099.
- [29] S. González, R. M. Souto, M. Pérez Sánchez, M. M. Laz, M. Barrera, R. C. Salvarezza y A. J. Arvia. *Materials science Forum*. **111-112** (1992) 103.
- [30] Lowson R. T. *Chem. Rev.* **82** (1982) 461.
- [31] R. P. Buck, *J. Electroanal. Chem.* **18** (1968) 363.
- [32] J. L. Dawson, D. G, Jhon, *J. Electroanal. Chem.* **110** (1980) 37.
- [33] M. H Holzle, U. Retter y D. M. Kolb *J. Electroanal. Chem.* **371** (1994) 101.
- [34] Armstrong R. D., Fleischmann M. and Thirsk H. R., *J. Electroanal. Chem*, **11** (1966) 208.

Referencias Bibliográficas.

- [35] Scharifker B. y Hills G., *Electrochim. Acta*, **28** (1983) 879.
- [36] Scharifker B. y Mostany J. *J. Electroanal. Chem.*, **28** (1984) 13.
- [37] Manuel Palomar-Pardavé, Margarita Miranda-Hernández, Nikola Batina e I. González. *Recent Res. Devel. In Electrochem.*, **1** (1998) 15.
- [38] A Bewick, M. Fleischmann and H. R. Thirsk, *Faraday Soc.*, **58** (1962) 2200.
- [39] J. W. Schultze, M. M. Lohrengel y D. Ross. *Electrochim. Acta*. **28** (1983) 973.
- [40] T. R. Becks. *J. Electrochem. Soc.*, **129** (1983) 2500.
- [41] Manuel Palomar-Pardavé, Ignacio González, Ana B. Soto y Elsa M. Arce. *J. Electroanal. Chem.* **443** (1998) 125.