

ESTUDIO CINETICO DE LA DISOLUCION ESPONTANEA DEL HIERRO EN MEDIOS IONICOS CONSTANTES

POR J. J. PODESTA¹ Y A. J. ARVIA

INTRODUCCION

El hierro presenta dos comportamientos distintos cuando se lo coloca en contacto con un medio acuoso en el cual se hallan presentes electrolitos de distintas clases. El primero de ellos consiste en su disolución espontánea, comportándose como un metal activo, ocurriendo los fenómenos de corrosión, originándose los productos finales que se conocen. El segundo comportamiento es aquel en el cual el hierro se pasiva, inhibiéndose la corrosión, por lo menos en el sentido general de este término, y el comportamiento del metal es equivalente en estas condiciones al de un elemento inerte.

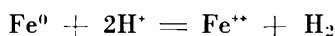
Los estados activo y pasivo están caracterizados desde el punto de vista electroquímico por curvas intensidad-voltaje típicas. Para el hierro activo se observa que la corriente que circula por el mismo es relativamente grande, aun para potenciales bajos y las dos variables están vinculadas a las leyes generales más sencillas previstas por la cinética electroquímica. Por el contrario el hierro pasivado muestra un potencial más positivo y sus condiciones superficiales impiden el pasaje de una corriente apreciable, frenando así cualquier reacción de corrosión.

En este estudio encararemos en primer lugar el problema de la disolución espontánea del hierro activo, tratando de encontrar, mediante un método experimental adecuado, los datos necesarios para interpretar cinéticamente el proceso de disolución.

¹ Investigador contratado por la Facultad de Ciencias Fisicomatemáticas de la Universidad Nacional de La Plata y por la Comisión de Investigación Científica de la Provincia de Buenos Aires.

Podemos considerar la disolución del hierro activo en dos situaciones distintas, una de ellas, que desde el punto de vista técnico es la más importante, es la disolución espontánea del metal en un medio iónico cualquiera. Sabido es que en estas condiciones en un determinado lugar de la superficie del metal, ocurren simultáneamente por lo menos dos reacciones principales, una correspondiente a la disolución del metal y la otra al desprendimiento de hidrógeno gaseoso. Descartamos en este caso la existencia en el medio iónico de cualquier elemento que por su potencial de electrodo pudiera ocasionar reacciones de desplazamiento iónico. La otra posibilidad que consiste en separar las reacciones anódicas y catódicas aplicando una diferencia de potencial sobre el metal en sentido positivo o negativo, será motivo de un estudio aparte.

Cuando el hierro se disuelve en medio ácido, la reacción total que ocurre en ausencia de oxígeno disuelto es:



Esa reacción encierra un proceso anódico y un proceso catódico que tienen lugar simultáneamente en la superficie del metal. La cantidad de electricidad puesta en juego en la unidad de tiempo y por unidad de área está expresada por la densidad de corriente de corrosión. El metal adquiere en estas condiciones un potencial determinado, denominado potencial de corrosión o potencial mixto. Por lo tanto, en la disolución de un metal en un medio cualquiera, el potencial de corrosión y la corriente de corrosión son las magnitudes principales que deben relacionarse cuando se trata de interpretar cinéticamente el proceso.

En este trabajo se estudia la disolución del hierro en medios iónicos controlados con el objeto de mantener los coeficientes de actividad del sistema prácticamente constantes en el transcurso de las medidas experimentales. El estudio cinético puede realizarse midiendo en forma continua la variación de la actividad de los hidrogeniones del medio acuoso. Los datos que resultan de estas mediciones permiten calcular la corriente de corrosión por un camino independiente de las medidas electroquímicas habituales para calcular esta magnitud.

Si bien la disolución de metales ha sido objeto de numerosos trabajos, gran parte de ellos han sido realizados con la aplicación de un potencial extra al metal, tratando de separar las dos reacciones que ocurren en el proceso de corrosión. En los pocos casos en que se ha estudiado la disolución directa del metal, las condiciones experimentales estuvieron orientadas hacia sistemas más complejos de interés inmediato para fines técnicos.

PARTE EXPERIMENTAL

1. CELDA ELECTROLÍTICA.

La celda empleada consiste en un vaso de doble pared de fondo redondo de 400 cm³ de capacidad, con tapa de Lucite, la cual sostiene los distintos electrodos empleados para la medición de la fuerza electromotriz y potencial anódico, sirviendo también de sostén para el termómetro, y un tubo de vidrio con placa porosa para el burbujeo de nitrógeno purificado, tal como muestra la figura 1. La celda se termostataba a $\pm 0.05^\circ$ C.

El hierro utilizado constituido por un alambre de hierro muy puro Merck-Darmstadt p.a., uno de cuyos extremos se incluía en una pieza de Teflón, ubicada en el extremo de un tubo de vidrio Pyrex, en el fondo de este tubo una gota de mercurio hacía el contacto eléctrico.

Electrodos de referencia: Se empleó electrodo calomel saturado. Uno de ellos, juntamente con un electrodo de vidrio servía (A y D Fig. 1) para la medición potenciométrica de la actividad de hidrogeniones del medio iónico en función del tiempo. Los electrodos de calomel se colocaban independientemente dentro de un tubo de vidrio Pyrex de diámetro algo mayor, terminando en su parte inferior en un tubo capilar en forma de S. El segundo electrodo de calomel servía como referencia para la determinación continua del potencial de corrosión del metal.

El tubo exterior se llenaba hasta un volumen constante con las distintas soluciones empleadas durante los ensayos, y su fin era prevenir la difusión de los iones cloruro, provenientes de los electrodos de referencia a la solución contenida en el caso de la celda.

Electrodo de vidrio: Un electrodo de vidrio tipo E.I.L.-GHS 23 de la Electronic Instruments Limited de Inglaterra, convenientemente protegido y calibrado con soluciones "buffer" en los rangos de pH, soluciones iónicas y temperaturas empleadas en las distintas experiencias. El hierro se ha utilizado en forma de alambre de 0.57 mm de diámetro y en trozos de longitud variable. Los electrodos de hierro empleados se desengrasaban con cloroformo, luego se lavaban con alcohol etílico, varias veces con agua bidestilada en frío y finalmente eran sumergidos en una solución de la misma composición de la del ensayo en la cual se los utilizaría, manteniéndolos siempre en atmósfera de nitrógeno purificado.

2. APARATOS DE MEDIDA.

Para la medida de la fuerza electromotriz del par electrodo de vidrio-electrodo de calomel fue usado un potenciómetro Radiometer

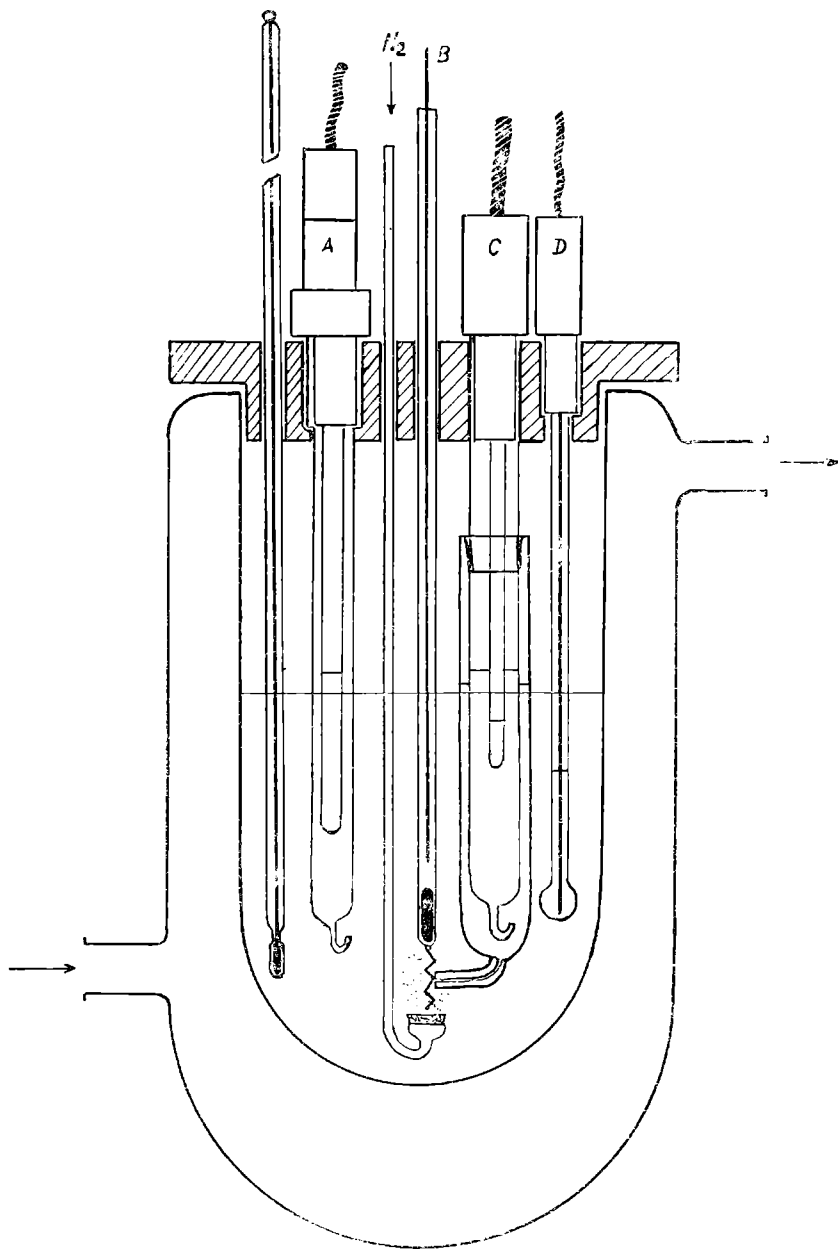


Fig. 1. — Electrodos ; A, de calomel saturado ; B, de hierro ; C, de calomel saturado ; D, de vidrio

P.H.M-4, apreciándose en la lectura hasta 0,1 mV. Para medir el potencial del hierro frente al electrodo de calomel saturado en el transcurso de la medida cinética se empleó un potenciómetro registrador Sargent.

En determinadas experiencias se empleó un agitador de velocidad constante controlado electrónicamente para poner de manifiesto la eventual existencia de fenómenos difusionales.

3. DROGAS Y SOLUCIONES EMPLEADAS.

Perclorato de sodio: Fue preparado neutralizando una solución de hidróxido de sodio Merck con un ligero exceso de ácido perclórico Anedra, p.a., en cantidades tales de obtener una solución madre de concentración 2 M.

Perclorato ferroso: Se partió de droga Frederick Smith Chemical Co; rotulada $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. En ensayo con SCN^- dio reacción positiva de ion férrico, procediéndose para su reducción a tratar la solución madre de concentración 0,1 M con pequeñas cantidades de hierro en polvo purísimo Mallinkrodt y un pequeño exceso de solución de ácido perclórico. La solución después de filtrada en atmósfera de nitrógeno purificado, no daba reacción positiva de ion férrico.

Cloruro de sodio: Se parte de droga Merck Darmstadt p.a. en cantidades tales para preparar una solución madre de concentración 2 M.

Acido clorhídrico concentrado: Droga Merck Darmstadt pro-análisis.

Nitrato de sodio: Droga Carlo Erba pro-análisis, preparándose solución madre de concentración 2 M.

Acido nítrico concentrado: Droga Riedel de Haën A.G.

Todas las soluciones empleadas se prepararon con agua bidestilada libre de aire y anhídrido carbónico, saturadas con nitrógeno purificado. El gas burbujeaba en soluciones de pirogalato de potasio, pasaba a través de cobre reducido a 450° C, era lavado luego con agua destilada y burbujeaba finalmente en la solución.

4. PROCEDIMIENTO.

Elección de las condiciones experimentales: Se estudió la forma de disolver el hierro de manera tal de poder medir alguna propiedad del sistema que fuera una sensible función del tiempo sin alterarlo y asegurando resultados reproducibles. Se comenzó estudiando la disolución del polvo de hierro Mallinkrodt con una superficie activa de ca. 1 m²/g. Las experiencias realizadas sobre cantidades variables

entre 10 y 200 mg determinando las variaciones de concentración del ion ferroso en el medio iónico empleado mediante técnica espectrofotométrica, en función del tiempo, no dieron resultados reproducibles, puesto que existen en esas condiciones fenómenos difusionales en la masa de metal que interfieren en el estudio cinético de la reacción de disolución.

Se estudió luego la disolución del metal con forma de alambre y de cilindros, de superficies diferentes en un estado de movimiento controlado, que se obtenía rotando el metal entre 0 y 1200 revoluciones por minuto determinando la concentración de ion ferroso producido. También se hizo lo mismo en forma estática pero con dispersor gaseoso, empleando nitrógeno purificado, para eliminar la cubierta de hidrógeno macroscópica que se forma sobre el ánodo y que puede modificar la medida del potencial anódico, observándose en este caso que los resultados eran semejantes a los anteriores. La mayoría de los ensayos se realizaron con alambre de hierro de 0,57 mm de diámetro, de una longitud de 9,5 cm, equivalente a una superficie geométrica de 1,706 cm².

Para determinar la velocidad de disolución se comenzó determinando el aumento de la concentración del ion ferroso en el tiempo, analizando porciones de la solución mediante la técnica espectrofotométrica conocida que utiliza como reactivo la orto-fenantrolina. Posteriormente se observó que los mismos resultados se obtenían con mayor precisión y sin alteración del volumen total del medio iónico, midiendo la variación de la actividad de hidrogeniones en dicho medio en función del tiempo, con un juego de electrodos de referencia (electrodo de vidrio y calomel saturado), utilizando un aparato potenciométrico muy sensible.

Con el fin de poner en evidencia la posible existencia de un proceso difusional se realizaron ensayos con muestras iguales en idénticas condiciones de concentración de hidrogeniones, concentración de ion ferroso, superficie activa, temperatura y concentración de aniones, modificando solamente la velocidad de agitación. Se varió el número de revoluciones por minuto entre 0 y 1200, utilizando un motor eléctrico cuya velocidad se controlaba mejor que al 1 %, construido especialmente para ese objeto. Por encima de 100 revoluciones por minuto y hasta 1200 se ha observado que la velocidad de disolución es independiente del estado de agitación, siendo dichos resultados comparables con el finalmente adoptado que consiste en difundir sobre la superficie del electrodo y así a todo el sistema, una corriente de gas nitrógeno purificado que atraviesa la placa difusora de vidrio poroso. En estas condiciones no hay interferencias apreciables de fenómenos difusionales.

El medio iónico empleado: Se eligieron tres sales, a saber: ClO_4Na , ClNa y NO_3Na , con concentraciones desde 0,02 hasta 2 M. La concentración de hidrogeniones se modificaba directamente por adición de cantidades variables de una solución ácida de la misma concentración salina. De esta manera se trabajó a pH comprendidos entre 1 y 6 siendo efectuados la mayoría de los ensayos entre pH 1 y 4, es decir en la región previa a la ocurrencia de fenómenos de hidrólisis del ion ferroso. Se realizaron también experiencias con concentraciones variables de ion ferroso hasta un máximo de 0,02 moles litro.

RESULTADOS E INTERPRETACION

1. LA CONSTANTE ESPECÍFICA DE LA VELOCIDAD.

Los resultados experimentales provienen de unas 150 experiencias realizadas a temperaturas comprendidas entre 40 y 70° C. Se eligió esta zona de temperatura porque en ella el transcurso de la reacción se sigue con comodidad. Cada experiencia comprendía medidas hasta que el pH de la solución se modificó en no más de 0,3 unidades, con el objeto de suponerlo aproximadamente constante, y evitar una modificación apreciable de la superficie del metal. Las experiencias no se mostraron afectadas por la velocidad de agitación ni por cambios de la superficie del electrodo.

En las figuras 2 - 3 - 4 y 5, se observa la modificación de la actividad de hidrogeniones del medio en función del tiempo, en un rango de pH muy pequeño y en distintas condiciones experimentales. En todos los casos se ha observado que la desaparición de iones hidrógeno no sigue una ley de orden cero como se ha mostrado en algunos casos, sino una ecuación de primer orden, como se ve claramente en las representaciones mencionadas en las que se ha graficado el logaritmo de la actividad de hidrogeniones en función del tiempo, como es habitual.

La constante cinética específica calculada en base a esa ecuación, se ha expresado por unidad de superficie de metal, y unidad de volumen de solución. En las tablas 1 a 13 se reúnen las constantes cinéticas expresadas en cm/seg.

La constante cinética no varía apreciablemente con la concentración del electrolito principal en el rango de concentraciones empleado, por lo menos dentro de los errores experimentales. Tampoco está afectada por la presencia de ion ferroso en concentraciones variables.

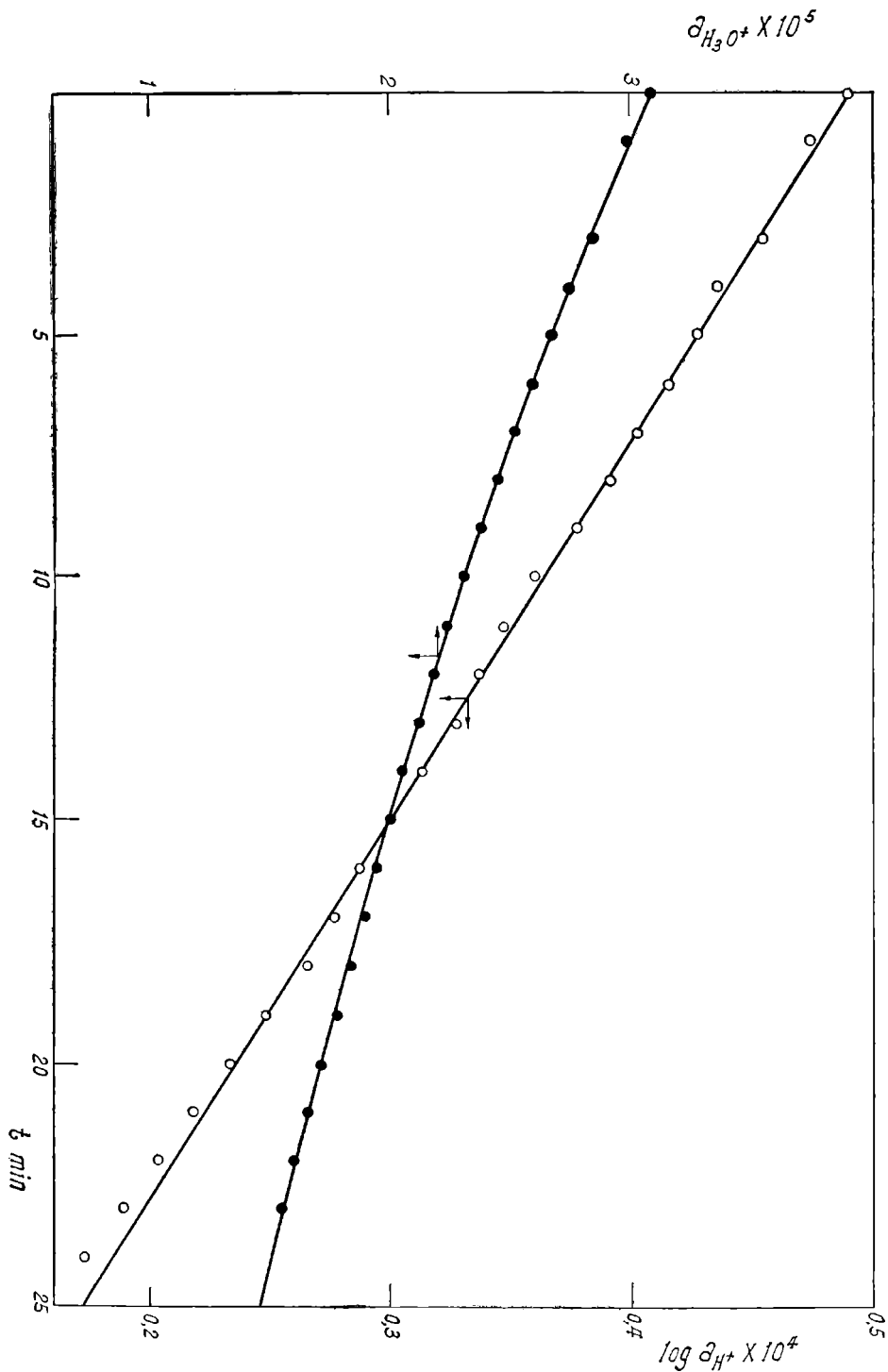


Fig. 2. — Experiencia n° 45

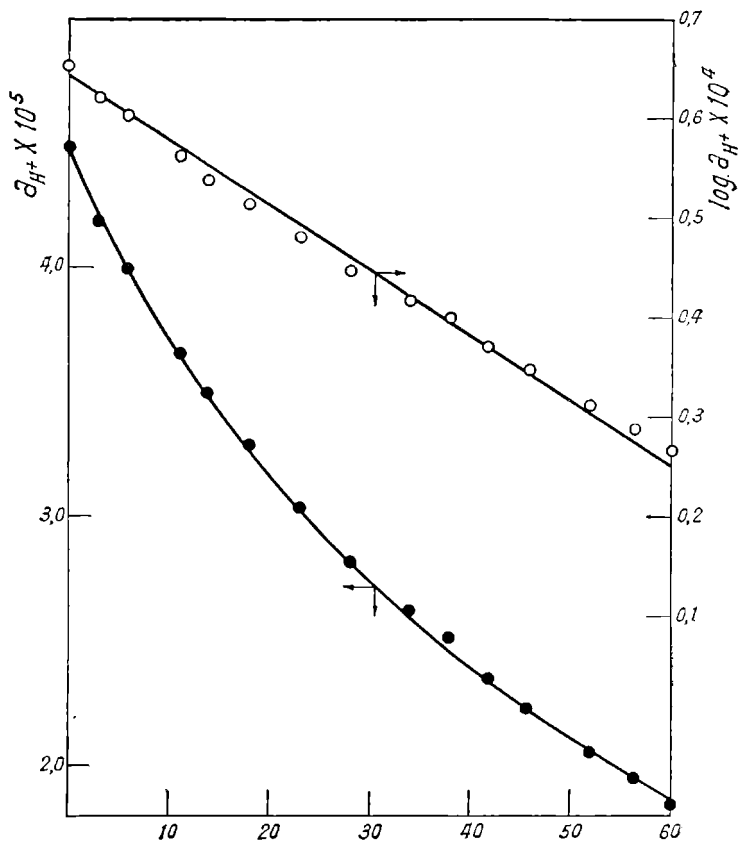


Fig. 3. — Experiencia nº 85

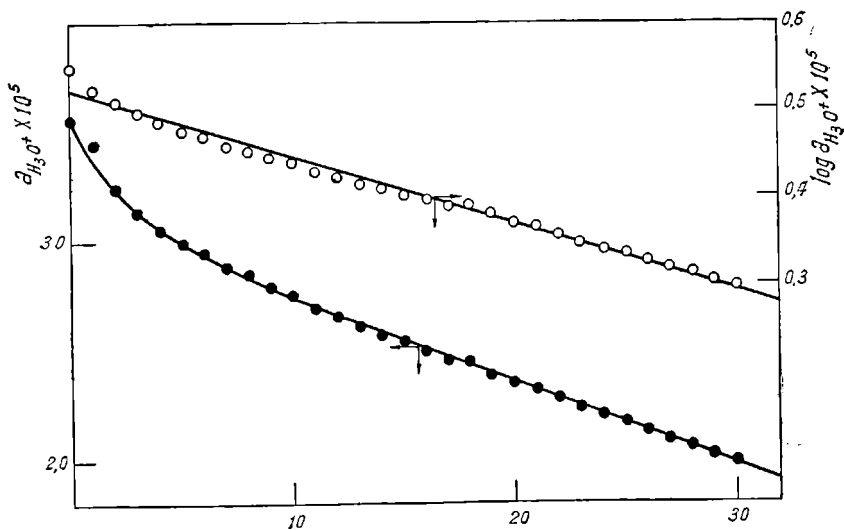


Fig. 4. — Experiencia nº 111

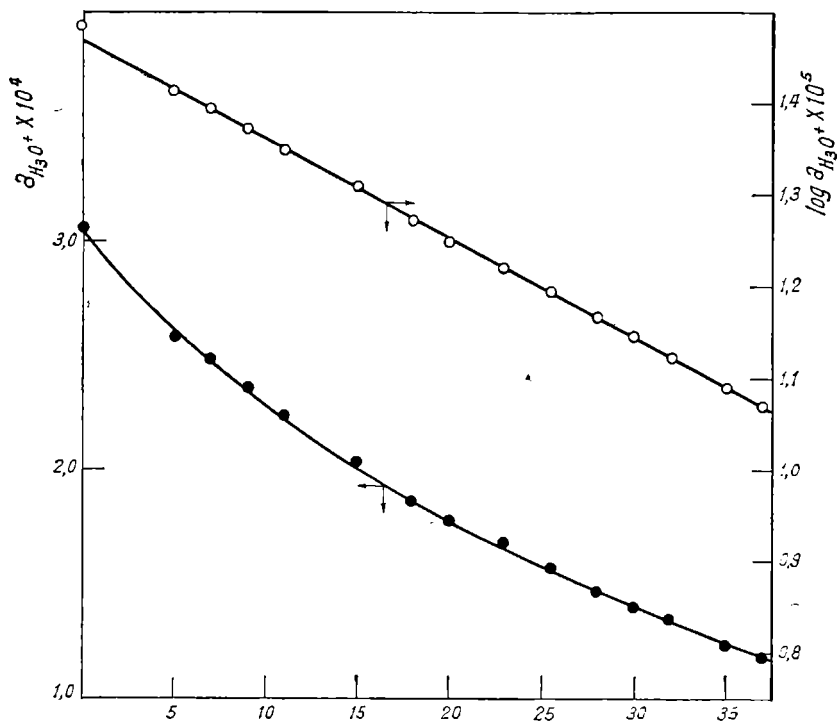


Fig. 5. — Experiencia n° 80

TABLA 1

Solución electrolítica : ClO_4Na 2 M Temperatura : 40,0 °C

Exp.	$k \times 10^2$ cm/seg	pH inic.	pH final	τ mV	i_c A/cm ²
32	0,48	1,13	1,36	163	$1,35 \times 10^{-3}$
37	1,31	2,20	2,38	163	$3,31 \times 10^{-4}$
33	2,50	2,47	2,86	163	$2,90 \times 10^{-4}$
24	2,55	3,98	4,16	158	$1,18 \times 10^{-5}$
83	7,79	5,66	6,36	150	$6,28 \times 10^{-7}$

TABLA 2
Solución electrolítica : ClO_4Na 2 M Temperatura : 50,0 °C

Exp.	$k \times 10^3$ cm/seg	pH inic.	pH final	τ mV	i_c A/cm ²
31	1,02	1,10	1,36	164	$3,73 \times 10^{-3}$
38	1,40	2,19	2,46	161	$3,79 \times 10^{-4}$
34	2,49	2,41	2,66	162	$4,07 \times 10^{-4}$
25	3,93	3,95	4,28	157	$1,93 \times 10^{-5}$
26	4,25	4,14	4,33	169	$1,23 \times 10^{-5}$
81	6,36	5,60	6,13	159	$5,86 \times 10^{-7}$

TABLA 3
Solución electrolítica : ClO_4Na 2 M Temperatura : 60 °C

Exp.	$k \times 10^3$ cm/seg	pH inic.	pH final	τ mV	i_c A/cm ²
30	2,20	1,08	1,11	162,5	$1,02 \times 10^{-2}$
39	2,53	2,03	2,36	159	$1,04 \times 10^{-3}$
35	3,33	2,40	2,69	162	$5,05 \times 10^{-4}$
27	5,07	3,97	4,42	161	$2,21 \times 10^{-5}$

TABLA 4
Solución electrolítica : ClO_4Na 2 M Temperatura : 70 °C

Exp.	$k \times 10^3$ cm/seg	pH inic.	pH final	τ mV	i_c A/cm ²
29	2,99	1,13	1,62	161	$9,62 \times 10^{-3}$
40	3,96	2,15	2,54	160	$1,32 \times 10^{-3}$
41	2,70	2,20	2,29	160	$6,84 \times 10^{-4}$
36	2,73	2,54	2,81	161	$3,95 \times 10^{-4}$
28	4,56	4,02	4,44	160	$1,94 \times 10^{-5}$

TABLA 5
Solución electrolítica : ClO_4Na 0,2 M Temperatura : 50 °C

Exp.	$k \times 10^3$ cm/seg	pH inic.	pH final	τ mV	i_c A/cm ²	Fe^{++}
49	1,17	1,95	2,20	162	$5,53 \times 10^{-4}$	—
53	4,66	3,21	3,82	162	$9,74 \times 10^{-5}$	—
52	3,61	3,29	3,55	159	$8,26 \times 10^{-6}$	—
50	0,97	3,89	4,10	161	$5,57 \times 10^{-6}$	—
111	0,95	3,95	4,35	160	$4,28 \times 10^{-6}$	0,02
110	1,70	4,25	4,70	160	$2,64 \times 10^{-6}$	0,01
44	2,02	4,46	4,83	159	$2,87 \times 10^{-6}$	—

TABLA 6

Solución electrolítica : ClO_3Na 0,2 M

Exp.	$k \times 10^2$ cm/seg	pH inic.	pH final	τ mV	i_c A/cm ²	Temp. °C
48	2,10	1,89	2,32	162	$1,10 \times 10^{-3}$	60
45	3,12	2,51	2,84	163	$4,07 \times 10^{-4}$	60
46	3,32	2,63	3,00	160	$3,72 \times 10^{-4}$	70
47	3,41	1,90	2,63	160	$1,67 \times 10^{-4}$	70
54	5,28	3,38	3,82	160	$1,01 \times 10^{-4}$	70

TABLA 7

Solución electrolítica : ClO_3Na 0.02 M

Exp.	$k \times 10^2$ cm/seg	pH inic.	pH final	τ mV	i_c A/cm ²	Temp. °C
56	2,58	3,90	4,13	160	$1,73 \times 10^{-5}$	40
57	0,45	2,12	2,24	161	$1,66 \times 10^{-4}$	50
113	0,59	2,12	2,18	161	$2,19 \times 10^{-4}$	50

TABLA 8

Solución electrolítica : ClNa 2 M Temperatura : 40,0 °C

Exp.	$k \times 10^2$ cm/seg	pH inic.	pH final	τ mV	i_c A/cm ²
68	0,08	1,29	1,44	186	$1,06 \times 10^{-4}$
69	0,37	2,26	2,41	181	$6,09 \times 10^{-5}$
85	1,48	3,35	3,73	183	$1,56 \times 10^{-5}$
63	1,46	3,53	3,68	183	$1,22 \times 10^{-5}$

TABLA 9

Solución electrolítica : ClNa 2 M Temperatura : 50,0 °C

Exp.	$k \times 10^2$ cm/seg	pH inic.	pH final	τ mV	i_c A/cm ²
67	0,083	1,31	1,39	186	$1,32 \times 10^{-4}$
70	0,80	2,26	2,37	182	$1,47 \times 10^{-4}$
61	1,73	3,46	3,80	183	$1,62 \times 10^{-5}$
60	5,14	4,50	4,81	182	$4,59 \times 10^{-6}$

TABLA 10
 Solución electrolítica : ClNa 2 M Temperatura : 60 °C

Exp.	$k \times 10^2$ cm/seg	pH inic.	pH final	ζ mV	i_c A/cm ²
66	0,45	1,37	1,64	186	$5,80 \times 10^{-4}$
73	0,98	2,25	2,37	182	$2,18 \times 10^{-4}$
62	2,27	3,53	3,87	185	$1,91 \times 10^{-5}$

TABLA 11
 Solución electrolítica : ClNa 2 M Temperatura : 70,0 °C

Exp.	$k \times 10^2$ cm/seg	pH inic.	pH final	ζ mV	i_c A/cm ²
65	0,32	1,39	1,53	184	$4,95 \times 10^{-4}$
72	1,85	2,26	2,54	183	$3,27 \times 10^{-4}$
64	3,31	3,64	4,26	162	$3,03 \times 10^{-5}$

TABLA 12
 Solución electrolítica : ClNa 2 M

Exp.	$k \times 10^2$ cm/seg	pH inic.	pH final	ζ mV	i_c A/cm ²	Temp. °C
91	0,31	2,53	2,77	184	$2,68 \times 10^{-5}$	40
94	0,69	2,97	3,10	178	$2,43 \times 10^{-5}$	40
95	1,58	8,08	8,22	160	$5,81 \times 10^{-9}$	40
97	1,01	2,35	2,53	183	$1,18 \times 10^{-4}$	50

TABLA 13
 Solución electrolítica : NO₃Na 2 M

Exp.	$k \times 10^2$ cm/seg	pH inic.	pH final	ζ mV	i_c A/cm ²	Temp. °C
100	0,384	4,27	4,33	70	$5,34 \times 10^{-6}$	40,0
103	0,53	3,58	3,76	73	$3,11 \times 10^{-5}$	50,0
102	0,92	4,28	4,44	71	$1,13 \times 10^{-5}$	50,0

2. EL POTENCIAL DE CORROSIÓN.

Es sabido que el potencial de corrosión depende del pH del sistema, y crece con él en valores negativos respecto al electrodo de calomel saturado. El coeficiente de la relación lineal entre esas magnitudes oscila entre 50 y 63 mV según los distintos autores. Nuestros resultados experimentales, para las soluciones de perclorato y cloruro de sodio dan una pendiente de 50° C de 62 ± 3 mV. Estos

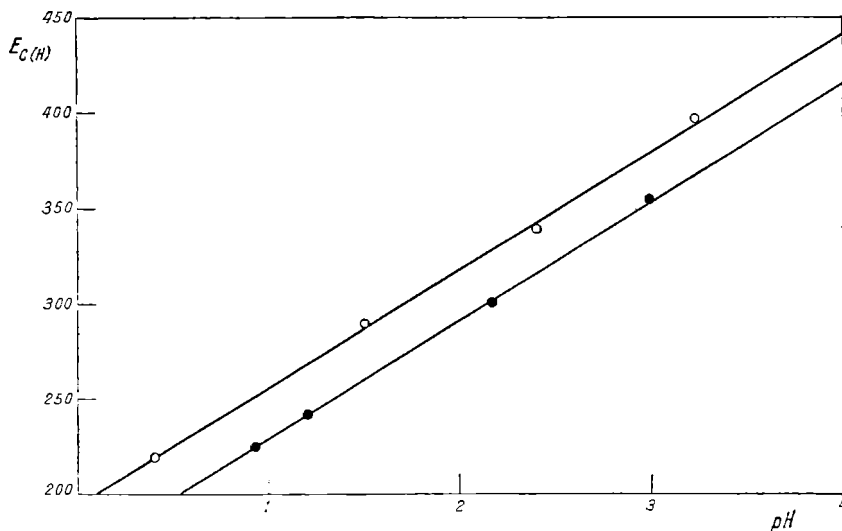


Fig. 6. — ● Cl₄O₄Na - 2 Molar - t° : 50°C ○ ClNa - 0,2 Molar - t° : 50°C

resultados se muestran en la figura 6. La relación lineal se cumple hasta un pH de aproximadamente 5.

3. LA CORRIENTE DE CORROSIÓN.

La corriente de corrosión se puede calcular por dos caminos. El primero consiste en utilizar las magnitudes cinéticas asociadas a la reacción de corrosión del hierro y el segundo en utilizar las de la reacción de desprendimiento de hidrógeno. Este segundo camino nos permite en el presente caso, hallar la siguiente expresión:

$$i_c = zFka_{H_3O^+} \exp \left[- \frac{\eta}{b_c} \right] \quad (1)$$

La ecuación (1) admite que la descarga del $(H_3O)^+$, ocurre mediante un proceso controlado por activación. Esto es razonable en este caso puesto que la magnitud de la corriente de corrosión mues-

tra que las correcciones por polarización de concentración son despreciables, quedando descartado por lo tanto un mecanismo de control difusional para la reacción de desprendimiento de hidrógeno.

El sobrepotencial que aparece en la ecuación (1) está definido por:

$$\eta = E_c - E_H \quad (2)$$

donde E_c es el potencial de corrosión del hierro y E_H el del electrodo de hidrógeno calculado al pH de la solución mediante la ecuación:

$$E_H = -2,303 \frac{RT}{F} \text{pH} \quad (3)$$

La aplicación de la ecuación (1) implica el conocimiento de la segunda constante de la ecuación de Tafel para el desprendimiento de hidrógeno sobre hierro. Las diferentes investigaciones que se han efectuado al respecto, muestran que el valor más probable para "b_c" es $2,3 \times 2 \cdot \frac{RT}{F}$. Por lo tanto, en la aplicación de la ecuación (1) se ha tomado ese valor de "b_c", corregido a la temperatura de cada experiencia.

De esta manera, introduciendo en esa ecuación la constante cinética determinada a través de la medida de la disminución de la actividad de iones hidrógeno en el sistema y el correspondiente potencial de corrosión, que se mantenía constante en el transcurso de cada experiencia, se han calculado las corrientes de corrosión que se incluyen en las tablas.

4. LA CORRIENTE DE CORROSIÓN Y EL pH.

Los datos experimentales muestran que la corriente de corrosión depende principalmente del pH del sistema y de la naturaleza del electrolito principal. Esa dependencia se observa claramente en las figuras 7 y 8. En todos los casos la corriente de corrosión decrece con el pH en el rango entre 0 y 4. En valores absolutos la corriente de corrosión es mayor en las soluciones con ClO₄Na y disminuye en el orden ClNa, NO₃Na. Este hecho no está afectado sensiblemente por la concentración de sal empleada, ni por la presencia de ion ferroso en el sistema. Un hecho interesante es el decrecimiento de la corriente de corrosión con el pH en las distintas sales.

En el rango mencionado, la pendiente de la representación lineal de log de i_c en función del pH para el ClO₄Na, se aproxima a -1, y para las soluciones de ClNa y NO₃Na a -0,50.

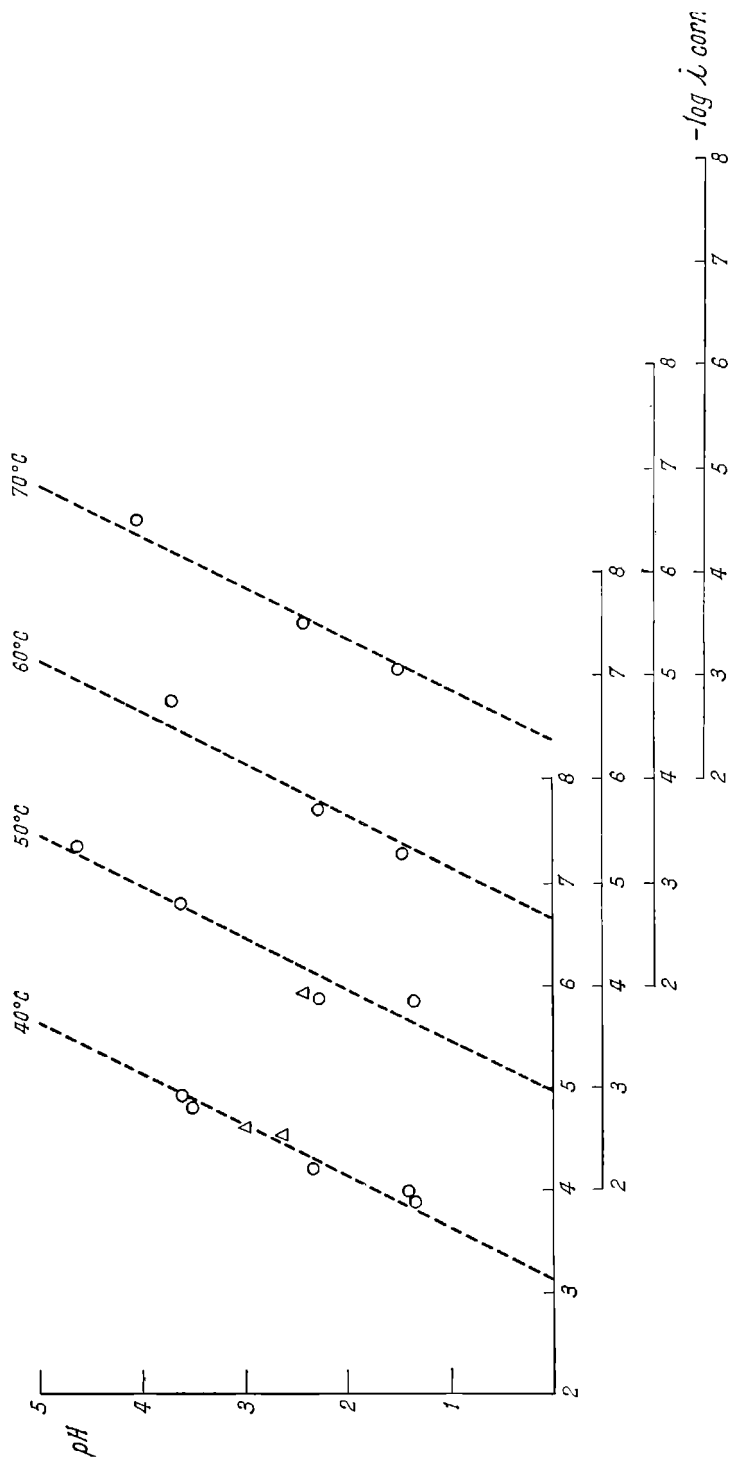


Fig. 7. — ClO_4Na : O, 2 Molar; Δ , 0,2 Molar; \times , 0,02 Molar; 2 Molar, Fe^{++} 0,2 Molar

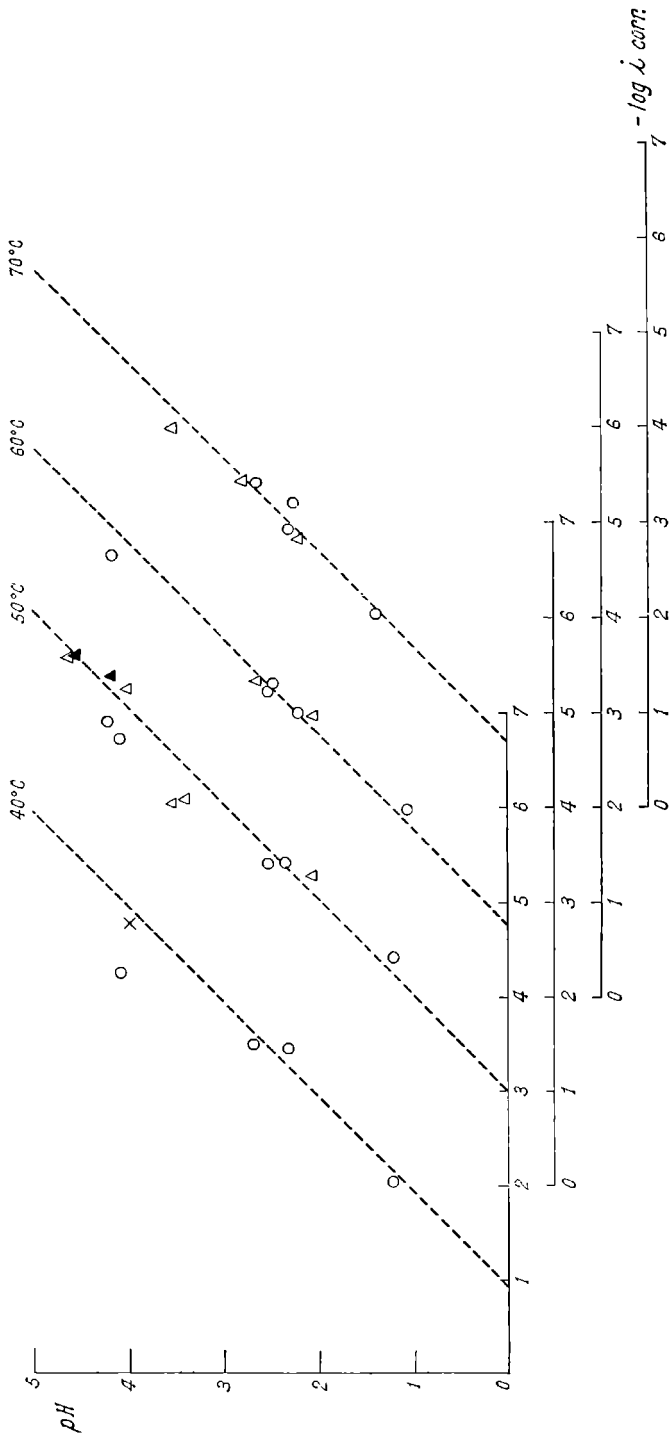


Fig. 8. — CINa: ○, 2 Molar; △, 0,2 Molar

Como se observa en los gráficos, por encima de un pH 4 tienden a igualarse las corrientes de corrosión para las soluciones de ClO_4Na y ClNa . Entonces para esas soluciones la mayor diferencia en las corrientes de corrosión se observa a un pH bajo. Las relaciones mencionadas se mantienen también a las distintas temperaturas utilizadas.

5. EFECTO DE LA TEMPERATURA.

La corriente de corrosión crece con la temperatura y su dependencia se puede representar mediante la ecuación de Arrhenius como se ve en las figuras 9 y 10, y calcular así el calor de activación experimental asociado a la reacción de corrosión. Los datos obtenidos para el calor de activación experimental resultan ser:

- a) Para las soluciones de ClO_4Na : 7.950 cal/mol \pm 1.000.
- b) Para las soluciones de ClNa : 11.500 cal/mol \pm 1.000.

DISCUSION

La velocidad de disolución del hierro en medio ácido, está asociada a un potencial del metal que es función del pH. Se ha discutido mucho acerca de la relación que existe entre el potencial de corrosión del hierro y el pH. Sin embargo los últimos trabajos en los cuales se ha obtenido información experimental al respecto indican que la variación de E_c por unidad de pH es muy próximo o igual a $2,3 \frac{RT}{F}$ volt, [Bockris, Drazic y Despic (1961), Kaesche (1959), Bonhoeffer y Heusler (1956)]. Esta dependencia se mantiene en distintos sistemas salinos y se cumple hasta un pH 5, cuando las concentraciones de sal son bajas. Como lo demostraron D'Ans y Breckheimer (1952) a pH bajos la concentración de aniones afecta al potencial de corrosión, encontrando entre soluciones de SO_4^- y Cl^- al mismo pH, el E_c es mayor para el último. Recientemente [Hurlen (1960) —en base a un mecanismo de reacción postulado para la disolución anódica del hierro, Hurlen b) (1960)], deduce que con poca concentración de ion ferroso la variación del E_c con el pH en medios ácidos debe ser: $-\frac{4}{5} 2,303 \frac{RT}{F}$.

Los resultados experimentales obtenidos en el presente trabajo para soluciones conteniendo iones cloruro y perclorato concuerdan satisfactoriamente con los datos reunidos por la mayoría de los autores y muestran, como lo han indicado antes D'Ans y Breckheimer,

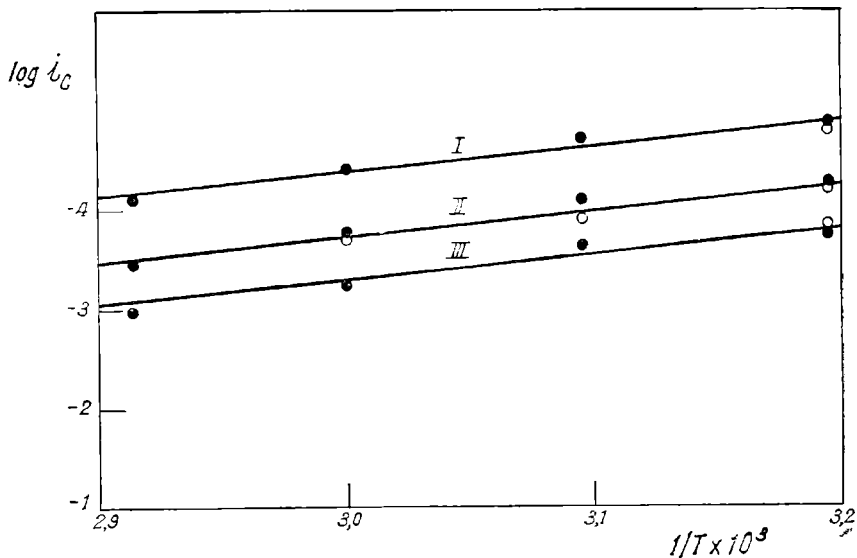


Fig. 9. — ClNa 2 Molar : I, pH 3,50 ; II, pH 2,25 ; III, pH 1,25

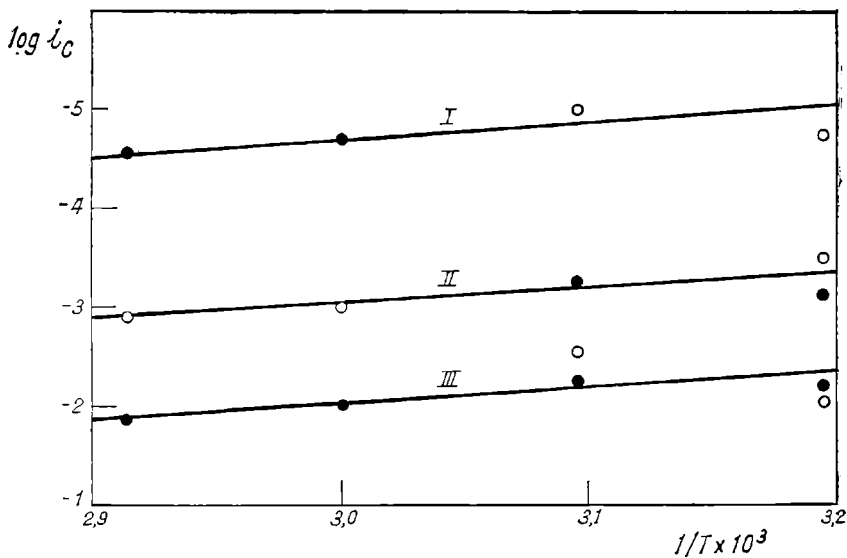


Fig. 10. — ClO₃Na 2 Molar : I, pH 4,60 ; II, pH 2,25 ; III, pH 1,25

que a pH constante el E_c del primero es mayor que el del segundo.

Este hecho indica un diferente comportamiento de las soluciones de cloruro y de perclorato frente a la disolución del hierro, el cual podrá vincularse a las otras diferencias que analizaremos a continuación. El potencial de corrosión del hierro, sin embargo, cumple en los dos sistemas con una ecuación de forma similar a la de un electrodo de hidrógeno.

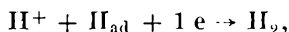
La disminución de la actividad de hidrogeniones en medio ácido ha sido usada como una medida de la velocidad de la reacción de corrosión. Esa velocidad, dentro de un rango de pH pequeño, se puede aproximar con una ecuación de primer orden, cuya constante cinética ha permitido calcular la corriente de corrosión. En efecto, cuando el metal se corroe a su potencial de corrosión, la densidad de corriente parcial anódica i_a es igual a la densidad de corriente parcial catódica i_c e igual a la densidad de corriente de corrosión si el área efectiva de las dos reacciones parciales fuera la misma. Es decir que:

$$i_{\text{corr}} = i_c = i_a$$

La corriente de corrosión, por lo tanto, admite dos vías para su cálculo: el empleo de la reacción anódica, o el de la reacción catódica. Cualquiera de los caminos es aplicable si se conocen las constantes de Tafel asociadas a las reacciones respectivas.

Hemos empleado en el primer camino una constante de Tafel $b_c = 2 \times 2,3 \frac{RT}{F}$. Esta constante de Tafel para el desprendimiento de hidrógeno sobre hierro ha sido ampliamente confirmada experimentalmente por varios autores y se deriva fácilmente de la teoría cinética de las reacciones de electrodo [Parsons, R. (1958), Bockris, J. O'M., Hoar, T. F. y Hurlen, T. (1956), Hurlen, T. (1958), Bonhoeffer, K. F. y Heusler, K. E. (1956), Bonhoeffer, K. F. y Heusler, K. E. (1957), Stern, M. a) (1955), Stern, M. b) (1955), Fischer, H. y Thoresen, G. (1958), Parsons, R. (1951)].

La reacción determinante de la velocidad de desprendimiento de hidrógeno sería en este caso la siguiente:



conocida como reacción de Heyrovsky. [Kaesche, H. (1959)].

Es interesante ahora tratar de realizar el mismo cálculo de la corriente de corrosión con los datos de la reacción anódica. Es bien conocido el hecho de que la constante b_a de Tafel para la disolución anódica del hierro está comprendida muy probablemente entre

$2,3 \frac{RT}{F}$ [Bockris, J. O'M., Drazic, D., Despic, A. R. (1961) ; Stern, M. y Roth, R. M. (1957) ; Makrides, A. C. (1960)] y $2,3 \frac{RT}{2F}$ [Hurlen, T. (1960) ; Hoar, T. P. y Hurlen, T., a ser publicado ; Heusler, K. E. (1958)]. El valor dado recientemente por Bockris, Drazic y Despic (1961) para la disolución anódica del hierro y que aparece confirmado en los datos obtenidos en nuestro laboratorio a través de la medida de las curvas intensidad-voltaje y de medidas galvanostáticas y potencioestáticas [Podestá, J. J. y Arvía, A. J., en preparación] es de $2,3 \frac{2}{3} \frac{RT}{F}$. Este valor, por lo tanto, se ha elegido para hacer un cálculo de la corriente de corrosión a través de la reacción de disolución del hierro, con el objeto de confirmar el valor obtenido con la reacción catódica. Para ello es necesario utilizar las experiencias realizadas en presencia de Fe^{++} , puesto que en ellas el potencial reversible del electrodo de hierro que hay que tomar como referencia queda así determinado con seguridad. La ecuación que vincula la corriente de corrosión con el proceso anódico, de acuerdo al esquema de reacción de Bockris, Drazic y Despic (1961) es:

$$j_a = z \cdot Fka_{OH^-} \exp \left[\frac{\eta}{b} \right] \quad (4)$$

La ecuación (4) encierra entre otras magnitudes una constante cinética específica del proceso de disolución del hierro. Esta constante de primer orden para el sistema heterogéneo, es dos veces la constante cinética correspondiente a la desaparición de los iones hidrógeno. La ecuación (4) tiene en cuenta que la reacción de disolución del hierro se inicia en la interacción de un hidroxilo con un átomo de hierro ubicado en el retículo cristalino. Cuando se trata de encontrar la densidad de la corriente de corrosión para el proceso anódico con la ecuación (4), es necesario estimar el valor de $E_r(Fe)$, teniendo en cuenta la actividad de ion ferroso, la cual se puede aproximar a través del conocimiento de la modificación de la actividad de los hidrogeniones y de la relación de los coeficientes de actividad de los dos iones en el medio iónico empleado. Si bien en esto hay cierta incertidumbre, sin embargo, es posible aplicar la ecuación (4) con fines comparativos. Los resultados obtenidos muestran que las densidades de corriente de corrosión obtenidas a partir de la reacción anódica y de la reacción catódica son coincidentes para valores de pH cercanos a 4. Para pH menores las diferencias son mayores cuanto más bajo es el pH, resultando, por ejemplo a $pH=1$ una diferencia del orden de 10^2 entre la densidad de corriente de corrosión cal-

culada con la ecuación de la reacción catódica y la calculada con la reacción anódica. Si se aplica la ecuación cinética para la reacción anódica con las magnitudes extremas de $b \left(2,3 \frac{RT}{F} \text{ o } 2,3 \frac{RT}{2F} \right)$ se obtienen valores de la corriente de corrosión de varios órdenes de magnitud por encima o por debajo de la corriente de corrosión esperada. Lo mismo ocurre cuando la ecuación (4) se expresa como una ecuación de segundo orden con respecto a la actividad de los iones hidroxilos, según la hipótesis de Bonhoeffer y Heusler.

Para explicar esta diferencia debemos admitir la siguiente posibilidad. La constante cinética calculada para la desaparición de los iones hidrógeno ha sido referida, como es habitual, al área geométrica del metal. Cuando se calcula la densidad de la corriente de corrosión con la ecuación (4), también la constante cinética está referida a la misma área. La diferencia anotada sugiere que las dos reacciones heterogéneas deben referirse a áreas distintas. Esto es válido, por cierto, fundamentalmente para el caso de la disolución del metal en condiciones de potencial mixto.

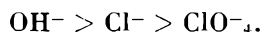
En consecuencia, las diferencias observadas entre las densidades de corriente de corrosión calculadas con los datos de las reacciones catódicas y anódicas, permiten estimar cual es el área efectiva para cada una de las reacciones del proceso de corrosión. Resulta así que el área anódica es mucho menor que el área catódica y que tienden a igualarse cuando el potencial crece. Si el área efectiva del cátodo es mayor que la del ánodo resulta fácilmente entendible, desde el punto de vista cinético, por que a pH muy bajos el electrodo de hierro tiende a comportarse como un electrodo de hidrógeno.

Otro hecho ligado en cierta forma con lo anterior lo constituye el efecto de los aniones presentes en el medio iónico utilizado en la disolución. La velocidad de disolución en presencia de cloruro es mucho menor que en el medio de perclorato, y resulta también claro que la diferencia de estas velocidades es mayor cuanto más bajo es el pH. Cabe anotar aquí que Bockris, Drazic y Despic (1961) observan a un pH = 3 un efecto sobre la corriente de intercambio cuando comparan el sistema $(\text{ClO}_4)_2\text{Fe} - \text{ClO}_4\text{Na}$. con el sistema $\text{Cl}_2\text{Fe} - \text{ClK}$; que va desde 50×10^{-8} a 8×10^{-8} A/cm². Este efecto debe manifestarse también en la corriente de corrosión.

El efecto inhibitor de los iones cloruro sobre la disolución del hierro fue un hecho anotado cualitativamente por Walpert, C. (1930). La acción de los aniones en la velocidad de disolución de metales es bien marcada y ha sido motivo de especial estudio en algunos casos [(Kolotyркиn (1961), Popat y Hackerman (1958/1959)]. De acuerdo con las investigaciones más recientes se concluye que la

acción de los aniones en estas reacciones es a través de una adsorción específica sobre la superficie del metal y modificando las características de la doble capa eléctrica, asociada al sistema.

La adsorción de aniones ha sido particularmente estudiada sobre electrodos metálicos líquidos con el objeto de estudiar su influencia sobre la doble capa eléctrica [Grahame y Soderberg (1954)]. En esos casos también se ha puesto de manifiesto claramente que la adsorción específica de Cl^- es mayor que la de ClO_4^- . Y si consideramos nuestro sistema y los aniones presentes en el mismo, podemos establecer el siguiente orden de adsorbabilidad para los mismos:



La disolución del hierro, de acuerdo a los mecanismos recientes, ocurre a través del $(\text{OH})^-$ que interacciona con los átomos de hierro como etapa inicial. A pH bajos es de esperar que la cantidad de $(\text{OH})^-$ adsorbido sea baja y en presencia de Cl^- retenidos en la superficie, especialmente cuando su concentración es elevada, su efecto será equivalente al de una disminución del área real del metal que afecta por igual a las reacciones anódicas y catódicas. Cuando la concentración de $(\text{OH})^-$ crece, la cantidad que se adsorbe del mismo también debe crecer, y a un pH cercano a 4 deben ser estas iones los que predominan sobre la superficie del electrodo, ocasionando entonces los tres efectos siguientes, observados experimentalmente:

- a) el apartamiento del electrodo de su comportamiento como electrodo de hidrógeno;
- b) la no influencia del anión de la sal presente en el sistema, sobre la velocidad de disolución del metal, y
- c) la igualación de las áreas anódicas y catódicas para la reacción de corrosión.

En efecto, tal como se ha descrito antes, esos hechos son los que se han observado experimentalmente. La igualación de las áreas efectivas anódicas y catódicas se muestran en las tablas 14 a 17.

El efecto del pH sobre la velocidad de corrosión

Los datos experimentales indican una clara dependencia de la velocidad de disolución con el pH. La corrosión decrece cuando el pH sube. El efecto anotado depende del ion presente, y para las soluciones de perclorato la pendiente de la figura 7 tiende a -1 ; en cambio para los sistemas con Cl^- tiende a $-0,5$ (fig. 8). Estas pendien-

TABLA 14

Solución electrolítica : ClO_4Na 2 M Temperatura : 40,0 °C

$\overline{\text{pH}}$	i_c	$(i_c)_a$	$i_c / (i_c)_a$
1,25	$1,35 \times 10^{-3}$	$5,40 \times 10^{-5}$	25,00
2,29	$3,31 \times 10^{-4}$	$4,94 \times 10^{-5}$	6,70
2,66	$2,90 \times 10^{-4}$	$5,10 \times 10^{-5}$	5,70
4,07	$1,18 \times 10^{-5}$	$1,30 \times 10^{-5}$	0,91

TABLA 15

Solución electrolítica : ClO_4Na 2 M Temperatura : 50,0 °C

$\overline{\text{pH}}$	i_c	$(i_c)_a$	$i_c / (i_c)_a$
1,23	$3,73 \times 10^{-3}$	$1,07 \times 10^{-4}$	35,00
2,32	$3,79 \times 10^{-4}$	$5,60 \times 10^{-5}$	4,80
2,53	$4,07 \times 10^{-4}$	$7,90 \times 10^{-5}$	5,20
4,12	$1,93 \times 10^{-5}$	$1,40 \times 10^{-5}$	1,38
4,23	$1,23 \times 10^{-5}$	$1,54 \times 10^{-5}$	0,80

TABLA 16

Solución electrolítica : ClNa 2 M Temperatura : 40,0 °C

$\overline{\text{pH}}$	i_c	$(i_c)_a$	$i_c / (i_c)_a$
1,36	$1,06 \times 10^{-4}$	$1,56 \times 10^{-6}$	68,00
2,33	$6,09 \times 10^{-5}$	$4,25 \times 10^{-6}$	14,30
3,54	$1,56 \times 10^{-5}$	$3,50 \times 10^{-6}$	4,45
3,61	$1,22 \times 10^{-5}$	$3,12 \times 10^{-6}$	3,90

TABLA 17

Solución electrolítica : ClNa 2 M Temperatura : 50 °C

$\overline{\text{pH}}$	i_c	$(i_c)_a$	$i_c / (i_c)_a$
1,35	$1,32 \times 10^{-4}$	$1,76 \times 10^{-6}$	75
2,32	$1,47 \times 10^{-4}$	$8,60 \times 10^{-6}$	17,10
3,63	$1,62 \times 10^{-5}$	$3,68 \times 10^{-6}$	4,42
4,65	$4,59 \times 10^{-6}$	$2,61 \times 10^{-6}$	1,75

tes no son afectadas aparentemente con la temperatura y tampoco hay una diferencia sensible entre experiencias realizadas a distintas concentraciones de las sales o en presencia de Fe^{++} .

Una explicación inmediata de esa dependencia surge al tener en cuenta el mecanismo de reacción de desprendimiento de H_2 sobre hierro, y el mecanismo de la disolución del hierro en medio ácido. Para el primero las constantes de Tafel utilizadas en el cálculo de la corriente de corrosión permiten escribir la ecuación cinética de la siguiente forma:

$$i_c = z \cdot F k a_{\text{H}^+} e^{\frac{-(E_c - E_{\text{H}}) F}{2RT}} \quad (5)$$

Teniendo en cuenta la dependencia de E_c y E_{H} con el pH, expresando la ecuación (5) en forma logarítmica y derivándola con respecto al pH, resulta:

$$\frac{\partial \log i_c}{\partial \text{pH}} = -0,50$$

que es, en efecto lo encontrado en el caso de sistemas con Cl^- . La pendiente obtenida para el caso de ClO_4^- tiene un valor cercano a -1 . Una pendiente análoga ha sido obtenida por Bockris, Drazic y Despic (1961) para la corriente de corrosión obtenida de la intersección de la línea de Tafel al potencial de corrosión. La explicación de esa pendiente se da de acuerdo al mecanismo propuesto por los autores para la disolución anódica del hierro. En efecto, de acuerdo al valor de "b", empleado en la ecuación cinética para la disolución del hierro, se obtendrá una pendiente que puede oscilar en medios ácidos entre $-0,50$ y $-0,60$.

Sin embargo, teniendo en cuenta que las superficies reales anódicas y catódicas no son las mismas y que esas diferencias dependen del pH, los coeficientes de las rectas de las figuras 7-8 deben surgir de una relación más compleja. Por lo tanto una discusión más detallada de estas pendientes requerirá un conocimiento más seguro de las constantes de Tafel para la disolución anódica del hierro y del comportamiento específico de distintos aniones.

Los calores de activación

Los calores de activación determinados experimentalmente son independientes del pH, pero dependen del electrolito empleado. Por lo tanto, es razonable pensar que el calor de activación en los medios de ClO_4^- , donde se admite en principio que no existe una apreciable adsorción específica, estará vinculado directamente al calor de acti-

vacación de la etapa determinante en el mecanismo de la disolución del hierro.

En las soluciones que contienen Cl^- el calor de activación es mayor. Si existe un proceso de adsorción específica, la disolución del hierro debe ocurrir después de la desorción del Cl^- y, por lo tanto, en la energía de activación de la reacción electroquímica se incluirá una energía que será la necesaria para desorber al ion extraño. Entonces se puede estimar que la energía de adsorción de los iones Cl^- sobre el hierro es aproximadamente unas 3.000 cal/mol en comparación con los de un sistema conteniendo ClO_4^- . Esta energía está dentro de los valores probables para energías de adsorción débiles.

BIBLIOGRAFIA

- BOCKRIS, J. O'M., DRAZIC, D. y DESPIC, A. R. (1961). *Electrochem. Acta*, Vol. 4, pág. 325.
- BOCKRIS, J. O'M. y KITA, H. (1961). *J. Electrochem. Soc.* V. 108, pág. 676.
- BONHOEFFER, K. F. y HEUSLER, K. E. (1956). *Z. Physik Chem.*, V. 8, pág. 390 (Frankfurt).
- DE BETHUNE, A. J., LICHT, T. S. y SWENDEMAN, N. (1959). *J. Electrochem. Soc.*, V. 106, pág. 616.
- DELAHAY, P. (1960). *New Instrumental Methods of Electrochemistry*.
- GATOS, H. (1956). *J. Electrochem. Soc.*, V. 103, pág. 286.
- HICKLING, A. (1961). *Electrom. Acta*, V. 5, pág. 161.
- HOAR, T. P. y HURLEN, T. (1958). *International Committee of Electrochemical Thermodynamics and Kinetics, 8th Meeting, Madrid, 1956*, pág. 447, Butterworths.
- HOAR, T. P. y HOLIDAY, J. (1953). *J. Applied Chemistry*, pág. 502, London.
- HOAR, T. P. y FARRER, A. (1958). *Thesis*, Cambridge.
- HURLEN, T. (1960). *Acta Chem. Scand.*, V. 14, pág. 1533.
- KABANOV, B., BURSTEIN, R. y FRUMKIN, A. (1947). *Discussion Faraday Society*, V. 1, pág. 259.
- KAESCHE, H. (1959). *Z. Elektrochem.*, V. 63, pág. 492.
- MAKRIDES, A. C., KOMODROMOS, N. M. y HACKERMAN, N. (1955). *J. Electrochem. Soc.*, V. 103, pág. 363.
- MAKRIDES, A. C. (1960). *J. Electrochem. Soc.*, V. 107, pág. 869.
- OKAMOTO, G., NAGAYAMA, M. y SATO, S. (1958). *International Committee of Electrochemical Thermodynamics and Kinetics, 8th Meeting, Madrid, 1956*, pág. 445, Butterworths.
- POTTER, E. C. (1956). *Electrochemistry: Principles and Applications*.
- RICHESON, W. E. y EISENBERG, M. (1959). *J. Electrochem. Soc.*, V. 107, pág. 264.
- ROJTER, W. A., JUZA, W. A. y POLUJAN, E. S. (1939). *Acta Physicochim.*, V. 10, pág. 389.
- SMITHELLS, C. J. (1955). *Metals Reference Book*. Butterworths, London.
- SERN, M. y BOTH, R. M. (1957). *J. Electrochem. Soc.*, V. 104, pág. 390.
- SUTTON, L. E., Editor (1958). *Interatomic distances*. The Chem. Soc. London.