

# UNIVERSIDAD IBEROAMERICANA

Estudios con Reconocimiento de Validez Oficial por Decreto Presidencial

del 3 de abril de 1981



“ESTUDIO DE LA REDUCCIÓN DE IONES  $\text{Cr}^{6+}$  POR MEDIO DE ALUMINIO”

## TESIS

Que para obtener el grado de

**MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

Presenta

**PATRICIA OLIVIA TREVIÑO SUÁREZ DEL REAL**

Director: Dr. Jorge G. Ibáñez Cornejo

Lectores: Dr. Ulises Páramo García

Dr. Rubén César Vásquez Medrano

México, D.F.

2009

## RESUMEN.

La contaminación del agua es uno de los problemas que afectan a los ecosistemas de nuestro planeta. Parte de esta contaminación es causada por los desechos derivados de la utilización de metales en la industria.

Dentro de los metales que son utilizados ampliamente por el hombre y que se encuentran entre los desechos controlados está el cromo. El grado de toxicidad del cromo depende de su estado de oxidación, siendo su forma hexavalente de 100 a 1000 veces más tóxica que muchos de los compuestos en forma trivalente.

El cromo hexavalente se reduce fácilmente a la forma trivalente en presencia de un agente reductor fuerte. Ésta es una alternativa para reducir su carácter contaminante.

En el presente trabajo se estudia la reducción del cromo hexavalente en forma de dicromato de potasio presente en solución ácida en presencia de aluminio metálico. El cromo pasa a la solución en forma trivalente manteniéndose constante el cromo total a lo largo del tratamiento. Dicha reducción se efectúa en la zona de corrosión del aluminio. El objetivo es hacer un estudio de las condiciones que favorecen que se lleve a cabo dicha reacción, en específico, de temperatura, concentración inicial y geometría del aluminio metálico. Estas condiciones se estudian desde dos perspectivas diferentes que son la cinética de la reducción de iones de cromo hexavalente en presencia de aluminio metálico y la cinética electroquímica de la corrosión del aluminio metálico en un medio que contenga iones de cromo hexavalente.

En el capítulo I se plantea la problemática de la contaminación por metales, en específico, el caso del cromo y los antecedentes para la remediación de esta contaminación por medio de la reducción de Cr<sup>6+</sup> a Cr<sup>3+</sup>.

El capítulo II presenta una explicación general de los factores que afectan la cinética química y del método integral para la obtención de la ecuación cinética.

El capítulo III da un panorama general de la cinética electroquímica y su aplicación en el estudio de la corrosión de metales.

En el capítulo IV se presenta la metodología experimental empleada para el estudio cinético y electroquímico de la reducción de cromo hexavalente.

El capítulo V presenta el análisis y discusión de los resultados obtenidos.

Finalmente el capítulo VI contiene las conclusiones finales y las recomendaciones generadas a partir de este estudio.

## **AGRADECIMIENTOS.**

Gracias a Dios por darme TODO lo que necesité para poder terminar finalmente este trabajo.

Gracias por darme la oportunidad de estar aquí.

Gracias por darme un buen hombre para compartir mi vida. Luis, te amo.

Gracias por darme dos hijos que me obligan a dar lo mejor de mí cada día...y cada noche también. Gracias por Weebly y por la Piluquita.

Gracias por darme una gran gran familia; gracias mamá, por animarme; gracias papá, por los buenos tiempos; gracias Lula, Jaime, Rodrigo, Olivia, Vivis, Julián, Laura, Luis Julián, Ana, Alicia, Eduardo, Fernando, por darme fuerza y cariño cuando creo que ya no hay nada más.

Gracias por dejarme gozar a mi abuela; abue, aunque ya no estés aquí, sé que lo estás disfrutando.

Gracias por poner en mi camino guías con muuucha paciencia; gracias Jorge por tus consejos en todo momento; gracias Rubén y Ulises por ayudarme a terminar.

Finalmente terminé, aunque me haya tardado un poco más de lo esperado.

# ÍNDICE GENERAL.

## Capítulo I.- Introducción.

A.- Los metales y el medio ambiente.	1
B.- Generalidades del cromo.	6
C.- Antecedentes de la reducción de $\text{Cr}^{6+}$ a $\text{Cr}^{3+}$ .	12

## Capítulo II.- Cinética Química. 17

A.- Método integral.	20
B.- Cinética de las reacciones heterogéneas.	23

## Capítulo III.- Electroquímica. 25

A.- Conceptos y definiciones.	25
B.- Cinética electroquímica.	29
C.- Sobrepotencial.	32
C.1.- Sobrepotencial de transferencia de carga.	35
C.1.1.- Sobrepotenciales altos (líneas de Tafel)	39
C.1.2.- Sobrepotenciales bajos.	41
C.1.3.- Medición del sobrepotencial.	43
D.- Transferencia de masa.	44
D.1.- Difusión pura.	45
D.2.- Difusión convectiva.	46
E.- Control mixto.	48
F.- Cinética de la corrosión electroquímica.	51

G.- Diagramas de Evans.	59
H.- Pasivación.	62
I.- Nomenclatura.	64
<b>Capítulo IV.-</b> Experimentación.	68
A.- Cinética química.	68
A.1.- Efecto del pretratamiento con ácido sulfúrico a diferentes concentraciones.	69
A.2.- Efecto de la temperatura de reacción.	70
A.3.- Efecto de la concentración de Cr <sup>6+</sup> .	70
A.4.- Efecto del área superficial.	70
B.- Cinética electroquímica.	71
<b>Capítulo V.-</b> Resultados y discusión.	72
A.- Efecto del pretratamiento.	72
B.- Efecto de la temperatura.	78
C.- Orden de reacción.	79
D.- Estudio electroquímico.	86
<b>Capítulo VI.-</b> Conclusiones.	95
<b>Bibliografía.</b>	99

## **CAPÍTULO I.- Introducción.**

### **A.- Los metales y el medio ambiente.**

La utilización de metales en la industria ha provocado desechos que se incorporan al medio ambiente, especialmente en mantos acuíferos, provocando su contaminación.

Los compuestos tóxicos en general se pueden dividir en:

- 1.- Metales, como el zinc, cobre, mercurio, cadmio, cromo.
- 2.- Compuestos orgánicos, como los pesticidas, herbicidas, fenoles.
- 3.- Gases, como el cloro o el amoníaco.
- 4.- Aniones, como el cianuro, sulfuro, sulfito.
- 5.- Ácidos y bases.

Los metales que se encuentran en bajos niveles en el cuerpo humano (ng o µg sobre L o mL) generalmente se encuentran en un grupo de elementos llamados elementos traza. Estos elementos se clasifican en dos grupos: los esenciales y los no esenciales.

Algunos metales, como el cobre y el zinc, son esenciales para el hombre, las plantas y los animales; sin embargo, otros como el cadmio, el plomo y el mercurio pueden tener repercusiones negativas.

En ausencia de un elemento esencial, se desarrolla un síndrome de deficiencia y el suplemento de este elemento específico revierte los síntomas. El grupo de elementos no esenciales incluye a todos los elementos que se encuentran más o menos constantemente en concentraciones variables en la materia viva pero que no se ha encontrado prueba de su esencialidad. Sin embargo, arriba de un nivel definido, todos los elementos son tóxicos para el hombre.

Concentraciones medias aproximadas de metales en el medio ambiente (ref. Merian, 1991):

Metal	Aire [ng/m <sup>3</sup> ]	Agua [μg/L]	Alimentos [μg/g]	
			Pescado	Otros
Cromo	7	0.2	---	0.5
Plomo	2000	10	---	0.09
Zinc	300	40	---	10
Arsénico	20	1.2	3.6	0.03

Tabla 1.1: Concentraciones aproximadas de metales en el medio ambiente.

La contaminación del agua es uno de los problemas que afecta en gran medida a los ecosistemas de nuestro planeta. Los seres humanos dependemos de suelos no contaminados por elementos tóxicos para producir comida adecuada. Necesitamos agua potable limpia, la cual se deriva frecuentemente del agua de los ríos, y necesitamos aire limpio para respirar. Dentro de los diferentes tipos de contaminantes se encuentran los metales, cuya presencia en el agua es peligrosa tanto para consumo directo como para el riego. La contaminación antropogénica puede ser combatida únicamente si se conoce el movimiento natural de los metales traza (ref. Merian, 1991).

El fierro es el metal más importante para la civilización humana, seguido por el manganeso. Sigue la producción de diversos metales como el estaño, magnesio, níquel, cromo, titanio, plomo, zinc y cobre (ref. Merian, 1991). Como se puede observar en este grupo se encuentra el cromo, el cual junto con el níquel, se utiliza principalmente para ser añadido al fierro y darle así propiedades más deseables de fuerza y resistencia química y mecánica.

Las sustancias tóxicas se asocian principalmente con desechos industriales pero se pueden encontrar en todos tipos de aguas de desecho:

1.- Desechos domésticos: contienen nitrógeno amoniacal y pueden contener sulfuro. Ambos pueden causar daño a la fauna acuática si no se dispersan y diluyen.

2.- Desechos pluviales: su composición es más variada que la de la doméstica dependiendo de la naturaleza del drenaje y de la frecuencia de las tormentas; su potencial tóxico está asociado principalmente con los metales pesados.

3.- Desechos de agricultura: contienen una amplia variedad de materiales usados como fertilizantes y pesticidas. Los fertilizantes que contienen nitrógeno oxidado pueden causar problemas toxicológicos en humanos. Los pesticidas y herbicidas son las toxinas acuáticas más potentes.

4.- Desechos industriales: la variedad de sustancias tóxicas presentes es muy amplia para catalogarse, en la Tabla 1.2 se muestran los principales tipos.

5.- Filtraciones: un amplio rango de sustancias tóxicas se pueden filtrar de los lugares usados para acumular desechos sólidos.

Las concentraciones de metales en los desechos industriales varían en un amplio espectro dependiendo del proceso de producción (ver Tabla 1.3).

Los efluentes son frecuentemente mezclas complejas de sustancias tóxicas. Si dos o más sustancias tóxicas se encuentran presentes juntas puede darse un efecto combinado en un organismo, el cual puede ser aditivo (por ejemplo para mezclas de zinc y cobre). En otros casos, el efecto puede ser antagónico y la toxicidad total es menor cuando los compuestos están presentes de forma aislada; por ejemplo, el calcio antagoniza el efecto tóxico del plomo y el cadmio. En algunos casos el efecto global de la mezcla puede ser más que aditivo (sinérgico), por ejemplo, las mezclas de níquel y cromo (ref. Harrison, 1996).

<b>Toxina</b>	<b>Fuentes</b>
Ácidos, principalmente inorgánicos que causan pH < 6	Manufactura de ácidos, baterías; industria química y del acero
Bases que causan pH > 9	Cervecerías, industria de alimentos y química; manufactura textil
Antibióticos	Industria farmacéutica
Nitrógeno amoniacal	Manufactura de fertilizantes; industria del caucho
Cromo, principalmente hexavalente pero también en su forma trivalente	Procesado de metales; curtidurías
Cianuro	Plateado de metals
Detergentes, principalmente aniónicos	Manufactura de detergentes y textil; lavanderías; industria alimentaria
Herbicidas y pesticidas, básicamente hidrocarburos clorados	Industria química
Metales, principalmente cobre, cadmio, cobalto, plomo, níquel y zinc	Procesado de metales y plateado; industria química
Fenoles	Petróleo, refinerías; conservación de maderas
Solventes, principalmente benceno, acetona, tetracloruro de carbono y alcoholes	Industria química y farmacéutica

Tabla 1.2.- Principales tipos de sustancias tóxicas presentes en desechos industriales.

<b>Metal</b>	<b>Reciclaje de aluminio</b>	<b>Filtrado de electroplateado</b>
Cobre	90	65000
Cromo	160	2400
Níquel	40	82000
Zinc	200	7000

Tabla 1.3.- Presencia de metales en residuos típicos [ $\mu\text{g/g}$ ] (ref. Merian,1991).

<b>Parámetro</b>	<b>Condición permitida</b>
Temperatura máxima	40 - 45 °C
pH	6 - 10
Concentración de cianuro	5 - 10 mg/L
Concentración de sulfuro	1 mg/L
Sulfatos solubles	1250 mg/L
Detergentes sintéticos	30 mg/L
Cloro libre	100 mg/L
Mercurio	0.1 mg/L
Cadmio	2 mg/L
Cromo	5 mg/L
Plomo	5 mg/L
Zinc	10 mg/L
Cobre	5 mg/L
Zinc equivalente (Zn + Cd + 2Cu + 8Ni)	35 mg/L
Metal no ferroso total	30 mg/L
Metal no ferroso soluble total	10 mg/L

Tabla 1.4.- Condiciones típicas en aguas residuales urbanas (ref. Harrison, 1996).

El costo de construcción del sistema de recolección de aguas residuales en un área urbana es extremadamente alto, por lo que se establecen controles a las sustancias que se desechan para evitar dañar el drenaje y daños a los trabajadores del sistema (ver Tabla 1.4).

Dentro de los metales que son utilizados ampliamente por el hombre y que se encuentran entre los desechos industriales controlados está el cromo.

### **B.- Generalidades del cromo.**

El cromo es un elemento encontrado en muchos minerales distribuidos en la superficie terrestre; sin embargo la cantidad presente en el medio ambiente ha aumentado. Aparece principalmente en las estructuras cristalinas de los silicatos y óxidos que conforman las rocas comunes en la corteza terrestre. También forma sus propios minerales en abundantes especies de rocas.

El cromo metálico se produce comercialmente por la reducción de cromita usando carbono, aluminio o silicio. La cromita es importada principalmente de Sudáfrica, Zimbawe y Turquía (ref. Merian, 1991).

El cromo tiene un número atómico de 24 y masa atómica de 51.996. Existe en estados de oxidación II, III, IV y VI, pero sólo los compuestos trivalentes, hexavalentes y el cromo metálico son de importancia.

El cromo metálico es plateado, brillante y muy maleable, con densidad de 7.2 g/cm<sup>3</sup> y funde a 1860 °C.

El grado de toxicidad depende del estado de oxidación en el que se encuentre; por ejemplo, su forma hexavalente es de 100 a 1000 veces más tóxica que muchos de los compuestos en forma trivalente (ref. Fresán, 1994).

El cromo tiene una importancia crucial debido a que es un componente (aleante) del acero inoxidable y otras superaleaciones. Dichos materiales son de vital importancia para la sociedad industrializada debido a sus aplicaciones en la fabricación de turbinas, plantas nucleares, válvulas de resistencia química y otras aplicaciones en las cuales se necesita material resistente al ataque térmico y químico.

La industria metalúrgica usa la mayoría del cromo producido, generalmente en forma de acero inoxidable. Durante la producción de aleaciones, pequeñas partículas de cromo en forma de polvo se escapan a la atmósfera. En el aire los compuestos de cromo se asocian principalmente a partículas de polvo finas que eventualmente se sedimentan después de permanecer en la atmósfera más de 10 días (ref. Boehnke, 1999). El nivel en el aire de cromo es generalmente bajo.

En la industria del galvanizado, se recubren metales con cromo. En estos procesos se tienen descargas de agua con altas concentraciones de cromo. La industria de las pinturas lo utiliza en forma de pigmentos; las imprentas en procesos de reproducción fotomecánica; la industria aceitera como anticorrosivo; la industria textil en agentes mordentes; los productores de cerillos y fuegos artificiales en mezclas inflamables.

El cromo es un material litófilo, es decir, su transporte de masa a través de la atmósfera es menor a su transporte de masa en las corrientes de agua; de ahí, la importancia de evitar su llegada a las corrientes de agua. Aproximadamente se vierten a los océanos 100000 toneladas anuales (ref. Fresán, 1994).

Uno de los mayores retos en el control de la contaminación, en una perspectiva amplia, implica diseñar mejores procesos químicos para interceptar los productos de desecho de la minería, agricultura, combustibles fósiles y desechos sólidos de la combustión y manufactura que actualmente movilizan flujos excesivos de metales litófilos

potencialmente tóxicos en el ambiente, los cuales modifican seriamente el delicado equilibrio dentro de los ecosistemas y en el metabolismo humano.

El cromo en aguas contaminadas se encuentra normalmente como cromo hexavalente. Las concentraciones a las que se presenta en el agua son del orden de  $10^{-1}$  hasta  $10^5$  ppm en aguas provenientes de lavados de acabados metálicos, electroplateado, tenerías, curtidurías e industrias de circuitos grabados. Sin embargo, los límites reglamentarios impuestos se encuentran generalmente entre 0.05 y 5 ppm (ref. Fresán, 1994).

Para las aguas residuales, la NOM-001-ECOL-1996 en México impone como límites entre 0.5 y 1.5 mg/L de cromo total (14). Para la NOM-052-ECOL-1993, el límite máximo en el lixiviado de residuos tóxicos es 1.0 mg/L de cromo hexavalente (14).

Mientras que la NORMA Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-2005, que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos impone como límite máximo permisible para el cromo 5 mg/L (16).

El cromo hexavalente en agua eventualmente se reduce a cromo trivalente por materias orgánicas u otras reductoras en el agua (ref. Chirwa,1997). Cuando se encuentra en aguas naturales, el cromo trivalente existe principalmente como  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . El cromo trivalente se encuentra raramente en agua potable, y cuando es así, sus concentraciones son menores a 2 ppb (ref. Boehnke, 1999). Aunque la mayoría del cromo en agua eventualmente se sedimenta, una pequeña cantidad permanece en el agua y puede persistir por años.

El cromo hexavalente puede reducir el crecimiento de las plantas, provocar inflamaciones en la piel y después de un determinado tiempo, tumores cancerígenos. En

concentraciones tan bajas como 0.5 ppm en solución y 5 ppm en suelos puede ser tóxico para las plantas (ref. Suri, 1998). Puede existir como un oxiácido o un oxianión dependiendo del pH pero ambas formas son altamente solubles y tóxicas (ref. Suri, 1998).

En el cuerpo humano, el cromo trivalente es capaz de formar complejos con ácidos nucleicos y proteínas, a diferencia del cromo hexavalente que no lo hace. Sin cromo trivalente en la dieta, el cuerpo pierde su habilidad de usar adecuadamente los azúcares, proteínas y grasas, dando como resultado la pérdida de peso, crecimiento bajo, mal funcionamiento del sistema nervioso y una condición parecida a la diabética. En humanos y otros animales, el cromo trivalente es por lo tanto, un nutriente esencial. Es un ingrediente activo en las funciones y el factor de tolerancia a la glucosa al facilitar la interacción de la insulina con los sitios receptores influenciando el metabolismo.

Los compuestos de cromo hexavalente son venenosos mientras que el cromo trivalente en los alimentos es inocuo. Para los humanos, la comida es la mayor fuente de cromo. El cromo trivalente se encuentra naturalmente en muchos vegetales, frutas, carne y granos. Los alimentos ácidos en contacto con latas o utensilios de cocina de acero inoxidable pueden contener niveles elevados de cromo. En promedio, los adultos en USA ingieren cerca de 60 µg de cromo diariamente, y el nivel oficialmente recomendado para adultos es de 50-200 µg/día (ref. Boehnke, 1999).

A niveles elevados, el cromo puede causar efectos dañinos en la salud. El cromo hexavalente es un agente oxidante y es carcinógeno en humanos y animales de laboratorio. Una dosis oral de 0.5 g de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> es mortal para el ser humano promedio; la absorción por la piel es muy peligrosa, causa diarrea y hemorragias internas, también ataca hígado y riñones (ref. Boehnke, 1999).

El cromo hexavalente entra al cuerpo más fácilmente que el cromo trivalente pero, una vez adentro, se convierte a cromo trivalente. Los trabajadores que manejan sustancias que contienen cromo hexavalente han desarrollado úlceras en la piel. La ingesta de grandes cantidades de cromo hexavalente puede causar úlceras en el estómago, convulsiones, daño al hígado y a los riñones e incluso la muerte. Sin embargo, no hay estudios que demuestren que los compuestos del cromo causen cáncer después de exposición dérmica u oral. La mayoría del cromo ingerido abandona el cuerpo después de unos días y nunca entra en el torrente sanguíneo (ref. Merian, 1991).

El cromo inhalado entra en la sangre, pasa por los riñones y puede ser eliminado en la orina después de unos días. La inhalación de niveles altos de cromo hexavalente puede causar irritación a la nariz causando desde úlceras hasta agujeros en el septum nasal. La exposición prolongada al cromo está asociada al cáncer de pulmón en trabajadores expuestos a niveles altos en aire. El cáncer de pulmón puede aparecer años después de la exposición. Las exposiciones laborales a los compuestos del cromo aumentan el riesgo de cáncer en el sistema respiratorio, principalmente en bronquios y nariz. En los pulmones, el ascorbato reduce al cromo hexavalente a cromo trivalente, dando como resultado una disminución en el tiempo de residencia del cromo hexavalente en los pulmones, lo que constituye una primera defensa contra los agentes oxidantes.

La Organización Mundial de la Salud (WHO) ha determinado que el cromo hexavalente es carcinógeno para los humanos (1).

La EPA ha determinado que el cromo hexavalente en el aire es carcinógeno en seres humanos (1).

La primera defensa contra el cromo hexavalente después de la exposición oral es la reducción a cromo trivalente en el ambiente gástrico, donde el ascorbato juega un papel

importante. Se ha demostrado que el cromo hexavalente causa severos efectos en el hígado en trabajadores de la industria cromadora. En el cuerpo humano, el cromo se ha detectado en el cabello, orina, glóbulos rojos y en la sangre (1).

Debido a la estructura del Cr<sup>6+</sup>, similar a la del fosfato que puede transportarse en todo tipo de célula, cuando el Cr<sup>6+</sup> llega a una célula, puede entrar en ella. Una vez que éste ha entrado, se transforma químicamente en su forma más estable, Cr<sup>3+</sup>. Sin embargo, esto no implica que la célula esté libre de los efectos nocivos. Una de las razones más importantes por las que el Cr<sup>3+</sup> no causa efectos tóxicos es debido a que tiene poca facilidad para entrar en las células, a diferencia del Cr<sup>6+</sup>. Sin embargo, ya dentro de la célula, el Cr<sup>3+</sup> tiene la capacidad de dañar el ADN. De esta manera el Cr<sup>6+</sup> actúa como un “caballo de Troya” para permitir la entrada del Cr<sup>3+</sup> dañino para el ADN en las células (17).

El cromo trivalente en suelos está presente principalmente como carbonatos y óxidos insolubles, por lo que permanece inmóvil. Sin embargo, su solubilidad y movilidad pueden aumentar debido a la formación de complejos solubles con materia orgánica del suelo. Por lo que la EPA ha establecido un límite de 100 µg de cromo trivalente y hexavalente en agua potable (1).

La Administración de Seguridad y Salud Ocupacional de USA (OSHA) ha establecido límites de 500 µg de compuestos de cromo trivalente por metro cúbico de aire en el área de trabajo, 1000 µg/m<sup>3</sup> de cromo metálico y 52 µg/m<sup>3</sup> de cromo hexavalente durante jornadas de 8 horas diarias, 40 horas a la semana (1).

En países como USA, Japón y Alemania el límite en agua potable es de 0.5 mg/L; en Suiza, 0.02 mg/L. Para agua de riego, la Academia Nacional de Ciencias de Washington recomienda 0.1 mg/L (ref. Fresán, 1994).

El cromo hexavalente existe en fase acuosa en formas iónicas diferentes dependiendo principalmente del pH de la solución y de la concentración molar total.

Reacción	log K (25 °C)
$\text{H}_2\text{CrO}_4 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCrO}_4^-$	-0.8
$\text{HCrO}_4^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$	-6.5
$2 \text{HCrO}_4^- \leftrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	1.52
$\text{HCr}_2\text{O}_7^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	0.07

Tabla 1.5.- Principales reacciones de equilibrio del cromo hexavalente (ref. Suri, 1998).

En la Tabla 1.5 se puede notar que el  $\text{HCrO}_4^-$  y el  $\text{CrO}_4^{2-}$  son las especies predominantes a las concentraciones usuales de cromo en desechos. El cromo trivalente es el más estable de los estados de oxidación.

De esta manera, la reducción de  $\text{Cr}^{6+}$  a  $\text{Cr}^{3+}$  es una forma de disminuir la toxicidad del cromo en los desechos.

### C.- Antecedentes de la reducción de $\text{Cr}^{6+}$ a $\text{Cr}^{3+}$ .

La tecnología para el tratamiento de desechos industriales es el área de mayor desarrollo de la ingeniería ambiental. Cuando es posible, los desechos químicos se tratan en el lugar mismo, usando reacciones químicas para transformar los contaminantes en sustancias menos dañinas para lo cual se utiliza un amplio rango de reacciones químicas como la neutralización, la precipitación, reacciones redox y acomplejantes.

El cromo hexavalente se reduce fácilmente a la forma trivalente en presencia de un agente reductor fuerte. La reducción de cromo hexavalente a cromo trivalente en suelos y agua contaminados es una alternativa favorable de remediación. Debido a la naturaleza tóxica y altamente móvil del cromo hexavalente en el medio ambiente, los esfuerzos se enfocan a transformarlo in situ. Las especies de cromo trivalente son menos móviles que las de cromo hexavalente.

Los métodos tradicionales de remoción del cromo son de cuatro tipos:

1.- Electroquímicos: se refiere a los procesos asociados con el flujo de corriente eléctrica directa a través de un sistema. En este caso, se pasa una corriente eléctrica por el sistema lodo-agua-electrolito para causar la migración de los iones metálicos hacia los electrodos.

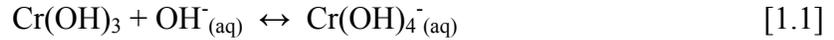
2.- Precipitación por medio de fosfatos: consiste en acidificar los iones metálicos de los lodos y luego pasar por una precipitación selectiva para recolectar ciertos metales.

3.- Estabilización / solidificación: se trata de reducir la solubilidad o la reactividad química de un desecho al cambiar su estado químico o por atrapamiento físico (microencapsulación). Los sistemas de solidificación tratan de convertir el desecho en una masa fácilmente manejable con peligro de volatilidad reducido.

4.- Reducción química: se trata de cambiar el estado de oxidación del ion metálico mediante su reacción química con un agente fuertemente reductor.

Los tratamientos más convencionales involucran la reducción del Cr hexavalente a trivalente seguida del ajuste del pH de la solución para precipitar los iones de cromo trivalente producidos. Se han usado numerosos tipos de agentes reductores como las sales ferrosas, los electrodos de hierro, peróxido de hidrógeno (ref. Suri, 1998), dióxido de azufre, bisulfito de sodio y metabisulfito de sodio (ref. Boehnke, 2000).

Las reglas de solubilidad generales indican que muchas de las sales de metales pesados son insolubles; por ejemplo, en el caso del hidróxido de cromo trivalente se tiene una  $K_{sp}$  de  $6.3 \times 10^{-31}$  a  $25^\circ\text{C}$  (ref. Boehnke, 2000). El cromo forma compuestos anfotéricos y con exceso de hidróxido forma un complejo soluble. Así, en ambiente básico, el hidróxido de cromo actúa como un ácido de Lewis:



La solubilidad del  $\text{Cr(OH)}_3$  en agua puede ser calculada usando la expresión de  $K_{sp}$ .

Siendo S la solubilidad molar:

$$K_{sp} = [\text{Cr}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 6.3 \times 10^{-31} = (S)(3S)^3 \quad [1.2]$$

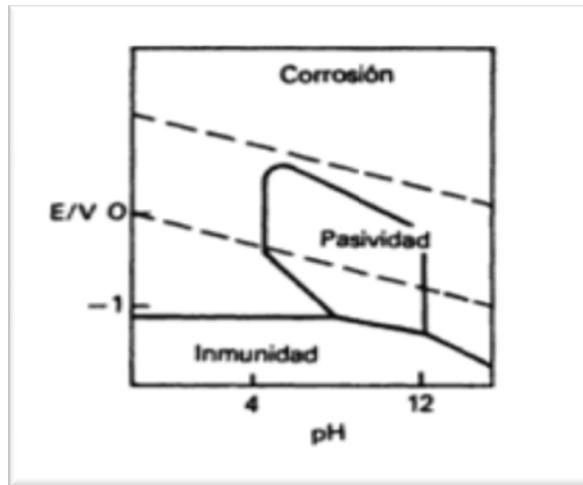
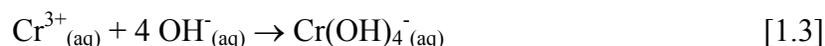


Figura 1.1.- Diagrama de Pourbaix simplificado para el cromo. Pasivación por formación de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (13).

Si se asume que el agua no contribuye a la concentración de hidróxido, entonces  $S = 1.2 \times 10^{-8}$  M. El hidróxido del precipitado tendrá una concentración de  $3S$ , es decir,  $3.7 \times 10^{-8}$  M, mientras que el agua pura tiene una concentración de hidróxido de  $1.0 \times 10^{-7}$  M. Conforme la concentración de  $\text{OH}^-$  aumenta, la concentración de cromo trivalente

disminuye. Sin embargo, a un pH lo suficientemente alto, se empieza a formar Cr(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>. La formación de este complejo está dado por:



Y la constante de equilibrio es:

$$K_f = \frac{[\text{Cr}(\text{OH})_4^{-}]}{[\text{Cr}^{3+}][\text{OH}^{-}]^4} \quad [1.4]$$

La constante de equilibrio, K<sub>f</sub> se llama constante de complejación y es igual a 8.0 x 10<sup>29</sup> a 25°C. Este valor alto indica que el complejo es una especie muy estable. El hidróxido de cromo trivalente sólido ocupa poco espacio en comparación con la solución original y puede guardarse en contenedores hasta su última disposición. Por lo que no es considerado un residuo peligroso.

A bajas concentraciones, de mg/L a µg/L, la reacción de reducción puede ser cinéticamente lenta y, por lo tanto, inútil para alcanzar el nivel cercano a cero de cromo residual en aguas tratadas, requerido por las agencias reguladoras.

Se ha comprobado que a pH menor a 6.0, el bicromato monovalente puede ser removido selectivamente en la presencia de los iones sulfato y cloruro usando las resinas de intercambio aniónico comerciales con matriz de poliestireno-divinilbenceno y grupos funcionales de aniones cuaternarios o terciarios. Sin embargo, a pH neutro o alcalino, la capacidad de las resinas para la remoción del cromo cae drásticamente (ref. Suri, 1998).

Se ha estudiado la reducción del cromo hexavalente electrocinéticamente por medio de un agente reductor como el sulfato ferroso, Fe<sup>2+</sup> en suelos contaminados, teniendo como resultado que ambos iones migran a través de las muestras de suelo (ref. Suri, 1998).

El cromo hexavalente en forma de dicromato de potasio presente en una solución ácida es reducido en presencia de aluminio metálico, reduciéndose así su carácter contaminante (ref. Fresán, 1994). El cromo pasa a la solución en forma trivalente manteniéndose constante el cromo total a lo largo del tratamiento. Dicha reducción se efectúa en la zona de corrosión del aluminio. Por lo tanto, el objetivo del presente trabajo es hacer un estudio de las condiciones que favorecen que se lleve a cabo dicha reacción, en específico, de temperatura, concentración inicial y geometría del aluminio metálico. Dichas condiciones se estudiarán desde dos perspectivas diferentes pero complementarias que son la cinética química de la reducción de los iones de cromo hexavalentes en presencia de aluminio metálico y la cinética electroquímica de la corrosión del aluminio metálico en un medio que contenga iones de cromo hexavalente.

Se pretende así proponer las condiciones óptimas para que se lleve a cabo la reducción de iones de cromo hexavalente por medio de aluminio metálico e identificar los parámetros involucrados en la cinética de dicha reacción.

## CAPÍTULO II.- Cinética química.

La cinética química es la rama de la química que trata de las velocidades y los mecanismos de reacción y se interesa en los factores que afectan dicha velocidad, entre los que se tienen: concentración de los reactivos, temperatura, presión y presencia de catalizadores, entre otros. También se interesa en lo que ocurre a nivel molecular durante la reacción en términos de la estructura y dinámica de las especies involucradas (como el rompimiento y formación de enlaces). En una reacción química es el equilibrio de ésta el que indica hasta dónde ocurre; por ejemplo que la reacción  $A \rightarrow B$  tenga una conversión del 68%. Por otra parte, la cinética indica que tan rápido ocurre, es decir para la misma reacción  $A \rightarrow B$ , si tomaría un segundo o un año en llegar a ese 68%.

De esta manera la cinética proporciona el primer paso en el procedimiento de diseño de reactores: la expresión para la velocidad de la reacción química, para lo cual se requieren datos experimentales. Estos datos suelen ser obtenidos a partir de un reactor de laboratorio a pequeña escala en el cual se pueden controlar fácilmente la temperatura y presión, como en el caso de un reactor por lotes o "batch".

La velocidad de reacción se define como la rapidez con la que se producen o consumen los compuestos en una reacción química en una determinada porción del espacio, o como el número de moles que están reaccionando (formándose o desapareciendo) por unidad de tiempo por unidad de volumen. La velocidad de reacción es una propiedad intensiva (es decir, no depende de la cantidad de masa) y depende primordialmente de la temperatura, presión y concentraciones.

La velocidad de desaparición de un reactivo tiene intrínsecamente signo negativo; por consiguiente se le multiplica por menos uno para hacerlo por convención positivo, y la de formación tiene signo positivo por definición.

Las unidades de la velocidad de reacción para reacciones homogéneas son (masa o moles)/(volumen\*tiempo); para reacciones heterogéneas pueden ser (masa o moles)/(masa de catalizador\*tiempo) o (masa o moles)/(área del catalizador\*tiempo).

La velocidad de reacción puede expresarse en forma de una ecuación matemática conocida como ecuación cinética de la velocidad de reacción, la cual puede expresarse como sigue:

$$r = k [A]^x [B]^y [C]^z \quad [2.1]$$

donde A, B y C son las sustancias de cuyas concentraciones depende la velocidad de reacción. Los corchetes [ ] significan “concentración de moles de reactivo por litro de mezcla de reacción”. k es la constante específica de la velocidad de reacción y depende de la naturaleza de los reactivos y de la temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción. Los exponentes “x”, “y” y “z” son los órdenes de reacción con respecto a A, B y C respectivamente, y tienen que ser determinados experimentalmente. Es común que sean números enteros positivos pequeños, pero puede ocurrir que sean fraccionarios y/o negativos. Estos exponentes describen el orden de reacción, siendo el orden total de la reacción la suma de los exponentes.

Para mayor facilidad de manejo, la velocidad de reacción se toma con respecto a un compuesto base, generalmente el reactivo limitante. Por ejemplo, para la reacción:



si se tiene a A como reactivo base, las relaciones estequiométricas quedan

$$-r_B = -\frac{b}{a} r_A; r_C = -\frac{c}{a} r_A; r_D = -\frac{d}{a} r_A \quad [2.3]$$

donde  $r_A$ ,  $r_B$ ,  $r_C$  y  $r_D$  son las velocidades de reacción de las especies A, B, C y D respectivamente.

De esta manera, al conocer la velocidad de reacción de una sola especie se conocen las demás velocidades.

Dentro de lo que se conoce como orden de reacción se pueden definir dos tipos: el orden global y el parcial. El orden global se refiere a la suma total de los términos de concentraciones de las expresiones cinéticas, siendo para este caso la sumatoria de  $x + y$ . El orden parcial es el exponente de un término de concentración de la expresión cinética, siendo solamente uno de los términos, es decir el orden parcial con respecto a solamente [A] sería  $x$ .

La obtención de la ecuación cinética se puede hacer en dos etapas: una isotérmica donde se determine la relación con respecto a la concentración de los reactivos y otra, variando la temperatura para completar la ecuación.

Para obtener datos empíricos de velocidad de reacción se determina la extensión de la reacción a diversos tiempos, para lo que pueden seguirse varios caminos:

- 1.- Siguiendo la variación de la concentración de un determinado componente.
- 2.- Siguiendo la variación de alguna propiedad física del fluido, tal como la conductividad eléctrica, el índice de refracción o la absorbancia.
- 3.- Siguiendo la variación de la presión total, en un sistema a volumen constante.
- 4.- Siguiendo la variación del volumen en un sistema a presión constante.

Existen varios métodos para el análisis de los datos obtenidos. Su diferencia estriba en el tipo de acercamiento de cada uno, así como de ciertas variantes dependiendo del tipo de reacción. Básicamente son de dos tipos: el integral y el diferencial.

### A.- Método integral

En este método se selecciona una forma de ecuación cinética, se integra y se comparan los datos calculados de [C] contra tiempo con los datos experimentales. Si el ajuste no es satisfactorio se ensaya otra ecuación. El procedimiento en general es el siguiente:

1.- Se parte de un modelo propuesto; para un sistema de volumen constante y para la desaparición del reactivo:

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^x \quad [2.4]$$

2.- Se separan variables y se integra:

$$\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^x} = \int_0^t (-k) dt \quad [2.5]$$

si  $x = 1$ ,

$$\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = -kt \quad [2.6]$$

si  $x \neq 1$ ,

$$\frac{C_A^{1-x} - C_{A0}^{1-x}}{1-x} = kt \quad [2.7]$$

3.- Estas ecuaciones se pueden linealizar, por lo que su representación dará una recta.

$$\ln C_A = \ln C_{A0} - kt \quad [2.8]$$

o

$$C_A^{1-x} = C_{A0}^{1-x} + (x-1)kt \quad [2.9]$$

Para su resolución gráfica se asume un valor de n. Si el valor supuesto de n es correcto la pendiente que resulta de graficar  $\ln C_A$  o  $C_A^{1-x}$  contra t sería  $-k$  o  $(x-1)k$ , respectivamente y la ordenada al origen será  $\ln C_{A0}$  o  $C_{A0}^{1-x}$  según el caso.

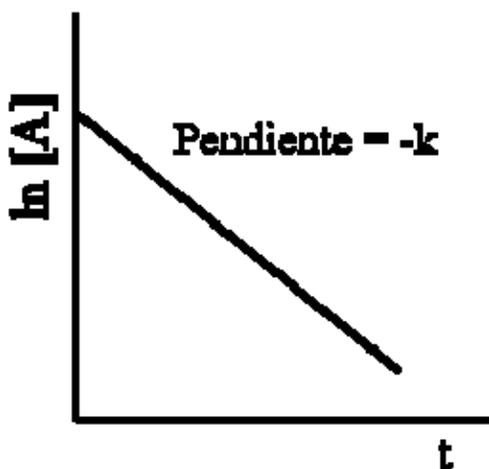


Figura 2.1.- Método integral para un reacción de orden 1 (18).

4.- A partir de los datos experimentales se calcula el valor de la integral y se grafican con los correspondientes tiempos.

5.- Se observa si los datos se distribuyen sobre una recta que pasa por el origen y, si es así, la ecuación ensayada es correcta; de no ser así, se debe ensayar otra forma de ecuación

cinética. Esta correlación se puede verificar por el método de mínimos cuadrados, recordando que se busca el mejor ajuste y no un ajuste perfecto.

6.-Si se despeja la  $k$  de la ecuación propuesta para valores diferentes de uno por un método iterativo se podría lograr la obtención del valor de  $k$ , y la consiguiente verificación de la ecuación cinética, siguiendo una metodología similar (es decir asumiendo un valor de  $x$ ), si para diferentes valores de  $C_A$  y  $t$ , nos da un valor de  $k$  constante es el valor adecuado, si no se corrige con cada iteración.

### **B.- Cinética de las reacciones heterogéneas.**

Para la cinética en los sistemas heterogéneos se deben considerar factores adicionales a los considerados para sistemas homogéneos como:

- 1.- El transporte de masa entre fases.
- 2.- Los modelos de contacto.

De manera que la velocidad global de reacción estará dada por la combinación de varios procesos, donde, para procesos sólido-fluido no catalíticos, las resistencias pueden suponerse en serie.

De ahí que la etapa más lenta es la etapa controlante de la velocidad y puede considerarse que es la única que influye en la velocidad.

Durante una reacción sólido- fluido se presentan las siguientes etapas:

- 1.- Difusión del reactante hasta la superficie del sólido a través de la película que lo rodea.
- 2.- Penetración y difusión del reactante hasta la superficie del núcleo que no ha reaccionado.
- 3.- Reacción del reactante con el sólido en la superficie de reacción.
- 4.- Difusión de los productos de reacción hacia la superficie exterior del sólido.
- 5.- Difusión de los productos de reacción hacia el seno del fluido.

Si la reacción es irreversible, las últimas dos etapas no contribuyen directamente a la resistencia de la reacción.

La determinación de la cinética y de la etapa controlante de la velocidad en una reacción sólido- fluido se efectúa siguiendo la conversión de las partículas y observando cómo influye su tamaño y la temperatura en dicha conversión.

1.- Temperatura: en general, la etapa química depende mucho más de la temperatura que las etapas físicas.

2.- Tamaño de la partícula.

3.- Tiempo.

4.- Predicción de la resistencia de la película.

5.- Resistencia individual frente a la resistencia global.

Como se puede apreciar la cinética química es muy importante porque nos permite conocer las variables que incrementan o disminuyen la velocidad con que se lleva a cabo una reacción química, en nuestro caso, la reducción de iones de cromo hexavalente por medio de aluminio metálico.

## CAPÍTULO III.- Electroquímica.

### A.- Conceptos y definiciones.

Las reacciones electroquímicas son reacciones químicas heterogéneas en las cuales ocurre una transferencia de carga a través de una interfase entre un electrodo y un electrolito.

Los componentes mínimos requeridos para una celda electroquímica son: ánodo, cátodo, contacto iónico entre los electrodos (por medio de un electrolito) y contacto electrónico entre ellos (Figura 3.1). La descripción de la celda se escribe poniendo primero la composición de las fases individuales, el ánodo y luego el cátodo, separadas por diagonales.

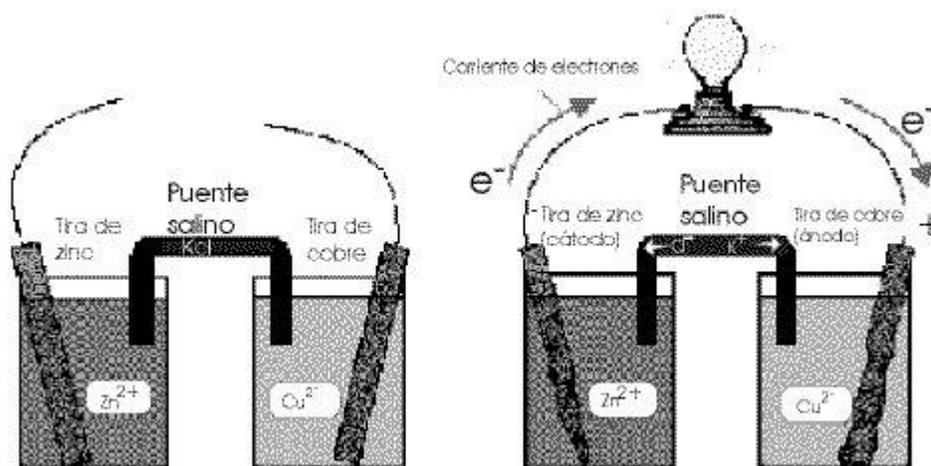


Figura 3.1.- Esquema de celda electroquímica a) circuito abierto y b) circuito con carga (9).

Un electrodo, en su forma más simple está definido como un conductor de electrones (generalmente un metal) inmerso en un electrolito, de manera que se establece un contacto eléctrico entre el conductor y la solución. Tal vez se podría ampliar esta

definición a que un electrodo está formado de varias fases conductoras en serie, con una fase terminal que es el conductor electrónico y la otra un electrolito.

El electrolito es usualmente un conductor iónico efectivo como una solución acuosa de una sal, un ácido o una base.

El circuito eléctrico en una celda electroquímica puede dividirse en dos partes. En el circuito eléctrico externo, la corriente ( $I$ ), fluye direccionalmente del ánodo al cátodo como un flujo de electrones. Dentro de la celda, la corriente fluye electrónicamente dentro de la estructura del electrodo e iónicamente en el electrolito entre ellos. En el electrolito, la corriente fluye por una migración de dos vías de iones, los aniones se mueven hacia el ánodo y los cationes hacia el cátodo.

Dentro de la celda, cuando las conductividades son lo suficientemente altas, se forma una diferencia de potencial eléctrico en el límite, que se denomina potencial de electrodo. El voltaje de la celda galvánica ( $\varepsilon$ ) es la diferencia entre los potenciales eléctricos de las dos fases terminales, siendo esencial que estas fases terminales sean del mismo material. Cuando esto no ocurre el potencial del electrodo  $\varepsilon$  puede ser medido sólo contra un electrodo de referencia, y entonces  $\varepsilon$  se convierte en el voltaje de celda del sistema de electrodos.

El potencial galvánico o interno  $\phi$  es el potencial eléctrico en el interior de una fase con respecto a un punto infinitamente distante en el vacío libre de carga. De esta manera, se requiere energía eléctrica  $e\phi$  para transportar una carga  $e$  del infinito al interior de la fase, aunque esto es puramente hipotético.

El volta o potencial externo  $\psi$  se define como la energía  $e\psi$  requerida para transportar una carga  $e$  del infinito a la superficie de la fase. El potencial galvánico es

diferente del volta sólo en los casos donde existe una diferencia de potencial entre el interior y la superficie de la fase. Esta diferencia de potencial se llama potencial de superficie  $\chi$ .

El desarrollo de una diferencia de potencial electroquímico entre dos fases requiere del transporte de partículas eléctricamente cargadas, iones o electrones, en cualquier dirección. Cuando se alcanza el potencial de equilibrio, la reacción cesa aparentemente, pero hay un constante intercambio de carga en ambos sentidos. No es posible detectar los movimientos de números iguales de partículas idénticas que se mueven en sentidos opuestos entre dos planos paralelos. Por tanto, la corriente de intercambio de equilibrio no se puede medir de forma directa ni sencilla, puesto que en el equilibrio no existe ninguna corriente resultante.

El potencial de electrodo puede ser relacionado solamente al de un electrodo de referencia, típicamente el electrodo estándar de hidrógeno (SHE, por sus siglas en inglés), cuyo potencial, bajo condiciones estándar, se toma por convención como cero a cualquier temperatura. El voltaje dado por esa celda galvánica es el potencial de equilibrio del electrodo  $\epsilon_e$ . Se asume que el potencial del electrodo de referencia es constante por lo que cualquier cambio en el valor medio, se debe a cambios en el potencial de electrodo de trabajo (WE).

$$\epsilon_e = \epsilon_{0WE} - \epsilon_{0SHE} = \epsilon_{0WE} \quad [3.1]$$

en donde  $\epsilon_{0WE}$  y  $\epsilon_{0SHE}$  son respectivamente los potenciales de equilibrio del electrodo de trabajo y del electrodo estándar de hidrógeno.

En condiciones de equilibrio, las fuerzas medias en el tiempo son iguales en todos los sentidos, en todos los puntos del electrolito y no deben de existir campos eléctricos netos o resultantes en ninguna dirección preferida.

Las reacciones electroquímicas se llevan a cabo en el límite de la fase del electrodo y la fase del electrolito. El electrolito termina en el límite de la fase por la presencia de un material extraño; por lo tanto, las características del electrolito quedan interrumpidas físicamente en la frontera. Las fuerzas que operan sobre las partículas situadas cerca del límite de la fase son anisotrópicas; es decir, en una dirección que vaya hacia el límite serán distintas de aquellas que se dirigen hacia el seno del electrolito. Además, las fuerzas debidas a la fase límite deben variar con la distancia al límite. De esta manera, en la región de la interfase las propiedades uniformes del electrolito quedan perturbadas por la presencia de otra fase.

Las nuevas fuerzas que actúan en la interfase electrodo-electrolito originan nuevas distribuciones de los dipolos del disolvente y de las especies cargadas. Así, se puede presentar una orientación neta de los dipolos del disolvente y una carga neta o en exceso en una capa paralela a la superficie del electrodo plano por lo que se rompe la electroneutralidad en la parte límite de la fase constituida por el electrolito. La parte de la frontera formada por el electrolito se ha cargado.

Cuando la parte de la región de la interfase correspondiente al electrolito adquiere una carga neta, a través del límite actúa una fuerza eléctrica o campo. Pero la otra fase (el electrodo) está formada por partículas cargadas. Por tanto, las cargas de la segunda fase responden al estímulo del campo que surge del proceso de carga de la parte de la interfase constituida por el electrolito. Así, se induce una carga en el electrodo, carga que es igual y de signo opuesto a la del electrolito que forma parte de la interfase.

El término doble capa eléctrica, o simplemente doble capa, suele utilizarse para describir la ordenación de cargas y dipolos orientados que constituyen la región de la interfase en los límites de un electrolito, como sinónimo de interfase electrificada.

Hay varias consecuencias importantes de la existencia de la doble capa:

1.- La diferencia de potenciales entre las fases del electrodo y la solución provee la fuerza motriz para la reacción de transferencia de electrones a través de la interfase.

2.- La fuerza motriz se puede afectar significativamente por la adsorción de especies en la superficie del electrodo.

3.- Las diferencias locales de potencial alterarán la fuerza motriz localizada para la reacción y por lo tanto la velocidad, la eficiencia de corriente o la selectividad del proceso electroquímico.

4.- La diferencia de potencial a través de la interfase se localiza en distancias moleculares. Por lo tanto, el gradiente de potencial es muy grande. Esta fuerza motriz tan alta y localizada posibilita llevar a cabo electroquímicamente procesos energéticamente difíciles.

### **B.- Cinética electroquímica.**

La reacción electroquímica total generalmente consta de una serie de reacciones parciales. Una reacción electroquímica global se diferencia de una reacción química global en que por lo menos una reacción parcial debe ser una reacción de transferencia de carga en la cual un ion o electrón sea transportado contra la energía de activación controlada por el potencial, de una fase a otra a través de la doble capa eléctrica.

Cuando una celda electroquímica se conecta a una fuente con un voltaje suficientemente alto, la corriente fluye a través de la celda causando una reacción

electroquímica. La reacción completa que ocurre en ambos electrodos se llama reacción de la celda. Esta reacción completa se puede dividir en las reacciones individuales que ocurren en cada electrodo.

Una corriente que fluye por una celda electroquímica se describe tanto por su magnitud,  $I$ , como por su dirección. Cuando una corriente positiva fluye del metal al electrolito, el electrodo actúa como un ánodo y la corriente se llama anódica. Una corriente catódica fluye en dirección opuesta. En este caso el electrodo actúa como cátodo. Por definición, la corriente anódica ( $I$ , en amperes) y la densidad de corriente anódica ( $i$  en amperes/cm<sup>2</sup>) son positivas mientras que la corriente y la densidad de corriente catódicas son negativas.

Visto de otra manera, el cátodo es el electrodo donde ocurre la reducción de las especies por ganancia de electrones que salen del electrodo. Por convención, se sitúa del lado derecho de la celda. El ánodo es el electrodo en el cual ocurre la oxidación de las especies por cesión de electrones al electrodo.

La corriente  $I$  que pasa por una celda por un tiempo  $t$  (en segundos) provoca una conversión de masa  $m$  (en gramos) en el electrodo que es proporcional a la carga  $It$  (ley de Faraday) y al peso equivalente,  $P_{eq}$  de sustancia convertida.

$$m = \frac{P_{eq}}{F} \cdot I \cdot t \quad [3.2]$$

La constante de Faraday,  $F$ , es equivalente a la carga asociada a un mol de electrones.

1 faraday =  $F = 94494$  coulombs/mol de electrones

De acuerdo a la cinética química:

$$\text{velocidad de reacción} = \frac{dm}{dt} = kc^r \quad [3.3]$$

donde la velocidad de cambio de masa es el producto de una constante de velocidad,  $k$ , por la concentración elevada al orden de reacción,  $r$ . Sin embargo, las reacciones electroquímicas son reacciones de superficie por lo que es necesario considerar las concentraciones del material en la superficie del electrodo ( $x = 0$ ). Si la velocidad de reacción se controla por la transferencia de carga:

$$\text{velocidad de reducción} = \frac{dm}{dt} = \vec{k}(c_o)_{x=0} \quad [3.4]$$

$$\text{velocidad de oxidación} = \frac{dm}{dt} = \overleftarrow{k}(c_R)_{x=0} \quad [3.5]$$

Los órdenes de reacción se consideran uno para ambos procesos pues la concentración del electrodo es constante (ref. Walsh, 1993). Las constantes de transferencia de carga dependen fuertemente del potencial de electrodo,  $\varepsilon$ . Empíricamente se tiene:

$$\vec{k} = \vec{k}_0 \exp\left(\frac{-\alpha_c n F \varepsilon}{RT}\right) \quad [3.6]$$

$$\overleftarrow{k} = \overleftarrow{k}_0 \exp\left(\frac{\alpha_A n F \varepsilon}{RT}\right) \quad [3.7]$$

donde  $k^{\rightarrow}_0$  y  $k^{\leftarrow}_0$  son las constantes de velocidad para la reducción y oxidación a  $\varepsilon = 0$  contra el electrodo de referencia y,  $\alpha_C$  y  $\alpha_A$  son los coeficientes de transferencia, los cuales son constantes y suman uno para reacciones electródicas simples.

### C.- Sobrepotencial.

Cuando una corriente fluye a través de un electrodo, su potencial  $\varepsilon(i)$  asume un valor diferente de aquel en ausencia de corriente  $\varepsilon(0)$ . Si el potencial de equilibrio no se

mueve, el potencial a corriente nula será el potencial de equilibrio,  $\varepsilon_e$ . La desviación del potencial de electrodo  $\varepsilon$  del valor de equilibrio  $\varepsilon_e$  se llama sobrepotencial  $\eta$ .

$$\eta = \varepsilon - \varepsilon_e = \text{sobrepotencial} \quad [3.8]$$

Cuando ocurren varias reacciones de electrodo simultáneamente, se desarrolla un potencial mixto  $\varepsilon_M$  que es diferente de los potenciales de equilibrio de las reacciones participantes en ausencia de corriente. Una corriente causará un cambio en el potencial  $\varepsilon(i)$  comparado con el potencial a cero corriente  $\varepsilon(0) = \varepsilon_M$ . Este cambio  $\eta$  es la polarización. La polarización es también una función de la densidad de corriente.

$$\eta = \varepsilon(i) - \varepsilon(0) = \text{polarización} \quad [3.9]$$

Cuando  $\varepsilon(0) = \varepsilon_e$  entonces, la polarización y el sobrepotencial son sinónimos.

Una de las metas de la cinética electroquímica es explicar la secuencia de las reacciones parciales y otra es determinar la velocidad de reacción electroquímica, la cual de acuerdo a la ley de Faraday es proporcional a la densidad de corriente,  $i$ . La dependencia de la corriente con el potencial y la concentración está definida principalmente por: la densidad de corriente de intercambio, el coeficiente de transferencia, los órdenes de reacción electroquímicos, las densidades de corriente limitadas por la difusión, las densidades de corriente limitadas por la reacción, los factores estequiométricos y la valencia de transferencia. En la cinética de electrodo, al igual que en la cinética química, la parte más

lenta de la reacción es la que determina la velocidad total de la reacción. Por lo tanto, la magnitud y tipo del sobrepotencial está gobernada por la reacción parcial más lenta.

Una corriente anódica (positiva) y una catódica (negativa) siempre generan un sobrepotencial positivo y negativo, respectivamente. El sobrepotencial es causado usualmente por la naturaleza más fuertemente impedida de uno de los pasos consecutivos del proceso electroquímico. Algunos de estos pasos son procesos físicos (difusión, formación de una nueva fase), y otros son reacciones químicas o electroquímicas (transferencia de carga).

De acuerdo al proceso más impedido se especifican los siguientes tipos de sobrepotencial:

1.- El sobrepotencial de transferencia de carga,  $\eta_{tc}$ , se observa cuando el proceso más lento de los pasos consecutivos del proceso electroquímico es la transferencia de carga, es decir, la reacción electroquímica. En este caso el sobrepotencial de transferencia se puede considerar como la diferencia de potencial eléctrico que reduce la energía de activación de la transferencia de carga a tal grado que esta transferencia ocurre a la densidad de corriente dada. Esta es la razón por la que este tipo de sobrepotencial también se llama sobrepotencial de activación.

2.- El sobrepotencial de reacción,  $\eta_r$ , ocurre cuando los pasos consecutivos de la reacción electroquímica también incluyen, además de las reacciones electroquímicas (transferencia de carga), reacciones químicas lentas. Cuando la reacción química retardada tiene lugar antes de la reacción electroquímica, con el paso de corriente los reactivos de la reacción posterior están disponibles a una concentración menor a la correspondiente al

estado de equilibrio. Cuando la reacción química lenta sigue al paso electroquímico, podrá avanzar hasta su estado de equilibrio.

3.- El sobrepotencial de difusión pura,  $\eta_d$ , ocurre cuando la difusión de los reactivos desde el seno de la reacción electródica hacia la superficie del electrodo, o bien, la difusión de los productos de la reacción electródica al seno de la solución, son procesos lentos. Debido a esto, la concentración de los reactivos disminuye en la proximidad del electrodo durante el paso de corriente, mientras que la de los productos aumenta en comparación con el estado en ausencia de corriente. Debido a que la difusión siempre está involucrada en un proceso electródico, el sobrepotencial de difusión ocurre frecuentemente y en tales casos, la cinética de todo el proceso electródico se determina por las leyes que gobiernan la difusión (cinética de difusión, régimen de difusión).

4.- El sobrepotencial de cristalización,  $\eta_c$ , es causado esencialmente por problemas de difusión. Este fenómeno ocurre, por ejemplo, cuando el producto del proceso electródico es un metal y el ion metálico no puede incorporarse al retículo metálico en el lugar de su neutralización, por lo que tiene que migrar a un sitio más favorable donde incorporarse. En este caso la cristalización es el proceso más lento.

5.- El sobrepotencial de nucleación,  $\eta_n$ , ocurre sólo en el instante en que inicia el paso de la corriente para dar la energía necesaria para la producción de una nueva fase. La nueva fase se forma en la separación de un metal en un electrodo hecho de otro metal o, por ejemplo, en la separación electrolítica del mercurio o de un gas. Se observa un sobrepotencial de nucleación constante cuando el metal separado durante el proceso electródico es microcristalino o amorfo.

6.- Los sobrepotenciales de difusión y de reacción se combinan frecuentemente bajo el nombre de sobrepotencial de concentración,  $\eta_c$ , debido a que provocan que la concentración de las especies participantes en la reacción electroquímica cambie, en comparación con los valores de equilibrio. De cualquier manera, la reacción electroquímica se puede considerar como un proceso en equilibrio con respecto a estas concentraciones alteradas.

7.- El sobrepotencial de resistencia de la solución u óhmico,  $\eta_o$ , es usualmente causado durante la medición del potencial de electrodo cuando dicho electrodo está conectado al electrodo de referencia por medio de un puente de electrolito o puente salino. En la capa de líquido entre el final del puente de electrolito y la superficie del electrolito, ocurre una caída de potencial óhmico durante el flujo de corriente y esta caída se añade en la medición del potencial de electrodo. Esto es, el sobrepotencial de resistencia se debe esencialmente a un error de medición. Para evitar este sobrepotencial, cuando se espera que aparezca (por ejemplo, en soluciones de alta resistencia o durante la formación de una capa en la superficie) se emplean potenciostatos que compensen las caídas de potencial óhmico.

#### *C.1.- Sobrepotencial de transferencia de carga.*

La transferencia de carga a través de una superficie electrificada consiste esencialmente en el intercambio de electrones entre el electrodo y las partículas situadas en el lado de la interfase formada por la disolución. Las partículas que participan en la transferencia de electrones pueden ser moléculas neutras, iones complejos o iones simples. En un electrodo redox, los electrones son aceptados y donados simultáneamente por el metal en la misma superficie (por ejemplo, un metal en corrosión). Como las densidades de

corriente parciales, anódica ( $i_+$ ) y catódica ( $i_-$ ) son cantidades positiva y negativa respectivamente, la densidad de corriente total que pasa por la doble capa es:

$$i = i_+ + i_- \quad [3.10]$$

La densidad de corriente parcial anódica aumenta cuando aumenta el potencial de electrodo, mientras que la densidad de corriente catódica disminuye.

En una reacción de transferencia de carga en un electrodo redox, la especie reducida R se convierte a su especie oxidada O donando un electrón al metal inerte del electrodo. Esto es,  $R \rightarrow O + e^-$ . En la dirección catódica ocurre  $O + e^- \rightarrow R$ . La transferencia de carga a través de una superficie electrificada implica que se produzcan transformaciones químicas; es posible controlar las reacciones químicas controlando el sentido, la extensión y velocidad de la transferencia de electrones a través de una interfase. La transferencia de carga implica el paso de una corriente eléctrica a través de la interfase.

El potencial de electrodo asociado con la reacción de transferencia de carga está directamente controlado por las concentraciones de ambas especies y por la densidad de corriente. Las especies O y R pueden estar presentes bajo ciertas circunstancias en concentraciones muy pequeñas comparadas con las otras sustancias contenidas en el electrolito de un sistema redox. Así, estas sustancias parcialmente hidratadas pueden realizar la función de las especies R y O.

La corriente parcial anódica  $i_+$  ocurre en un electrodo metal/ion por la transferencia de iones de metal  $M^{n+}$  a través de la doble capa. Este proceso involucra la ruptura del enlace metálico y la formación de un nuevo enlace con el electrolito ya sea por solvatación o por la formación de un complejo. La corriente parcial catódica  $i_-$  se produce por un proceso equivalente en sentido inverso. El ion metálico M es disuelto por la corriente

anódica  $i_+$ , y en sentido inverso, el complejo produce un átomo metálico. Así la reacción de transferencia de carga en un electrodo metal/ion se caracteriza por la reacción:



En una reacción química, la energía de activación es esencialmente constante mientras que en una reacción electroquímica las energías de activación anódica y catódica,  $E_+$  y  $E_-$  son dependientes del potencial de electrodo,  $\varepsilon$ . La transferencia de un electrón del electrolito al metal (dirección anódica) ocurre a una velocidad que aumenta con el potencial del metal respecto al electrolito. La velocidad del proceso catódico aumentará al aumentar el potencial de electrodo negativo, mientras que el proceso anódico se hará más lento con un aumento del potencial negativo.

Las ecuaciones de velocidad controlada por transferencia de carga son:

$$\vec{i} = nF \vec{k}_o (c_o)_{x=0} \exp\left(\frac{-\alpha_c n F \varepsilon}{RT}\right) \quad [3.12]$$

$$\overleftarrow{i} = nF \overleftarrow{k}_o (c_r)_{x=0} \exp\left(\frac{\alpha_a n F \varepsilon}{RT}\right) \quad [3.13]$$

donde  $\vec{i}$  e  $\overleftarrow{i}$  son respectivamente las densidades de corriente parciales.

Si la reacción de superficie ocurre a baja velocidad, la concentración de la especie será muy cercana a la del seno de la solución. Si la densidad de corriente neta observada es la suma de las densidades de corriente parciales y se retoma la definición del sobrepotencial, se puede expresar la relación entre la densidad de corriente y el sobrepotencial de transferencia de carga en términos de dos cantidades: la densidad de corriente de intercambio,  $i_o$  y el coeficiente de transferencia de carga,  $\alpha$ .

Como se mencionó anteriormente, los coeficientes de transferencia se relacionan de la siguiente manera:  $\alpha_C + \alpha_A = 1$ . Para una reacción donde  $n = 1$ :

$$i = i_0 \left[ \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)F}{RT} \eta\right) \right] \quad [3.14]$$

La ecuación 3.14 es fundamental en electródica y se denomina ecuación de Butler-Volmer. Representa el modo como varía la densidad de corriente a través de una interfase metal-disolución, en función de  $\eta$ . Pequeños cambios de  $\eta$  pueden producir grandes cambios de  $i$ . Este control eléctrico sobre las velocidades de reacción es el punto que diferencia la cinética electroquímica de la cinética química.

Las consecuencias de la relación de Butler-Volmer se aprecian mejor representando  $i$  en función de  $\eta$ .

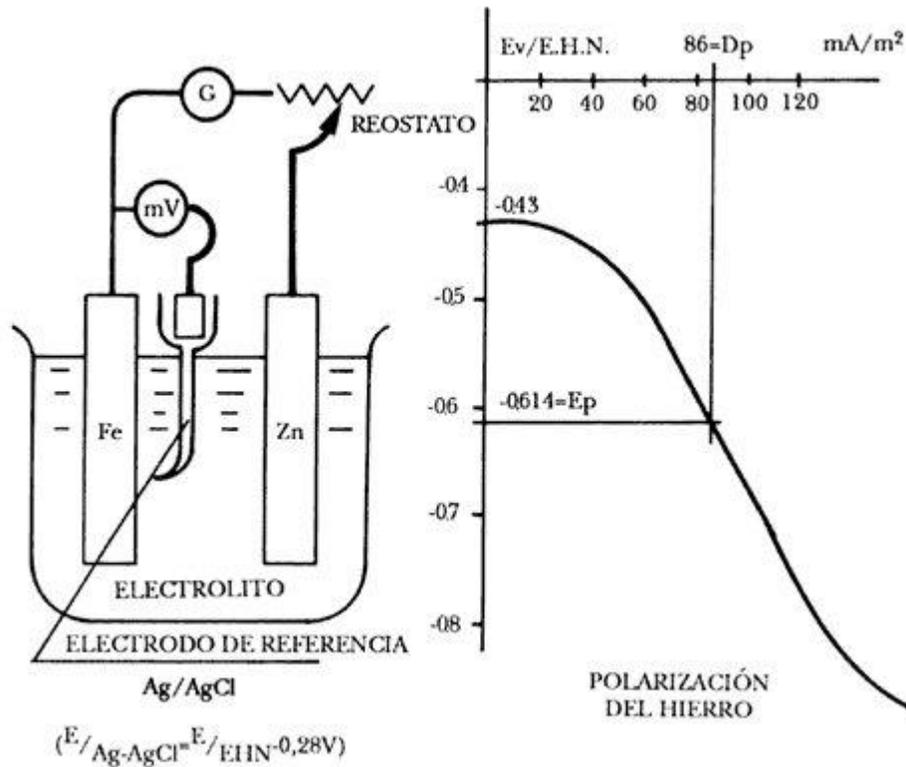


Figura 3.2.- Curva de polarización  $i$  en función de  $\eta$  (10).

La curva así obtenida se parece mucho a la representación de una función de tipo seno hiperbólico. Esta función tiene dos casos límites importantes:

*C.1.1.- Sobrepotenciales altos (líneas de Tafel).*

Para sobrepotenciales de transferencia de carga anódica o catódica altos  $|\eta_t| \gg RT / F$  (ref. Walsh, 1993) el primero o el segundo término se pueden despreciar dependiendo del signo de la corriente:

$$e^{F\eta/2RT} \gg e^{-F\eta/2RT} \quad [3.15]$$

y como el término  $e^{-F\eta/2RT}$  tiende a cero:

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} \eta\right) \quad [3.16]$$

Es conveniente, para facilitar la representación, escribir esta ecuación en forma logarítmica. Para el lado anódico:

$$\eta = -\frac{RT}{\alpha F} \ln i_0 + \frac{RT}{\alpha F} \ln i \quad [3.17]$$

De la misma manera, en el lado catódico:

$$\eta = \frac{RT}{(1-\alpha)F} \ln i_0 - \frac{RT}{(1-\alpha)F} \ln |i| \quad [3.18]$$

Dado que el primer término es constante, a altos sobrepotenciales existe una relación lineal entre el sobrepotencial de transferencia de carga  $\eta_t$  y el logaritmo de la densidad de corriente  $\ln |i|$  o  $\log |i|$ . Esta relación lineal puede considerarse como un criterio para la existencia de sobrepotencial de transferencia de carga debido a que se toma en consideración el valor del coeficiente de transferencia  $\alpha$ . Estas relaciones se conocen como ecuaciones de Tafel y las líneas rectas como líneas de Tafel. Extrapolando las líneas de Tafel al potencial de equilibrio  $\eta = 0$ , se obtiene la densidad de corriente de intercambio,  $i_0$ . El valor del coeficiente de transferencia se obtiene de la pendiente de la línea.

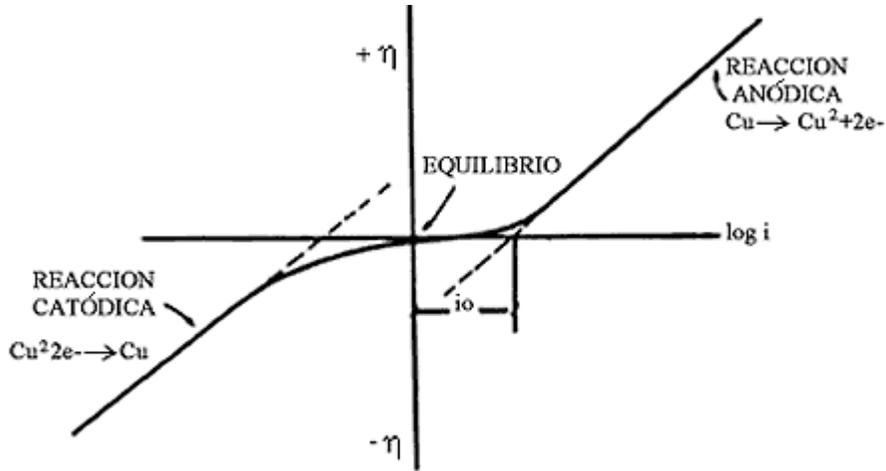


Figura 3.3.- Trazo de las pendientes de Tafel (ref. Genescá, 1986).

Aplicando logaritmos base 10 y reacomodando:

$$\log (-i) = \log i_0 - \frac{\alpha_c F \eta}{2.3RT} \quad [3.19]$$

Para una reacción dada,  $i_0$  y  $\alpha_c$  son constantes por lo que la ecuación predice una relación lineal entre el logaritmo de la densidad de corriente y el sobrepotencial:

$$\log i = -\log i_0 + \frac{1}{\lambda_c} \eta \quad [3.20]$$

donde:

$$\lambda_c = -2.3RT / \alpha_c F \quad [3.21]$$

es la pendiente catódica de Tafel y se mide usualmente en las unidades de milivolts por década de la corriente logarítmica. Para el lado anódico:

$$\log i = \log i_0 + \frac{1}{b_A} \eta \quad [3.22]$$

Las ecuaciones de Tafel son un método útil para la determinación de los parámetros cinéticos  $i_0$ ,  $\alpha_C$  y  $\alpha_A$  a partir de una serie de datos de  $i$  contra  $\eta$  en una reacción controlada por la transferencia de carga.

La sección lineal se desplaza con respecto a  $\eta = 0$  cuando los parámetros de transferencia no son simétricos ( $\alpha_A = \alpha_C = 0.5$ ). Al moverse del potencial de equilibrio, la correlación lineal se vuelve exponencial.

Sin embargo, cerca del potencial de equilibrio la ecuación de Tafel no se presenta debido a que es una aproximación para  $|\eta| \gg RT / F$ .

### *C.1.2.- Sobrepotenciales bajos.*

El segundo caso límite se presenta cuando el sobrepotencial es pequeño con  $\alpha_A = \alpha_C = 0.5$  y  $|\eta| \ll 2.3 RT / F$  (ref. Walsh, 1993). En este caso la ecuación de Tafel ya no es válida, debido a que en esta región, la reacción reversible se vuelve más importante y finalmente causa que la corriente desaparezca en el valor del potencial de equilibrio. En estas condiciones se puede considerar que  $F\eta / 2RT \ll 1$  siendo posible utilizar la aproximación:

$$\operatorname{senh} \frac{F\eta}{2RT} \approx \frac{F\eta}{2RT} \quad [3.23]$$

Así, la ecuación de Butler-Volmer se reduce al caso especial:

$$i = \frac{i_0 F \eta}{RT} \quad [3.24]$$

Esta es una relación lineal entre la densidad de corriente y el sobrepotencial, continúa en el origen, para sobrepotenciales muy pequeños. Esta forma tiene poco uso en la

ingeniería electroquímica aunque es una técnica útil para monitorear la corrosión por medio de técnicas de polarización lineal (ref. Walsh, 1993).

En resumen, para una reacción controlada por transferencia de carga la curva  $i$  vs  $\eta$  tiene cuatro zonas especiales:

1.- El origen ( $i = 0$ ;  $\eta = 0$ ;  $\varepsilon = \varepsilon_e$ ) donde el electrodo está en equilibrio y se aplica la ecuación de Nernst. Además  $i_o = -i^{\leftarrow} = i^{\rightarrow}$ .

2.- Sobrepotenciales muy negativos ( $i \approx i^{\rightarrow}$ ;  $\varepsilon \ll \varepsilon_e$ ) donde aplica la ecuación catódica de Tafel por lo que hay una relación lineal entre el logaritmo de la densidad de corriente y el sobrepotencial.

3.- Sobrepotenciales muy positivos ( $i \approx i^{\leftarrow}$ ;  $\varepsilon \gg \varepsilon_e$ ) donde aplica la ecuación anódica de Tafel.

4.- Sobrepotenciales muy pequeños, cerca del potencial de equilibrio ( $|\eta| < 10$  mV) donde la densidad de corriente es proporcional al sobrepotencial (ref. Walsh, 1993).

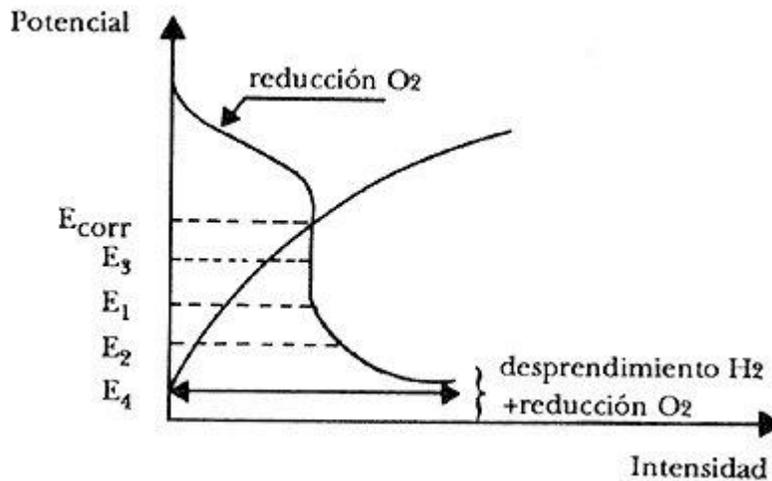


Figura 3.4.- Diagrama potencial-intensidad de corriente en un sistema de corrosión en condiciones de control catódico por difusión de O<sub>2</sub> (10).

### *C.1.3.- Medición del sobrepotencial.*

Para medir el sobrepotencial, se debe de introducir un electrodo auxiliar o contraelectrodo. Por tanto, se trata de un dispositivo de tres electrodos. En este montaje, el contraelectrodo se conecta con el electrodo estudiado a través de un circuito polarizante (una fuente de corriente) mediante el que se hace pasar una corriente controlada que produce alteraciones de potencial entre el electrodo de referencia no polarizable y el electrodo de trabajo. Cuando no fluye corriente a través del circuito polarizante existe un equilibrio en la interfase electrodo-electrolito.

Las características del contraelectrodo no deben afectar a la cinética en el electrodo de trabajo por lo cual:

1.- Si se estudia la depositación de un metal en el electrodo de trabajo, la reacción del contraelectrodo debe ser la disolución del metal para mantener constante la concentración del ion metálico en el seno del electrolito.

2.- En el caso de una reacción redox reversible, la oxidación en el electrodo de trabajo debe balancearse con la reducción en el contraelectrodo.

3.- La descomposición del solvente puede ocurrir en el contraelectrodo, por ejemplo, la producción anódica de oxígeno o la producción catódica de hidrógeno.

En muchos casos, el contraelectrodo está separado del electrodo de trabajo por una barrera permeable a los iones. Es importante escoger la reacción del contraelectrodo así como su tamaño de manera que no limiten la velocidad del electrodo de trabajo.

Cuando pasa una corriente  $I$  a través del circuito polarizado (entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo) se desarrolla una caída de potencial cuando la corriente polarizante  $I$ , vence la resistencia  $R$  del electrolito entre el electrodo de trabajo y el llamado

puente de Luggin mediante el cual el electrodo de referencia establece un contacto iónico o electrolítico con el electrodo de trabajo.

El error en el potencial equivale al producto IR y puede eliminarse virtualmente disminuyendo hasta un mínimo el valor de R, es decir, escogiendo electrolitos de alta conductividad y haciendo que sea pequeña la distancia entre el electrodo de trabajo y la punta de Luggin.

#### **D.- Transferencia de masa.**

El suministro de reactivos a la superficie del electrodo y la remoción de productos de ella son pasos esenciales en un proceso electroquímico. La velocidad de transferencia de masa se vuelve especialmente importante cuando la concentración del reactivo es baja y se requiere una conversión o una velocidad de reacción razonable.

Ahora bien, en el caso de que la velocidad de reacción esté limitada sólo por el transporte de masa:

$$\text{velocidad de reducción} = \frac{dm}{dt} = k_m c_O \quad [3.24]$$

donde  $c_0$  es la concentración del reactivo O en el seno de la solución y  $k_m$  es la constante de velocidad de transporte de masa al electrodo, o sea, el coeficiente de transferencia de masa. De la misma manera, asumiendo primer orden:

$$\frac{dm}{dt} = k_m c_R \quad [3.25]$$

En general, hay tres contribuciones a la transferencia de masa: difusión, convección y migración, las cuales están gobernadas por un gradiente cerca de la superficie del electrodo.

La difusión es el movimiento de una especie debido a un gradiente de concentración y ocurre cuando existe un cambio químico en la superficie del electrodo. Como resultado de este proceso, hay una menor concentración de reactivo en la superficie del electrodo (y mayor de producto) que en el seno de la solución.

La convección es el movimiento de una especie causado por un gradiente de velocidad debido a fuerzas mecánicas. Hay dos tipos de convección: la convección natural donde las pequeñas diferencias de densidad en la solución producen el gradiente de velocidad; y la convección forzada inducida por el movimiento del electrodo o del electrolito.

La migración es el movimiento de una especie cargada debido al gradiente de potencial y es el causante del paso de la corriente iónica a través del electrolito. Se da por las fuerzas electrostáticas y no discrimina entre los diferentes tipos de iones, sólo por el tamaño y signo de su carga.

#### *D.1.- Difusión pura.*

Si la difusión es el único modo de transferencia de masa, el flux de una especie ( $j$ , cantidad que se transfiere por unidad de área en una unidad de tiempo) se relaciona con el gradiente de concentración por la primera ley de Fick:

$$j = -D \frac{dc}{dx} \quad [3.26]$$

donde  $D$  es el coeficiente de difusión de la especie con concentración  $c$ . Esta ley define la velocidad de difusión a través de un plano paralelo al electrodo plano de una solución concentrada a una diluida en una dirección perpendicular a la superficie del

electrodo. En términos de la densidad de corriente para la reducción en la superficie del electrodo:

$$i = -nFD_o \left( \frac{dc_o}{dx} \right)_{x=0} \quad [3.27]$$

*D.2.- Difusión convectiva.*

En la mayoría de las situaciones prácticas, está presente un poco de convección, ya sea debido a la agitación del electrodo en la celda, o por cambios en densidad o temperatura. La combinación de difusión y convección pueden producir perfiles complejos tanto de velocidad como de concentración cerca de la superficie del electrodo. Sin embargo se pueden simplificar mediante el modelo de la capa de Nernst.

Este modelo asume que la capa de electrolito cerca de la superficie del electrodo se divide en dos zonas. Cerca de la superficie, hay una zona totalmente estática donde la difusión es el único modo de transferencia de masa. Fuera de esta capa, se da la convección. Se considera una reacción controlada sólo por el transporte de masa cuando representa la máxima velocidad de reacción ( $i = i_L$ , densidad de corriente límite). En un circuito abierto, la concentración del reactivo permanece en el valor del seno del electrolito,  $c_o$ , sin transformación de O a R. Si la corriente se eleva, O se convierte en R y la concentración del reactivo decrece cerca de la superficie del electrodo. Al ir aumentando la corriente, eventualmente la corriente aumentará tanto que la concentración del reactivo en la superficie será cero ( $i_L$ ). La corriente límite significa que la velocidad de reacción se hace constante debido a que  $i_L$  es constante.

$$i = FD_o \left[ \frac{c_o - (c_o)_{x=0}}{\delta_N} \right] \quad [3.28]$$

donde  $\delta_N$  es el grosor de la capa de difusión de Nernst. El gradiente de concentración está dado por:

$$\left(\frac{dc_o}{dx}\right)_{x=0} = \frac{c_o - (c_o)_{x=0}}{\delta_N} \quad [3.29]$$

A densidad de corriente límite, se tiene que  $(c_o)_{x=0} = 0$  y la corriente límite será:

$$I_L = \frac{AFD_o c_o}{\delta_N} \quad [3.30]$$

Esto indica que la corriente limitante puede aumentarse por cualquiera de las siguientes estrategias:

- 1.- Aumentando el área activa del electrodo, A.
- 2.- Aumentando el coeficiente de difusión,  $D_o$  (por ejemplo, aumentando la temperatura).
- 3.- Aumentando la concentración de reactivo,  $c_o$ .
- 4.- Disminuyendo el grosor de la capa de difusión de Nernst,  $\delta_N$  (aumentando el movimiento relativo de electrodo/electrolito).

Debido a que  $\delta_N$  no se puede medir experimentalmente, se puede reescribir  $I_L$  como:

$$I_L = AFk_m c_o \quad [3.31]$$

donde  $k_m$  es la constante de velocidad de transferencia de masa o coeficiente de transferencia de masa, definido por:

$$k_m = \frac{i_L}{Fc_o} \quad [3.32]$$

Se puede relacionar  $k_m$  con las condiciones de flujo del electrolito:

$$I_L = KA c_o v^a \quad [3.33]$$

donde K es una constante que depende de la geometría del electrodo, las condiciones del electrolito y las condiciones de flujo. Estas constantes, K y a, están bien establecidas para un electrodo de disco rotatorio en flujo laminar.

Para la reducción de un ion metálico a metal bajo control por transferencia de masa, el sobrepotencial es:

$$\eta_{\text{conc}} = \frac{RT}{F} \ln \left[ \frac{(c_o)_{x=0}}{c_o} \right] \quad [3.34]$$

Relacionándola con la ley de Fick:

$$\eta_{\text{conc}} = \frac{RT}{F} \ln \left( 1 - \frac{i}{Fk_m} \right) \quad [3.35]$$

Y para la densidad de corriente es:

$$i = i_L \left( 1 - \exp \frac{F\eta_{\text{conc}}}{RT} \right) \quad [3.36]$$

A valores de sobrepotencial de concentración de cero ( $\eta_{\text{conc}} = 0$ ), la densidad de corriente es cero ( $i = 0$ ). A sobrepotenciales más negativos, la corriente se vuelve más negativa (lo cual aumenta la velocidad del proceso catódico) hasta que se alcanza la densidad de corriente limitante. A  $i = i_L$ , el sobrepotencial de concentración se vuelve infinito ( $\eta_{\text{conc}} \rightarrow \infty$ ) lo que representa una reacción independiente del potencial.

### **E.- Control mixto.**

En los experimentos de E vs i, es común observar una gran región de sobrepotencial en la que la velocidad de reacción se controla parcialmente por el suministro del reactivo y parcialmente por la transferencia de carga.

Por simplicidad, se tomará sólo la reacción en un sentido. La velocidad de reacción global bajo este control mixto será:

$$\frac{dm}{dt} = k_m [c_o - (c_o)_{x=0}] \quad [3.37]$$

donde el término entre corchetes representa la diferencia de concentraciones entre el seno de la reacción y la superficie del electrodo.

Manipulando las ecuaciones se llega a:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{\vec{k} c_o}{\left(1 + \vec{k}/k_m\right)} \quad [3.38]$$

De aquí, se pueden deducir dos casos extremos:

1.-  $k^{\rightarrow} \ll k_m$ . El paso más lento es la transferencia de carga por lo que la reacción está controlada por la transferencia de carga, pudiéndose ignorar la transferencia de masa.

2.-  $k^{\rightarrow} \gg k_m$ . El paso determinante de la velocidad es el suministro de reactivo por lo que la velocidad de reacción global está controlada por la transferencia de masa.

En ocasiones es posible observar las tres distintas regiones de potencial, donde la curva  $i$  vs  $\eta$  se divide en:

1.- Región controlada por la transferencia de carga: a potenciales inmediatamente cercanos al potencial de equilibrio, la reacción está controlada por la transferencia de carga. A veces se le llama control por activación, ya que la velocidad de reacción está gobernada por una barrera de energía de activación en la superficie del electrodo. Si el sobrepotencial aumenta, la densidad de corriente aumentará exponencialmente por lo que se está en la región lineal de Tafel. En un sistema ideal esta región estará determinada por dos factores: a baja densidad de corriente, el valor relativo de la densidad de corriente de intercambio,  $i_0$ ,

es importante; a valores altos de  $i$ , la densidad de corriente limitante,  $i_L$  y por lo tanto, el coeficiente de transferencia de masa,  $k_m$  son importantes. La densidad de corriente de la región de Tafel es aproximadamente:  $5 i_0 < i < 0.05 i_L$  (ref. Walsh, 1993).

2.- Región de control mixto: conforme el sobrepotencial aumenta, la concentración de reactivo en la superficie del electrodo cae bajo el valor de la concentración en el seno de la solución y la transferencia de masa se vuelve más importante. La relación entre la densidad de corriente y el sobrepotencial ya no es lineal. Esta región comienza cuando  $i \approx 0.05 i_L$  (ref. Walsh, 1993).

3.- Región controlada por la transferencia de masa: conforme el potencial sigue aumentando, la velocidad de transferencia de carga se vuelve más rápida que la velocidad de suministro de reactivo. La concentración del reactivo en la superficie cae a cero cuando la densidad de corriente está controlada totalmente por la transferencia de masa.

Es importante considerar lo siguiente:

1.- Los parámetros cinéticos,  $\alpha$  e  $i_0$  no se pueden obtener de una curva reversible (bajo condiciones de transferencia de masa pura).

2.- La extensión de la región en la cual la curva  $i$  vs  $\eta$  parece reversible depende de las condiciones. Experimentalmente, es importante obtener datos cinéticos en un rango amplio de sobrepotencial y de densidad de corriente.

3.- En la región de control mixto, la densidad de corriente observada se relaciona con la de transferencia de carga pura ( $i_{CT}$ ) y con la de transferencia de masa pura ( $i_L$ ) por medio de:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_{CT}} + \frac{1}{i_L} \quad [3.39]$$

4.- El sobrepotencial total en un electrodo ( $\eta = \varepsilon - \varepsilon_e = \eta_{CT} + \eta_{conc}$ ) es la fuerza motriz para una reacción por lo que es preferible minimizar el sobrepotencial para la reacción deseada para disminuir los costos de energía y lograr un valor alto de eficiencia y selectividad mientras se maximiza el sobrepotencial para las reacciones laterales para minimizar su ocurrencia.

### **F.- Cinética de la corrosión electroquímica.**

Suponiendo un sistema electroquímico en donde los dos conductores electrónicos son dos zonas del mismo fragmento de material y que la deselectronización se produce espontáneamente en una zona local del conductor electrónico y la electronización en otra zona local.

El sistema puede provocar el movimiento de electrones. Además, hay un camino continuo para el flujo de iones a través del electrolito y las reacciones de transferencia de electrones se desarrollan en sentidos opuestos en las dos zonas locales, produciéndose un flujo de electrones en el conductor electrónico. Para mantener estas reacciones espontáneas de electronización y deselectronización no se requiere disponer de una fuente externa de electrones. El sistema es autónomo y produce energía, pero ésta no se puede utilizar porque las dos interfases están en cortocircuito. Además, en el sistema se está produciendo una transformación permanente de sustancia a consecuencia de la disolución del electrodo en las zonas de deselectronización. Esta destrucción del metal suele conducir a la formación de cavidades y a una desintegración general del fragmento. El sistema electroquímico se ha autodestruido, consumiendo durante el proceso una considerable cantidad de energía. A este proceso se le llama corrosión.

Así, la corrosión de los metales es el resultado de reacciones de transferencia de carga en la interfase entre un metal y el ambiente electrolítico que lo rodea.

Un metal que se corroe está formado por una zona en donde se donan electrones, por lo cual se produce la reacción de deselectronización (es decir, la disolución del metal), un conductor electrónico que lleva los electrones hasta la región fuente de electrones (lugar en que ocurre la electronización) y un conductor iónico que mantiene el flujo de la corriente de iones y actúa como medio para que se desarrolle la reacción electroquímica. A este modelo se le llama teoría de la corrosión por pilas locales.

Se podría suponer que entre más puro es un metal, tanto más estable es en un ambiente acuoso. Pero incluso así, un metal ultrapuro también se corroe. La condición necesaria para que ocurra la corrosión es que la reacción de disolución del metal y alguna reacción de electronización se desarrollen simultáneamente en la interfase metal-ambiente. Para que estos dos procesos ocurran simultáneamente, basta con que la diferencia de potencial a través de la interfase sea más positiva que el potencial de equilibrio de la reacción  $M^{n+} + ne \rightarrow M$ , y más negativa que el potencial de la reacción de electronización,  $A + ne \rightarrow D$ , en que participan los aceptores de electrones que contiene el electrolito.

De esta manera, cuando las zonas sumidero y fuente de electrones son diferentes en el espacio y en el tiempo, se tiene la teoría de las pilas locales o heterogénea de la corrosión. Por otro lado, cuando las reacciones de disolución del metal y de electronización se producen al azar sobre la superficie, en cuanto al espacio y al tiempo, se tiene la teoría homogénea de la corrosión de Wagner-Traud (ref. Bockris, 1980). Cuando las celdas de corrosión se pueden distinguir por variación del potencial de electrodo sobre la superficie del metal, por la aparición de corrientes o por separación de los productos de corrosión

anódico y catódico, se dice que existe una corrosión electroquímica local, mientras que en el caso opuesto se le llama corrosión electroquímica general.

Teóricamente, la reacción de electronización puede ser cualquier reacción que tenga un potencial más positivo que el potencial de equilibrio de la reacción de disolución del metal. Si son posibles varias reacciones de electronización, se adopta preferentemente la que causa la máxima corriente de corrosión.

Para saber si se producirán espontáneamente las reacciones que constituyen el proceso de corrosión se puede utilizar la representación del potencial de equilibrio en función del pH.

Si se supone que la reacción  $M^{n+} + ne = M$  no involucra transferencia de protones ni iones hidróxido. En este caso, su potencial de equilibrio será independiente del pH y se podrá representar en el diagrama potencial-pH (Pourbaix) como una línea recta paralela al eje del pH. Ahora, considerando al aceptor de electrones, A, presente en la disolución (y que está en contacto con el metal M), se calcula el potencial de equilibrio para sus reacciones. Si se incluye transferencia de electrones y de protones, su potencial de equilibrio variará con el pH y el potencial y se representa en el diagrama de Pourbaix por una línea recta, de pendiente negativa. Trazando una línea perpendicular al eje del pH para el valor de pH que corresponde a la disolución, si ésta corta a la línea de  $M^{n+} + ne = M$  a un valor más negativo del potencial que el correspondiente a la intersección con la línea de A, se deduce que la reacción de M tiende a producirse espontáneamente en el sentido de la deselectronización y a producir iones  $M^{n+}$  a partir de M; entonces se dice que el metal M se corroe espontáneamente.

Los diagramas potencial-pH proporcionan un buen resumen de las reacciones de transferencia de electrones, de transferencia de protones y de transferencia de electrones y

protones que quedan favorecidas, por razones termodinámicas, cuando se introduce un metal en una disolución específica. Sin embargo, se han de utilizar con precaución. Por un lado, cuando un diagrama potencial-pH indica que un metal es inmune a la corrosión, lo es siempre que el pH en la vecindad inmediata de su superficie sea el que se supone que debe ser. Por otro lado, cuando el diagrama indique que un determinado proceso de corrosión puede producirse espontáneamente, esto no significa que la corrosión se dé realmente en la práctica. Para que ocurra así, es necesario que sea apreciable la velocidad del proceso de corrosión.

La termodinámica define una condición previa necesaria para la corrosión. Determina el sentido en que una reacción general de corrosión tenderá a producirse. Pero la determinación de la velocidad y el control de un sistema que se corroe sólo pueden obtenerse a través de un estudio de la electródica de la corrosión.

La corriente total de disolución del metal,  $I_M$ , y la corriente de electronización,  $I_O$  (no las densidades de corriente) sobre el metal que se corroe son de la misma magnitud pero de signo opuesto.

La velocidad de corrosión del metal está dada directamente por la velocidad de disolución del metal; por tanto, la intensidad de la corriente de corrosión es igual a la corriente de disolución del metal:

$$I_{\text{corr}} = I_M = -I_{SO} \quad [3.40]$$

donde  $I_{SO}$  es la intensidad de corriente de disolución del metal.

Como la corriente de disolución del metal es igual al producto de la correspondiente densidad de corriente,  $i_M$ , multiplicada por el área sumidero,  $A_M$ , se puede escribir:

$$I_{\text{corr}} = A_M i_M = -A_{SO} i_{SO} \quad [3.41]$$

donde  $A_{SO}$  es el área de disolución del metal.

La diferencia de potencial total  $\varepsilon$ , a través de la pila equivalente al sistema es cero. Pero el potencial se compone de las diferencias de potencial absoluto a través de las interfases en los dos electrodos y de la caída de potencial,  $IR$ , en el electrolito. Cuando  $IR \approx 0$ , es decir, cuando la distancia entre electrodos sea despreciablemente pequeña, el electrolito sea lo suficientemente conductor y no existan películas de alta resistencia sobre los electrodos, la diferencia de potencial a través de la interfase conductor-electrolito en el electrodo fuente de electrones es virtualmente igual a la del electrodo sumidero de electrones.

A esta diferencia de potencial uniforme a través de la interfase entre un metal que se corroe y su ambiente electrolítico se le llama potencial de corrosión,  $\varepsilon_{\text{corr}}$ , el cual viene dado por:

$$\varepsilon_{\text{corr}} = \varepsilon_{\text{SO}} = \varepsilon_{\text{M}} \quad [3.42]$$

Es fundamental investigar el potencial de electrodo que se genera en una superficie metálica en un líquido corrosivo. Como regla, este líquido no contiene inicialmente iones del metal. Los potenciales de electrodo irreversibles de estos casos se desvían considerablemente de los potenciales de equilibrio reversible de los electrodos de metal en soluciones de sus iones.

Sin embargo, por el ataque del medio corrosivo en el metal, se obtiene una pequeña concentración de iones metálicos cerca de la superficie metálica. Esta es la razón por la cual los potenciales de electrodo de metales en corrosión usualmente se desvían de los potenciales estándar observados en condiciones de equilibrio en solución en donde los iones respectivos tienen una actividad unitaria. Los potenciales de corrosión de metales y aleaciones en una solución específica se agrupan en las series llamadas galvánicas, en

donde los metales aparecen en un orden diferente que en la serie electromotriz basada en los potenciales de electrodo estándar.

Para aclarar el concepto de potencial de corrosión se utiliza la teoría de potenciales mixtos, la cual toma en cuenta el hecho de que el potencial de electrodo de un metal en corrosión debe determinarse por dos procesos electródicos simultáneos: la oxidación del metal y la reducción del agente corrosivo.

Como se mencionó anteriormente, un potencial de no equilibrio irreversible se forma por una mezcla de los potenciales de las reacciones de los dos electrodos acoplados por una corriente en común. Si estas reacciones de electrodos forman un proceso de corrosión, el potencial mixto se llama potencial de corrosión.

Cuando un metal M se corroe, de forma general, toda la superficie se puede considerar como el ánodo para la reacción de oxidación del metal y como un cátodo para la reacción que reduce al agente corrosivo. Si el metal no se corroyera sino que tuviera un intercambio iónico reversible con la solución asumiría el potencial de equilibrio  $\varepsilon_{M,e}$ . Si por otra parte, el electrodo no se corroyera y también estuviera en intercambio iónico reversible, asumiría el correspondiente potencial de equilibrio,  $\varepsilon_{H,e}$ . Durante la corrosión estos potenciales de electrodo individuales se desplazan uno hacia el otro. El potencial anódico se desplaza positivamente por una polarización anódica,  $\eta_A$ , y el potencial catódico negativamente por una polarización catódica,  $\eta_C$ .

Si no se forman películas de óxido sobre la superficie del metal que se corroe y ninguna de las densidades de corriente presenta ningún sobrepotencial de concentración, es posible introducir la expresión de Butler-Volmer para las densidades de corriente de deselectronización y electronización:

$$I_{\text{corr}} = A_M i_M = A_M i_{0,M} \left[ \exp\left(\frac{\overleftarrow{\alpha}_M F}{RT} \eta_M\right) - \exp\left(-\frac{\overrightarrow{\alpha}_M F}{RT} \eta_M\right) \right] \quad [3.43]$$

El sobrepotencial  $\eta_M$  es igual a la diferencia de potencial en las zonas sumidero de electrones, es decir, el potencial de corrosión menos el potencial de equilibrio para la reacción de disolución del metal,  $M^{n+} + ne = M$ . Además,  $i_{0,M}$  es la densidad de corriente de intercambio para la reacción y  $A_M$  es el área en que se produce esta reacción y el producto debe ser la corriente de intercambio.

Se puede utilizar la siguiente notación:

$$\overrightarrow{\lambda}_M = \frac{RT}{\overleftarrow{\alpha}_M F} \quad [3.44]$$

y de igual manera

$$\overleftarrow{\lambda}_M = \frac{RT}{\overrightarrow{\alpha}_M F} \quad [3.45]$$

en donde  $\lambda_M^{\leftarrow}$  y  $\lambda_M^{\rightarrow}$  son las pendientes de Tafel de las curvas  $\eta_M - \log i_M$  para los sentidos de deselextrización y electrización de la reacción  $M^{n+} + ne = M$ .

$$I_{\text{corr}} = -A_{SO} i_{0,SO} \left[ \exp\left(-\frac{\epsilon_{\text{corr}} - \epsilon_{e,SO}}{\overrightarrow{\lambda}_{SO}}\right) - \exp\left(\frac{\epsilon_{\text{corr}} - \epsilon_{e,SO}}{\overleftarrow{\lambda}_{SO}}\right) \right] \quad [3.46]$$

De aquí se deduce que la corriente de corrosión depende de las corrientes de intercambio (es decir, de las superficies disponibles y de las densidades de corriente de intercambio), de las pendientes de Tafel y de los potenciales de equilibrio para las dos reacciones de disolución del metal y de electrización.

Se pueden hacer las siguientes simplificaciones:

$$\overleftarrow{\lambda}_M = \overrightarrow{\lambda}_M = \overleftarrow{\lambda}_{SO} = \overrightarrow{\lambda}_{SO} = \frac{2RT}{F} \quad [3.47]$$

Así:

$$\epsilon_{\text{corr}} = \frac{RT}{F} \ln \left[ \frac{I_{0,SO} \exp(F\epsilon_{e,SO}/2RT) + I_{0,M} \exp(F\epsilon_{e,M}/2RT)}{I_{0,SO} \exp(-F\epsilon_{e,SO}/2RT) + I_{0,M} \exp(-F\epsilon_{e,M}/2RT)} \right] \quad [3.48]$$

Así, se pone de manifiesto que el valor aproximado del potencial de corrosión bordea el potencial de equilibrio para la reacción de disolución del metal o se acerca al potencial de equilibrio de la reacción de electronización, según que la corriente de intercambio en la zona sumidero sea mucho mayor que la corriente de intercambio en la zona fuente o viceversa. Es decir: si  $I_{0,M} \gg I_{0,SO}$ , entonces  $\eta_{\text{corr}} \approx \eta_{e,M}$  y si  $I_{0,SO} \gg I_{0,M}$ , entonces  $\eta_{\text{corr}} \approx \eta_{e,SO}$ .

Si los sobrepotenciales son lo suficientemente grandes:

$$I_{\text{corr}} = I_{0,M} \frac{\overleftarrow{\lambda}_M}{(\overleftarrow{\lambda}_M + \overrightarrow{\lambda}_{SO})} I_{0,SO} \frac{\overrightarrow{\lambda}_{SO}}{(\overleftarrow{\lambda}_M + \overrightarrow{\lambda}_{SO})} \exp \left[ \frac{\epsilon_{e,SO} - \epsilon_{e,M}}{\overleftarrow{\lambda}_M + \overrightarrow{\lambda}_{SO}} \right] \quad [3.49]$$

Esta expresión indica la dependencia entre la corriente de corrosión (la velocidad a la que un metal se destruye a sí mismo), las intensidades de las corrientes de intercambio, las pendientes de Tafel y los potenciales de equilibrio de las reacciones de disolución del metal y de electronización.

En general, cuanto más positivo sea el potencial de equilibrio de la reacción de electronización, respecto al potencial de equilibrio de la reacción  $M^{n+} + ne = M$  y mayores sean las intensidades de corrientes de intercambio (áreas multiplicadas por las densidades de corriente), mayor será la velocidad de corrosión.

Recordando la simplificación:

$$\lambda_M = \lambda_{SO} = \frac{2RT}{F} \quad [3.50]$$

Y si los potenciales se escriben como potenciales relativos en la escala del electrodo normal de hidrógeno:

$$I_{corr} = (I_{0,M} I_{0,SO})^{1/2} \exp \frac{F(\epsilon_{e,SO} - \epsilon_{e,M})}{4RT} \quad [3.51]$$

Esta versión simple es válida asumiendo que no existen películas de óxidos, que hay una caída despreciable de IR en la disolución, que el potencial de corrosión,  $\epsilon_{corr}$ , desciende hasta un valor tal que bordea las aproximaciones de campo fuerte, y que los coeficientes de transferencia de las reacciones de disolución del metal y de electronización son 0.5.

### G.- Diagramas de Evans.

La mayoría de los factores que afectan la velocidad de corrosión se pueden comprender a partir de una superposición gráfica de las curvas de intensidad-potencial para las reacciones de disolución del metal y electronización.

Considerando la reacción de disolución del metal,  $M^{n+} + ne = M$ , se puede construir una curva que represente la variación del potencial de un electrodo, M, con la corriente de deselectionización que atraviesa la interfase electrodo-electrolito. Esta curva puede obtenerse, ya sea experimentalmente o bien a partir del conocimiento de los parámetros que determinan el sobrepotencial asociado con la densidad de corriente de deselectionización.

Para un sobrepotencial de concentración, este parámetro es la densidad de corriente límite y para el sobrepotencial de activación, los parámetros son la densidad de corriente de intercambio y los coeficientes de transferencia. En el mismo diagrama es posible superponer una curva que represente la variación del potencial del electrodo M con la

corriente asociada con la electronización de los aceptores de electrones presentes en el electrolito. La intensidad de corriente para la que se igualan la disolución del metal y la electronización es, en realidad, la corriente de corrosión. El potencial correspondiente a la corriente de corrosión es el potencial de corrosión. Cuando solamente se utiliza la magnitud de las corrientes de deselectronización y de electronización en la construcción de las curvas de  $\epsilon$  en función de  $I$ , se obtiene lo que se conoce como diagrama de electronización, es decir,  $I_{0,M} \gg I_{0,SO}$ . Los diagramas de este tipo fueron usados por primera vez por U.R. Evans, por lo que son llamados diagramas de Evans.

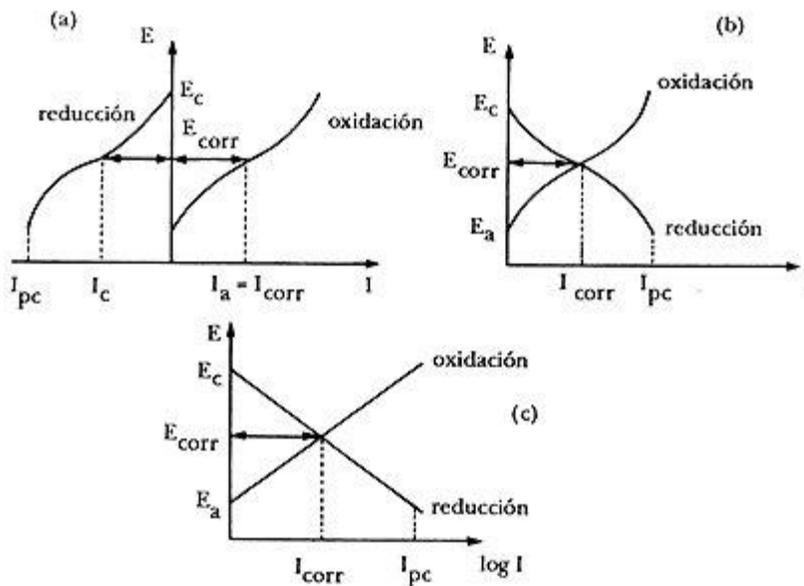


Figura 3.5.- Diagrama de Evans de un sistema de corrosión (10).

Cuando se considera el caso de  $I_{0,M} \gg I_{0,SO}$  en el diagrama de Evans, la magnitud de la corriente de corrosión depende esencialmente de la curva correspondiente a la reacción de electronización (catódica); se dice que el proceso de corrosión se encuentra bajo control de electronización (catódico). Por lo mismo, cuando  $I_{0,SO} \gg I_{0,M}$  se trata de un

control de deselextrización (anódico). Es posible encontrar situaciones en que se presenta un control mixto, es decir, aquellos sistemas en que la corriente de corrosión queda controlada por las reacciones de deselextrización y electrización o, como también se dice, bajo control óhmico, o sea, que la caída  $IR$  en el electrolito determina la corriente de corrosión.

El control anódico parece ser el que prevalece en el caso de la disolución de un metal pasivado, como el aluminio en soluciones ácidas. En estos casos, los iones metálicos tienen que penetrar la capa de óxido correspondiente a una polarización anódica. Para metales con una capa de óxido pasivante, la velocidad de corrosión aumenta marcadamente con la presencia de iones cloruro probablemente debido al pronunciado carácter dipolar que produce su adsorción específica en la superficie de la capa de óxido. Como regla, la presencia de oxígeno en solución reduce la velocidad de corrosión de un metal con capa de óxido pasivante debido a que los defectos en la capa se reparan más fácilmente (ref. Wranglén, 1985).

El control mixto existe en la corrosión del hierro y el acero (con producción de hidrógeno), debido a que las polarizaciones anódica y catódica son de la misma magnitud (ref. Wranglén, 1985).

Cuando un metal se corroe, ocurre una polarización que involucra un desplazamiento de los potenciales de electrodo individuales de sus valores de equilibrio. El potencial anódico se desplaza positivamente y el potencial catódico en sentido opuesto. Si sólo aparece la polarización por activación, los cambios de potencial son funciones lineales del logaritmo de la corriente. En un diagrama semilogarítmico se obtienen dos líneas rectas de Tafel.

En el caso del ataque localizado, no es posible definir un potencial común de corrosión para toda la superficie metálica. Si se mide el potencial, se obtendrá un valor  $\varepsilon_c$  correspondiente a la reacción catódica y el potencial anódico será alrededor de medio volt más bajo (ref. Wranglén, 1985). En el caso de una corrosión general, se encuentra una intersección de las dos líneas de Tafel, con la abscisa  $\log i_{\text{corr}}$  correspondiente a la corriente de corrosión y con la ordenada  $\varepsilon_{\text{corr}}$ , el potencial de corrosión. La corriente de corrosión deberá ser la misma tanto en el ánodo como en el cátodo.

#### **H.- Pasivación.**

La pasivación es la reducción de la tendencia a la corrosión en los metales por una capa protectora de productos de corrosión. Puede ser de dos tipos: pasivación química o mecánica.

La pasivación química aparece en ciertos metales, muchos de los cuales son metales de transición, caracterizados por un grupo “d” incompleto en una capa interior de electrones. Además, algunos metales de no transición como el aluminio también presentan pasivación. Este tipo de pasivación se debe a una capa de óxido delgada invisible pero densa y semiconductor o aislante en la superficie del metal que desplaza el potencial electrodo del metal en dirección positiva.

La pasivación mecánica puede ocurrir prácticamente en todos los metales en ambientes donde las condiciones favorecen la precipitación de sales sólidas en la superficie metálica.

En ausencia de una corriente externa, se desarrolla un potencial de corrosión de estado estable. Si se alcanza el potencial del metal, fluye una corriente neta anódica del

electrolito hacia la solución y la velocidad de corrosión del metal aumenta. Con un mayor aumento de potencial, se forma una capa de óxido pasivante acompañada por una súbita caída de la corriente de corrosión. En el estado de pasivación, la corriente de corrosión está limitada por el transporte de los iones metálicos a través de la capa de óxido; se mantiene constante hasta que se alcanza el potencial de producción de oxígeno y la corriente se eleva rápidamente en la región llamada transpasiva. Entonces la corriente se consume principalmente en la producción de oxígeno del agua.

Para cambiar al metal de un estado activo a un pasivo, se tiene que aumentar el potencial de electrodo por encima del potencial de pasivación. Este potencial es dependiente del pH. Si el potencial del electrodo de trabajo baja, ocurre la transición del estado pasivo al activo en un potencial menor al potencial de pasivación. Este potencial de activación se denomina a veces potencial de Flade.

Las capas de óxido pasivantes, como en el acero inoxidable y el aluminio, son sumamente delgadas, en el rango de 1-10 nm (ref. Wranglén, 1985). Probablemente el primer paso en la pasivación es la formación de una capa de oxígeno quimisorbido en la superficie del metal.

Para que la corrosión ocurra no sólo es necesario un metal que pueda estar en la solución en un proceso anódico, sino también un agente corrosivo que pueda ser reducido y que mantenga el proceso catódico. Los principales ejemplos son:

1.- Producción de hidrógeno: ocurre principalmente en ácidos y a veces en soluciones altamente alcalinas. La velocidad de producción de hidrógeno se determina por uno de los dos procesos electródicos.

2.- Reducción de oxígeno.

3.- Reducción de iones metálicos oxidantes.

4.- Depositación (cementación) de metales más nobles a partir de sus iones.

5.- Reducción de ácidos y aniones oxidantes.

Por tanto, cabe considerar el proceso de corrosión como una reacción consecutiva formada por los siguientes pasos:

1.- deselectronización

2.- flujo de electrones a través del metal

3.- electronización y

4.- flujo de iones en el electrolito.

Cuando una reacción consecutiva alcanza un estado estacionario, las corrientes netas asociadas con cada paso son iguales entre sí y también iguales a la corriente general. A pesar de esto, es posible que la corriente total quede controlada por uno de los cuatro pasos. Debido a que la conductividad electrónica del metal suele ser suficientemente grande, el control de la velocidad puede corresponder a uno de los otros tres pasos. La importancia de la identificación del tipo de control está en que se pueden ignorar los pasos que no sean el paso determinante de la velocidad y concentrarse en el estudio de los parámetros del paso controlante para obtener los resultados deseados.

En nuestro caso se estudiarán los factores que intervienen en la velocidad de corrosión del aluminio en un medio donde están presentes iones de cromo hexavalente.

### **I.- Nomenclatura.**

a      constante de flujo del electrolito

A      área activa del electrodo

A      aceptor de electrones

c      concentración

D	coeficiente de difusión
E	energía de activación
F	constante de Faraday
i	densidad de corriente
i <sub>o</sub>	densidad de corriente de intercambio
i <sub>CT</sub>	densidad de corriente de transferencia de carga
I	corriente
I <sub>M</sub>	corriente de disolución del metal
I <sub>SO</sub>	corriente de electronización
I <sub>L</sub>	corriente límite
j	flux de masa molar
k <sub>o</sub>	constante de velocidad de reacción
k <sub>m</sub>	coeficiente de transferencia de masa
K	constante geométrica del electrodo
m	masa
M	metal
n	número de electrones transferidos
O	especie oxidada
r	orden de reacción
R	especie reducida
R	constante de los gases ideales
R	resistencia
t	tiempo
T	temperatura

$v$	velocidad de flujo del electrolito
$x$	distancia
$\alpha$	constante de velocidad de transferencia de carga
$\delta_N$	grosor de la capa de difusión de Nernst
$\varepsilon$	diferencia de potencial
$\varepsilon_e$	potencial de equilibrio
$\varepsilon_M$	potencial mixto
$\varepsilon(i)$	potencial a corriente $i$
$\varepsilon_{\text{corr}}$	potencial de corrosión
$\eta$	sobrepotencial
$\eta_t$	sobrepotencial de transferencia de carga
$\eta_r$	sobrepotencial de reacción
$\eta_d$	sobrepotencial de difusión
$\eta_c$	sobrepotencial de cristalización
$\eta_{\text{conc}}$	sobrepotencial de concentración
$\varphi$	potencial galvánico o interno
$\lambda$	pendiente de Tafel
$\psi$	potencial volta o externo
$\chi$	potencial de superficie

Subíndices y superíndices.

A	ánodo
C	cátodo

- n carga
- O especie oxidada
- R especie reducida
- $x=0$  superficie del electrodo
- $\rightarrow$  reducción
- $\leftarrow$  oxidación

## CAPÍTULO IV.- Experimentación.

### A.-Cinética química de la reducción de $\text{Cr}^{6+}$ por medio de aluminio metálico.

Se realizaron reducciones de  $\text{Cr}^{6+}$  con aluminio partiendo de una solución de  $\text{Cr}^{6+}$  (en forma de dicromato de potasio,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , Merck) de 40 ppm en solución 0.1 M de ácido sulfúrico (pH=2) (preparado a partir de solución 1N, Merck) expuesta al aire. Estas reducciones se realizaron a varias temperaturas (25, 30, 37, 40, 45, 50, 55 y 60 °C) mediante un baño a temperatura constante que alimentaba la chaqueta del reactor de vidrio. Se trataron volúmenes de 50 mL con trozos de aluminio de 40 poros por pulgada cuadrada de aproximadamente 0.3 g cada uno. Se tomaron lecturas de absorbancia contra tiempo por medio de un espectrofotómetro UV-Vis a 350 nm, ya que a esta longitud de onda el  $\text{Cr}^{6+}$  presenta una absorción máxima.

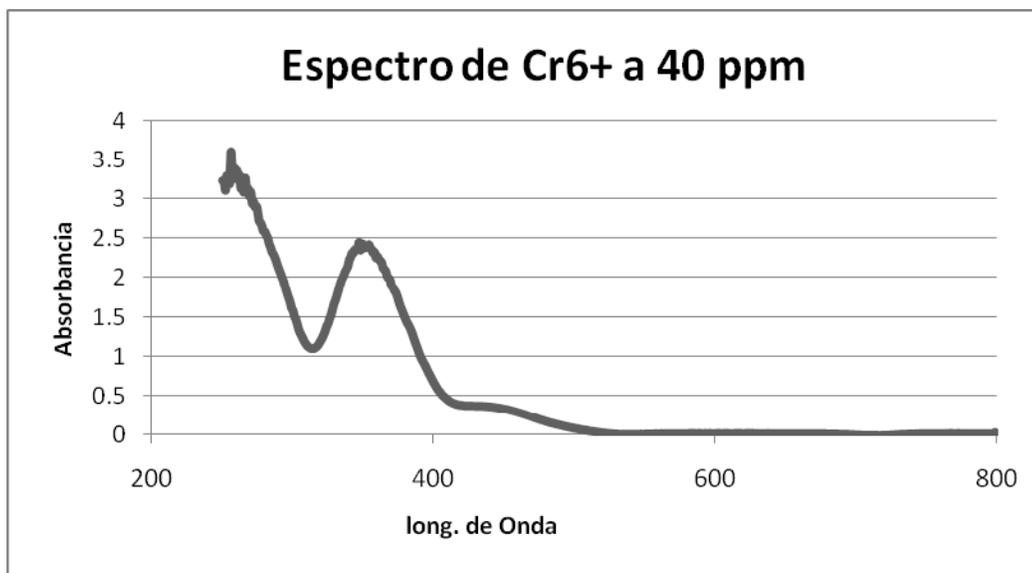


Figura 4.1.- Espectro de absorción de  $\text{Cr}^{6+}$ .

Estas curvas se relacionaron con la concentración mediante la curva de calibración siguiente, realizada en el mismo aparato:

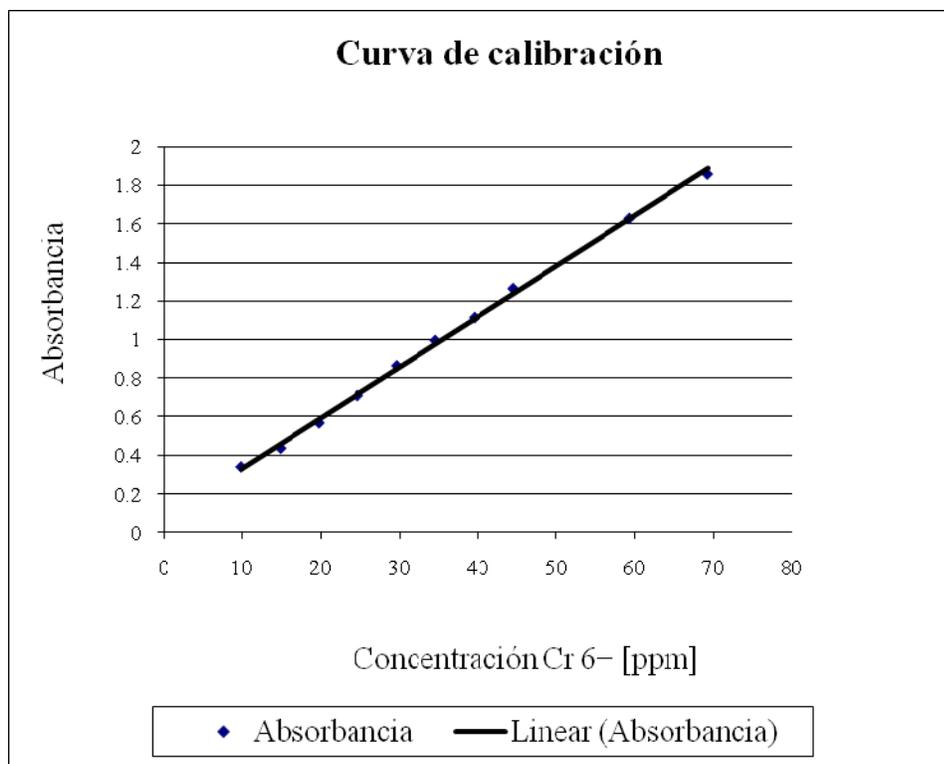


Figura 4.2.- Curva de calibración

Se obtuvo la siguiente ecuación:

$$\text{Absorbancia} = 0.07 + 0.0263 C \quad [4.1]$$

con un coeficiente de regresión  $R^2 = 0.9986$  donde C está en ppm.

*A.1.- Efecto del pretratamiento con ácido sulfúrico a diferentes concentraciones.*

Debido a que el aluminio presenta una capa de óxido, es necesario conocer la influencia de esta capa pasivante de óxido de aluminio sobre la cinética de reacción. Por lo tanto se realizaron diversas reducciones pretratando los trozos de espuma de aluminio con ácido sulfúrico 0.1 N por varios tiempos (30 s, 1, 2, 3, 4 y 10 min). Se trabajó a 30°C con trozos de aluminio poroso de 40 poros por pulgada cuadrada de aproximadamente 0.3 g cada uno para volúmenes de 50 mL de solución de Cr<sup>6+</sup> de 30 ppm en solución 0.1 M de

ácido sulfúrico ( $\text{pH} = 2$ ). En ninguno de estos casos se observó alguna modificación significativa con respecto a la ausencia de pretratamiento.

A fin de lograr un fenómeno más observable, se llevaron a cabo reducciones pretratando los trozos de aluminio con ácido sulfúrico 1 N por varios tiempos (5, 10, 15, 30 y 60 minutos).

#### *A.2.- Efecto de la temperatura de reacción.*

Una vez que se determinó utilizar un pretratamiento con ácido sulfúrico 1 N de 30 minutos se repitieron las reducciones a varias temperaturas (30, 40, 45, 50 y 57 °C) conservando las mismas condiciones.

#### *A.3.- Efecto de la concentración de $\text{Cr}^{6+}$ .*

Para determinar la influencia de la concentración de  $\text{Cr}^{6+}$  en la velocidad de reacción, se realizaron reducciones a varias concentraciones iniciales de  $\text{Cr}^{6+}$  (10, 30, 50, 70 y 80 ppm) teniendo 30°C como temperatura de reacción.

#### *A.4.- Efecto del área superficial.*

Para determinar la importancia del área de reacción se usaron diferentes geometrías del aluminio; se trabajó con aluminio en forma de perla (“shot”, Aldrich, 99.998%) y en espuma porosa de 10 ppi y 40 ppi respectivamente teniendo 30°C como temperatura de reacción. A todas las muestras se les dio un pretratamiento con ácido sulfúrico 1 N por 30 minutos.

### **B.- Cinética electroquímica.**

Se trabajó con un electrodo de disco de aluminio, un electrodo de referencia de Ag/AgCl y un electrodo de auxiliar de platino.

Se realizaron curvas de polarización con un potenciostato Bioanalytical systems CV-50W, graficando el logaritmo de la densidad de corriente, contra el sobrepotencial. Para poder comparar resultados se conservaron las mismas condiciones que para los estudios cinéticos; es decir, se realizaron estudios a varias temperaturas con una concentración inicial de  $\text{Cr}^{6+}$  de 40 ppm y, por otra parte, se realizaron estudios a varias concentraciones iniciales a temperatura constante de 30°C.

Por ser un sistema dinámico, donde el potencial de reposo se modifica constantemente, cada vez que se iniciaba una corrida se daba tiempo a que se estabilizara el sistema. Se hicieron corridas de cuatro barridos con una velocidad de 5 mV/s y éstas a su vez se hicieron por duplicado como mínimo.

Para analizar la cinética de reducción a partir de las curvas de polarización obtenidas se graficó el logaritmo de la densidad de corriente contra el potencial. Se obtuvieron las pendientes de Tafel para las condiciones utilizadas así como las intersecciones con el potencial de corrosión para obtener la corriente de corrosión.

## **CAPÍTULO V.- Resultados y discusión.**

La utilización de metales en la industria ha provocado desechos que se incorporan al medio ambiente, especialmente en mantos acuíferos, provocando su contaminación. Uno de los metales utilizados por el hombre y que se encuentra entre los desechos industriales controlados es el cromo.

El cromo en aguas contaminadas se encuentra normalmente como cromo hexavalente. Las concentraciones a las que se presenta en el agua son del orden de  $10^{-1}$  hasta  $10^5$  ppm en aguas provenientes de lavados de acabados metálicos, electroplateado, tenerías, curtidurías e industrias de circuitos grabados. Sin embargo, los límites reglamentarios impuestos se encuentran generalmente entre 0.05 y 5 ppm.

El cromo hexavalente se reduce fácilmente a la forma trivalente en presencia de un agente reductor fuerte. La reducción de cromo hexavalente a cromo trivalente en suelos y agua contaminados es una alternativa favorable de remediación. Por esta razón se estudió la reducción de  $\text{Cr}^{6+}$  a  $\text{Cr}^{3+}$  por medio de aluminio metálico.

### **A.- Efecto del pretratamiento.**

Se obtuvieron gráficas de concentración de  $\text{Cr}^{6+}$  contra tiempo a varias temperaturas (ver Figura 1). Como se puede observar, a temperaturas relativamente bajas ( $T < 50$  °C), un pequeño cambio de temperatura produce un gran cambio en la velocidad de reacción, ya que disminuye notablemente el tiempo de reacción para una misma conversión (concentración inicial,  $C_0 = 40$  ppm y concentración final,  $C_f = 1$  ppm). De esta manera se propone que la velocidad se ve controlada por la cinética química. Sin embargo, a temperaturas mayores, la velocidad prácticamente no varía para incrementos similares de

temperatura. Esto se atribuye a que una vez acelerada la cinética química por el efecto térmico, la transferencia de masa cobra importancia y se convierte en la etapa controlante. Esto último se puede comprobar por medio de experimentos en donde se varíe el área superficial.

Por otra parte, en todos los casos se presenta un cambio notorio de pendiente durante los primeros 10 minutos de la reducción. Aunque el aluminio es muy electropositivo, es resistente a la corrosión ya que sobre su superficie se forma una película delgada y compacta de óxido. Si se elimina el efecto protector de la capa de óxido puede ocurrir un ataque rápido (ref. Cotton, 1991). Por esta razón, este cambio se puede atribuir a la disolución de la capa pasivante del aluminio (ref. Fresán, 1994). Dicho cambio de pendiente se da más rápidamente conforme la temperatura aumenta, lo que probablemente evidencia su influencia en la velocidad de disolución.

También se observa que las curvas llegan a un mínimo (alrededor de 0.02 de absorbancia) a partir del cual se observa un ligero aumento en la absorbancia. Esto puede deberse a dos razones: a) la poca sensibilidad del aparato y del método, como se muestra en la curva de calibración; b) el  $\text{Cr}^{3+}$  (de color verde), producto de la reducción del  $\text{Cr}^{6+}$ , posiblemente aporte una absorbancia residual al terminarse el enmascaramiento producido por el color amarillo de la forma hexavalente.

Por otro lado, al comparar estas gráficas con curvas modelo de reacciones sólido-fluido en la literatura (ref. Levenspiel, 2004), la etapa que se encuentra después del cambio inicial de pendiente podría semejarse a una etapa de control químico.

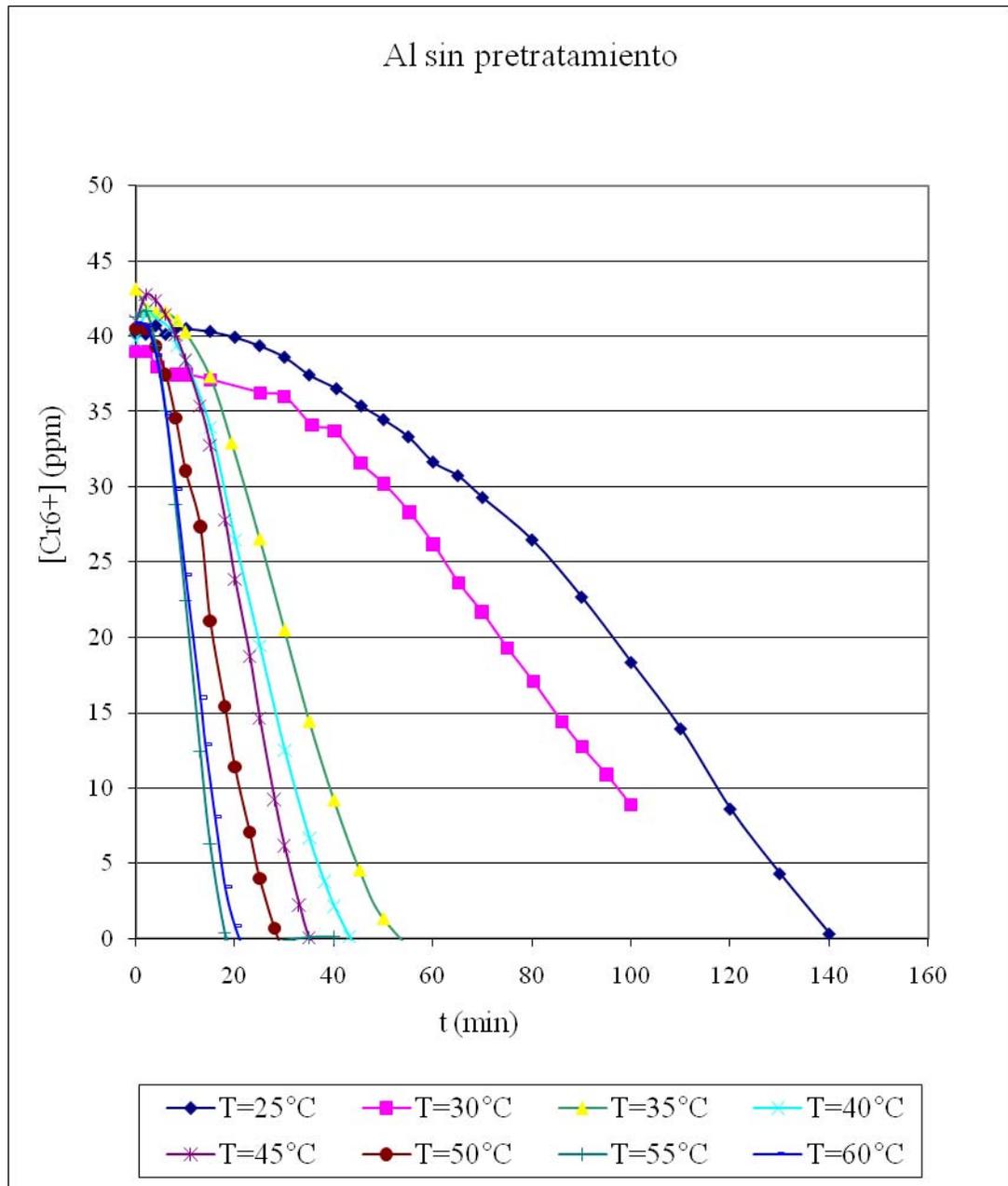


Figura 5.1: Reducciones de  $\text{Cr}^{6+}$  por medio de aluminio a varias temperaturas sin pretratamiento.

Para corroborar la hipótesis de que la primera etapa corresponde a la disolución de la capa de óxido, se pretrató la espuma de aluminio con sustancias que disuelven a la capa

natural de óxido. Reacciones similares con otros metales presentan resultados muy diferentes; en el caso de cobre usado para reducción de solución de cromatos, los experimentos usando un baño ácido para remover la capa de óxido provocaron resultados no reproducibles, probablemente por los diferentes grados de remoción de la capa de óxido (ref. Goeringer, 2000).

En el caso de fierro metálico para la reducción de solución de cromatos, se obtuvo la reducción en ambos casos, tanto con la capa de óxido como con hierro libre de la capa de óxido (ref. Melitas, 2002).

De acuerdo a estos antecedentes, en nuestro caso era necesario asegurar que la remoción de la capa de óxido fuera completa o bien, lo suficientemente amplia para poder obtener resultados reproducibles. Por otra parte, debía evaluarse la diferencia entre ambos procesos, con o sin pretratamiento, con respecto a la eficiencia de la reducción de  $\text{Cr}^{6+}$ .

Por lo cual, primero se trató el aluminio con ácido sulfúrico 0.1 N, obteniéndose para distintos tiempos de pretratamiento los resultados de concentración de  $\text{Cr}^{6+}$  contra tiempo mostrados en la Figura 5.2. Aquí se observa que no existe un cambio significativo al usar aluminio con diferentes períodos de pretratamiento, ya que todas las gráficas son prácticamente iguales en forma y tendencia. Así mismo, se incluyen como referencia los datos correspondientes a la misma temperatura pero sin tratamiento previo. Se puede observar que la tendencia es la misma, a pesar de corresponder a otra concentración inicial. Esto indicó que la concentración de ácido sulfúrico utilizada no era la adecuada para obtener una disolución rápida de la capa pasivante, y por lo tanto, el pretratamiento no presentaba ventaja alguna.

Por lo anterior, se probó una concentración mayor de ácido sulfúrico (1 N); para esta serie de experimentos se obtuvo la siguiente gráfica (Figura 5.3).

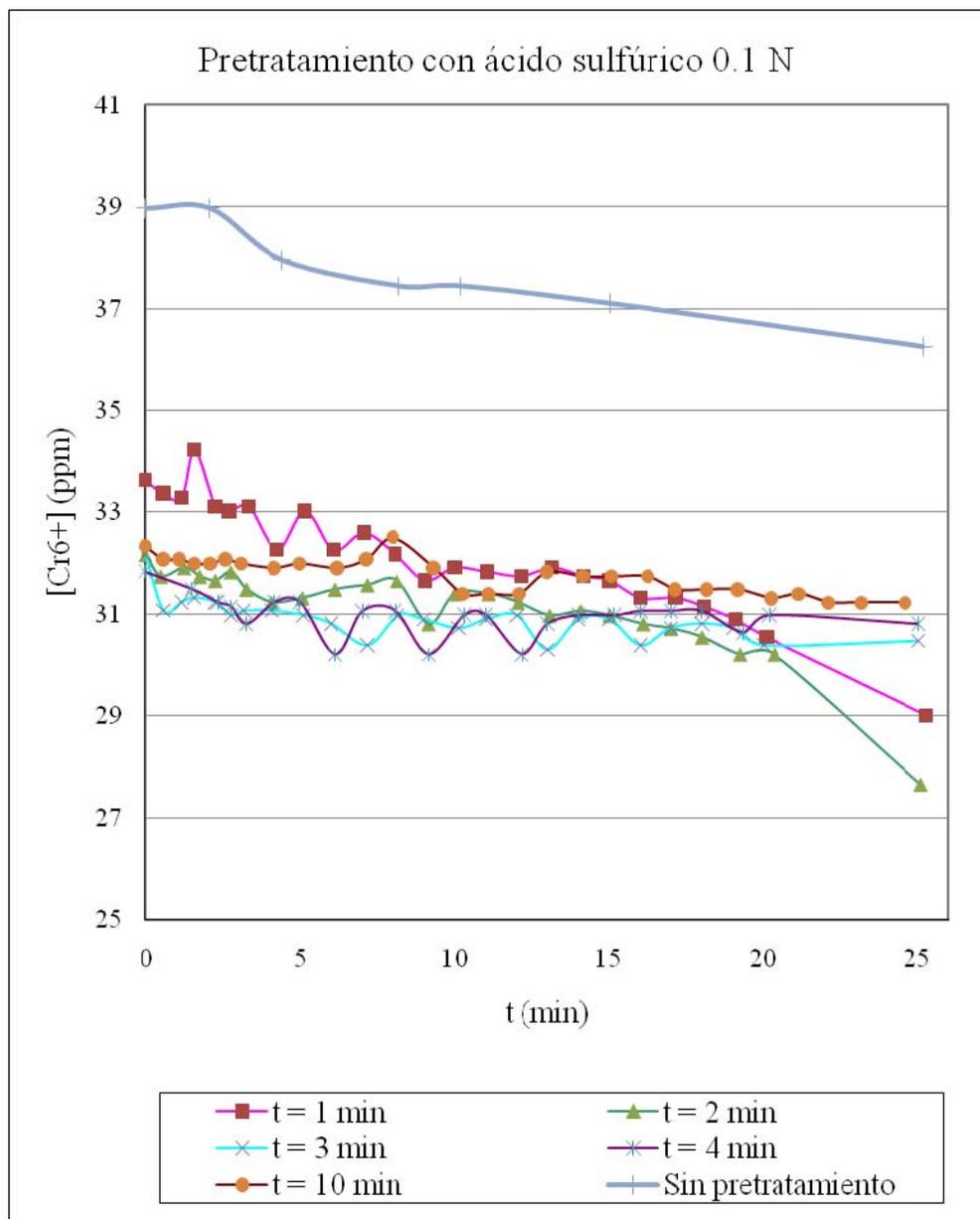


Figura 5.2: Efecto del pretratamiento con ácido sulfúrico 0.1 N.

Como comparación se agregó la corrida para un pretratamiento de 10 minutos con ácido sulfúrico 0.1 N. Se puede observar que mientras ésta última, no presenta un cambio de concentración de  $\text{Cr}^{6+}$  significativo (dentro de los primeros 30 minutos), las curvas con

pretratamiento con ácido sulfúrico 1 N, tienen una pendiente más pronunciada desde el inicio. Todos los tiempos de pretratamiento con ácido sulfúrico 1 N tienen un efecto similar, es decir, presentan una reducción más rápida y constante desde el inicio, sin el cambio de velocidad de reducción de cromatos observada en la mayoría de los casos sin pretratamiento (ver Figura 5.1). El aumento del tiempo del pretratamiento produce un cambio medible más no radical, en la velocidad de reducción. Debido a esto se eligió para los experimentos subsiguientes un pretratamiento de 30 minutos con ácido sulfúrico 1 N.

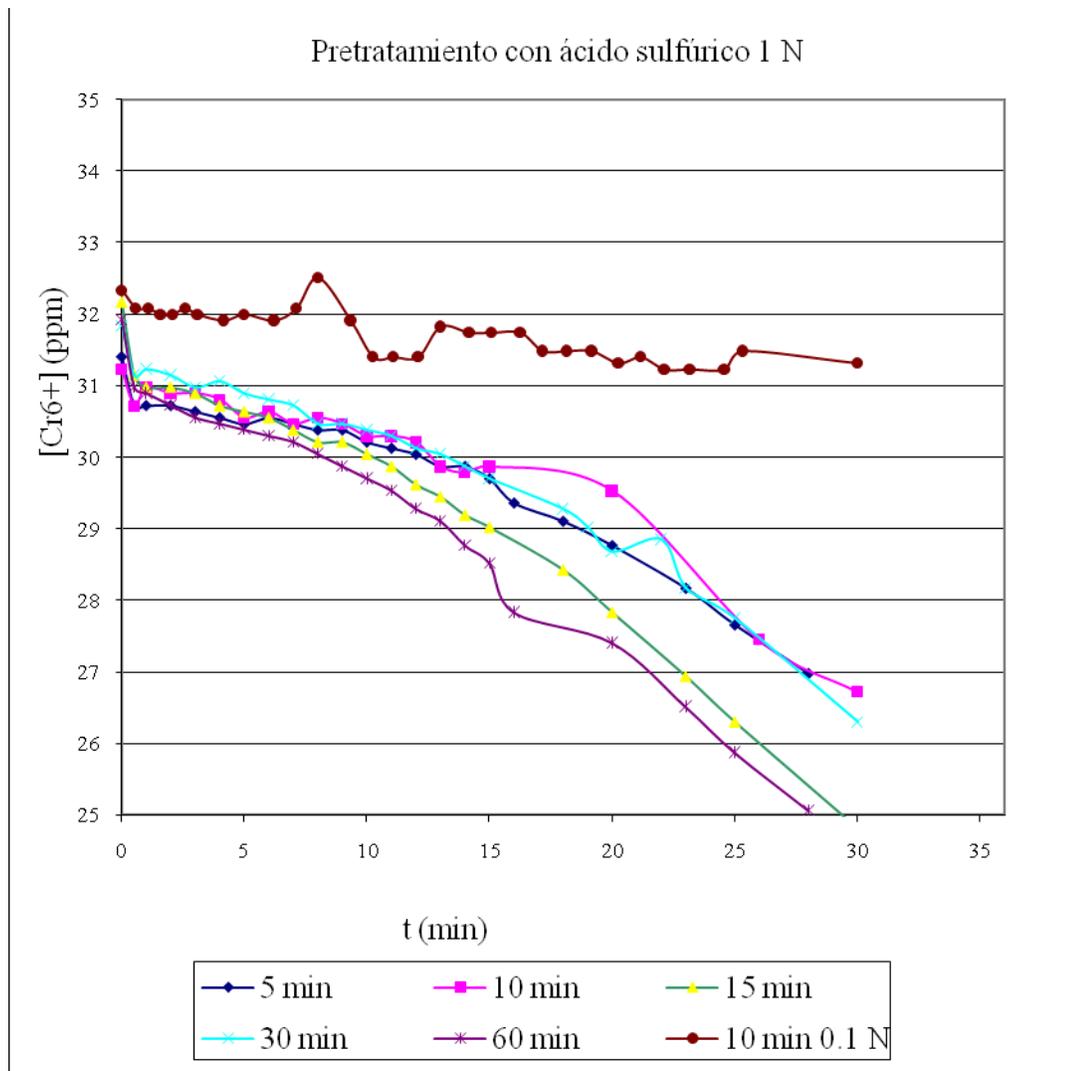


Figura 5.3.- Efecto del pretratamiento con ácido sulfúrico 1 N (excepto la corrida simbolizada con •, en la que se usó  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1 N).

**B.- Efecto de la temperatura.**

Con las condiciones de la Figura 5.3 (tratamiento con ácido sulfúrico 1 N por 30 minutos), se llevaron a cabo reducciones a varias temperaturas para verificar si efectivamente el pretratamiento eliminaba el cambio de pendiente de las curvas obtenidas en la Figura 5.1, resultando así la Figura 5.4.

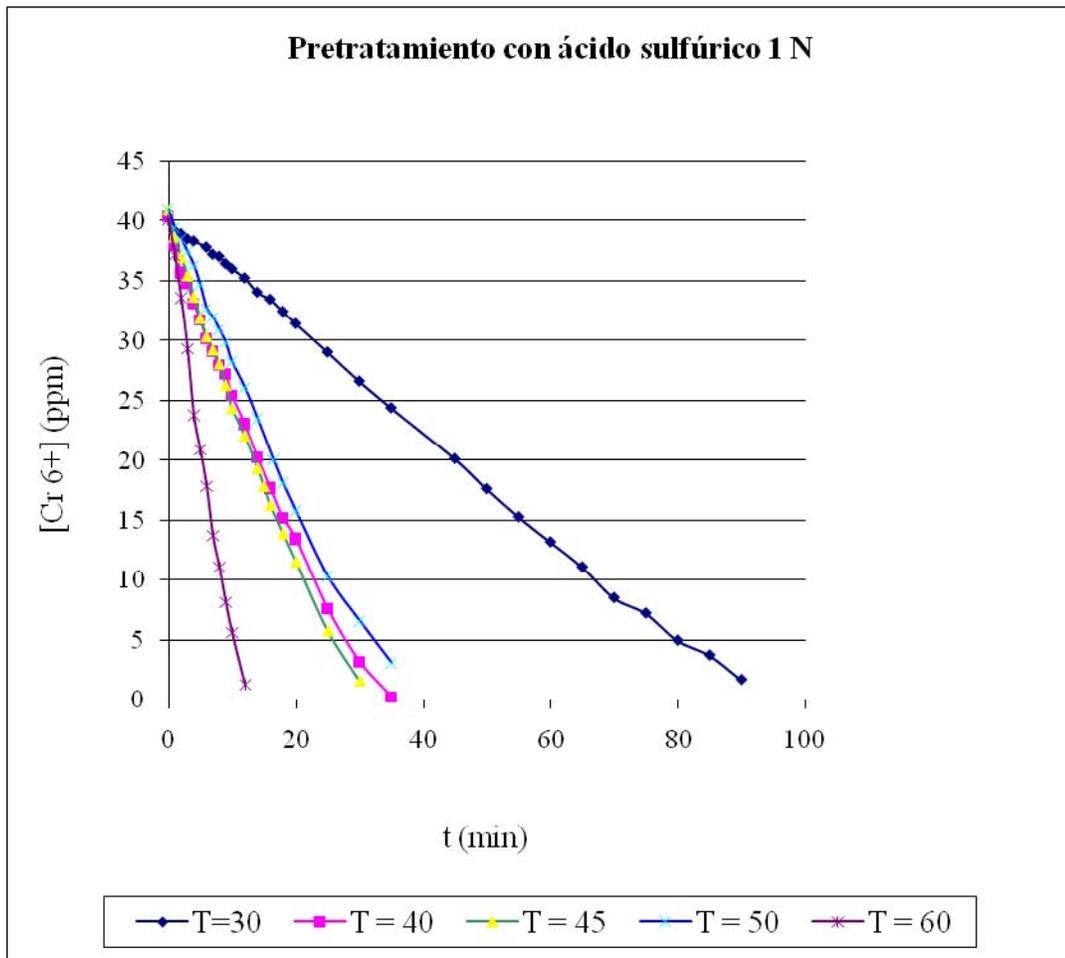


Figura 5.4.- Reducciones a varias temperaturas con pretratamiento del aluminio con ácido sulfúrico 1 N por 30 minutos.

En la Figura 5.4 se puede observar que desaparece la primera etapa, atribuida a la disolución de la capa de óxido en el aluminio, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (capa pasivante), dando lugar a líneas casi rectas cuya pendiente es constante a lo largo del tiempo de reducción y aumenta con la temperatura.

Como se puede observar, para las primeras reacciones, un pequeño cambio de temperatura produce un gran cambio en la velocidad de reacción, ya que disminuye notablemente el tiempo de reacción para una misma conversión (concentración inicial, C<sub>o</sub> = 40 ppm y concentración final, C<sub>f</sub> = 1 ppm). Sin embargo, a temperaturas entre 40 y 50°C, la velocidad prácticamente no varía para incrementos similares de temperatura. Posteriormente, para una temperatura de 60°C se vuelve a observar un incremento notable en la velocidad de reducción. Esto se atribuye a que una vez acelerada la cinética química por el efecto térmico, la transferencia de masa cobra importancia y se convierte en la etapa controlante.

### **C.- Orden de reacción.**

El hecho de que las gráficas en la Figura 5.4 corresponden casi a líneas rectas, apunta a que la reacción de reducción de Cr<sup>6+</sup> con Al sea de un orden “cero” con respecto al Cr<sup>6+</sup>, considerando a éste último como el reactivo limitante; esto se sabe porque al final de las reacciones con cerca del 100% de reducción del Cr<sup>6+</sup>, la disminución en la cantidad de aluminio presente es despreciable, lo que se comprobó ya que el cambio porcentual en el peso fue muy pequeño. El orden cero se ejemplifica al obtener la recta correspondiente al ajuste lineal de los datos a 30°C (Figura 5.5). De las curvas correspondientes a las gráficas de logaritmo natural de concentración de Cr<sup>6+</sup> y del inverso de la concentración de Cr<sup>6+</sup>

contra el tiempo se completaron los datos de la Tabla 5.1 (correspondientes a las suposiciones de primer o segundo orden respectivamente).

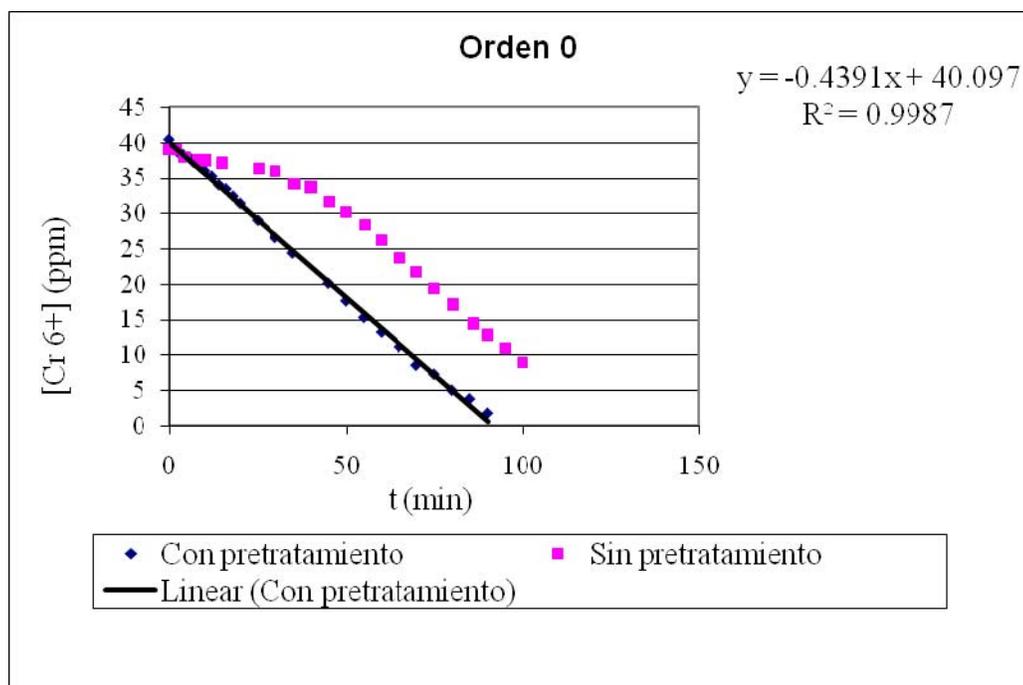


Figura 5.5.- Suposición de orden 0 para reacción a 30°C con tratamiento y sin tratamiento para 30 ppm.

	Orden 0 [Cr <sup>6+</sup> ] vs t	Orden 1 Ln [Cr <sup>6+</sup> ] vs t	Orden 2 1/[Cr <sup>6+</sup> ] vs t
Ordenada al origen	39.76	3.98	-0.06
Pendiente	-0.45	-0.03	0.005
R <sup>2</sup>	0.99	0.86	0.38

Tabla 5.1.- Determinación de orden de reacción para 30 ppm utilizando las suposiciones de orden 0, 1 y 2.

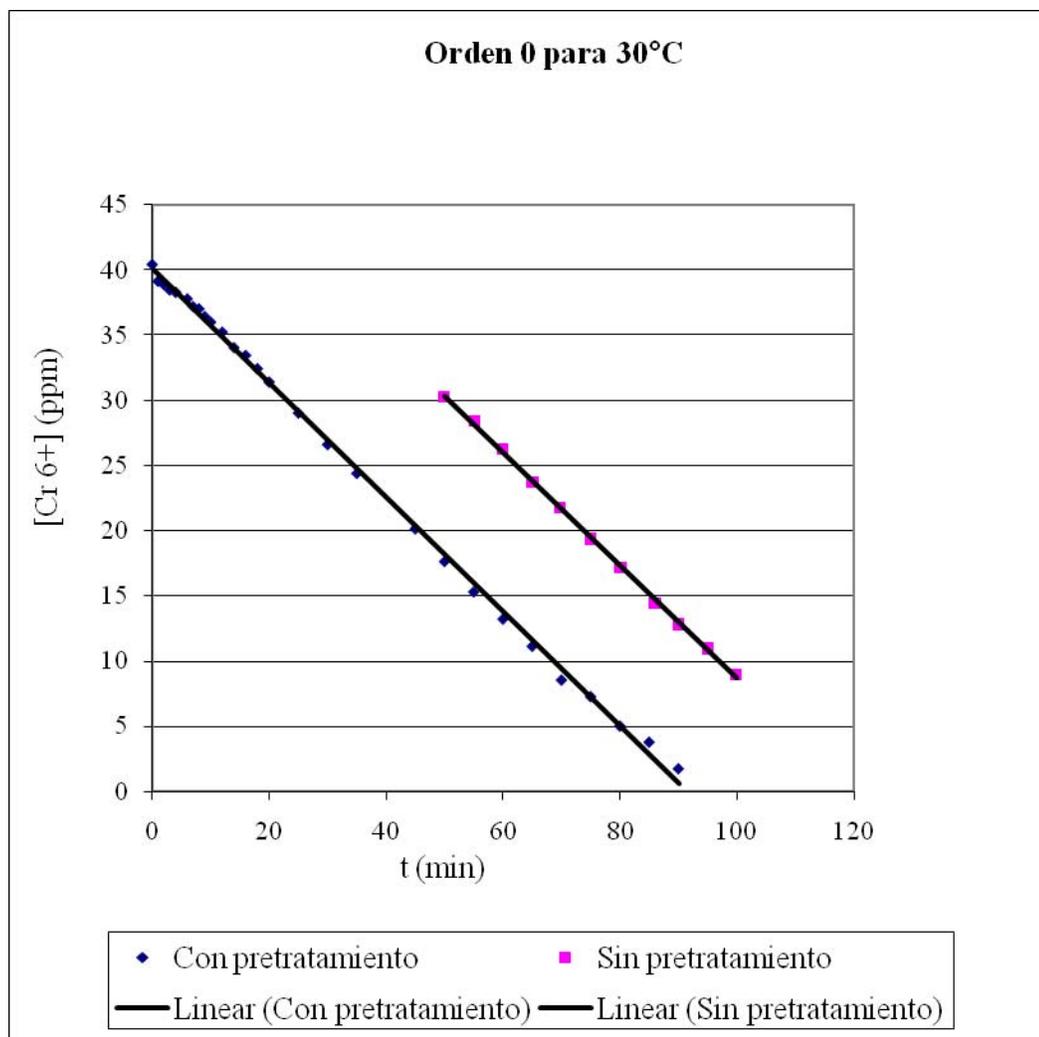


Figura 5.6.- Ajuste lineal para orden 0 eliminando los primeros puntos de la corrida sin pretratamiento a  $T = 30^\circ\text{C}$ .

De la Tabla 5.1, se puede observar que el mejor ajuste es el correspondiente al orden 0, lo cual coincide con el orden reportado para una reacción similar: reducción de cromatos por medio de fierro (ref. Melitas, 2002); en el caso de la reducción de cromatos por medio de cobre, se reporta una reacción de pseudo-primer orden (ref. Goeringer, 2000). Considerando como válido el orden cero con respecto a la concentración de  $\text{Cr}^{6+}$ , se realizó el ajuste lineal correspondiente a las diferentes temperaturas con las que se trabajó. Para

reforzar la suposición de la existencia de una primera etapa en la velocidad de reacción correspondiente a la disolución de la capa pasivante del óxido de aluminio, se realizaron ajustes para orden cero pero eliminando los primeros puntos de los experimentos sin pretratamiento, es decir, los anteriores al cambio de pendiente (Figura 5.6).

Procediendo de la misma forma con las otras temperaturas de trabajo, se puede observar que las tendencias son similares, lo cual confirma la propuesta de que existe una primera etapa correspondiente a la disolución de la capa pasivante del aluminio y, que una vez disuelta, se acelera la reducción del Cr<sup>6+</sup>. De esta manera, al eliminar la capa de óxido previamente, se dará más rápidamente la reacción de interés: la reducción de Cr<sup>6+</sup>.

	T = 30 °C	T = 40 °C	T = 45 °C	T = 50 °C	T = 57 °C
Ordenada al origen	39.8	37.6	38.4	39.4	39.2
Pendiente con tratamiento	-0.045	-1.23	-1.34	-1.14	-3.58
R <sup>2</sup>	0.999	0.993	0.99	0.989	0.992
Pendiente sin tratamiento	-0.041	-1.18	-1.53	-1.78	-2.93

Tabla 5.2.- Resumen de pendientes y ordenadas al origen para orden 0 y comparación con las obtenidas sin pretratamiento.

De acuerdo con la Tabla 5.2 y la Figura 5.6 se concluye que en el rango de temperaturas estudiado, las gráficas de concentración de Cr<sup>6+</sup> contra tiempo siguen una tendencia lineal, lo que indica un orden cero de reacción con respecto al Cr<sup>6+</sup>; sin embargo, hay que aclarar que tratándose de una reacción heterogénea (sólido-fluido), la velocidad de reducción es la resultante de varias etapas y la suma de todas ellas es la que da la velocidad

observada. Se debe aclarar que las pendientes obtenidas corresponden a la constante de velocidad de reacción.

Con este principio, si el orden observado de cero con respecto al Cr<sup>6+</sup> es real, la concentración inicial de dicho reactivo no influirá en la velocidad resultante. Es decir, se esperarían rectas paralelas, simplemente con diferentes ordenadas al origen, correspondientes a las diferentes concentraciones iniciales, pero conservando la misma velocidad de reacción. Sin embargo, se obtuvieron los siguientes resultados (Figura 5.7 y Tabla 5.3).

De esta forma, se puede inferir que, aún cuando el orden aparente sea 0, en realidad se trata de la interacción de varios factores, entre ellos la concentración inicial.

	Co=10 ppm	Co=40 ppm	Co=50 ppm	Co= 70 ppm	Co=80 ppm
Ordenada al origen	10.9	40.1	49.0	73.7	89.5
Pendiente	-0.3002	-0.4391	-0.6059	-0.8135	-0.583
R <sup>2</sup>	0.9912	0.9987	0.9989	0.9902	0.983

Tabla 5.3.- Resumen de pendientes y ordenadas al origen para orden 0 para diferentes concentraciones iniciales.

Otro factor a considerar es el área de transferencia, ya que al tratarse de una reacción heterogénea, la reacción requiere del contacto entre ambas fases. De acuerdo a esto, se probaron varias geometrías para el aluminio, obteniéndose los siguientes resultados (Figura 5.8 y Tabla 5.4).

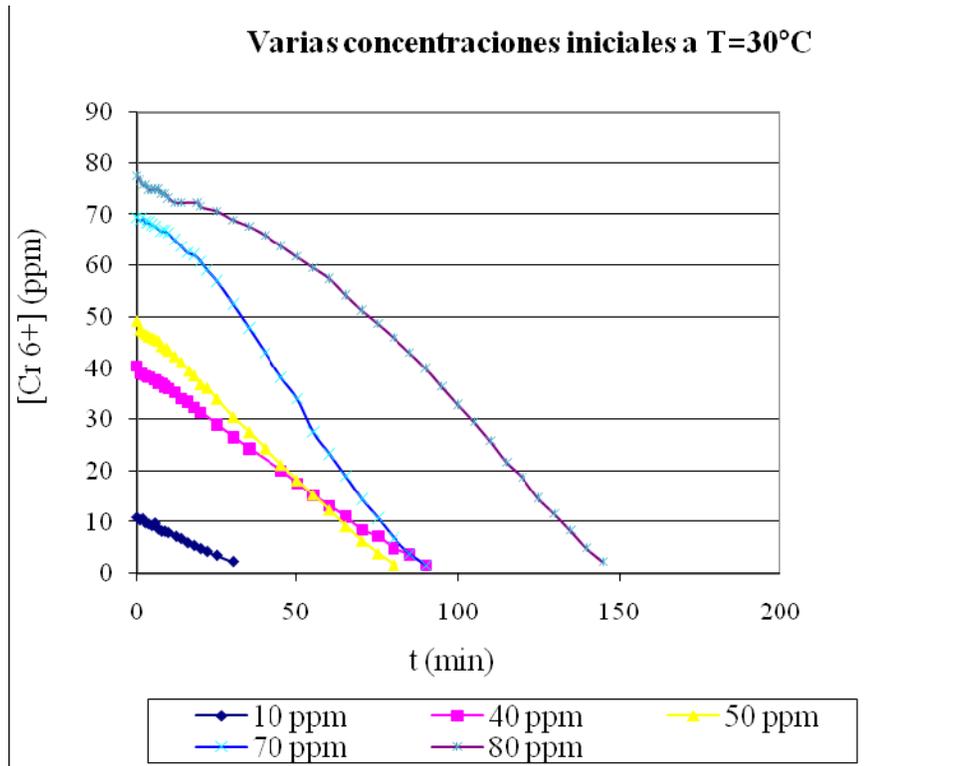


Figura 5.7.- Varias concentraciones iniciales para T = 30°C.

Geometría de Aluminio	shot	10 ppi	40 ppi
Ordenada al origen	39.0	39.5	40.1
Pendiente	-0.0134	-0.1152	-0.4391
R <sup>2</sup>	0.946	0.982	0.9987

Tabla 5.4.- Resumen de pendientes y ordenadas al origen para orden 0 para diferentes geometrías.

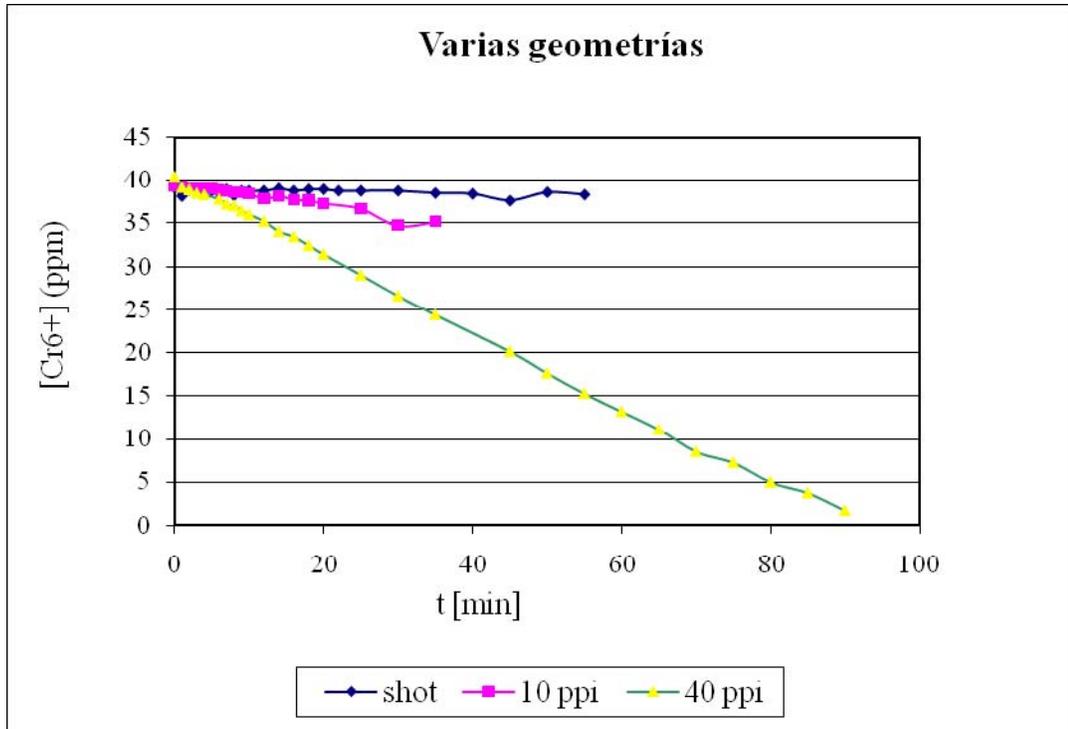


Figura 5.8.- Corridas con varias geometrías para el aluminio.

Para este caso se utilizaron 3 geometrías: shot (esferas o perlas de aluminio de aproximadamente 0.5 cm de diámetro,  $A = 11.15 \text{ cm}^2$ ) y espuma de aluminio de 10 ( $A = 15.5 \text{ cm}^2$ ) y de 40 ( $A = 76.27 \text{ cm}^2$ ) poros por pulgada cuadrada. Podemos observar que este estudio corrobora la importancia del área de transferencia ya que, para el aluminio shot, con menor área de contacto, se tiene la menor velocidad de reducción. Ésta aumenta al aumentar el área con la espuma de aluminio de menor porosidad y se dispara al utilizar una mayor área de transferencia. La gran diferencia que existe entre las dos porosidades de la espuma de aluminio, puede indicar que en el caso de la espuma de aluminio de 40 ppi ya se ha vencido la resistencia debida al área de transferencia de masa.

#### **D.- Estudio electroquímico.**

Por otra parte para complementar los estudios anteriores se realizaron estudios por medio de curvas de polarización, graficando el logaritmo del valor absoluto de la densidad de corriente contra el sobrepotencial (medido con respecto al potencial de reposo). De esta manera se pretende estudiar la misma reacción, pero desde el punto de vista de la corrosión del aluminio. Para poder comparar resultados se conservaron las mismas condiciones que para los estudios cinéticos, es decir, se realizaron estudios a varias temperaturas con una concentración inicial de 40 ppm y, por otra parte, se realizaron estudios a varias concentraciones iniciales a temperatura constante de 30 °C.

Primero, se encontró que se trata de un sistema activo puesto que el potencial de reposo,  $\epsilon_R$ , se modifica constantemente; sin embargo, tiende a estabilizarse con el tiempo (Figura 5.9). Esta estabilización es más rápida en tanto mayor es la temperatura. Por esta razón, cada vez que se iniciaba una corrida se daba el tiempo necesario para que se estabilizara el potencial de reposo; se repitieron las corridas un mínimo de dos veces para tener resultados más confiables.

Debido a la inestabilidad del sistema, para observar la reproducibilidad de resultados, para cada condición experimental se hicieron corridas de cuatro barridos y éstas a su vez se hicieron por duplicado como mínimo.

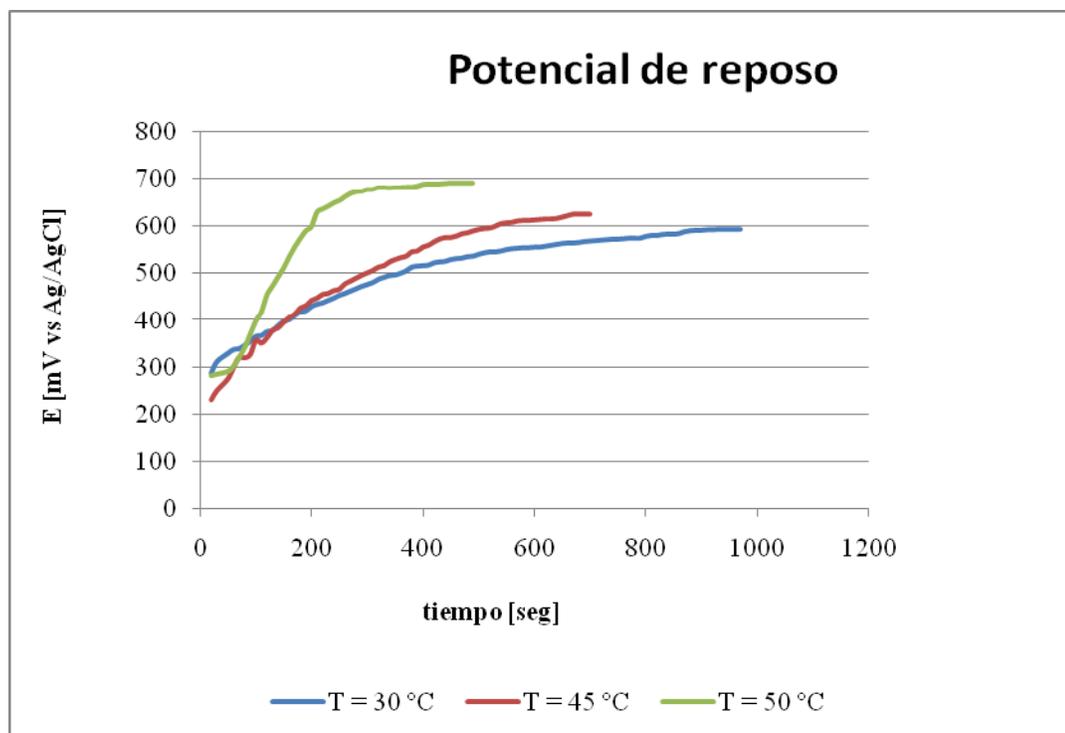


Figura 5.9.- Variación del potencial de reposo contra el tiempo a varias temperaturas.

Para analizar las curvas de polarización obtenidas se graficó el potencial contra el logaritmo del valor absoluto de la densidad de corriente. Se obtuvieron gráficas como la mostrada en la Figura 5.10.

Estas curvas se vuelven lineales a altos sobrepotenciales, por lo que se obtuvieron las líneas de Tafel con sus pendientes, así como su intersección con el potencial de corrosión para poder determinar la corriente de corrosión. Se obtuvieron gráficas como la mostrada en la Figura 5.11.

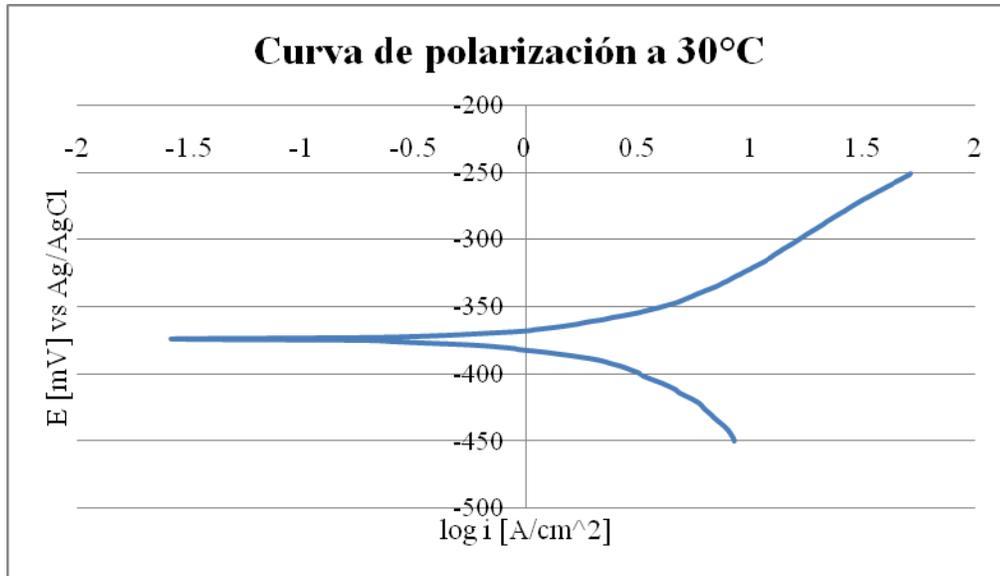


Figura 5.10.- Curva de polarización del sistema a 30°C.

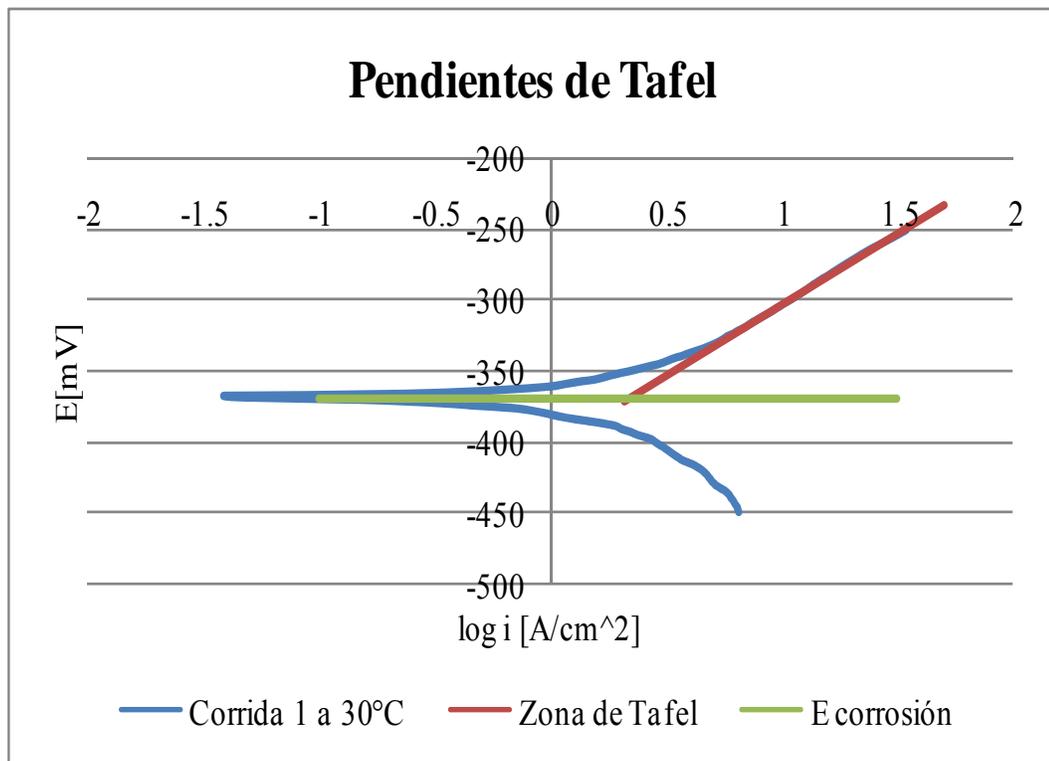


Figura 5.11.- Ejemplo de cálculo de pendientes de Tafel y densidades de corriente de corrosión.

Los valores obtenidos se muestran a continuación (Tabla 5.5).

T [°C]	Pendiente (mV)	E corrosión (mV vs Ag/AgCl)	i corrosión (A/ cm <sup>2</sup> )
30	87.867	-422.3	2.630E-06
40	71.650	-471.5	3.273E-06
45	90.755	-535.0	3.428E-06
50	169.250	-634.5	7.413E-06
Co [ppm]	Pendiente	E corrosión	i corrosión
10	89.575	-494.5	6.310E-07
30	157.437	-458.3	2.273E-06
40	180.510	-490.0	1.585E-05
50	108.913	-445.0	2.671E-06
70	178.850	-440.0	4.786E-06
100	114.165	-507.5	5.129E-06

Tabla 5.5.- Resumen de pendientes de Tafel e i de corrosión.

Al observar la variación de los valores de i de corrosión se puede ver que éstos aumentan al aumentar la temperatura, hasta un valor máximo ubicado a los 40 °C manteniéndose casi constante para 45 °C, y después vuelve a aumentar su valor para el experimento realizado a 50 °C (Figura 5.12).

Si se compara con los experimentos cinéticos (ver Figura 5.13 y Tabla 5.2), en este mismo rango de temperaturas la constante de velocidad de reacción (pendiente de la recta [Cr<sup>6+</sup>] contra tiempo, con la suposición de orden 0) aumenta hasta llegar a un máximo en 45°C y disminuye para 50°C para después volver a aumentar la velocidad de reacción. Se puede suponer que al sobrepasar esta temperatura se vence una resistencia y por ello la reacción aumenta su velocidad. Si solamente comparamos la tendencia, se puede observar que por ambas aproximaciones, el comportamiento de la velocidad de reacción es similar.

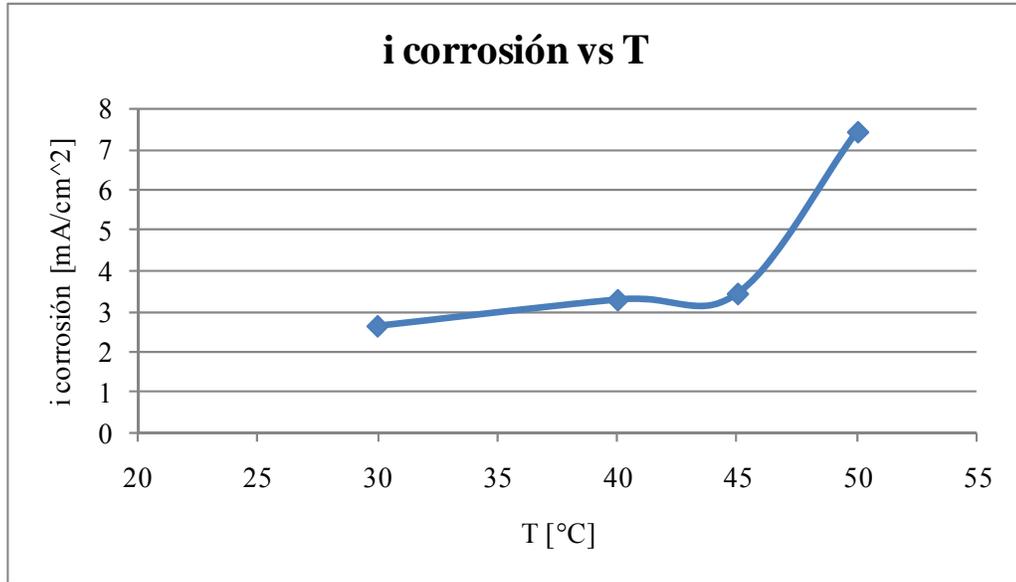


Figura 5.12.- Variación de  $i$  de corrosión respecto a la temperatura.

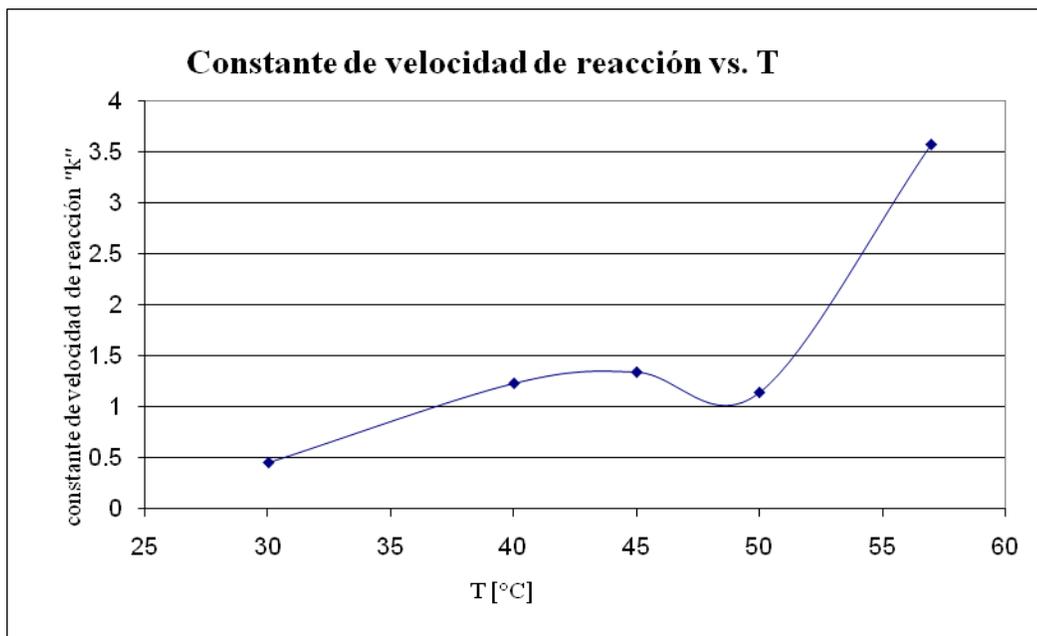


Figura 5.13.- Variación de la constante de velocidad de reacción en ppm/min (ver Tabla 5.2) contra temperatura.

También se realizaron curvas de polarización para diferentes concentraciones iniciales obteniéndose los valores indicados en la Tabla 5.5 y en la Figura 5.14.

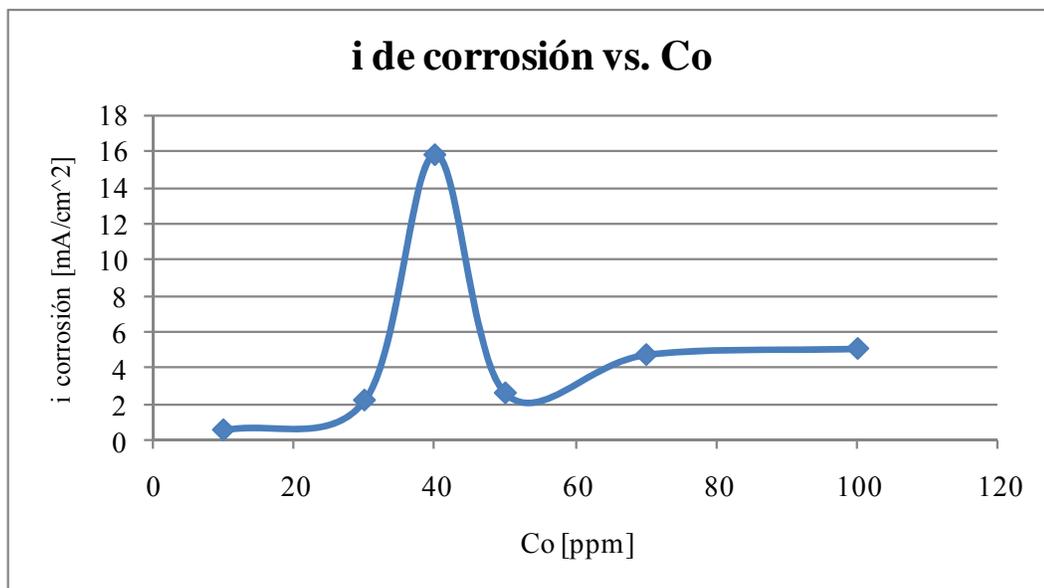


Figura 5.14.- Variación de las pendientes de Tafel respecto a la concentración inicial.

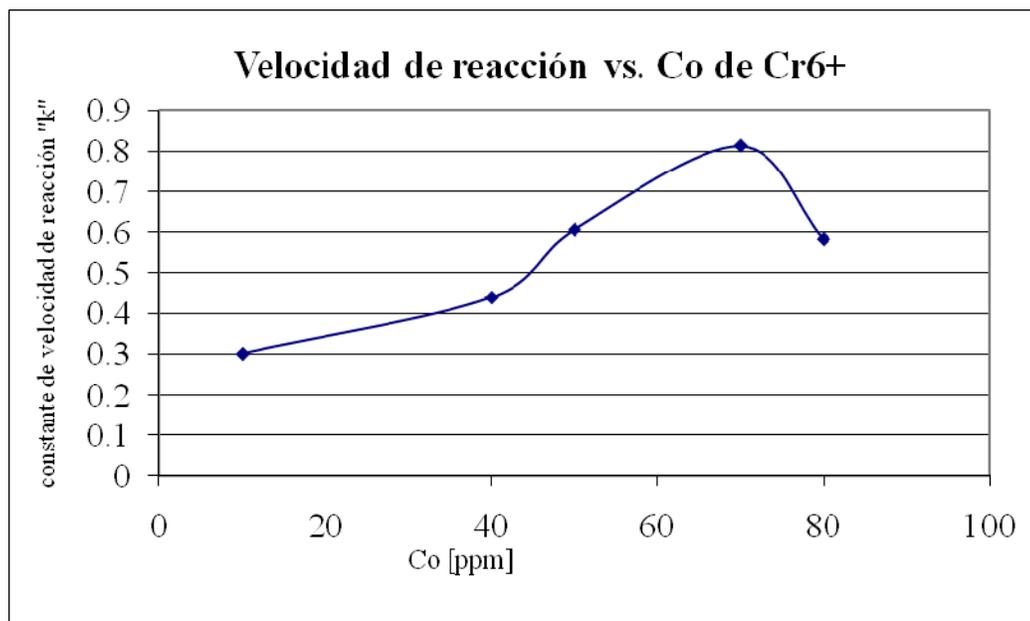


Figura 5.15.- Variación de la constante de velocidad de reacción contra la concentración inicial de  $\text{Cr}^{6+}$ .

Al observar en la Figura 5.14 los valores obtenidos para  $i$  de corrosión, éstos aumentan casi uniformemente conforme aumenta la concentración inicial; sin embargo se

observa que el valor de 40 ppm genera un pico que sale de la tendencia de los demás puntos.

Al comparar con los experimentos cinéticos (ver Figura 5.15, Tabla 5.3), se observa que las constantes cinéticas aumentan más rápidamente su valor entre los experimentos realizados a 40 y 60 ppm para después disminuir su valor.

A partir de la corriente de corrosión obtenida se pudo calcular la velocidad de corrosión del Al en solución de Cr<sup>6+</sup> en mpy (milipulgadas por año) obteniéndose los siguientes resultados (ver Tabla 5.8 y Figura 5.16).

T[°C]	i corrosión (A)	mpy
30	2.630E-06	0.0011
40	3.273E-06	0.0014
45	3.428E-06	0.0015
50	7.413E-06	0.0032
Co [ppm]	i corrosión	mpy
10	6.310E-07	0.0003
30	2.273E-06	0.0010
40	1.585E-05	0.0068
50	2.671E-06	0.0011
70	4.786E-06	0.0021
100	5.129E-06	0.0022

Tabla 5.8.- Velocidad de corrosión en mpy.

En la Figura 5.16 se puede observar que la velocidad de corrosión aumenta conforme aumenta la temperatura, y se dispara después de los 45°C.

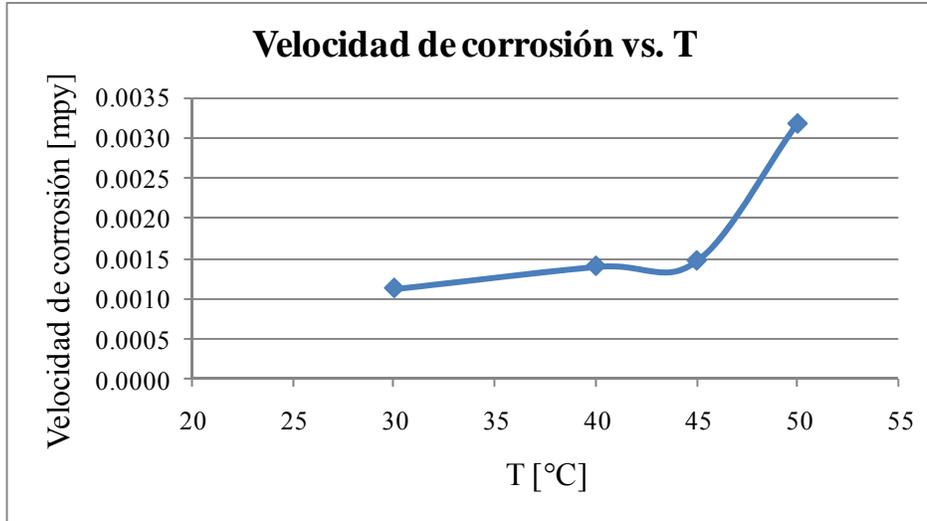


Figura 5.16.- Variación de la velocidad de corrosión vs temperatura.

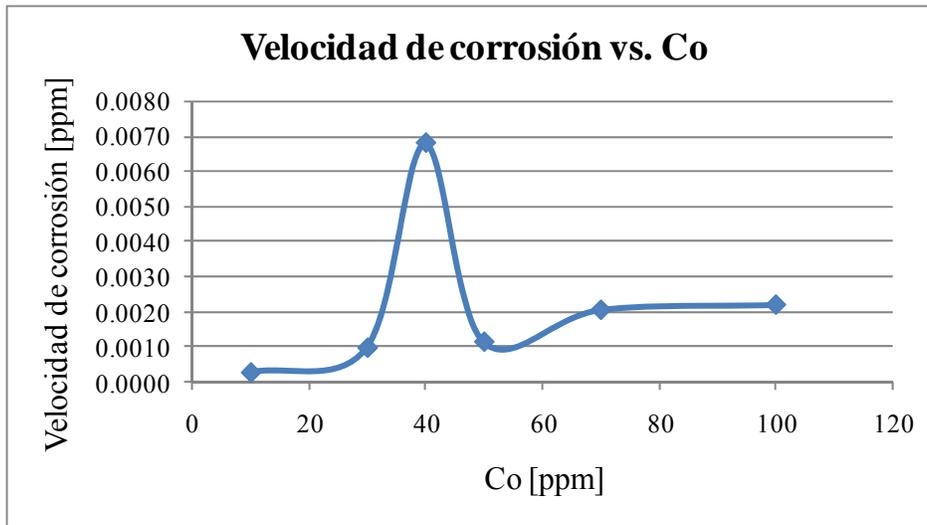


Figura 5.17.- Variación de velocidad de corrosión vs concentración inicial de  $\text{Cr}^{6+}$ .

Al observar la variación de la velocidad de corrosión con la concentración inicial de  $\text{Cr}^{6+}$  en la Figura 5.17 se tiene que al incrementarse la concentración inicial también aumenta la velocidad de corrosión, sin embargo, se observa un máximo que sale de la tendencia, ubicándose éste en 40 ppm.

De esta manera, las condiciones de máxima velocidad de corrosión (dentro de los intervalos estudiados) son cuando el sistema se encuentra a  $50^{\circ}\text{C}$  y para 40 ppm de iones  $\text{Cr}^{6+}$ . Estos datos son útiles si se desea maximizar la velocidad de reducción de  $\text{Cr}^{6+}$  con Al.

## CAPÍTULO VI.- Conclusiones.

En el estudio de concentración de  $\text{Cr}^{6+}$  contra tiempo se observó que a temperaturas menores a  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , un pequeño cambio de temperatura produce un gran cambio en la velocidad de reacción; sin embargo, a  $60^{\circ}\text{C}$  la velocidad prácticamente no varía con respecto a la obtenida a  $50^{\circ}\text{C}$ . Esto se puede atribuir a que una vez acelerada la cinética química por el efecto térmico, la transferencia de masa cobra importancia y se convierte en la etapa controlante.

El cambio notorio de pendiente durante los primeros 10 minutos de la reducción observado en todos los casos se atribuye a la disolución de la capa pasivante del aluminio siendo más rápido al aumentar la temperatura, lo que evidencia su influencia en la velocidad de disolución.

El aluminio reduce más rápidamente al  $\text{Cr}^{6+}$  cuando al primero se le da un pretratamiento tendiente a remover su capa de óxido anfotérico con ácido sulfúrico 1 N durante 30 minutos. (El uso de una concentración menor, 0.1 N, resulta inadecuado para este propósito). Tiempos mayores de exposición al ácido no conducen a un aumento significativamente mayor en la velocidad de reducción.

Las reducciones a varias temperaturas resultan en líneas casi rectas cuya pendiente es constante a lo largo del tiempo de reducción y aumenta con la temperatura. Esto indica que la reacción de reducción de  $\text{Cr}^{6+}$  con Al es de un orden 0 con respecto al  $\text{Cr}^{6+}$ , considerando a éste último como el reactivo limitante; esto se debe a que al final de las reacciones con cerca del 100% de reducción del  $\text{Cr}^{6+}$ , la disminución en el peso de aluminio presente es porcentualmente muy pequeña. Se intentaron suposiciones de orden 0, 1 y 2, obteniéndose el mejor ajuste al orden 0. Sin embargo, tratándose de una reacción

heterogénea (sólido-fluido), la velocidad de reducción es la resultante de varias etapas y la suma de todas ellas es la que da la velocidad observada.

Si se eliminan los primeros puntos de los experimentos sin pretratamiento, (es decir, los anteriores al cambio drástico de velocidad), las pendientes obtenidas son muy similares, lo cual confirma la suposición de que existe una primera etapa correspondiente a la disolución de la capa pasivante del aluminio y, que una vez disuelta, se realiza la reducción del Cr<sup>6+</sup>.

Experimentos con diferentes concentraciones iniciales arrojaron pendientes diferentes por lo que aún cuando el orden aparente sea 0, en realidad se trata de la interacción de varios factores, entre ellos la concentración inicial, como se mencionó anteriormente.

Al trabajar con varias geometrías para el aluminio: shot (con área superficial de 1.15 cm<sup>2</sup>) y espuma de aluminio de 10 y de 40 poros (con áreas de 15.5 y 76.3 cm<sup>2</sup>, respectivamente) por pulgada cuadrada, se obtuvo la menor velocidad de reducción con el aluminio shot que tiene la menor área de contacto. La velocidad aumenta al aumentar el área en la espuma de aluminio de menor porosidad y se dispara al utilizar un área de transferencia mayor, lo que indica que ya se ha vencido la resistencia debida al área para la transferencia de masa.

Mediante el estudio electroquímico llevado a cabo bajo las mismas condiciones que en los estudios cinéticos, se obtuvieron las líneas de Tafel con sus pendientes y sus intersecciones con los potenciales de corrosión. Se observó que conforme aumenta la temperatura de reacción, la corriente de corrosión (y por lo tanto, de la velocidad de reducción) se dispara después de los 50°C. Al comparar este estudio con los experimentos

cinéticos antes de los  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  se observa que ambas aproximaciones muestran la misma tendencia en la velocidad de reacción.

Los valores de la corriente de corrosión obtenidos para diferentes concentraciones iniciales aumentan conforme aumenta la concentración inicial, observándose que el valor de 40 ppm genera un pico que sale de la tendencia de los demás puntos. Al compararlo con los experimentos cinéticos se observa que las constantes cinéticas aumentan su valor entre los experimentos realizados a 40 y 60 ppm para después disminuir. De esta manera se propone que la cinética de reducción del  $\text{Cr}^{6+}$  por medio de aluminio en medio ácido consta de varias resistencias (relacionadas con la temperatura, área superficial y transferencia de masa) que cobran mayor o menor importancia de acuerdo a las condiciones en que se realice la reducción, sin que una de ellas sea la que gobierne la reacción para todas las condiciones.

Al calcular la velocidad de corrosión del aluminio por iones  $\text{Cr}^{6+}$  mediante la corriente de corrosión obtenida se encontró que la máxima velocidad de corrosión (0.0068 mpy) se da con una concentración inicial de 40 ppm de  $\text{Cr}^{6+}$ , así como por encima de los  $50^{\circ}\text{C}$ .

Este trabajo presenta una primera aproximación a la cinética de la reducción de  $\text{Cr}^{6+}$  por medio de aluminio; falta completar el estudio de acuerdo a los factores que se enumeraron en el presente trabajo, para lo cual se recomienda:

1.- Estudiar el efecto de la temperatura más arriba de  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  con el objetivo de aumentar aún más la velocidad de reducción del  $\text{Cr}^{6+}$ .

2.- Ampliar el estudio del efecto del área superficial a fin de determinar su importancia en la cinética global.

3.- Ampliar el estudio de la  $i$  de corrosión para 40 ppm de  $\text{Cr}^{6+}$  para identificar las condiciones que generan un máximo fuera de tendencia para la velocidad de corrosión.

4.- Ampliar el estudio electroquímico mediante la modificación de la velocidad de rotación en el electrodo de disco con el fin de evaluar el efecto de la convección en la velocidad de corrosión.

## VII.- BIBLIOGRAFÍA.

- 1.- [www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es\\_tfacts7.html+cromo+salud&hl=es&ct=clnk&cd=8&gl=mx](http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts7.html+cromo+salud&hl=es&ct=clnk&cd=8&gl=mx). Visitada el 20 de mayo de 2008.
- 2.- [www.lenntech.com/espanol/tabla-peiodica/cr.htm+cromo+salud&hl=es&ct=clnk&cd=1&gl=mx](http://www.lenntech.com/espanol/tabla-peiodica/cr.htm+cromo+salud&hl=es&ct=clnk&cd=1&gl=mx). Visitada el 20 de mayo de 2008.
- 3.- [www.kodak.com/eknec/PageQuerier.jhtml%3Fpq-path%3D7828%26pq-locale%](http://www.kodak.com/eknec/PageQuerier.jhtml%3Fpq-path%3D7828%26pq-locale%). Visitada el 20 de mayo de 2008.
- 4.- [www.dsostenible.com.ar/tecnologias/cromo.html+cromo+VI+salud&hl=es&ct=clnk&cd=8&gl=mx](http://www.dsostenible.com.ar/tecnologias/cromo.html+cromo+VI+salud&hl=es&ct=clnk&cd=8&gl=mx). Visitada el 22 de mayo de 2008.
- 5.- [www.unne.edu.ar/Web/cyt/cyt2006/08-Exactas/2006-E-039.pdf+cromo+VI+salud&hl=es&ct=clnk&cd=9&gl=mx](http://www.unne.edu.ar/Web/cyt/cyt2006/08-Exactas/2006-E-039.pdf+cromo+VI+salud&hl=es&ct=clnk&cd=9&gl=mx). Visitada el 22 de mayo de 2008.
- 6.- [www.conacyt.mx/comunicacion/Agencia/notas/MedioAmbiente/tabiques-cromo.htm+cromo\(VI\)+salud&hl=es&ct=clnk&cd=22&gl=mx](http://www.conacyt.mx/comunicacion/Agencia/notas/MedioAmbiente/tabiques-cromo.htm+cromo(VI)+salud&hl=es&ct=clnk&cd=22&gl=mx). Visitada el 22 de mayo de 2008.
- 7.- [www.semarnat.gob.mx/leyesynormas/Normas%2520Mexicanas%2520vigentes/NMX-AA-044-SCFI-2001.pdf+cromo\(VI\)+salud&hl=es&ct=clnk&cd=90&gl=mx](http://www.semarnat.gob.mx/leyesynormas/Normas%2520Mexicanas%2520vigentes/NMX-AA-044-SCFI-2001.pdf+cromo(VI)+salud&hl=es&ct=clnk&cd=90&gl=mx). Visitada el 22 de mayo de 2008.
- 8.- [www.materiales-sam.org.ar/sitio/biblioteca/laserena/4.pdf+velocidad+de+corrosi%C3%B3n&hl=es&ct=clnk&cd=15&gl=mx](http://www.materiales-sam.org.ar/sitio/biblioteca/laserena/4.pdf+velocidad+de+corrosi%C3%B3n&hl=es&ct=clnk&cd=15&gl=mx). Visitada el 30 de mayo de 2008.
- 9.- [www.cubasolar.cu/biblioteca/energia/Energia16/HTML/articulo04.htm](http://www.cubasolar.cu/biblioteca/energia/Energia16/HTML/articulo04.htm). Visitada el 2 de noviembre de 2008.
- 10.- <http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/079/htm/sec9.htm>. Visitada el 2 de noviembre de 2008.

- 11.- [http://lectura.ilce.edu.mx:3000/biblioteca/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/079/htm/sec\\_6.htm](http://lectura.ilce.edu.mx:3000/biblioteca/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/079/htm/sec_6.htm). Visitada el 2 de noviembre de 2008.
- 12.- [http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/09/htm/sec\\_8.html](http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/09/htm/sec_8.html). Visitada el 3 de noviembre de 2008.
- 13.- [http://books.google.com.mx/books?id=I-hsKRVkzsAC&pg=PA1415&lpg=PA1415&dq=diagramas+pourbaix+cromo&source=web&ots=jC4J42w3z9&sig=3BWvgQ0OW1Gzq3wBvL8wE0UD3KY&hl=es&sa=X&oi=book\\_result&resnum=7&ct=result](http://books.google.com.mx/books?id=I-hsKRVkzsAC&pg=PA1415&lpg=PA1415&dq=diagramas+pourbaix+cromo&source=web&ots=jC4J42w3z9&sig=3BWvgQ0OW1Gzq3wBvL8wE0UD3KY&hl=es&sa=X&oi=book_result&resnum=7&ct=result). Visitada el 3 de noviembre de 2008.
- 14.- <http://www.geocities.com/spectroq/vol4no1/eliminacion.html>. Visitada el 5 de mayo de 2009.
- 15.- <http://www.ine.gob.mx/publicaciones/gacetas/188/nte21.html>. Visitada el 5 de mayo de 2009.
- 16.- [http://www.ordenjuridico.gob.mx/Federal/PE/APF/APC/SEMARNAT/Normas/Oficiales/2006/23062006\(1\).pdf](http://www.ordenjuridico.gob.mx/Federal/PE/APF/APC/SEMARNAT/Normas/Oficiales/2006/23062006(1).pdf). Visitada el 5 de mayo de 2009.
- 17.- <http://www.ehponline.org/realfiles/docs/2000/108-9/focus.html>. Visitada el 5 de mayo de 2009.
- 18.- [http://www1.uprh.edu/inieves/macrotema/CINETICA\\_macrotema.htm](http://www1.uprh.edu/inieves/macrotema/CINETICA_macrotema.htm). Visitada el 6 de mayo de 2009.

Adams, R.; Electrochemistry at solid electrodes; Marcel Dekker; Lawrence, Kansas; 1969.

Beaver, B.; Teng, Y.; Mechanisms of oxidation of 1,2,5-trimethylpyrrole: kinetic, spectroscopic and electrochemical studies; J. Phys. Chem. A.; 102, 6121-6128; 1998.

Boehnke, D.; Del Delumyea, R.; Laboratory experiments in environmental chemistry; Prentice Hall; Upper Saddle River, N.J.; 2000.

Bouzek, K.; Paidar, M.; Electrochemical reduction of nitrate in weakly alkaline solutions; J. Appl. Electrochem.; 31, 1185-1193; 2001.

Bockris, J.O'M.; Reddy, A.K.N.; Electroquímica moderna; Reverté; Barcelona; 1980.

Buerge, I.; Hug, S.; Kinetics and pH dependence of chromium(VI) reduction by iron(II); Environ. Sci. Technol.; 31, 1426-1432; 1997.

Burke, L.D.; Nugent, P.F.; Dichromate reduction on gold and platinum electrodes in aqueous acid solutions; Electrochimica Acta; 42 (3); 399-411; 1997.

Chirwa, E.; Wang, Y; Hexavalent chromium reduction by bacillus sp. in a packed-bed bioreactor; Environ. Sci. Technol.; 31, 1446-1451; 1997.

Cotton, F.A.; Química Inorgánica Básica; Limusa; México; 1991.

Cusack, R.; A fresh look at reaction engineering; Chem. Eng.; Oct , 134-146; 1999.

Denney, R.; Sinclair, R.; Visible and ultraviolet spectroscopy; Analytical chemistry by open learning; ACOL, Thames Polytechnic; Wiley; London; 1991.

De Morais, N.L.P.A.; Influence of power ultrasound on the corrosion of aluminum and high speed steel; J. Appl. Electrochem.; 32, 653-660; 2002.

Dong, Z.H.; Guo, X.P.; Investigation on inhibition of CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ions on carbon steel pitting corrosion by electrochemical noise analysis; J. Appl. Electrochem.; 32, 395-400; 2002.

Dražić, D.M.; Popić, J.P.; Corrosion rates and negative difference effects for Al and some Al alloys; J. Appl. Electrochem.; 29, 43-50; 1999.

Fendorf, S.; Li, G.; Kinetics of chromate reduction by ferrous iron; *Environ. Sci. Technol.*; 30, 1614-1617; 1996.

Fresán, A.; Reducción de iones de cromo +6 a cromo +3 por medio de espuma de aluminio; Tesis de licenciatura en Ingeniería Química; Universidad Iberoamericana; México D.F.; 1994.

Genescá, J.; Más allá del herrumbre; SEP Fondo de Cultura Económica; México; 1986.

Goeringer, S.; Rajeshwar, K.; Reduction of hexavalent chromium by copper; *J. Appl. Electrochem.*; 30; 891-897; 2000.

Grubac, Z.; Babic, R.; Application of substituted N-arylpyrroles in the corrosion protection of aluminium in hydrochloric acid; *J. Appl. Electrochem.*; 32, 431-438; 2002.

Harrison, R; Pollution. Causes, effects and control; 3<sup>rd</sup>. ed.; Royal Society of Chemistry; Cambridge; 1996.

James, B.; The challenge of remediating chromium-contaminated soil; *Environ. Sci. Technol.*; 30 (6), 248-251; 1996.

Jones, D.; Principles and prevention of corrosion; Maxwell Macmillan International Editions; New York; 1992.

Kang, M.; Gewirth, A.; Voltammetric and force spectroscopic examination of oxide formation on Cu(III) in basic solution; *J. Phys. Chem. B.*; 106, 12211-12220; 2002.

Karthikeyan, K.G.; Elliott, H.; Adsorption and coprecipitation of copper with the hydrous oxides of iron and aluminum; *Environ. Sci. Technol.*; 31, 2721-2725; 1997.

Kiss, L.; Kinetics of electrochemical metal dissolution; Elsevier; Amsterdam; 1988.

Levenspiel, O.; Ingeniería de las reacciones químicas; Limusa-Wiley; México; 2004.

Manahan, S.E.; *Fundamentals of environmental chemistry*; 2<sup>nd</sup>. ed.; Lewis Publishers; Boca Raton, FL; 2001.

Melitas, N.; Farrell, J.; Understanding chromate reaction kinetics with corroding iron media using Tafel analysis and electrochemical impedance spectroscopy; *Environ. Sci. Technol.*; 36, 5476-5482; 2002.

Melitas, N.; Farrell, J.; Kinetics of soluble chromium removal from contaminated water by zerovalent iron media: corrosion inhibition and passive effects; *Environ. Sci. Technol.*; 35, 3948-3953; 2001.

Merian, E.; *Metals and their compounds in the environment. Occurrence, analysis and biological relevance*; VCH; Weinheim; 1991.

Mishra, K.G.; Paramguru, R.K.; Some electrochemical studies on cementation of copper onto zinc from sulfate bath; *J. Electrochem. Soc.*; 147 (9), 3302-3310; 2000.

Mondal, K.; Mandich, N.V.; Regeneration of hexavalent chromium using a Bi-doped PbO<sub>2</sub> anode; *J. Appl. Electrochem.*; 31, 165-173; 2001.

Nguyen, T.H.; Foley, R.T.; The chemical nature of aluminum corrosion; *J. Electrochem. Soc.*; Dec, 2563-2566; 1980.

Olsen, E.D.; *Modern optical methods of analysis*; McGraw Hill; New York; 1975.

Patterson, R.; Fendorf, S.; Reduction of hexavalent chromium by amorphous iron sulfide; *Environ. Sci. Technol.*; 31, 2039-2044; 1997.

Pettine, M.; Campanella, L.; Reduction of hexavalent chromium by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in acidic solutions; *Environ. Sci. Technol.*; 36, 901-907; 2002.

Ponder, S.; Darab, J.; Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported, nonoscale zero-valent iron; *Environ. Sci. Technol.*; 34, 2564-2569; 2000.

Powell, R.; Puls, R.; Coupled iron corrosion and chromate reduction: mechanism for subsurface remediation; *Environ. Sci. Technol.*; 29, 1913-1922; 1995.

Pratt, A.; Blowes, D.; Products of chromate reduction on proposed subsurface remediation material; *Environ. Sci. Technol.*; 31, 2492-2498; 1997.

Ritchie, I.M.; A simple electrochemical approach to heterogeneous reaction kinetics; *J. Chem. Ed.*; 75 (9); 1145-1149; 1998.

Seruga, M.; Hasenay, D.; Electrochemical and surface properties of aluminium in citric acid solutions; *J. Appl. Electrochem.*; 31, 961-967; 2001.

Skoog, D.A.; West, D.M.; *Análisis instrumental*; Interamericana; México; 1975.

Suri, R.; Christensen, G.L.; Hazardous and industrial wastes; Proceedings of Thirtieth Mid-Atlantic Industrial and Hazardous Waste Conference; Technomic Publishings; Lancaster, PA; 1998.

Thompson, C.; *Ultraviolet-visible absorption spectroscopy*; Willard-Grant Press; Boston, MA.; 1974.

Treacy, M.; Rudd, A.L.; Electrochemical behaviour of aluminium in the presence of EDTA-containing chloride solutions; *J. Appl. Electrochem.*; 30, 675-683; 2000.

Tremont, R.; Cabrera, C.R.; Electrochemical and surface analysis study of copper corrosion protection by 1-propanoethiol and propyltrimethoxysilane: a comparison with 3-mercaptopropyltrimethoxysilane; *J. Appl. Electrochem.*; 32, 783-793; 2002.

Vetter, K.J.; *Electrochemical kinetics; theoretical and experimental aspects*; Academic Press; New York; 1967.

Walsh, F.; *A first course in electrochemical engineering*; The Electrochemical Consultancy; Alresford Press; Hants; 1993.

Wang, J.; Farrell, J.; Investigating the role of atomic hydrogen on chloroethene reactions with iron using Tafel analysis and electrochemical impedance spectroscopy; Environ. Sci. Technol.; 37, 3891-3896; 2003.

Watty, M.; Química analítica; Alhambra; México; 1989.

Wielinga, B.; Iron promoted reduction of chromate by dissimilatory iron-reducing bacteria; Environ. Sci. Technol.; 35, 522-527; 2001.

Wilson, E.; Zero valent metals provide possible solution to groundwater problems; Chem. and Eng. News; July 3; 1995.

Wranglén, G.; An introduction to corrosion and protection of metals; Chapman and Hall; 1985.

Zein El Abedin, S.; Role of chromate, molybdate and tungstate anions on the inhibition of aluminium in chloride solutions; J. Appl. Electrochem.; 31, 711-718; 2001.

Zouboulis, A.; Kydros, K.; Removal of hexavalent chromium anions from solutions by pyrite fines; Wat. Res.; 29 (7); 1755-1760; 1995.