



UNIVERSITAT DE  
BARCELONA

## Comportamiento anódico del aluminio en disoluciones acuosas de ácido propanodioico

Pere-Lluís Cabot Julià



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència **Reconeixement 4.0. Espanya de Creative Commons.**

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia **Reconocimiento 4.0. España de Creative Commons.**

This doctoral thesis is licensed under the **Creative Commons Attribution 4.0. Spain License.**

Rep. 23186

UNIVERSIDAD DE BARCELONA  
FACULTAD DE QUIMICA

COMPORTAMIENTO ANODICO DEL ALUMINIO  
EN DISOLUCIONES ACUOSAS DE ACIDO PROPANODIOICO

Memoria presentada para optar  
al Grado de Doctor en Ciencias  
Químicas por el Licenciado  
Pere-Lluís Cabot Julià

Barcelona, Diciembre de 1983



BIBLIOTECA DE LA UNIVERSITAT DE BARCELONA



0700448607

IV.3) TECNICA POTENCIODINAMICA

Con el fin de ampliar la información obtenida me diante la técnica galvanostática, se estudia el comportamiento potenciodinámico del electrodo en presencia de las mismas disoluciones de ácido propanodioico. Para interpretar las curvas potenciodinámicas que se obtienen con dicho diácido, se realiza un estudio comparativo con disoluciones de ácido sulfúrico a  $\text{pH} = 1,00$ , disoluciones saturadas de ácido bórico y bórax a  $\text{pH} = 6,30$ , y disoluciones de ácido propanodioico  $0,10$  y  $0,50$  M llevadas a  $\text{pH} = 7,0$  mediante la adición de NaOH.

Las velocidades de barrido aplicadas son de 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100 y ocasionalmente de 200 mV/s, para el intervalo de potenciales entre  $-2$  V y  $0,4$  V y entre  $-2$  V y  $2,9$  V vs. ECS. Con la finalidad de investigar posibles puntos característicos situados a potenciales más positivos, en algunas ocasiones se ha realizado un estudio potenciodinámico hasta potenciales de  $10$  V.

Al estudiar el comportamiento potenciodinámico del Al en las disoluciones acuosas de ácido propanodioico se ha encontrado que si se realizan dichas curvas aplicando el barrido inmediatamente después de fijar el potencial de  $-2$  V, no se obtiene reproducibilidad de los resultados. Este hecho puede ser debido, al menos en parte, a la varia ción notable de la intensidad de reducción durante los pri meros segundos que siguen a la aplicación del potencial de  $-2$  V (descrito anteriormente). Teniendo en cuenta que la curva potencioestática a este potencial presenta un punto



de máxima intensidad de reducción en cuyo entorno la intensidad se mantiene prácticamente constante durante un cierto tiempo, se ensayaron las curvas potenciodinámicas a partir de dicho punto, en cuyo caso se encontró que los resultados eran reproducibles. Por esta razón y por el hecho de que hay que suponer que dicho máximo potencioestático corresponde a una situación en la que el electrodo se halla lo más libre de óxido posible, resulta favorable efectuar los seriados potenciodinámicos a partir de estas condiciones. Según se ha descrito anteriormente, las curvas potencioestáticas a  $-2$  V para las disoluciones de ácido propanodioico presentan, después del máximo, una zona de decrecimiento de la intensidad de reducción que, para las concentraciones  $0,05$  y  $0,10$  M culmina en una situación prácticamente estacionaria después de setenta minutos de aplicar el pulso. Con fines comparativos, se han trazado también las curvas potenciodinámicas a partir de dicha situación estacionaria para las concentraciones mencionadas. Para las mismas concentraciones  $0,05$  y  $0,10$  M de ácido propanodioico y una vez completado el primer ciclo potenciodinámico (trazado con el electrodo limpio), se ha estudiado la reducción del electrodo a  $-2$  V con agitación vigorosa del electrolito durante un espacio de tiempo largo y a continuación se ha trazado una nueva curva potenciodinámica con la finalidad de ser comparada con la primera. Seguidamente, se ha repetido la secuencia reducción a  $-2$  V / ciclo potenciodinámico.

Para determinar la influencia de la agitación sobre las curvas potenciodinámicas, se ha investigado dos si

tuaciones extremas: curvas sin agitación y curvas con agitación vigorosa del electrolito, generada por bombeo peristáltico del mismo.

#### IV.3.1) METODO EXPERIMENTAL

El electrodo, pulido como se ha descrito anteriormente, se somete a una polarización catódica a  $-2$  V con agitación vigorosa de la disolución, siendo necesaria ésta última para eliminar los productos de la reducción de las proximidades del electrodo. Una vez alcanzada la intensidad de reducción buscada, se aplica la rampa de potencial triangular simétrica entre  $-2$  V y  $0,4$  V ó bien entre  $-2$  V y  $2,9$  V. En adelante y con el fin de facilitar la exposición de los resultados experimentales, se designará el ciclo potenciodinámico obtenido de esta forma por ciclo (I).

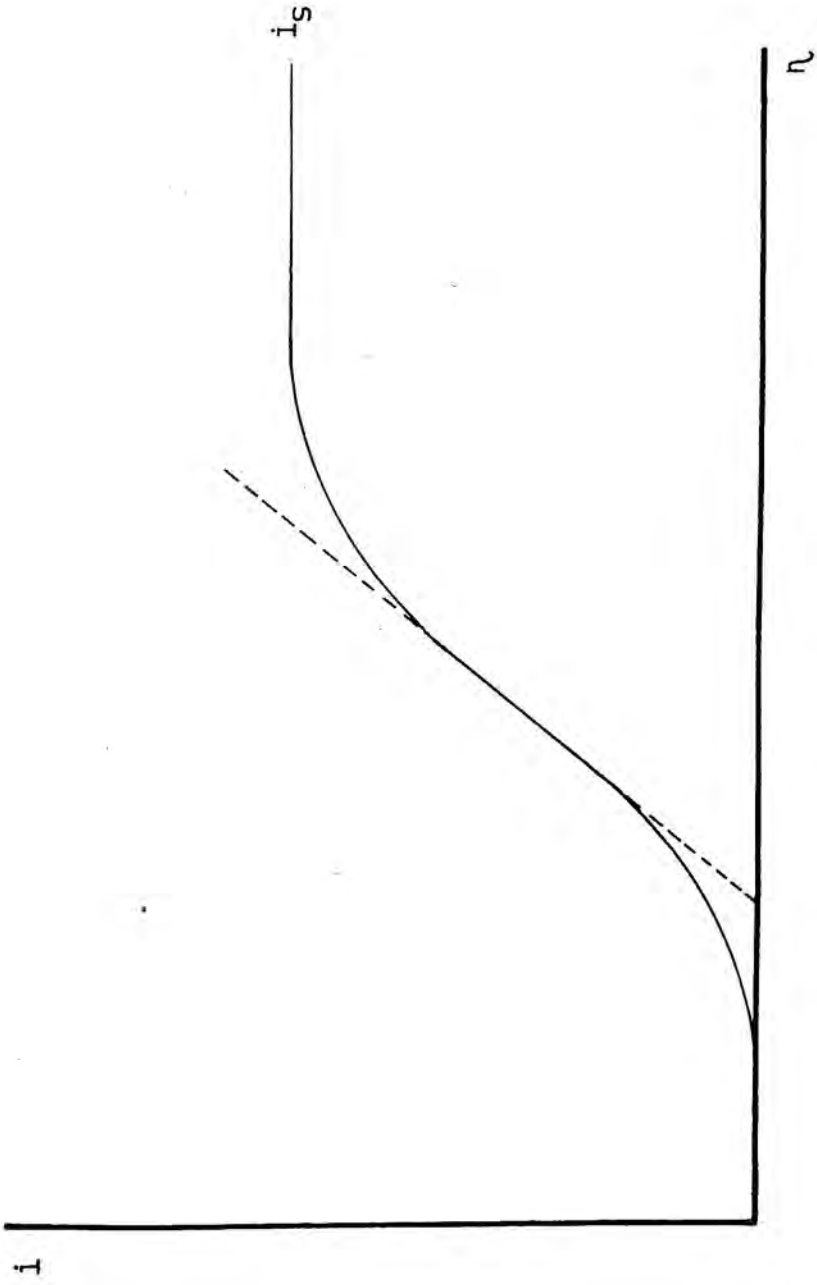
Cuando se pretende realizar curvas potenciodinámicas sin agitación, inmediatamente antes de aplicar dicha rampa de potencial se interrumpe de forma brusca el bombeo peristáltico. La convección resultante afecta solamente a la parte inicial de la curva potenciodinámica, observándose en los resultados experimentales que la diferencia de velocidades de agitación, en uno y otro caso, es suficiente como para poner de manifiesto la existencia de una etapa de difusión. La manera de proceder expuesta limita la presencia de burbujas de  $H_2$  adheridas sobre el electrodo, las cuales podrían de algún modo modificar de forma indeterminada la superficie real del electrodo e impedir la reproducibilidad de los resultados. Por otra parte, la in-

fluencia que pueden poseer las burbujas de  $H_2$  adsorbidas sobre el tramo anódico de la curva potenciodinámica queda reflejada al repetir la experiencia en condiciones de agitación vigorosa del electrolito.

#### IV.3.2) INTRODUCCION TEORICA

En la introducción teórica correspondiente a la técnica galvanostática se encontraba que, a densidad de corriente constante y suponiendo que la estructura de la película de óxido era independiente del grosor, la sobretensión del electrodo aumentaba linealmente con el tiempo. En consecuencia cabe esperar que al aplicar al mismo electrodo una rampa de potencial lineal, se obtenga una situación estacionaria con una densidad de corriente constante. Este hecho se ha confirmado experimentalmente con un electrodo de Al en presencia de un electrolito que dé lugar durante el anodizado, a una película no porosa y adherente con un 100% de rendimiento (19, 92). Si en este caso el electrodo se oxida a un potencial determinado y a continuación se somete a un potencial variable linealmente con el tiempo, partiendo desde un potencial base ligeramente inferior al de pasivación previa hacia valores más anódicos, las curvas potenciodinámicas experimentales que se obtienen son de la forma expuesta en la fig. (IV.3.1).

Si se realiza por ejemplo una pasivación previa a 15 V, al realizar la curva potenciodinámica partiendo de un potencial inferior a este valor, solamente se observa proceso anódico a potenciales ligeramente superiores al de



(IV.3.1)

pasivación previa.

Sin embargo, si se realiza algún cambio estructural en la película pasivante, la forma de la curva potenciodinámica puede presentar un aspecto muy distinto del expuesto en la fig. (IV.3.1). Así, si se somete la película inicial a un tratamiento térmico a temperaturas elevadas, la curva potenciodinámica trazada a continuación presenta un máximo agudo (92). En general, cualquier diferencia estructural entre la película previa y la obtenida potenciodinámicamente conduce a una curva distinta. No obstante, si el barrido potenciodinámico es suficientemente amplio, siempre se obtiene una situación final estacionaria con una densidad de corriente constante  $i_s$ .

Estudiaremos en primer lugar las curvas potenciodinámicas del tipo que se representa en la fig. (IV.3.1).

Supongamos un electrodo de aluminio recién oxidado, con una película de espesor inicial  $X_0$ . Al anodizar de nuevo dicho sistema, la variación del espesor de la película en función del tiempo vendrá dada por la expresión:

$$dx = \frac{M}{nF\beta} i dt \quad (\text{IV.2.74})$$

cuya integración conduce al resultado:

$$X = X_0 + \frac{M}{nF\beta} \int_0^t i dt \quad (\text{IV.3.1})$$

Según la ecuación (IV.2.65) y suponiendo  $\eta_0 = 0$ , se puede escribir:

$$\eta = \bar{E} \left( X_0 + \frac{M}{nF\beta} \int_0^t i dt \right) \quad (\text{IV.3.2})$$

Introduciendo en la ecuación (IV.3.2) la (IV.2.72), se obtiene:

$$\eta = \frac{\ln(i/A)}{B} \left( X_0 + \frac{M}{nF\beta} \int_0^t i dt \right) \quad (\text{IV.3.3})$$

Si se aplica al sistema considerado una rampa de potencial constante, se puede escribir:

$$\eta = (d\eta/dt)t \quad (\text{IV.3.4})$$

Sustituyendo en la ecuación (IV.3.3) y diferenciando, se llega a la ecuación:

$$\frac{dy}{y \ln(y)} + \frac{\frac{BnF\beta}{AM} \frac{d\eta}{dt} - y \ln(y)}{y \ln(y)} \approx \frac{dt}{t} \quad (\text{IV.3.5})$$

en donde se ha definido  $y = i/A$  (IV.3.6)

En condiciones estacionarias, la densidad de corriente será constante, con un valor que designaremos por  $i_s$ , en cuyo caso:

$$y_s = i_s/A \quad (\text{IV.3.7})$$

Según las ecuaciones (IV.2.71) y (IV.2.63)

$$y_s \ln(y_s) = \frac{BnF\beta}{MA} \frac{d\eta}{dt} \quad (\text{IV.3.8})$$

Por lo tanto:

$$\frac{dy}{y \ln(y)} + \frac{\frac{BnF\beta}{MA} \frac{d\eta}{dt} - y \ln(y)}{y_s \ln(y_s) - y \ln(y)} \approx \frac{dt}{t} \quad (\text{IV.3.9})$$

Integrando y tomando antilogaritmos, resulta:

$$t \approx \frac{x_0}{B(d\eta/dt)} \ln(y) \exp\left(\int_1^y \frac{dy}{y_s \ln(y_s) - y \ln(y)}\right) \quad (\text{IV.3.10})$$

en donde se han impuesto las condiciones límite:

$$y = 1 \text{ para } t = 0$$

$$t/\ln(y) = \frac{x_0}{B(d\eta/dt)} \text{ para } t = 0$$

La integral anterior puede resolverse con mucha aproximación suponiendo  $\ln(y) \approx \ln(y_s)$ , lo cual se justifica por el hecho de que  $\ln(y)$  varía lentamente con  $y$ . Realizando un cálculo se obtiene que el error introducido con esta aproximación es menor del 0,1 % para un valor de  $\ln(i_s/A) = 33$ . Resolviendo la ecuación (IV.3.10) se llega a:

$$\eta \approx \frac{x_0}{B} \ln(i/A) \left(1 - \frac{i}{i_s}\right)^{-1/\ln(i_s/A)} \quad (\text{IV.3.11})$$

Esta expresión describe muy bien la curva potenciodinámica de la figura (IV.3.1).

A continuación se deducirá la dependencia entre el campo eléctrico y la velocidad de barrido de potenciales, en condiciones estacionarias. Consideremos un electrodo de aluminio de sección  $S$  sobre el que se está produciendo una película de óxido de modo potenciodinámico. En el instante  $t$ , la caída de potencial a través de la película de espesor  $x$ , es  $V_{ox}$ , y el potencial impuesto por el



circuito externo es  $V_a$ .  $V_a$  varía linealmente con el tiempo, de forma:

$$V_a = V_a^0 + vt \quad (\text{IV.3.12})$$

en donde  $V_a^0$  es el potencial en el que se inicia el barrido potenciodinámico y  $v$  es la velocidad de barrido:

$$v = dV_a/dt \quad (\text{IV.3.13})$$

En condiciones estacionarias  $i_s$  es constante y por tanto:

$$dV_a/dt = dV_{ox}/dt \quad (\text{IV.3.14})$$

En estas condiciones, el campo eléctrico en el seno del óxido es independiente de  $t$ . Sea  $E_v$  su valor. Dado que  $i_s$  depende de  $v$ , tendremos un valor de  $E_v$  dependiente solamente de  $v$  en condiciones estacionarias. Para una velocidad de barrido determinada, tendremos:

$$dx/dt = v/E_v \quad (\text{IV.3.15})$$

que representa la velocidad de crecimiento de la película en condiciones estacionarias ( $i=i_s$ ).

Por otra parte,

$$dx = dV_{ox}/E_v \quad (\text{IV.3.16})$$

La ley de Faraday adopta en este caso la expre-



si3n siguiente:

$$dx/dt = Mi_s/nF\eta \quad (IV.3.17)$$

Igualando las ecuaciones (IV.3.15) y (IV.3.17):

$$v/E_v = Mi_s/nF\eta \quad (IV.3.18)$$

de donde resulta:

$$v = ME_v i_s/nF\eta \quad (IV.3.19)$$

Introduciendo la ecuaci3n (IV.2.63), se obtiene:

$$v = ME_v A \exp(BE_v)/nF\eta \quad (IV.3.20)$$

en donde se expresa la dependencia de  $E_v$  con  $v$  en condiciones estacionarias.

### IV.3.3) DISOLUCIONES DE ACIDO PROPANODIOICO

#### IV.3.3.1) CONCENTRACIONES 0,05 y 0,10 M

En los ensayos previos a la aplicación sistemática de la técnica potenciodinámica, se ha puesto de manifiesto una notable dependencia de las curvas voltamétricas con el estado superficial del electrodo. En consecuencia, conviene definir exactamente el pretratamiento del electrodo para interpretar correctamente los resultados experimentales.

Por lo tanto, se ha subdividido la presente sección en dos partes:

1) En la primera subsección se describen los resultados experimentales correspondientes a las curvas potenciodinámicas que se han designado por ciclos (I). Dichos ciclos se han obtenido según se expone en la sección IV.3.1, correspondiendo a la secuencia: pulido mecánico y químico/ 1ª reducción a -2 V (durante 1 ó 70 minutos)/ ciclo potenciodinámico (I).

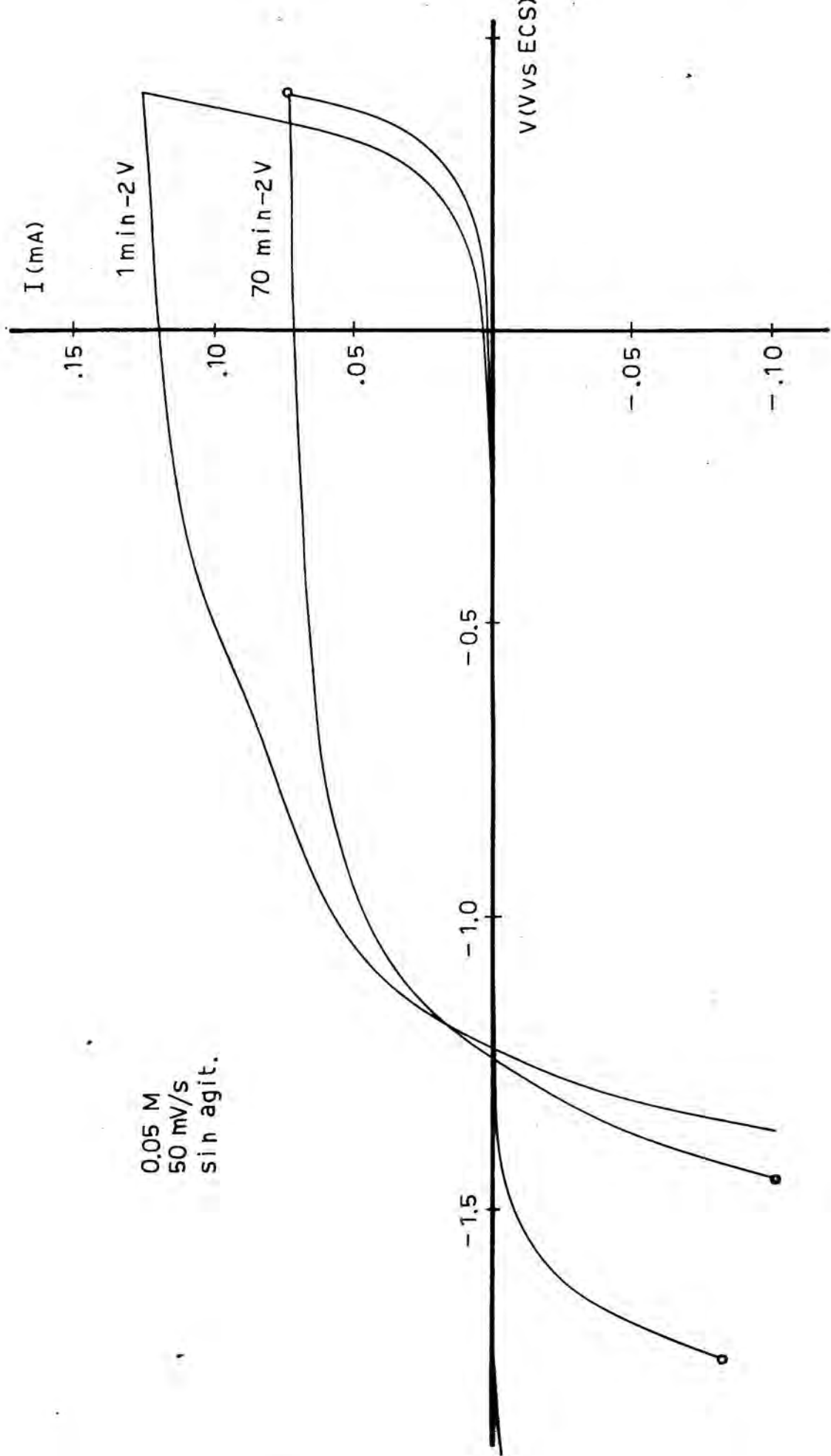
2) En la segunda subsección se exponen los correspondientes a la realización de ciclos potenciodinámicos sucesivos con o sin etapa de reducción intermedia entre ciclo y ciclo. La secuencia experimental enlaza con la correspondiente a la subsección 1): ciclo (I)/ 2ª reducción a -2 V (durante un tiempo suficientemente largo)/ ciclo (II). Se comparan los resultados con la secuencia realizada sin la 2ª reducción a -2 V.

#### IV.3.3.1.1) CICLO POTENCIODINAMICO (I)

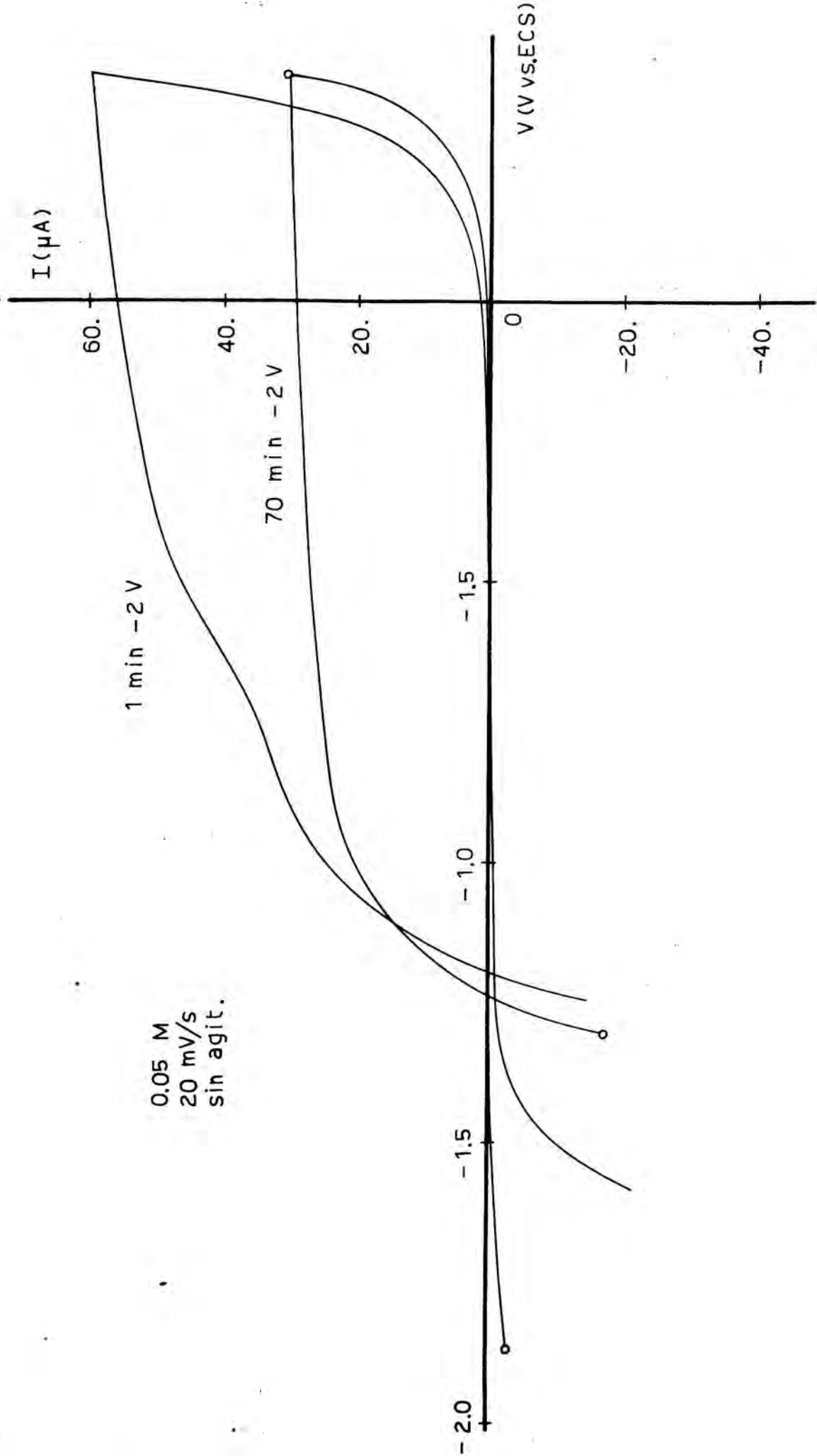
En las figuras (IV.3.2,3,4,5,6,7,8,9 y 10) se muestran las curvas representativas correspondientes a los ciclos potenciodinámicos (I). Su forma es relativamente simple, presentando pocas variaciones de una curva a otra. Con independencia de la concentración, de la velocidad de barrido, de la agitación y de la duración del pretratamiento a  $-2 V$ , el ciclo (I) presenta las siguientes características generales:

a) Partiendo de una intensidad de reducción determinada, al potencial de  $-2 V$ , se encuentra un decrecimiento paulatino de la intensidad a medida que el potencial adquiere valores más anódicos (tramos A y A' de la figura (IV.3.2)), con un valor nulo a un potencial determinado, que designaremos por  $V_{I=0}$ . Entre  $-2 V$  y  $V_{I=0}$ , la intensidad de reducción decrece monótonamente, dando al trazado potenciodinámico una forma convexa entre ambos valores de potencial. El valor de la intensidad presenta una variación sustancial en el entorno de  $V_{I=0}$ , tanto en el tramo catódico como en el anódico.

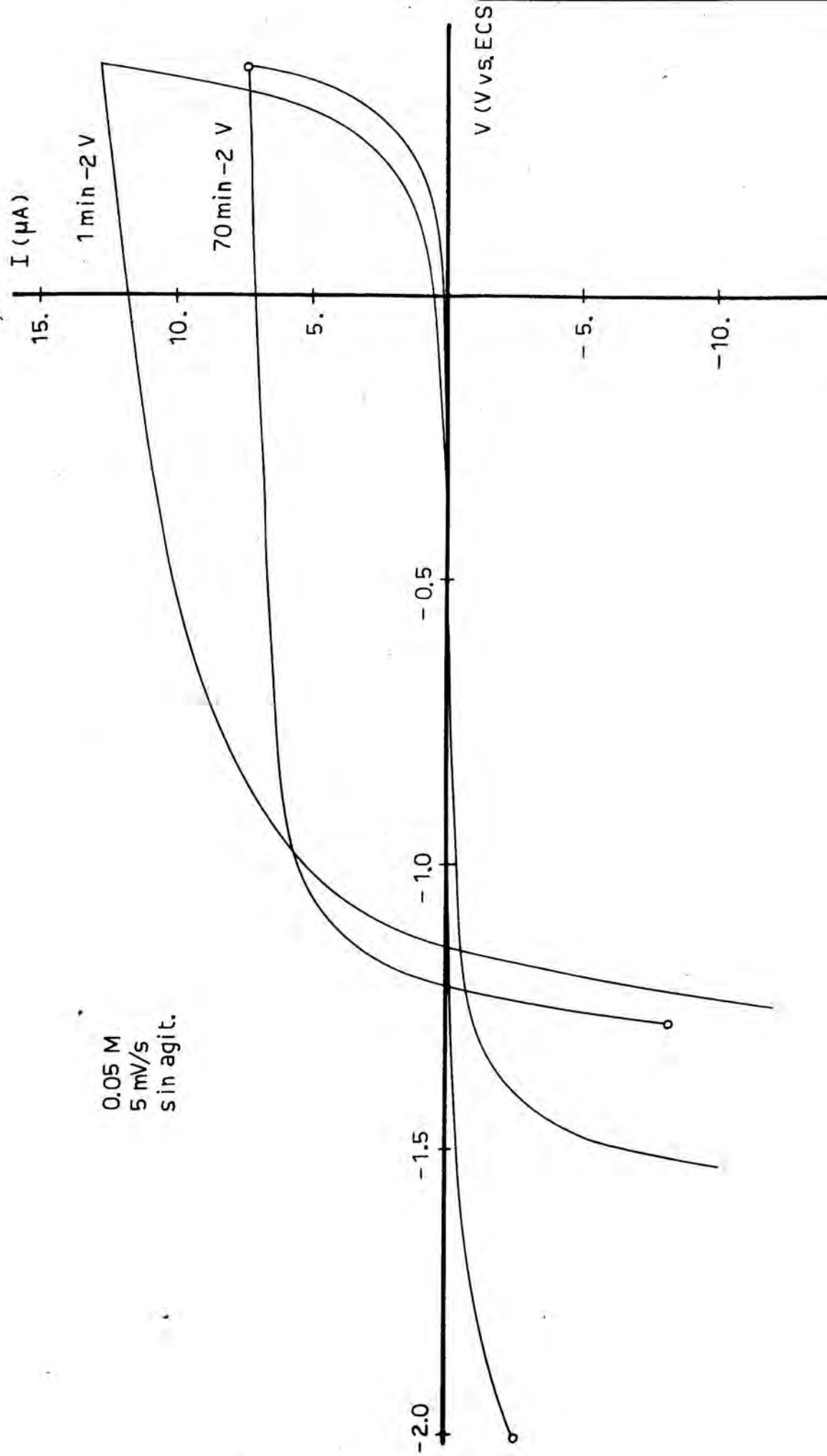
b) A partir de  $V_{I=0}$ , la corriente anódica aumenta, aunque disminuyendo continuamente su pendiente (tramos B y B' de la figura (IV.3.2)). Posteriormente, la intensidad tiende a un valor límite (tramos C y C' de la figura (IV.3.2)). Sin embargo, para una amplitud de barrido de  $4,9 V$  (entre  $-2$  y  $2,9 V$ ), sólo se obtiene corriente estacionaria para la velocidad de barrido de  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . No se encuentra en ningún caso la existencia de máximo potenciodinámico.



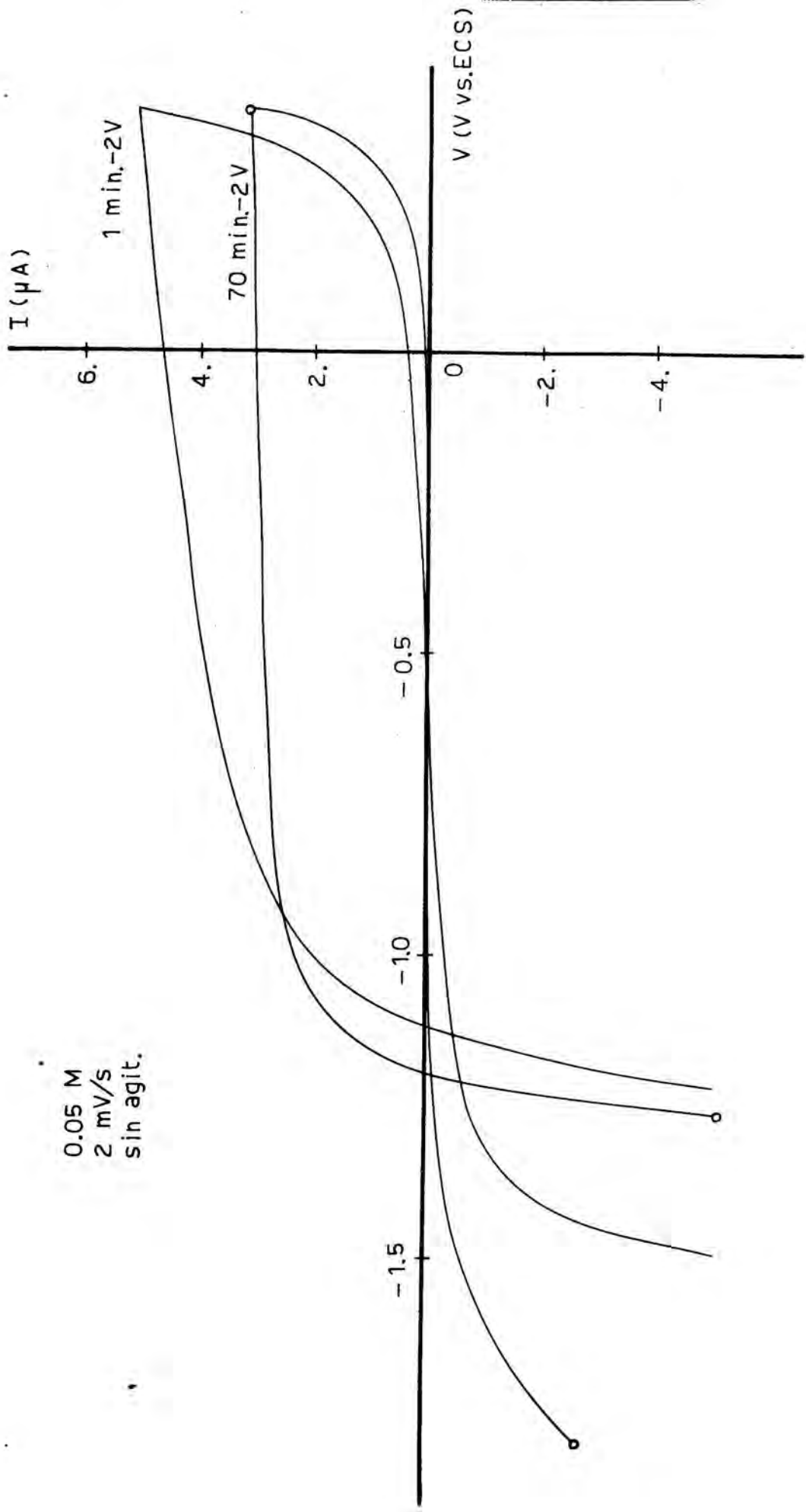
(IV.3.2)



(IV.3.3)

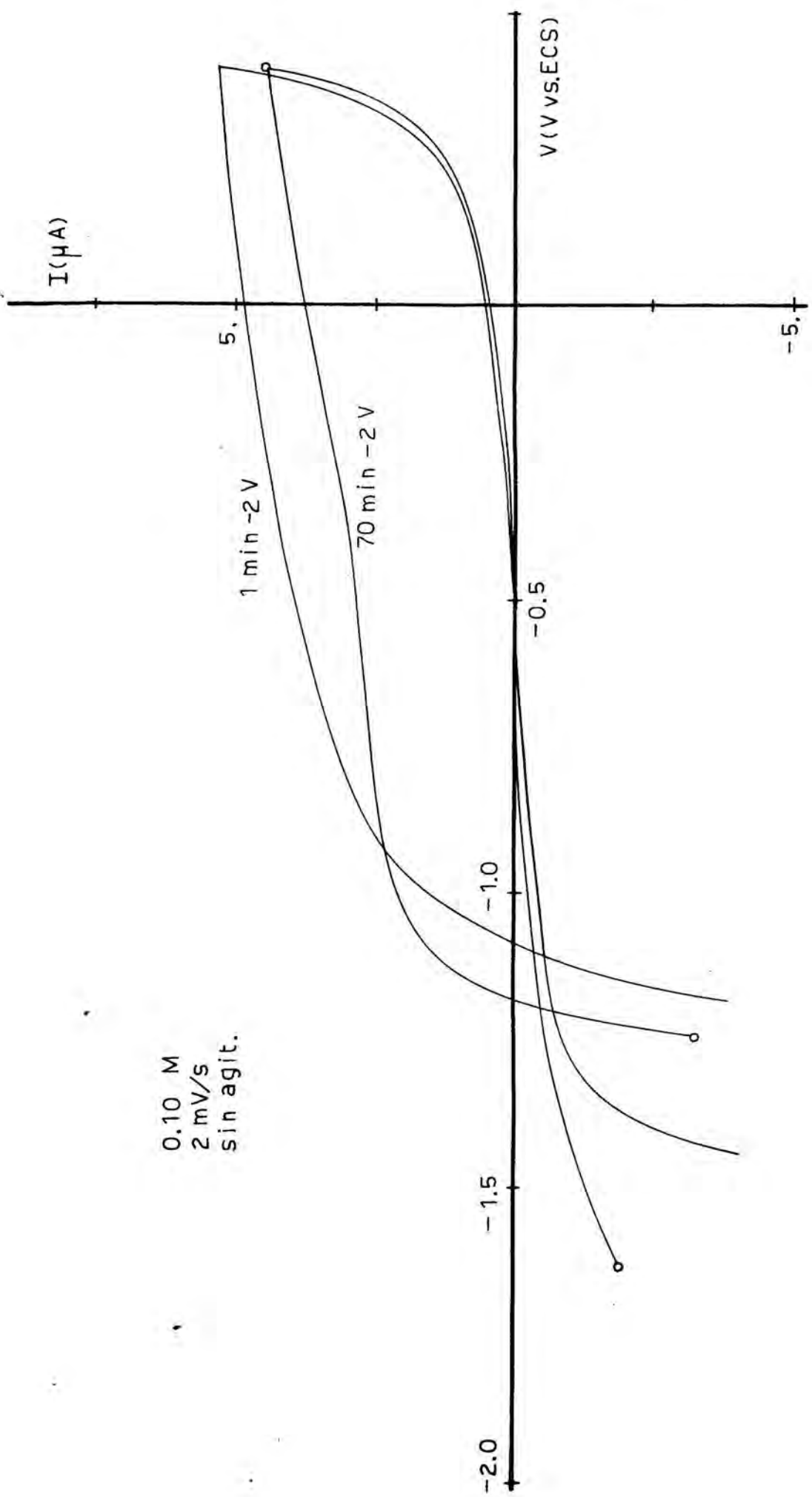


(IV.3.4)



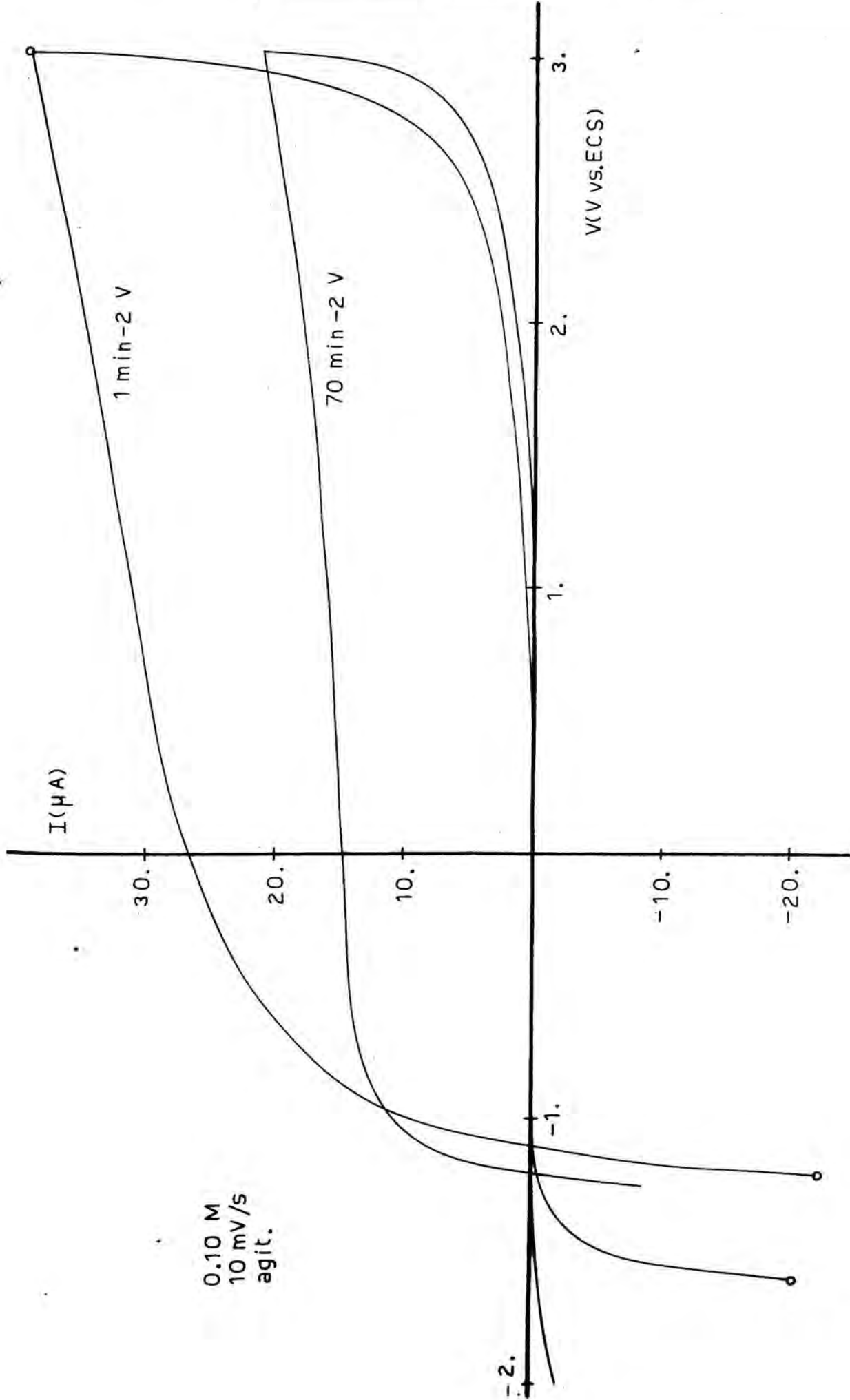
0.05 M  
2 mV/s  
sin agit.

(IV.3.5)

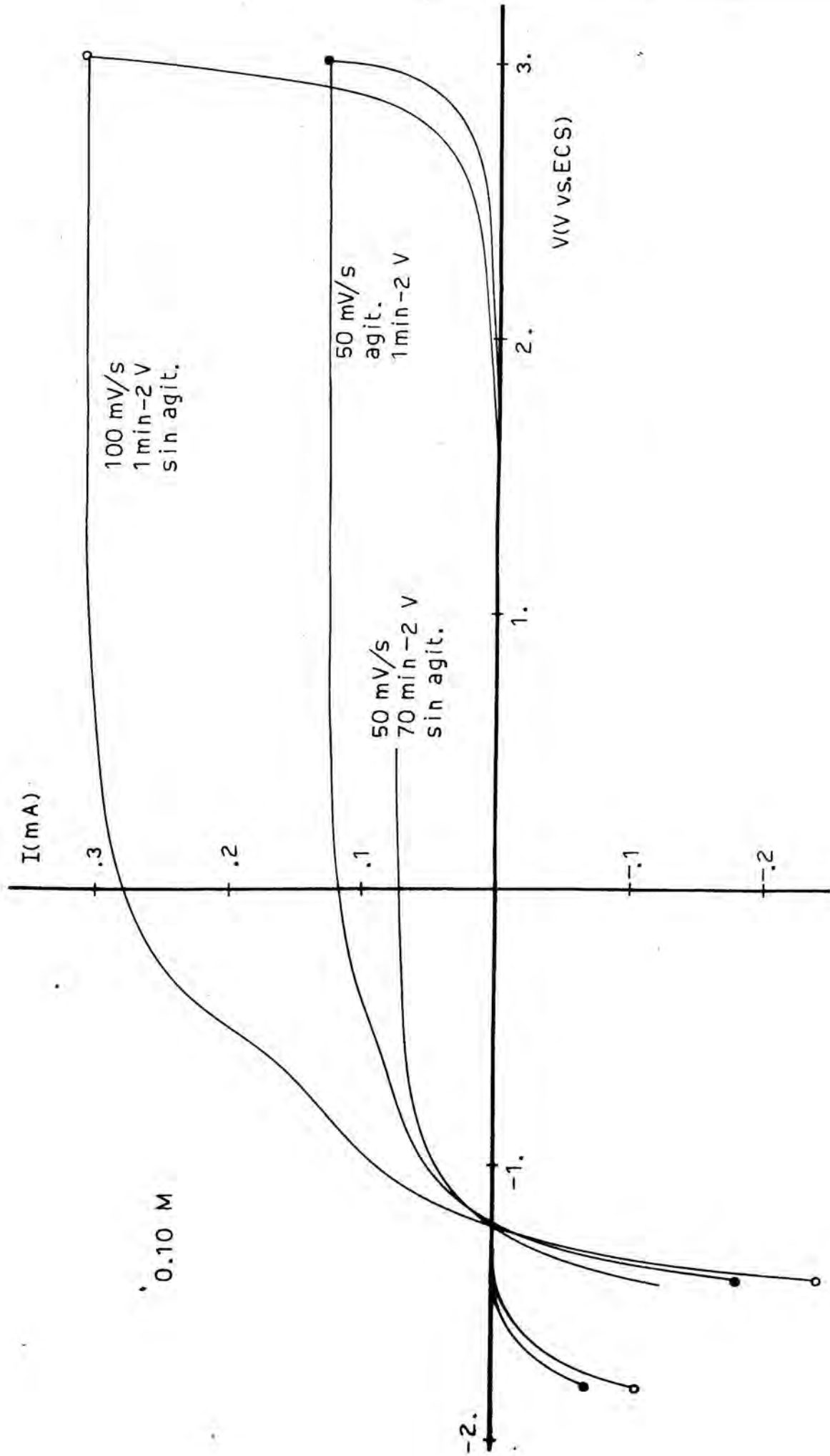


(IV.3.6)

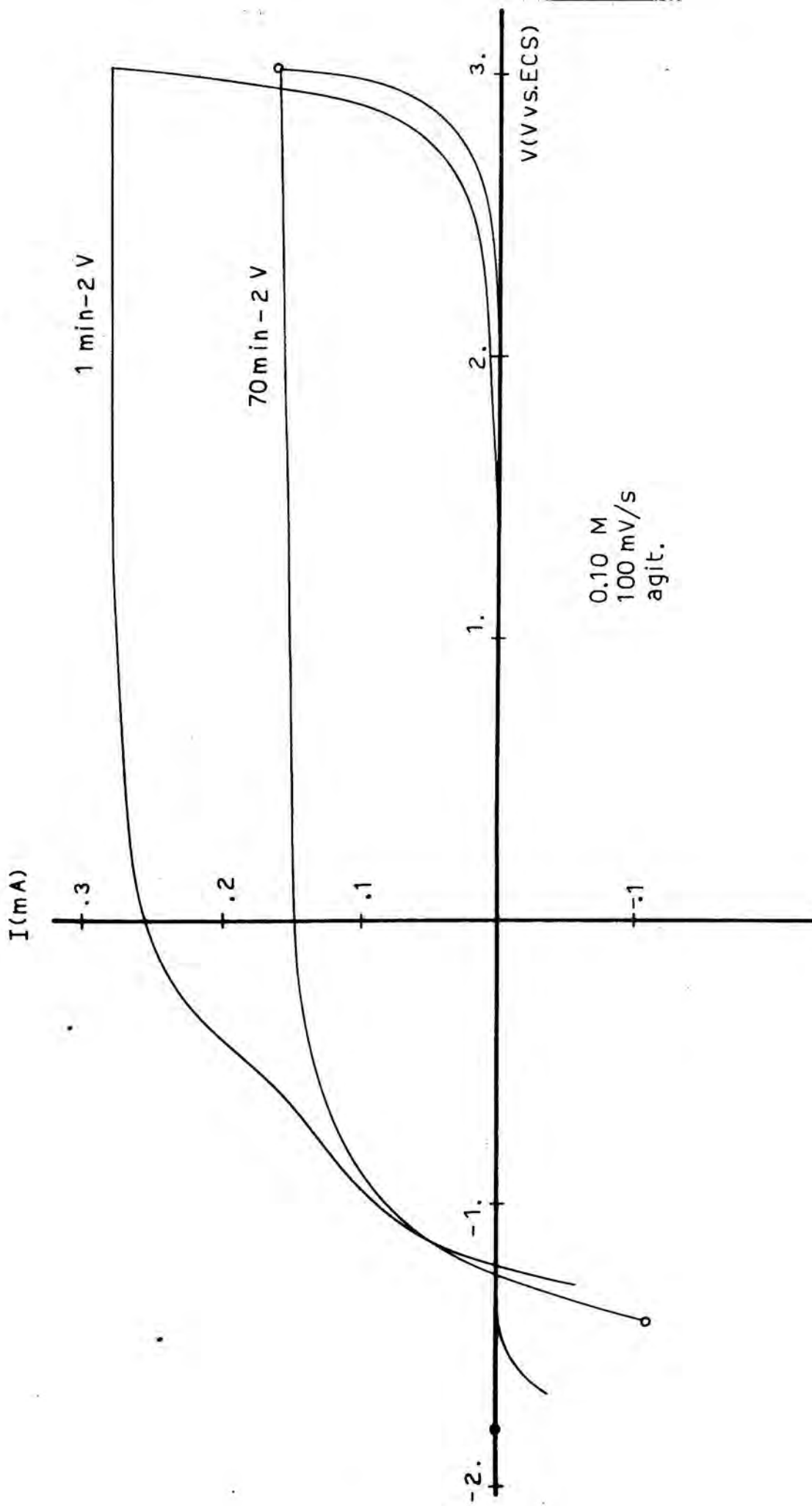




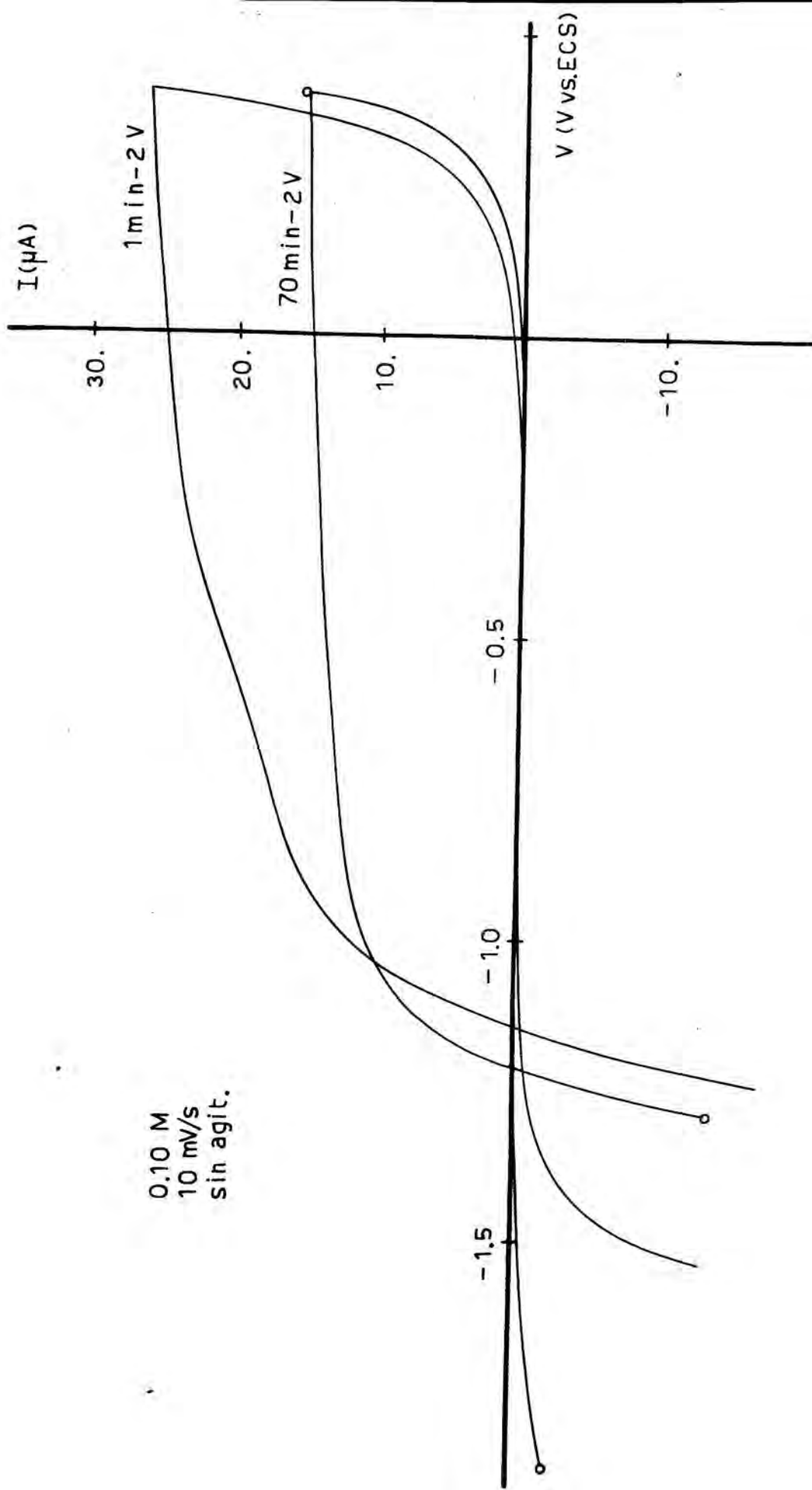
(IV.3.7)



(IV.3.8)



(IV.3.9)



(IV.3.10)

c) Una vez alcanzado el valor más anódico de la curva (0,4 ó 2,9 V), el potencial invierte su recorrido, manteniendo su misma velocidad de barrido. La intensidad anódica decrece bruscamente (tramos D y D' de la figura (IV.3.2)), adquiriendo un valor prácticamente nulo a potenciales más positivos que el correspondiente a  $V_{I=0}$ .

d) Siguiendo el trazado de la curva potenciodinámica en este sentido, se encuentra una pequeña corriente catódica ya antes de  $V_{I=0}$ . En una cierta zona de potenciales más negativos que este último, la intensidad catódica aumenta bruscamente (tramos E y E' de la figura (IV.3.2)). Es importante observar que los valores de la intensidad catódica hasta -2 V son sustancialmente menores que los correspondientes a los tramos A y A' (figura (IV.3.2)). La curva es también convexa en las regiones E y E', sin presentar tampoco ningún punto característico.

En la descripción de la forma general de las curvas potenciodinámicas se ha omitido el considerar la existencia de una zona característica, precisamente por detectarse sólo cuando la duración de la prepolarización catódica es de un minuto. Dicha zona característica consiste en un hombro de corriente (región H de la figura (IV.3.2)), el cual aparece a potenciales algo más positivos que  $V_{I=0}$ , localizándose en un entorno amplio próximo a -0,7 V. Este potencial coincide sensiblemente con el medido en condiciones estacionarias en circuito abierto (sección IV.1.3).

Es importante observar que la agitación del electrolito no influye en la forma de las curvas.

Son datos representativos de las curvas potenciodinámicas experimentales, los valores de las magnitudes que se definen a continuación:

a)  $I_{-2V(i)}$  = la intensidad de reducción a -2 V después de un minuto ó de setenta minutos (Pre. -2 V) de aplicado el pulso con agitación.

b)  $I_{-2V(f)}$  = la intensidad de reducción a -2 V una vez completado el primer ciclo potenciodinámico.

c)  $V_{I=0}$  = el potencial al que corresponde una intensidad cero para el primer semiciclo del barrido potenciodinámico.

d)  $I_{0,4V}$  y  $I_{2,9V}$  = las intensidades anódicas correspondientes a los potenciales de 0,4 V y 2,9 V para el primer semiciclo potenciodinámico.

e)  $Q_I$  = carga catódica correspondiente al primer semiciclo potenciodinámico, entre los potenciales de -2 V y  $V_{I=0}$ .

f)  $Q'_{II}$  = carga anódica correspondiente al primer semiciclo de la curva, entre los potenciales de  $V_{I=0}$  y 0,4 V.

g)  $Q''_{II}$  = carga anódica correspondiente al primer semiciclo potenciodinámico, entre los potenciales de 0,4 V

TABLA (IV.3.1)

Resultados experimentales correspondientes a las curvas potenciodinámicas obtenidas para la disolución 0,05 M de ácido propanodioico. En este caso, la amplitud del barrido de potenciales es de 2,4 V y las determinaciones han sido realizadas sin agitación.

$v$ (mV/s)	Pre.-2V	$V_{I=0}$ (V)	$I_{0,4V}$ (mA)	$I_{-2V(p)}$ (mA)
2	1min	-1,119	0,0051	-0,13
2	70min	-1,185	0,0032	-0,0072
5	1min	-1,152	0,0126	-0,22
5	70min	-1,210	0,0081	-0,0028
10	1min	-1,188	0,0246	-0,22
10	70min	-1,224	0,0159	-0,0040
20	1min	-1,200	0,0584	-0,34
20	70min	-1,238	0,0296	-0,0040
50	1min	-1,236	0,126	-0,26
50	70min	-1,255	0,074	-0,0040
100	1min	--	--	--
100	70min	-1,269	0,151	-0,0050

TABLA (IV.3.2)

Resultados experimentales correspondientes a las curvas potenciodinámicas obtenidas para la disolución 0,05 M de ácido propanodioico. En este caso, la amplitud del barrido de potenciales es de 2,4 V y las determinaciones han sido realizadas sin agitación.

$v$ (mV/s)	Pre.-2V	$Q_I$ (mC)	$Q'_{II}$ (mC)	$Q_{III}$ (mC)
2	1min	-190,4	2,91	-13,8
2	70min	-95,7	2,18	-0,69
5	1min	-79,9	2,99	-9,0
5	70min	-40,1	2,08	-0,10
10	1min	-41,2	3,04	-4,1
10	70min	-20,3	2,10	-0,11
20	1min	-22,0	3,50	-3,0
20	70min	-10,5	2,02	-0,05
50	1min	-9,1	3,10	-1,0
50	70min	-4,0	2,01	-0,02
100	1min	--	--	--
100	70min	-2,1	2,00	-0,01



TABLA(IV.3.3)

Resultados experimentales correspondientes a las curvas potenciodinámicas obtenidas para la disolución 0,10 M de ácido propanodioico.

v (mV/s)	amp. Pre. (V)	Pre. -2V	agit.	$V_{I=0}$ (V)	$I_{0,4V}$ (mA)	$I_{2,9V}$ (mA)	$I_{-2V(f)}$ (mA)
1	2,4	1min	no	-1,071	0,0031	--	-0,076
1	id.	70	no	-1,148	0,0030	--	-0,0096
2	id.	1	no	-1,088	0,0054	--	-0,205
2	id.	70	no	-1,181	0,0044	--	-0,0046
5	id.	1	no	-1,121	0,0124	--	-0,32
5	id.	70	no	-1,200	0,0078	--	-0,0040
10	id.	1	no	-1,159	0,0262	--	-0,44
10	id.	70	no	-1,217	0,0154	--	-0,0036
10	4,9	1	si	-1,107	0,0288	0,0384	-0,24
10	id.	70	si	-1,209	0,0154	0,0209	-0,002
20	2,4	1	no	-1,188	0,0500	--	-0,38
20	id.	70	no	-1,229	0,0296	--	-0,0072
20	4,9	1	si	-1,161	0,0526	0,0612	-0,20
50	2,4	1	no	-1,224	0,128	--	-0,42
50	id.	70	no	-1,248	0,074	--	-0,006
50	4,9	1	si	-1,200	0,121	0,131	-0,20
100	2,4	1	no	-1,245	0,243	--	-0,40
100	id.	70	no	-1,257	0,154	--	-0,016
100	4,9	1	si	-1,229	0,269	0,281	-0,29
100	id.	1	no	-1,214	0,296	0,308	-0,30
100	id.	70	si	-1,263	0,151	0,158	0,00
100	id.	70	no	-1,263	0,151	0,158	0,00

TABLA (IV.3.4)

Resultados experimentales correspondientes a las curvas potenciodinámicas obtenidas para la disolución 0,10 M de ácido propanodioico.

v (mV/s)	Pre. -2V	amp. (V)	agit.	Q <sub>I</sub> (mC)	Q' <sub>II</sub> (mC)	Q'' <sub>II</sub> (mC)	Q <sub>II</sub> (mC)	Q <sub>III</sub> (mC)
1	1min	2,4	no	-415,7	3,17	--	--	-16,4
1	70	id.	no	-264,4	2,92	--	--	-2,36
2	1	id.	no	-232,2	2,97	--	--	-20,8
2	70	id.	no	-131,8	2,42	--	--	-0,87
5	1	id.	no	-104,0	2,92	--	--	-11,5
5	70	id.	no	-52,1	2,08	--	--	-0,24
10	1	id.	no	-55,2	3,14	--	--	-7,8
10	70	id.	no	-26,2	2,08	--	--	-0,04
10	1	4,9	si	-62,4	3,25	8,35	11,60	-4,24
10	70	id.	si	-27,3	2,07	4,40	6,47	-0,06
20	1	2,4	no	-28,1	3,08	--	--	-3,5
20	70	id.	no	-13,6	2,02	--	--	-0,09
20	1	4,9	si	-30,7	3,06	7,16	10,22	-1,73
50	1	2,4	no	-11,8	3,15	--	--	-1,5
50	70	id.	no	-5,5	--	--	--	-0,02
50	1	4,9	si	-12,0	2,84	6,27	9,11	-0,70
100	1	2,4	no	-6,0	2,96	--	--	-0,7
100	70	id.	no	-3,1	2,02	--	--	-0,03
100	1	4,9	si	-6,0	2,96	6,94	9,90	-0,52
100	1	id.	no	-7,6	3,21	7,57	10,78	--
100	70	id.	si	-2,7	2,01	3,88	5,89	0,00
100	70	id.	no	-2,7	2,01	3,88	5,89	0,00

y 2,9 V.

h)  $Q_{III}$  = carga catódica correspondiente al semiciclo de retorno del primer ciclo potenciodinámico (I).

Se calculan los valores de estas magnitudes para todas las curvas potenciodinámicas. En las tablas (IV.3.1, 2, 3 y 4) se muestran los valores correspondientes, en función de la velocidad de barrido ( $v$ ), de la amplitud del barrido de potenciales (amp.), de la agitación (agit.) y de la duración del pretratamiento a -2 V con agitación (Pre. -2 V).

#### IV.3.3.1.2) CICLOS POTENCIODINAMICOS SUCESIVOS CON Y SIN ETAPA DE REDUCCION INTERMEDIA

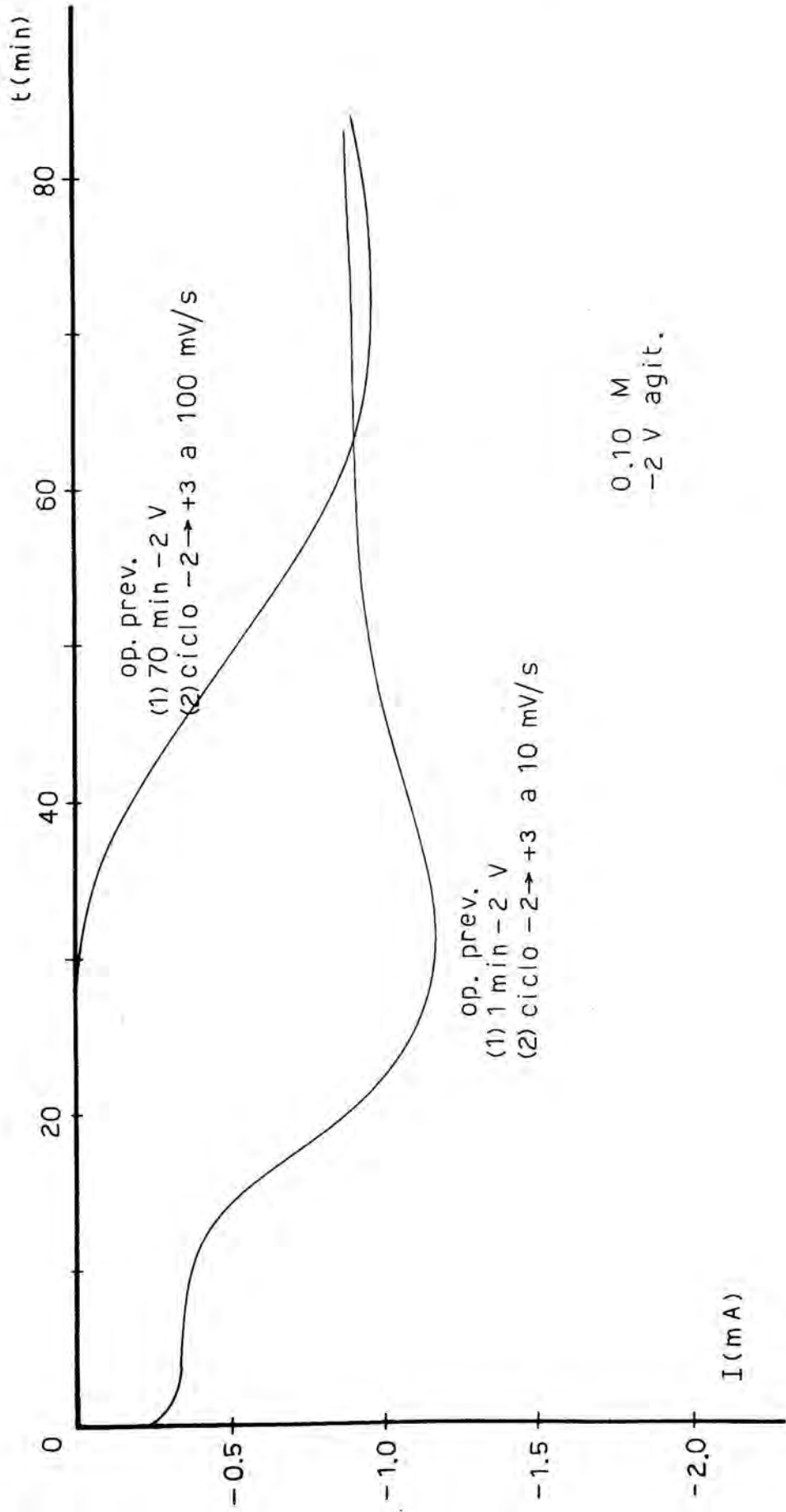
Cuando se realizan ciclos potenciodinámicos consecutivos entre -2 V y 0,4 V o bien entre -2 V y 2,9 V, sin mediar demora entre los mismos, se encuentra que los valores absolutos de las intensidades anódicas y catódicas a cada potencial es, ciclo a ciclo, cada vez menor. Después del ciclo (I), objeto de la sección anterior, solamente se observa una corriente anódica distinta de cero a potenciales próximos al valor más anódico de la zona que se cubre en el barrido potenciodinámico. Paulatinamente, a cada ciclo, la intensidad de reducción a -2 V y la anódica al potencial más positivo (-0,4 o bien 2,9), se hace menor.

Con la finalidad de averiguar la eficacia de la

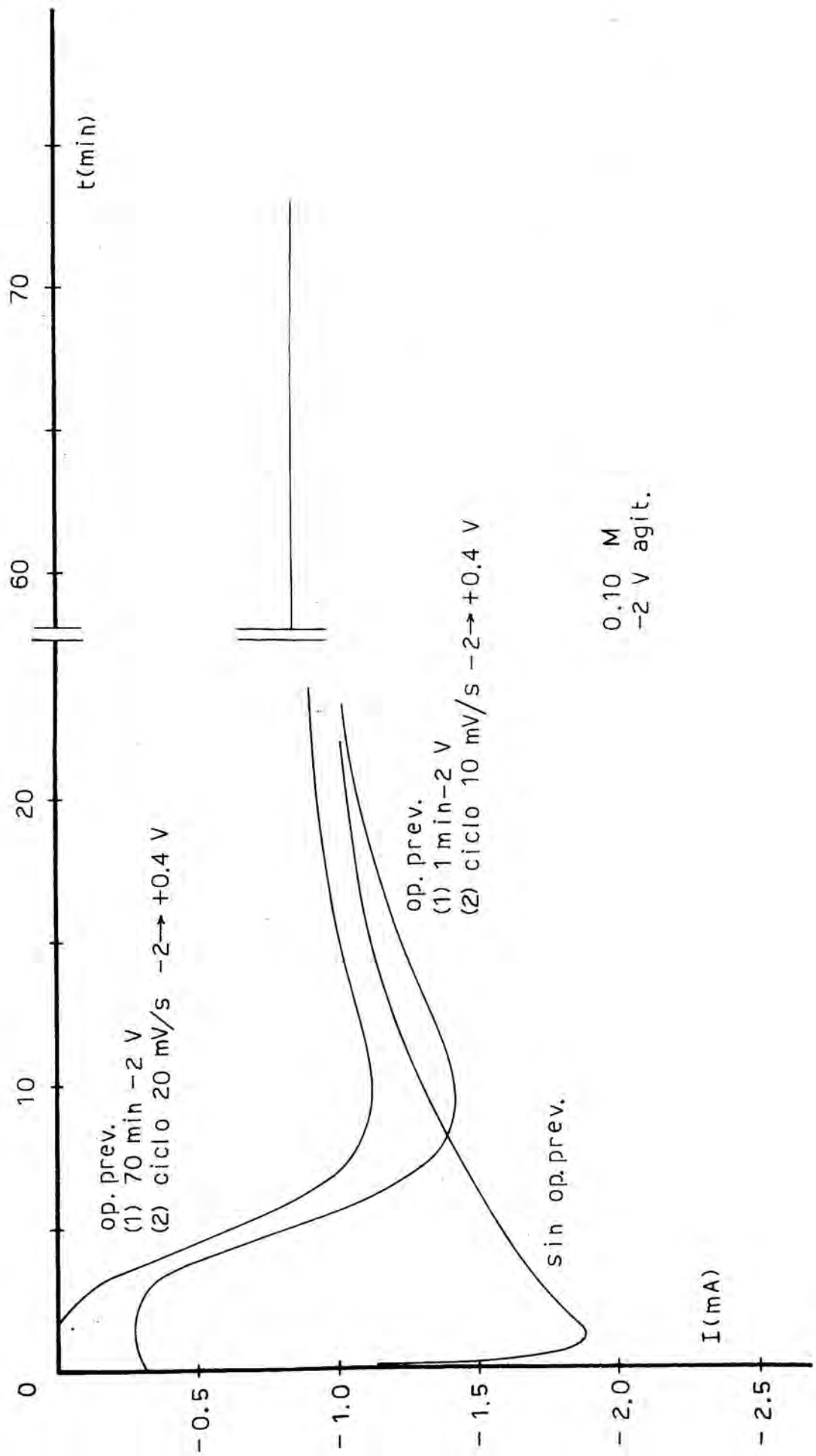
reducción catódica en la eliminación de la película de óxido depositada sobre el metal durante la oxidación potenciodinámica, se han realizado secuencias reducción catódica/ oxidación potenciodinámica. Se denominarán las operaciones del modo siguiente: pulido mecánico y químico / 1ª reducción a -2 V / ciclo (I) / 2ª reducción a -2 V / ciclo (II).

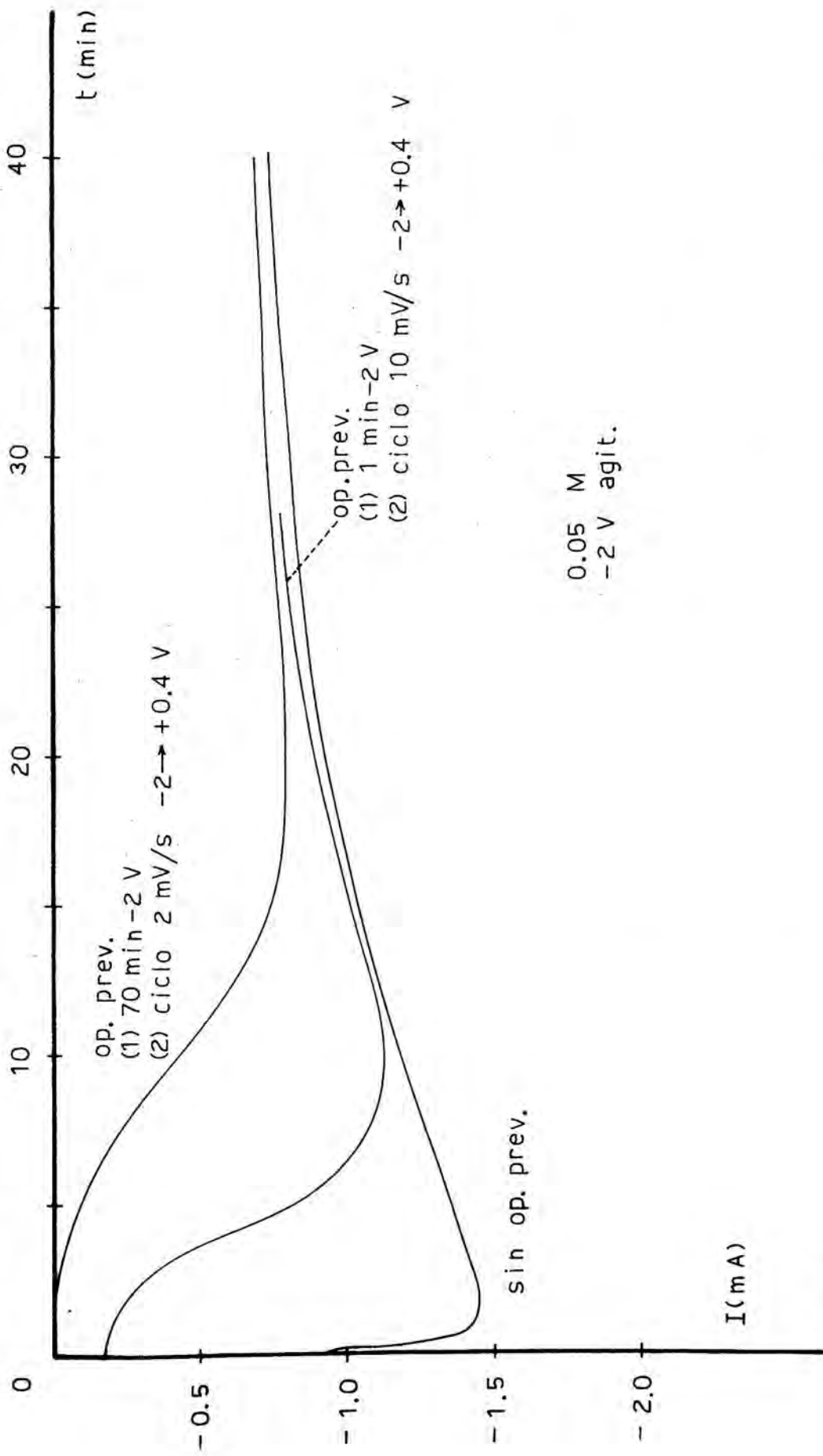
En las fig. (IV.3.11, 12 y 13) se representan las curvas potencioestáticas correspondientes a las segundas reducciones a -2 V. Se encuentra para todas ellas una morfología igual, la cual es a su vez idéntica a la de la 1ª reducción a -2 V. Sin embargo, los valores de la intensidad de reducción en los primeros minutos depende considerablemente de las operaciones previas. Así, después de realizar la secuencia 1ª reducción a -2 V (70 min) / ciclo (I), se halla que los valores de la intensidad catódica a -2 V durante los primeros minutos son menores que cuando se efectúa dicha reducción a continuación de una 1ª reducción a -2 V (1 min) / ciclo (I).

No obstante, es importante observar que la 2ª reducción potencioestática termina en todos los casos en condiciones estacionarias iguales, dependientes solamente de la concentración y de la agitación. Es decir, que para una determinada concentración de ácido malónico y después de cierto tiempo de reducción a -2 V con agitación vigorosa del electrolito, más allá del máximo catódico potencioestático, se obtiene una intensidad de corriente estacionaria independiente de las operaciones previas citadas. Dichas condiciones estacionarias son idénticas a las que re



(IV.3.11)





(IV.3.13)

sultan de una primera reducción a  $-2$  V durante 70 minutos con agitación vigorosa del electrolito. Se han realizado secuencias hasta una tercera reducción a  $-2$  V, en cuyo caso se obtiene también la misma situación estacionaria.

Un tiempo de 50 minutos de reducción es suficiente para llegar a las condiciones estacionarias si el barrido potenciodinámico previo cubre solamente hasta el potencial de  $0,4$  V (figuras (IV.3.12 y 13)). Sin embargo, cuando el ciclo se realiza entre  $-2$  y  $3$  V se requiere un tiempo por lo menos sesenta minutos superior, aparte de que en este caso, si la primera reducción ha sido de 70 minutos, no se obtiene una corriente catódica distinta de cero hasta después de unos treinta minutos de haber aplicado la segunda reducción a  $-2$  V (fig. (IV.3.11)).

Las cargas catódicas totales consumidas después de 60 minutos de haber aplicado la segunda reducción en los casos siguientes son:

a) Para la concentración  $0,05$  M y para la secuencia 1ª reducción a  $-2$  V (1 min) / ciclo entre  $-2$  y  $0,4$  V a  $10$  mV/s:  $-2,752$  C .

b) Para la misma concentración y la secuencia 1ª reducción a  $-2$  V (70 min) / ciclo (I) a  $2$  mV/s entre  $-2$  y  $0,4$  V:  $-2,158$  C .

c) Para la concentración  $0,10$  M y la secuencia 1ª reducción a  $-2$  V (1 min) / ciclo (I) a  $10$  mV/s entre  $-2$  y  $0,4$  V:  $-3,388$  C .



d) Para la misma concentración y la secuencia 70 min -2 V (1ª reduc) / ciclo a 50 mV/s entre -2 V y 0,4 V (ciclo (I)): -2,922 C.

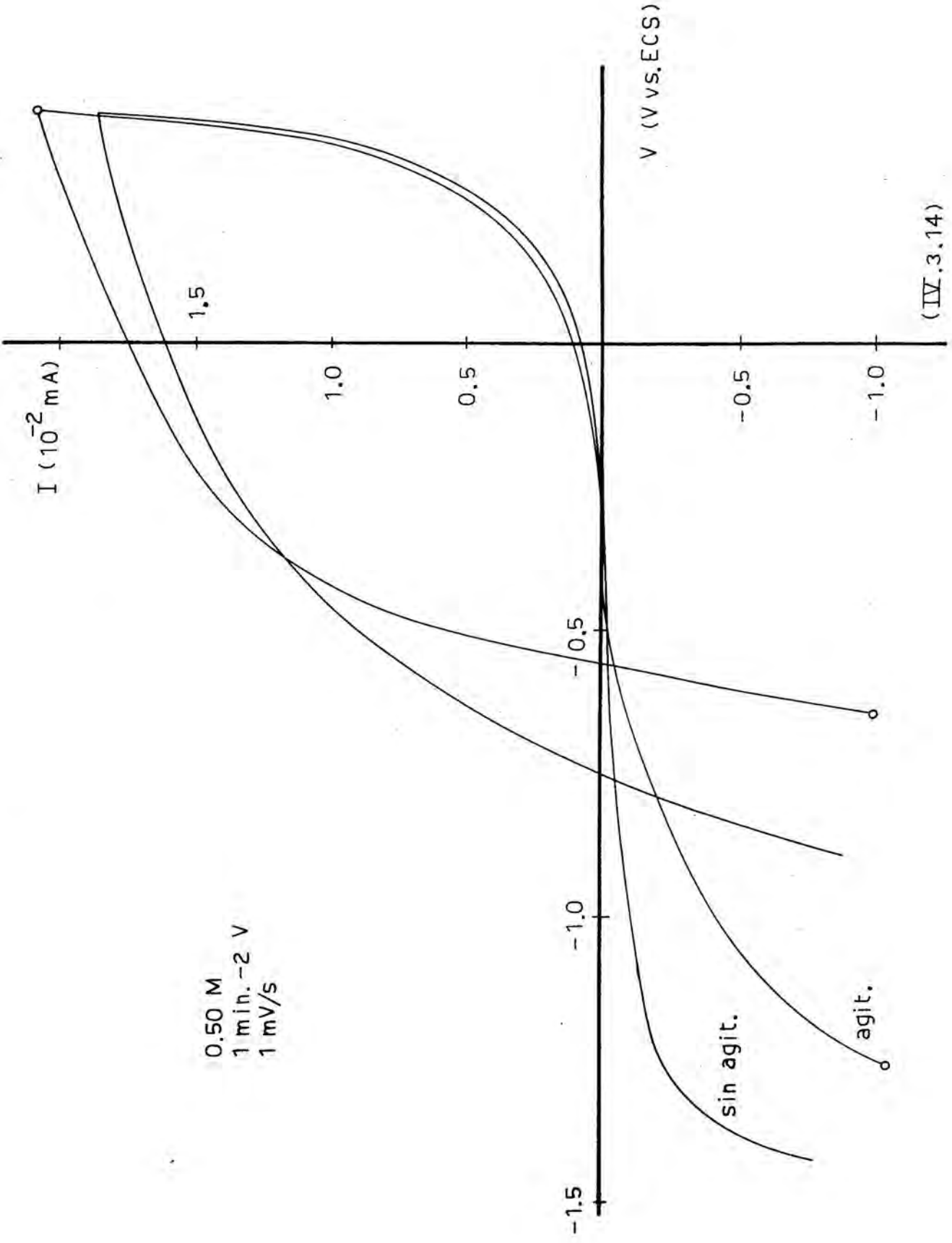
Otro resultado importante, el cual se ha confirmado para todas las velocidades de barrido estudiadas, es que a una velocidad de barrido y concentración determinadas (0,05 M ó 0,10 M), los ciclos potenciodinámicos realizados a continuación de las condiciones estacionarias que se obtienen a -2 V (con independencia de que sean las primeras, segundas ó terceras reducciones) son todos iguales entre sí. Es decir, que se puede reproducir exactamente la curva potenciodinámica trazada a partir de las condiciones estacionarias a -2 V siempre que a continuación se realice otra reducción a -2 V hasta obtener de nuevo igual situación estacionaria. En el caso ideal de que el volumen de disolución fuese suficientemente grande, en una secuencia: reducción n a -2 V hasta condiciones estacionarias / ciclo n / reducción n+1 a -2 V hasta condiciones estacionarias / ciclo n+1, a igual velocidad de barrido y entre los mismos potenciales que el anterior, las curvas potenciodinámicas que se obtendrían para los ciclos n y n+1 serían iguales.

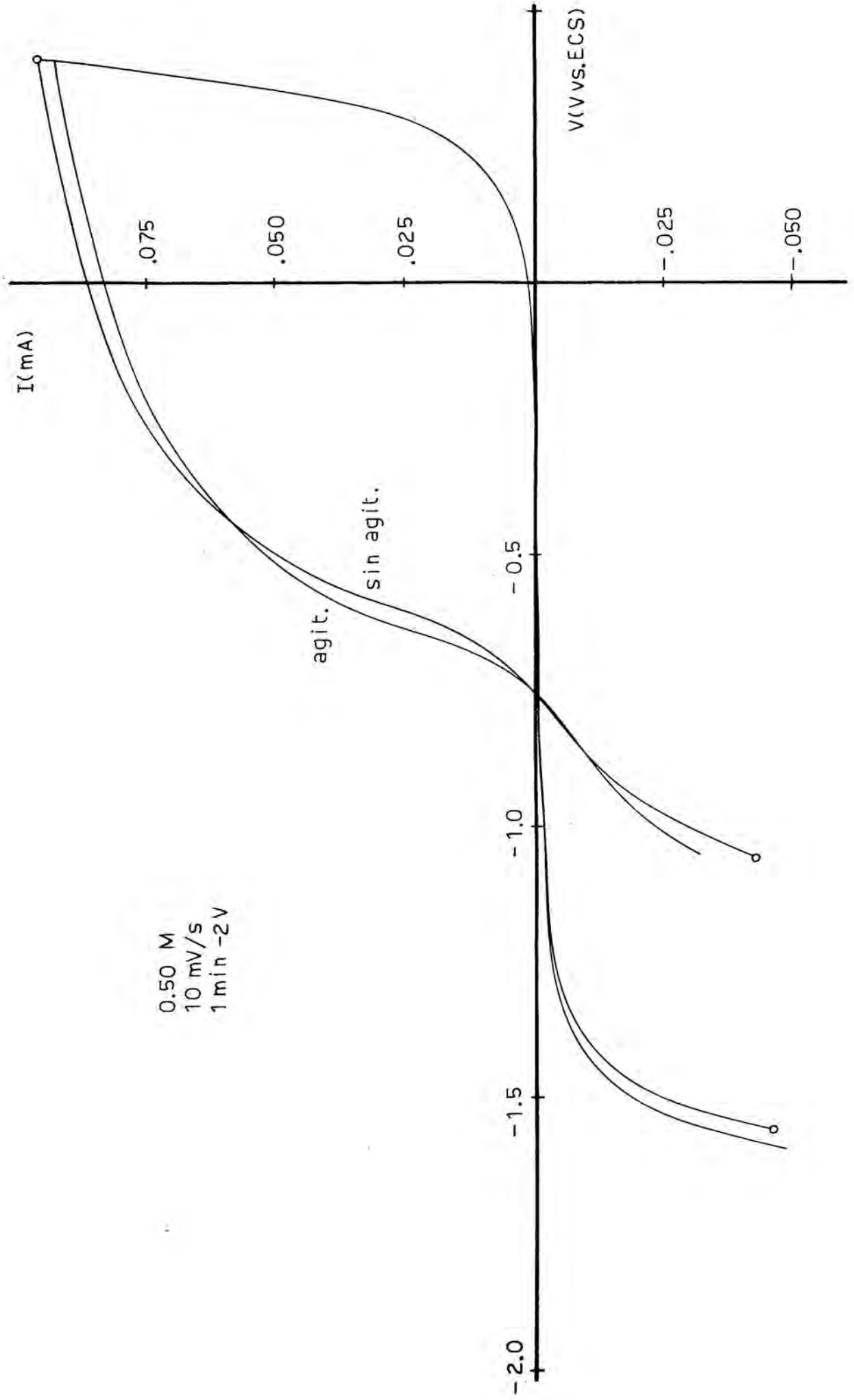
#### IV.3.3.2) CONCENTRACIONES 0,50 y 1,00 M

Después de una prepolarización catódica de un minuto de duración, las curvas potenciodinámicas obtenidas según el método descrito en la sección IV.3.1, presentan las características que se muestran en las figuras (IV.3.14,15,16,17,18 y 19).

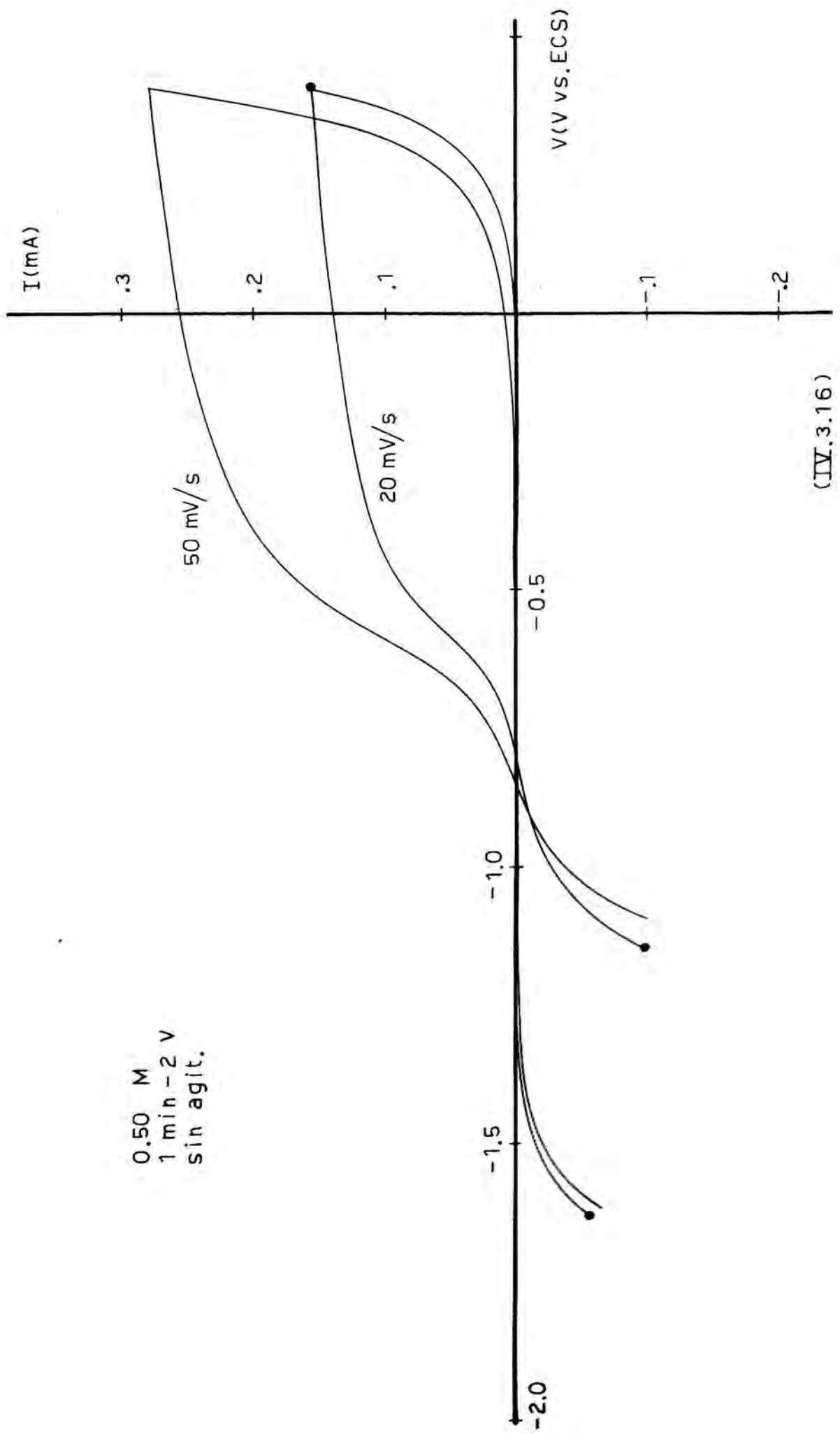
La morfología de las curvas es bastante parecida a la correspondiente a las disoluciones 0,05 y 0,10 M. Sin embargo, para las concentraciones 0,50 y 1,00 M, la región anódica de la curva potenciodinámica aparece a potenciales más positivos y la variación de la intensidad en las proximidades de  $V_{I=0}$  no es tan brusca. Igual que ocurre para las concentraciones 0,05 y 0,10 M, tampoco se halla en este caso ningún máximo en la curva potenciodinámica.

En las tablas (IV.3.5,6,7 y 8), para las que se utiliza la simbología definida en la sección IV.3.3.1.1, se muestran los datos representativos de las curvas obtenidas en presencia de ácido propanodioico 0,50 y 1,00 M, en función de la velocidad de barrido de potenciales y de la agitación.



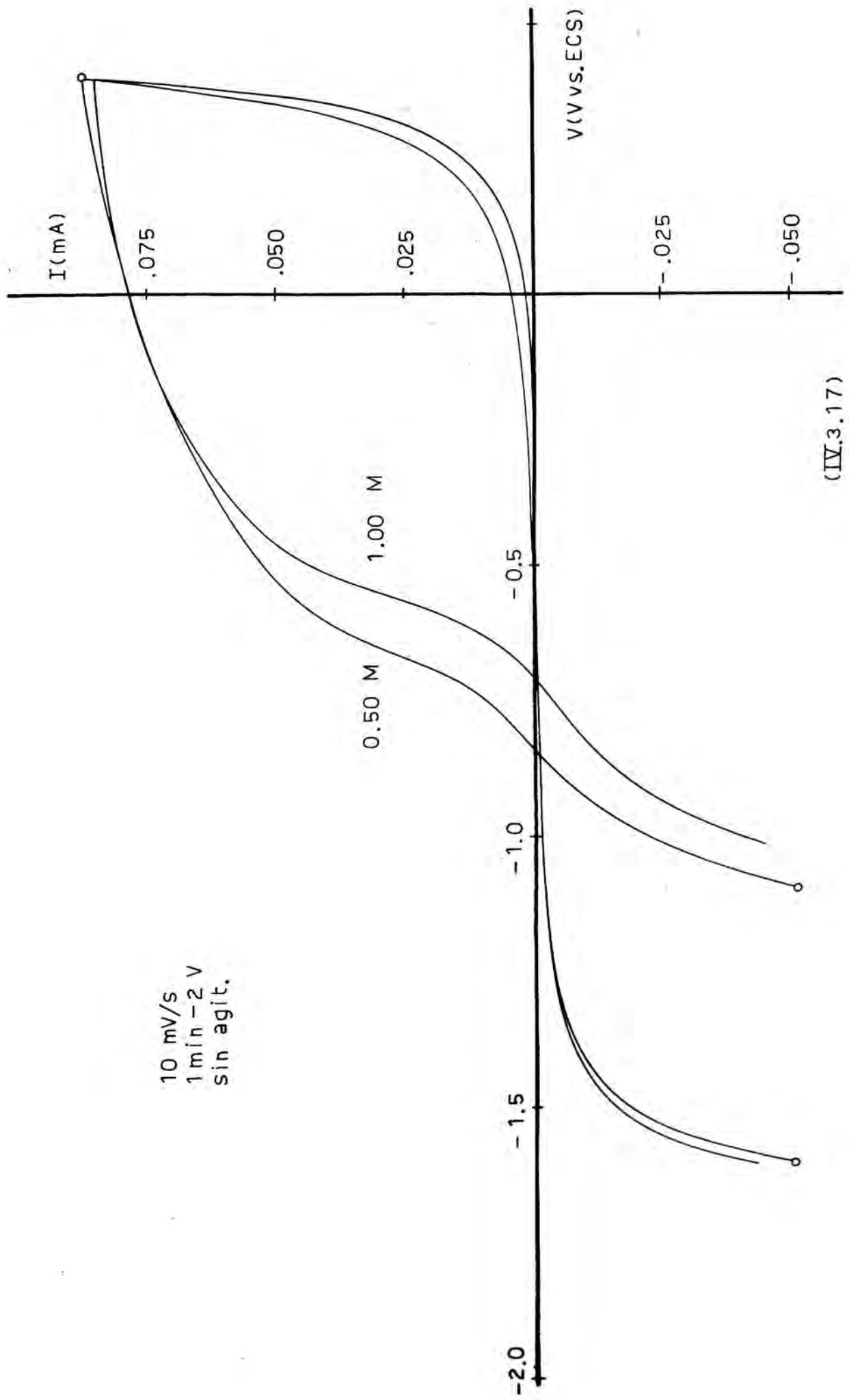


0.50 M  
10 mV/s  
1 min -2V

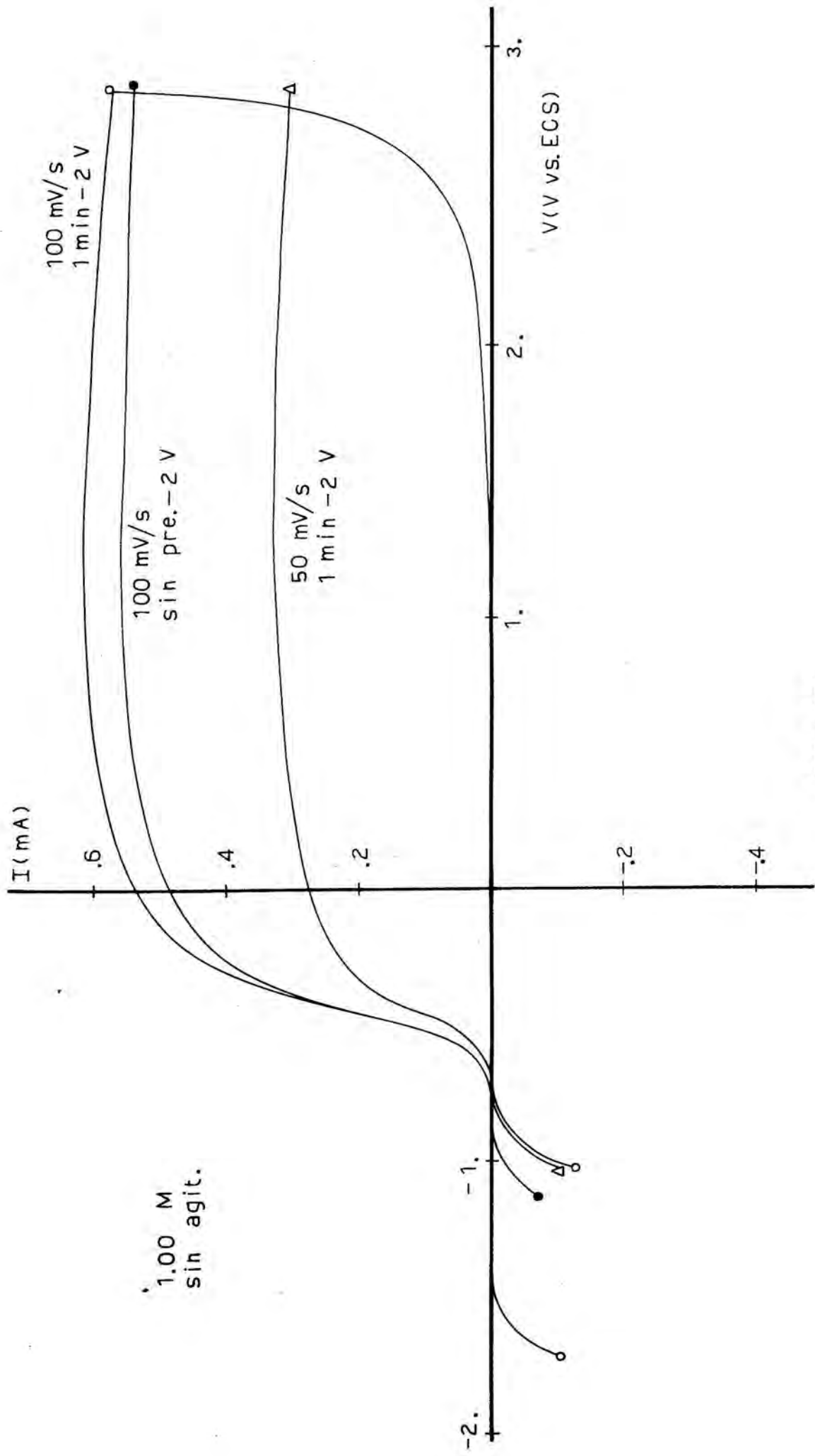


0.50 M  
1 min -2 v  
sin agit.

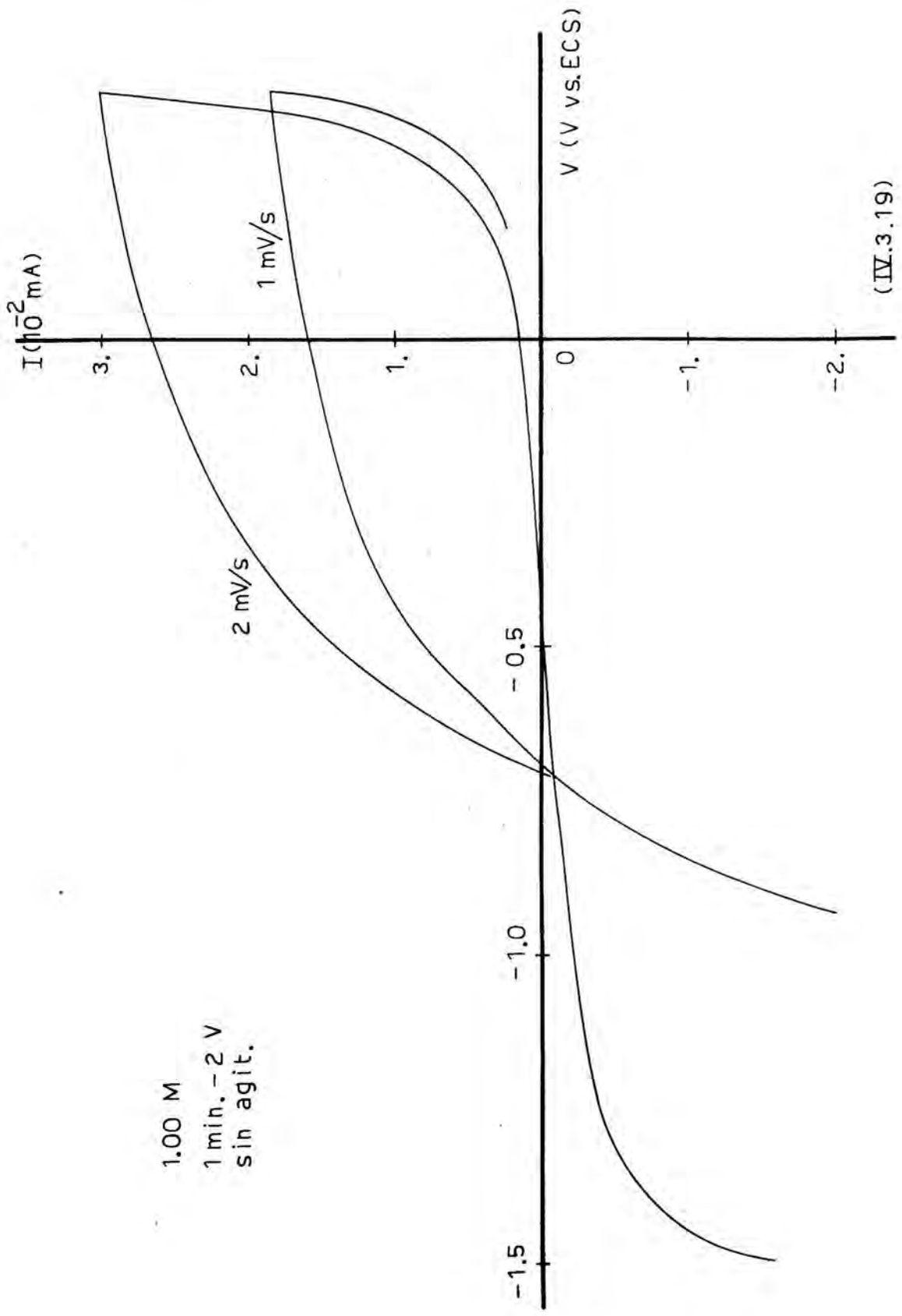
(IV.3.16)



(IV.3.17)



(IV.3.18)



1.00 M  
1 min, -2 V  
sin agit.

(IV.3.19)



TABLA (IV.3.5)

Resultados experimentales correspondientes a las curvas potenciodinámicas obtenidas para la disolución 0,50 M de ácido propanodioico.

v (mV/s)	amp. (V)	agit.	$V_{I=0}$ (V)	$I_{0,4V}$ (mA)	$I_{-2V(f)}$ (mA)
1	2,4	no	-0,747	0,0186	-5,0
1	id.	si	-0,562	0,0206	--
2	id.	no	--	--	--
5	id.	no	-0,786	0,0544	-4,0
10	id.	no	-0,752	0,096	-4,9
10	id.	si	-0,752	0,092	-2,7
20	id.	no	-0,786	0,152	-3,4
50	id.	no	-0,781	0,323	-1,7
100	id.	no	-0,781	0,588	-1,6
100	id.	si	-0,724	0,568	-1,0

TABLA (IV.3.6)

Resultados experimentales correspondientes a las curvas potenciodinámicas obtenidas para la disolución 0,50 M de ácido propanodioico.

v (mV/s)	amp. (V)	agit.	Q <sub>I</sub> (mC)	Q' <sub>II</sub> (mC)	Q <sub>III</sub> (mC)
1	2,4	no	-2072	14,60	-956
1	id.	si	-2736	14,67	--
2	id.	no	- 991	--	-368
5	id.	no	- 480	9,39	-115
10	id.	no	- 269	7,83	- 74,1
10	id.	si	- 208	7,79	- 33,3
20	id.	no	- 129	6,19	- 19,9
50	id.	no	- 51,9	4,72	- 4,8
100	id.	no	- 28,4	4,41	- 2,4
100	id.	si	- 26,6	4,14	- 1,61

TABLA (IV.3.7)

Resultados experimentales correspondientes a las curvas potenciodinámicas obtenidas para la disolución 1,00 M de ácido propanodioico.

v (mV/s)	amp. (V)	agit.	$V_{I=0}$ (V)	$I_{0,4V}$ (mA)	$I_{2,9V}$ (mA)	$I_{-2V(f)}$ (mA)
1	2,4	no	-0,695	0,0184	--	-6,2
2	id.	no	-0,704	0,0300	--	-6,6
5	id.	no	-0,757	0,0536	--	-5,8
10	id.	no	-0,695	0,085	--	-5,6
20	id.	no	-0,695	0,152	--	-4,0
50	4,9	no	-0,712	0,306	0,310	-0,61
100	id.	no	-0,760	0,596	0,574	-0,72

TABLA (IV.3.8)

Resultados experimentales correspondientes a las curvas potenciodinámicas obtenidas para la disolución 1,00 M de ácido propanodioico. Las determinaciones presentes han sido realizadas sin agitación del electrolito.

v (mV/s)	amp. (V)	$Q_I$ (mC)	$Q'_{II}$ (mC)	$Q''_{II}$ (mC)	$Q_{II}$ (mC)	$Q_{III}$ (mC)
1	2,4	-3570	13,91	--	--	-1075
2	id.	-1792	11,68	--	--	- 521
5	id.	- 719	8,90	--	--	- 178
10	id.	- 397	6,83	--	--	- 80,4
20	id.	- 181	5,88	--	--	- 25,4
50	4,9	- 94,3	4,63	15,59	20,22	- 2,0
100	id.	- 44,0	4,58	14,88	19,46	- 1,1

IV.3.4) DISOLUCIONES DE ACIDO BORICO Y BORAX A pH = 6,30.  
COEFICIENTE DE RUGOSIDAD DEL ELECTRODO

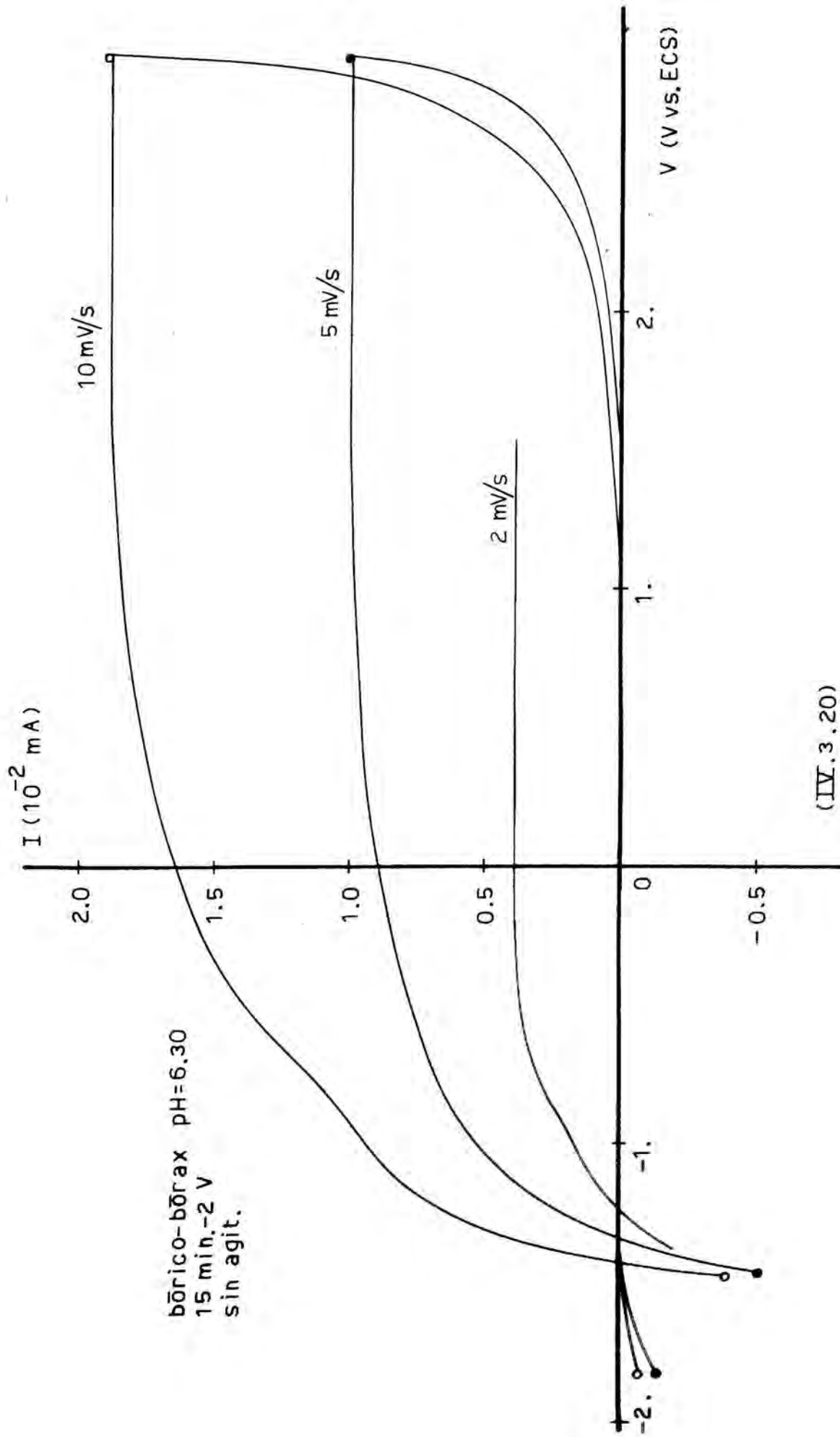
Se ha estudiado el comportamiento potenciodinámico del electrodo de aluminio en disoluciones saturadas de ácido bórico y bórax a pH = 6,30, en función de la velocidad de barrido de potenciales.

El pretratamiento que se ha realizado en este caso consiste en el pulido mecánico y químico detallado en la sección II.5.1, seguido de una polarización catódica a -2 V con agitación vigorosa del electrolito, de quince minutos de duración. Después de dicha polarización se procede a realizar la curva potenciodinámica según el método descrito en la sección IV.3.1, cubriendo el intervalo entre -2 y 0,4 V o bien entre -2 y 2,9 V.

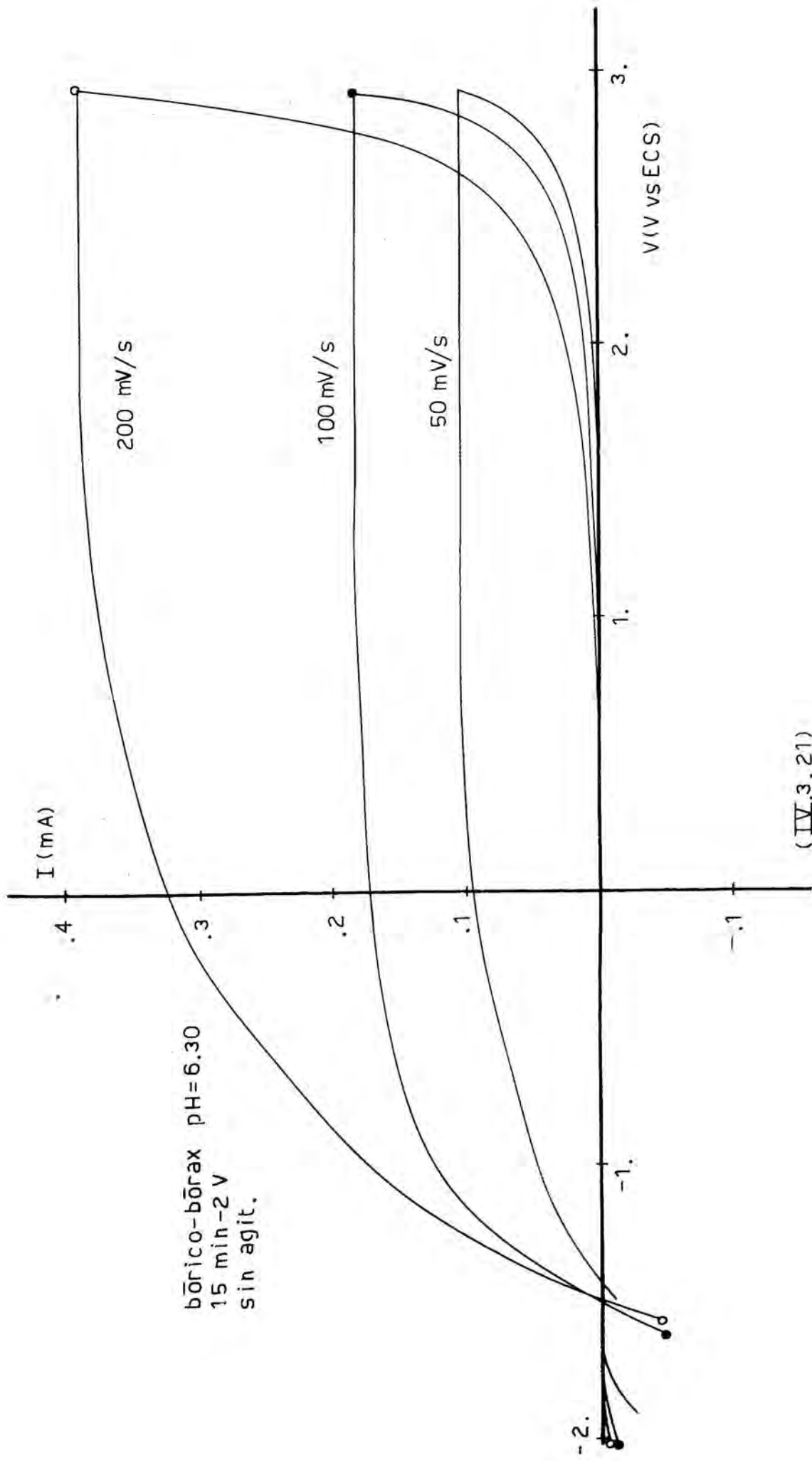
Las curvas experimentales que se obtienen en este caso se representan en las figuras (IV.3.20 y 21). Presentan unas características morfológicas muy parecidas a las correspondientes a las disoluciones de ácido propanodioico 0,05 y 0,10 M. La única diferencia con respecto a éstas últimas es que en todos los casos se obtiene una intensidad de corriente estacionaria. A una velocidad de barrido igual o superior a  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , también se encuentra un hombro de corriente (H de la figura (IV.3.20)).

Los resultados experimentales correspondientes se exponen en las tablas (IV.3.9 y 10), utilizando la simbología definida en la sección IV.3.3.1.1 e indicando por  $I_s$  la intensidad de corriente estacionaria.

En la introducción teórica se llegó al resultado de que, en condiciones estacionarias, la dependencia



(IV.3.20)



(IV.3.21)

TABLA (IV.3.9)

Resultados experimentales correspondientes a las curvas potenciodinámicas obtenidas en disoluciones acuosas saturadas de ácido bórico y bórax a pH = 6,30.

$v$ (mV/s)	$V_{I=0}$ (V)	$I_s$ (mA)
1	-1,210	--
2	-1,255	0,0044
5	-1,356	0,0100
10	-1,424	0,0190
50	-1,439	0,104
100	-1,510	0,184
200	-1,517	0,384



TABLA (IV.3.10)

Resultados experimentales correspondientes a las curvas potendiodinámicas obtenidas en disoluciones acuosas saturadas de ácido bórico y bórax a pH = 6,30.

$v$ (mV/s)	$Q_I$ (mC)	$Q_{II}$ (mC)	$Q'_{II}$ (mC)	$Q''_{II}$ (mC)
1	35,8	--	2,12	--
2	22,5	--	2,78	--
5	8,72	7,37	2,96	4,41
10	4,25	6,92	2,31	4,61
20	2,33	6,74	2,43	4,31
50	1,17	7,66	2,63	5,03
100	0,97	7,17	2,63	4,54
200	0,53	6,96	2,27	4,69

del campo eléctrico ( $E_v$ ) con la velocidad de barrido ( $v$ ), se describe por la ecuación (IV.3.20):

$$v = ME_v A \exp(BE_v) / nF\zeta$$

siendo  $A \exp(BE_v)$  la densidad de corriente estacionaria, designada por  $i_s$ .

Por lo tanto, conociendo los parámetros A y B, se puede calcular  $i_s$  y  $E_v$ . De las curvas experimentales obtenidas se calcula el valor de  $I_s$  y como  $i_s = I_s / s\zeta$ , siendo  $s$  la sección del electrodo, es posible evaluar el coeficiente de rugosidad  $\zeta$ .

En la sección correspondiente a la técnica galvanostática se calculó el coeficiente de rugosidad para la etapa Z, tomando los parámetros A y B que proporciona la bibliografía (92,28):

$$A = \exp(-37,79) \text{ mA.cm}^{-2}$$

$$B = 4,30 \cdot 10^{-6} \text{ cm.V}^{-1}$$

Considerando válidos estos mismos resultados en este caso, se puede resolver la ecuación (IV.3.20) por iteración para obtener  $E_v$ , y a partir de éste calcular  $i_s$ . Los coeficientes de rugosidad calculados de esta forma se muestran en la tabla (IV.3.11), obteniéndose un valor promedio de  $\zeta = 1,25$ , prácticamente coincidente con el obtenido para la etapa Z de las curvas galvanostáticas.

TABLA (IV.3.11)

Coefficiente de rugosidad superficial del electrodo.

$v$ (mV/s)	$E_v$ (MV/cm)	$i_s$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$I_s$ (mA)	$\sigma$
2	7,548	0,0048	0,0044	1,29
5	7,754	0,0116	0,0100	1,21
10	7,911	0,0228	0,0190	1,17
50	8,275	0,109	0,104	1,34
100	8,432	0,213	0,184	1,21
200	8,588	0,419	0,384	1,29

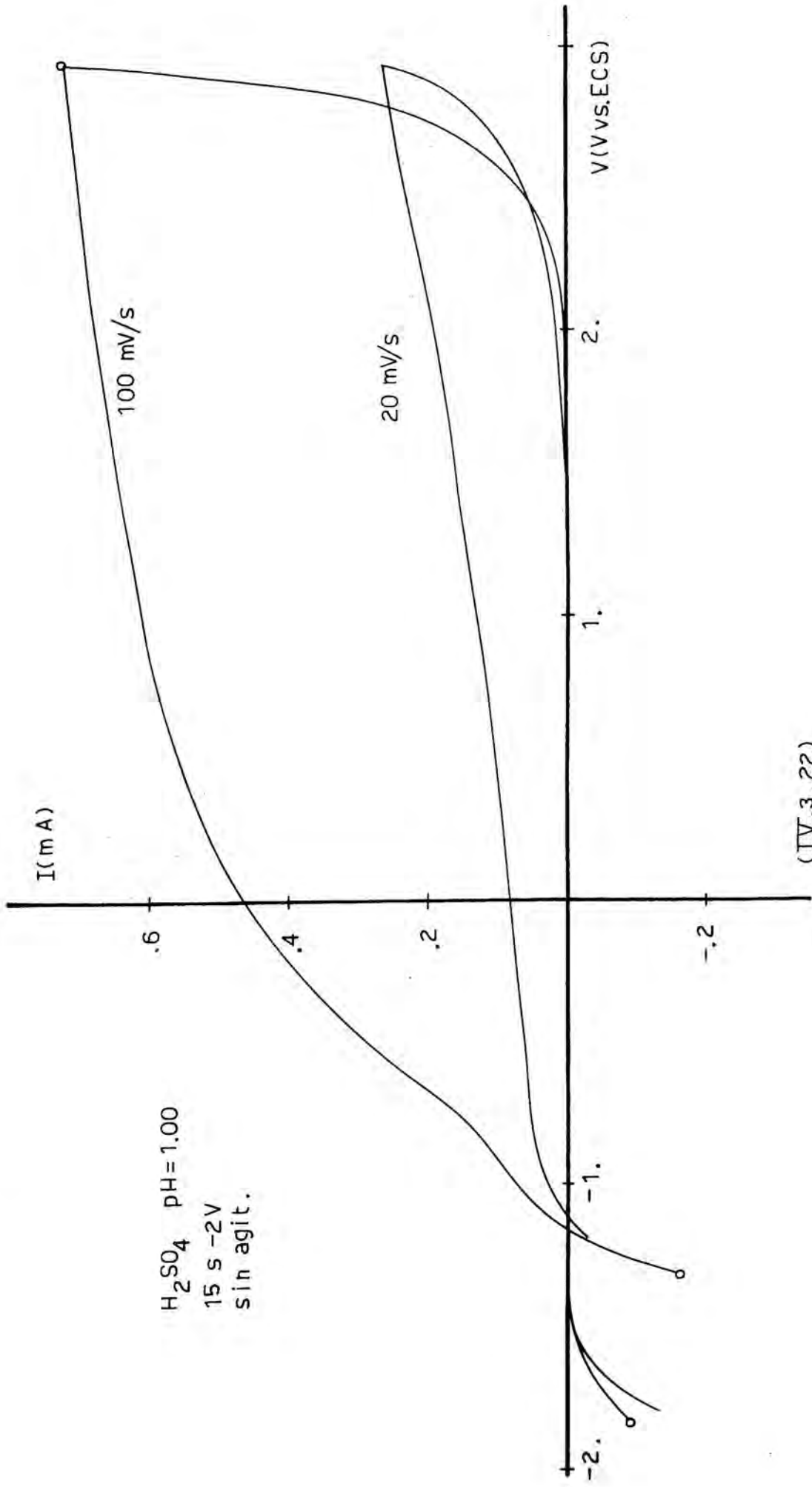
#### IV.3.5) DISOLUCIONES DE ACIDO SULFURICO A pH = 1,00

Se han estudiado disoluciones de ácido sulfúrico a  $\text{pH} = 1,0$  en función de la velocidad de barrido de potenciales y de la duración del pretratamiento catódico a  $-2 \text{ V}$ .

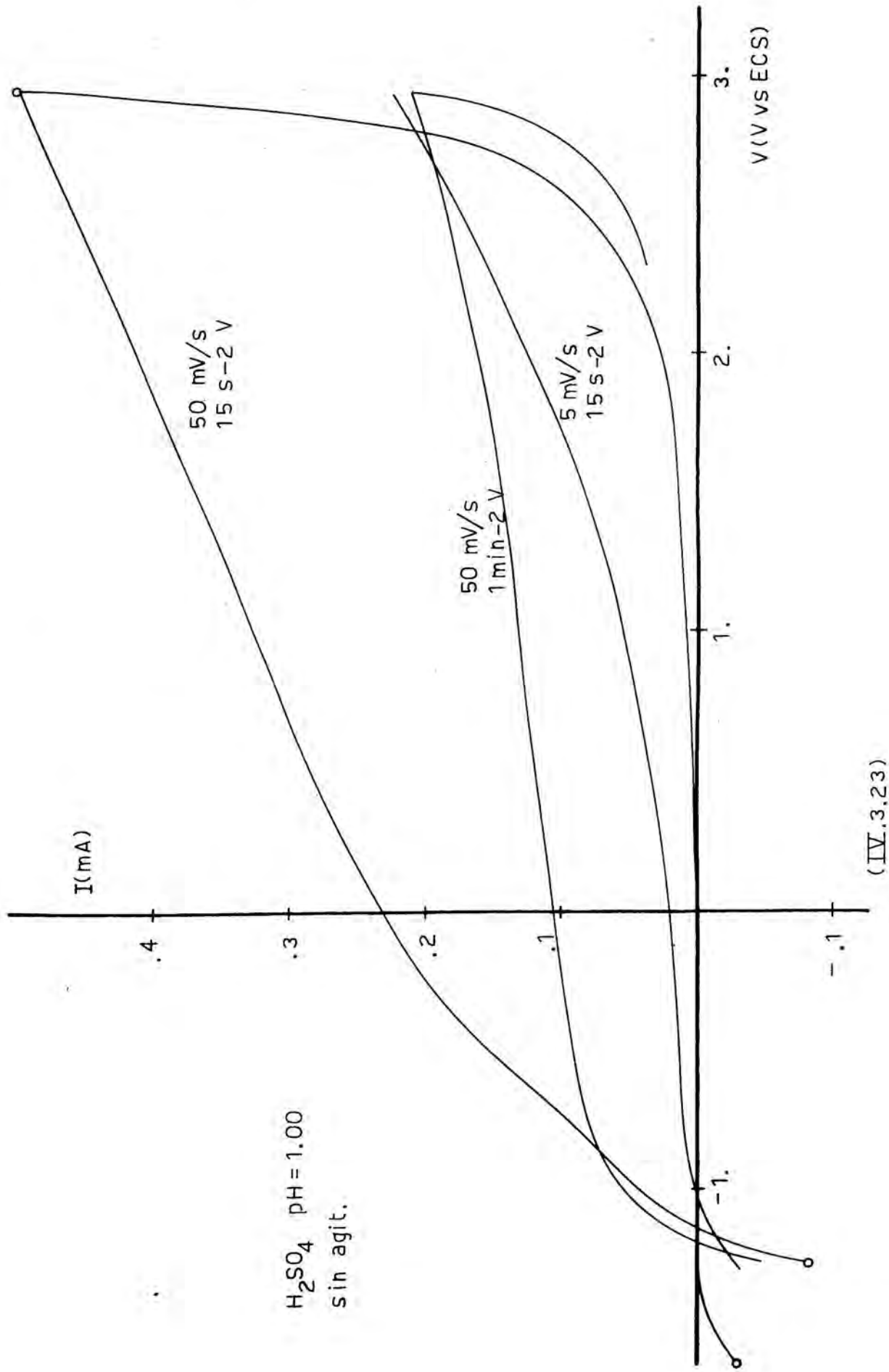
Después del pretratamiento mecánico y químico expuesto en la sección II.5.1, se realiza una prepolarización potencioestática a  $-2 \text{ V}$  de quince segundos de duración (punto para el que se obtiene el máximo catódico de intensidad). Con fines comparativos se han realizado curvas potenciodinámicas para una prepolarización de un minuto. A continuación se interrumpe el bombeo peristáltico y se superpone de inmediato la rampa de potencial triangular, cubriendo en este caso el intervalo de potenciales entre  $-2 \text{ V}$  y  $2,9 \text{ V}$ .

Las curvas experimentales representativas se muestran en las fig. (IV.3.22 y 23). La forma de las mismas es básicamente igual a la de las curvas precedentes, si bien sólo aparecen hombros de corriente claros (H de la figura (IV.3.22)), para las velocidades de barrido de 50 y 100  $\text{mV/s}$  y a potenciales próximos a  $-0,8 \text{ V}$ . La velocidad de crecimiento de la intensidad en zona anódica es muy superior a la que presentan las disoluciones de ácido propánoico y de ácido bórico y bórax a  $\text{pH}=6,30$ .

Los resultados correspondientes a las curvas experimentales se muestran en las tablas (IV.3.12 y 13), en función de la velocidad de barrido de potenciales y de la duración de la prepolarización catódica (designada por



(IV.3.22)



(IV.3.23)

TABLA (IV.3.12)

Resultados experimentales correspondientes a las curvas potenciodinámicas obtenidas para la disolución de ácido sulfúrico a pH = 1,00. En este caso, la amplitud del barrido de potenciales es de 4,9 V y las determinaciones han sido realizadas sin agitación del electrolito.

$v$ (mV/s)	Pre. -2V	$V_{I=0}$ (V)	$I_{0,4V}$ (mA)	$I_{2,9V}$ (mA)	$I_{-2V(i)}$ (mA)	$I_{-2V(f)}$ (mA)
5	15 s	-1,072	0,032	0,223	--	--
20	id.	-1,131	0,100	0,263	-10,4	-0,16
50	id.	-1,146	0,279	0,496	-11,5	-0,32
50	60 s	-1,185	0,111	0,212	- 4,5	-0,17
100	15 s	-1,180	0,546	0,710	-10,0	-0,29

TABLA (IV.3.13)

Resultados experimentales correspondientes a las curvas potenciodinámicas obtenidas para la disolución de ácido sulfúrico a pH = 1,00. En este caso, la amplitud del barrido de potenciales es de 4,9 V y las determinaciones han sido realizadas sin agitación del electrolito.

$v$ (mV/s)	Pre. -2V	$Q_I$ (mC)	$Q'_{II}$ (mC)	$Q''_{II}$ (mC)	$Q_{II}$ (mC)
5	15 s	-225	6,08	53,70	59,78
20	id.	-110	4,71	21,20	25,91
50	id.	-54	5,09	19,20	24,29
50	60 s	-24	2,71	7,79	10,50
100	15 s	-26	4,91	16,00	20,91

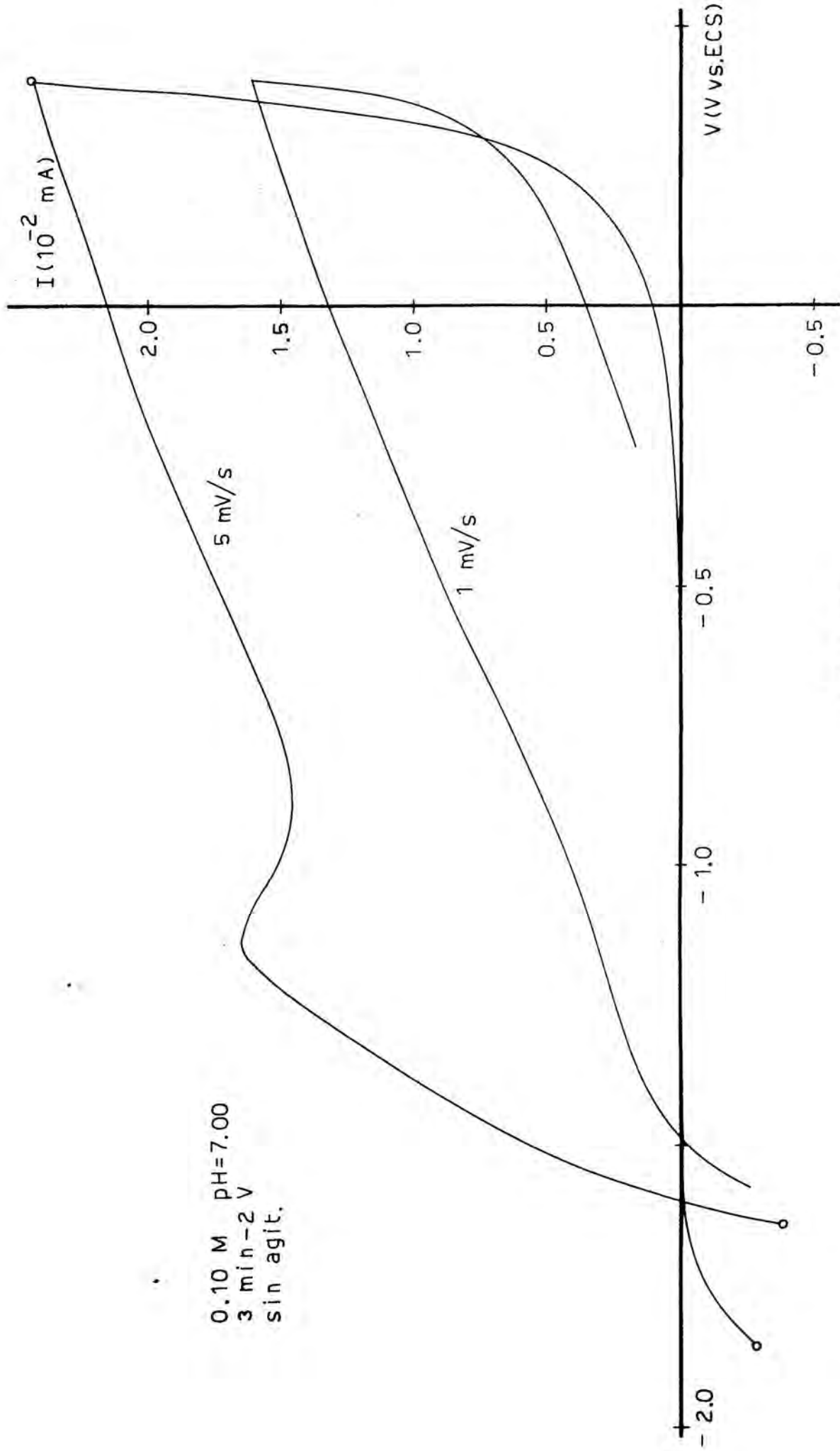


Pre. -2 V), utilizando la simbología definida en la sección IV.3.3.1.1. La extensión del barrido potenciodinámico, designado por "amplitud" (amp.), es una variable que influye solamente en  $I_{-2V}(f)$ , según se comprueba experimentalmente.

#### IV.3.6) DISOLUCIONES DE ACIDO MALONICO A pH = 7,00

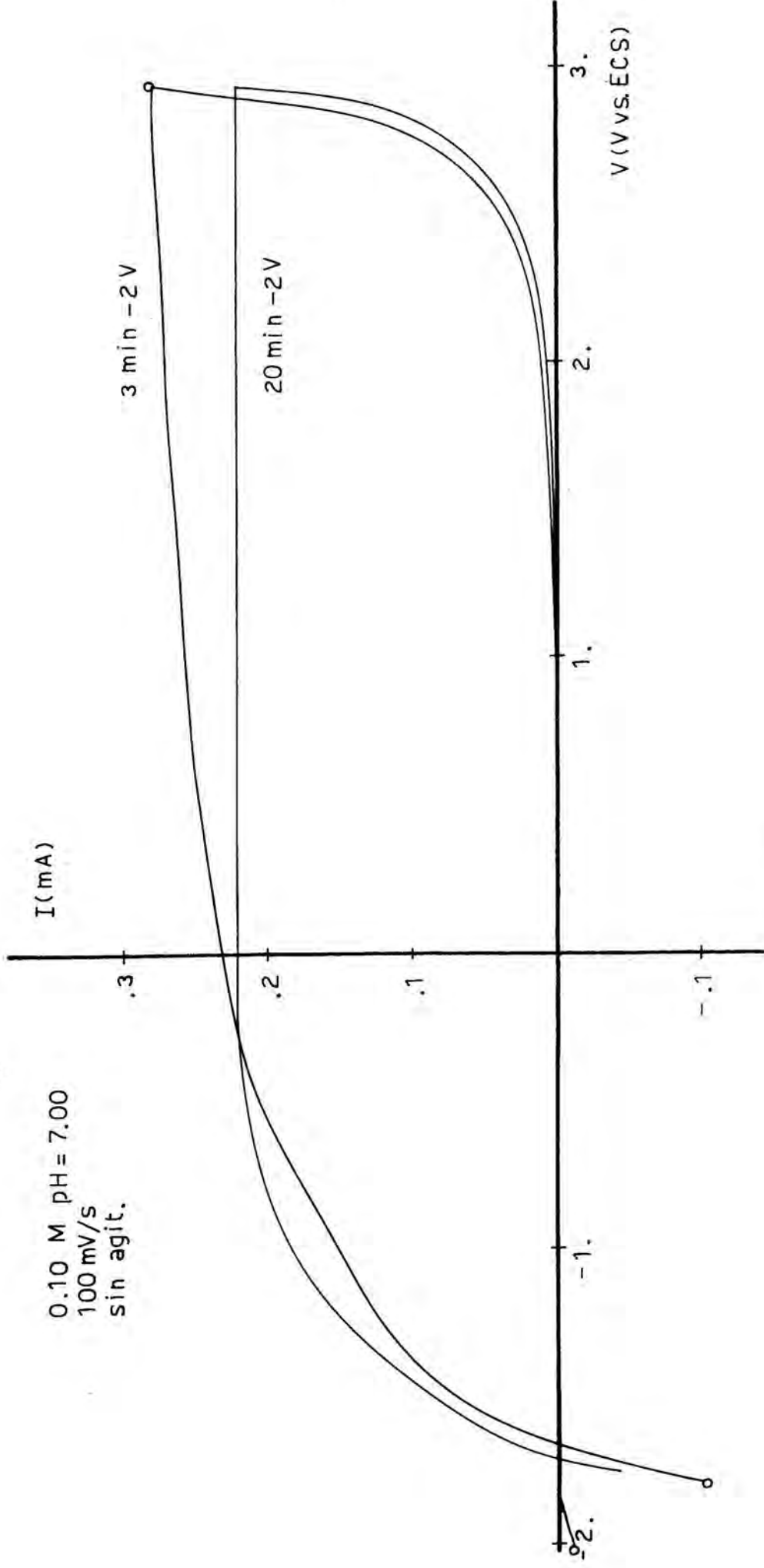
Se han estudiado disoluciones de ácido malónico a concentraciones 0,10 M y 0,50 M llevadas a pH = 7,0 con NaOH. En este caso, la sistemática del pretratamiento incluye igualmente una prepolarización catódica a -2 V, cuya duración depende del electrolito estudiado. Las curvas intensidad-tiempo que corresponden a dicha prepolarización (las cuales han sido descritas con anterioridad), presentan una zona quasi-estacionaria después de tres minutos para la disolución 0,1 M a pH = 7,00 y de cinco para la 0,5 M a pH = 7,00, observándose en dicha zona que la intensidad catódica aumenta con lentitud. Se ha realizado una prepolarización hasta el comienzo de la etapa quasi-estacionaria, comparándose los resultados con prepolarizaciones de duración superior. A continuación, y como para las otras disoluciones estudiadas, se llevan a cabo las de terminaciones potenciodinámicas según el método descrito en la sección IV.3.3.1.1.

Las curvas experimentales representativas se muestran en las figuras (IV.3.24,25,26,27,28 y 29). Si bien la forma de las mismas es parecida a la que se obtie ne para los demás electrolitos, para las disoluciones de ácido propanodioico 0,10 M y 0,50 M a pH = 7,00 se encuen

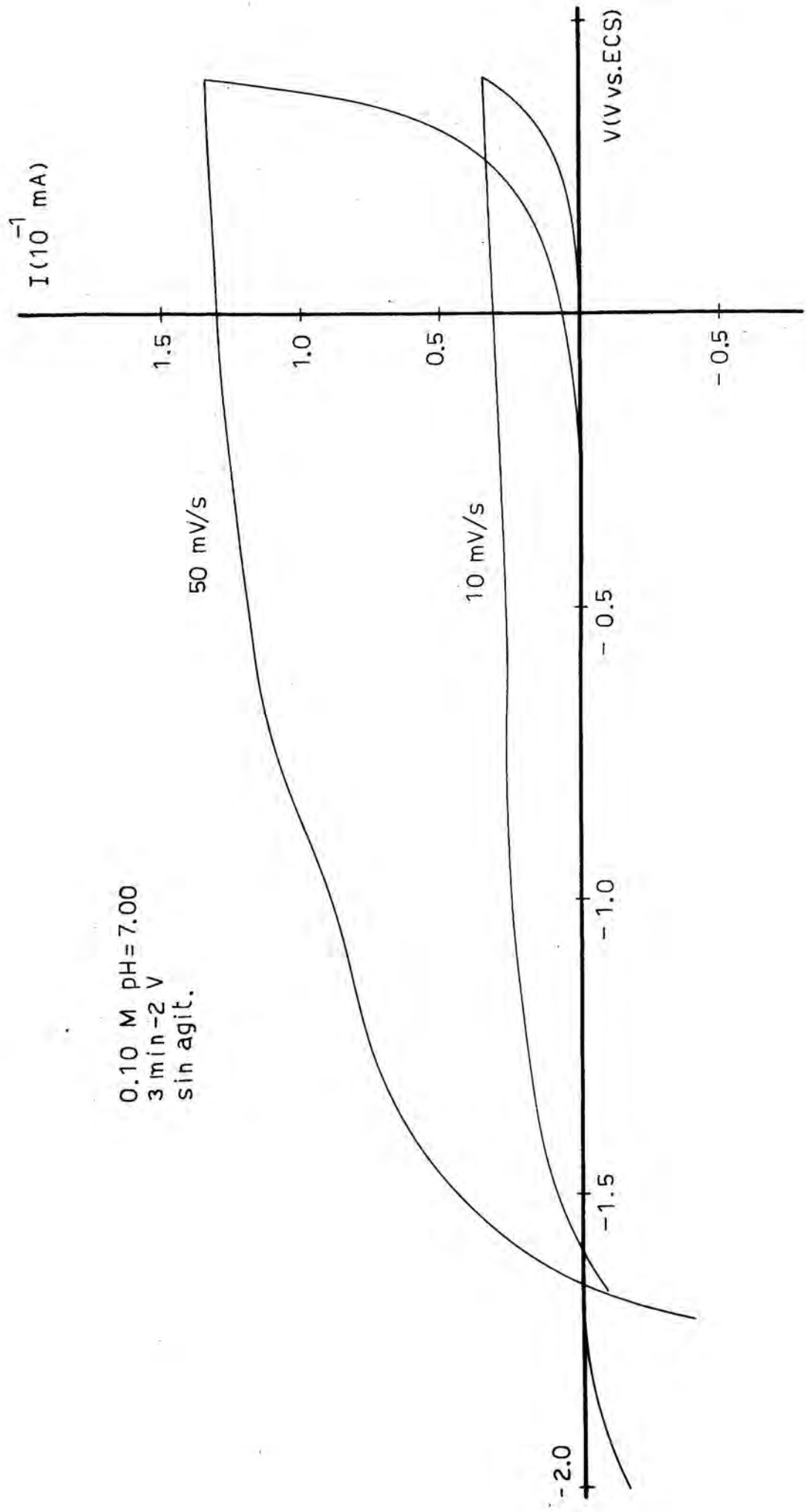


0.10 M PH=7.00  
3 min-2 V  
sin agt.

(IV.3.24)



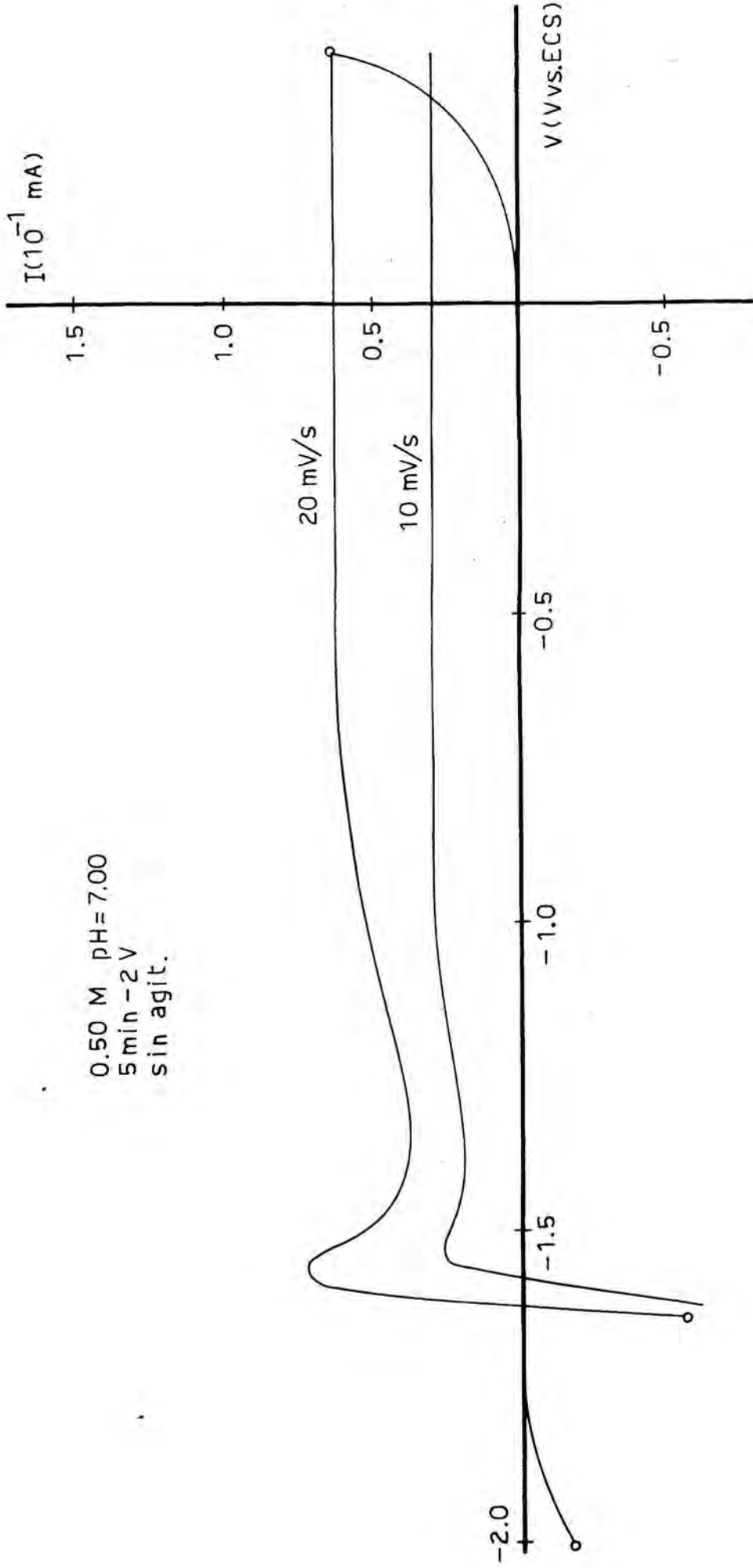
(IV.3.25)



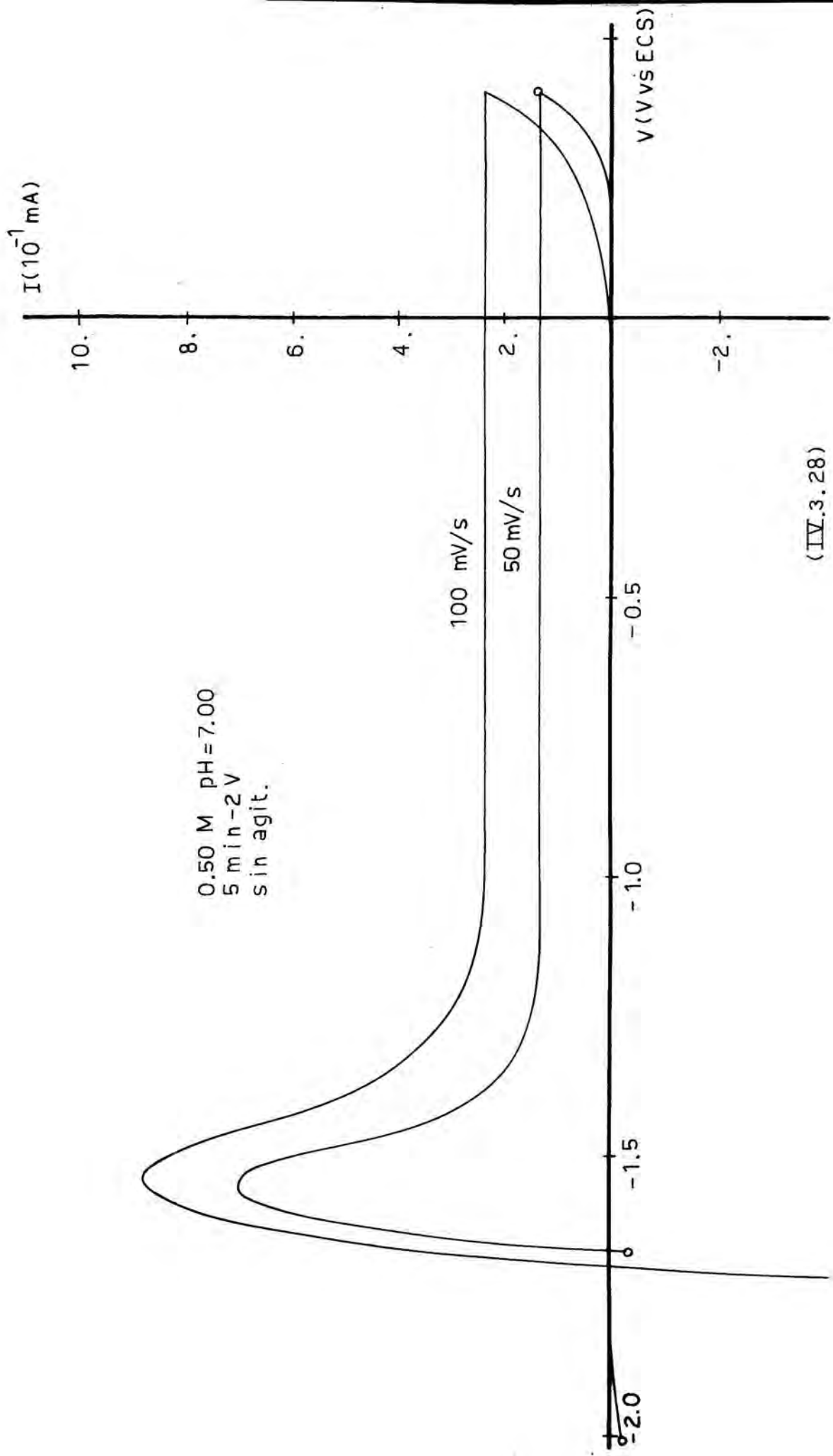
0.10 M pH=7.00  
3 min-2 V  
sin agit.

(IV.3.26)

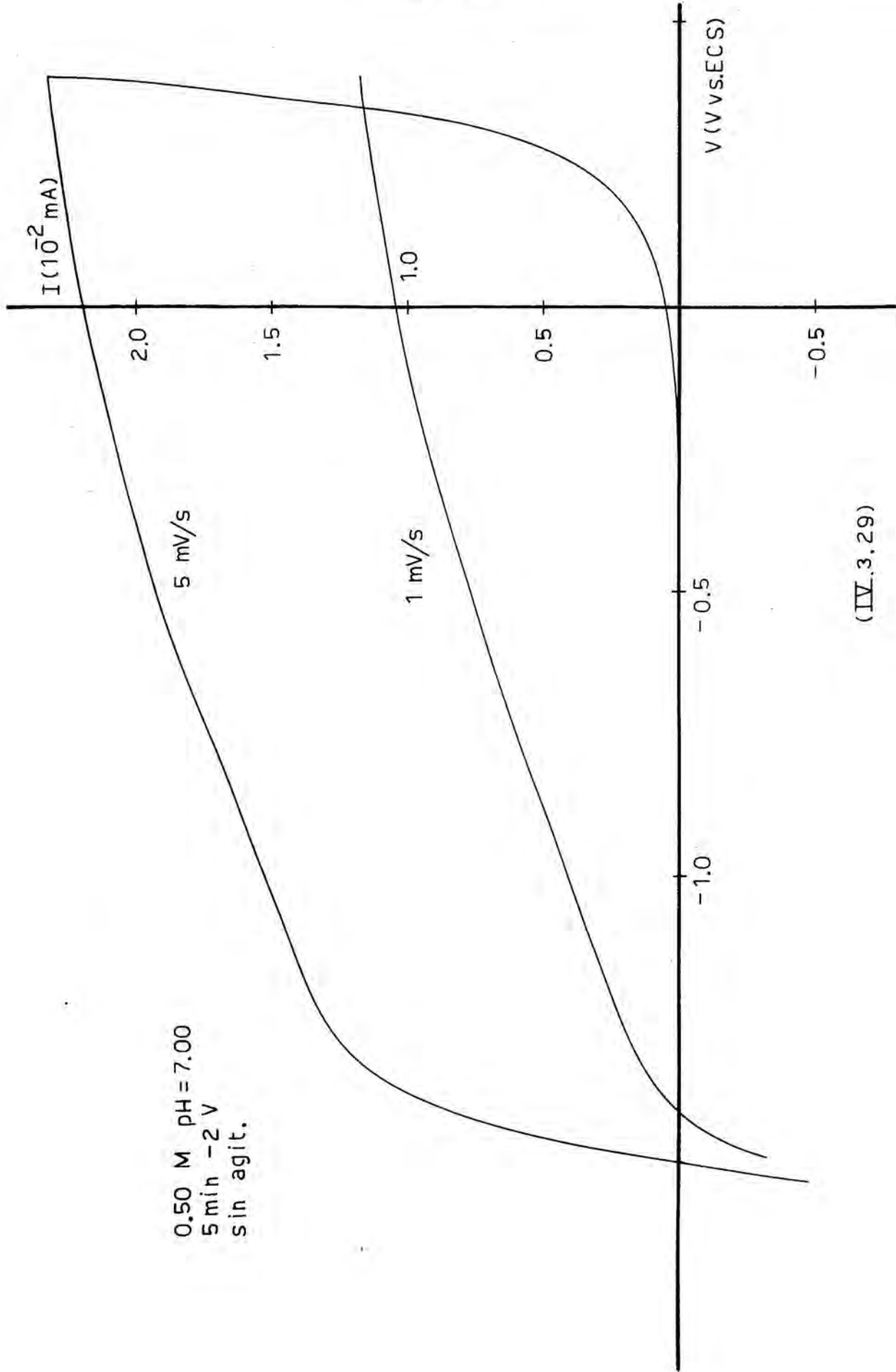
0.50 M pH=7.00  
5 min -2 V  
sin agit.



(IV.3.27)



(IV.3.28)



0.50 M pH = 7.00  
5 min -2 V  
sin agit.

(IV.3.29)

tra en algunos casos un máximo local en la región anódica, concretamente a la velocidad de barrido de 5 mV/s para la primera disolución y para una igual ó superior a 10 mV/s para la 0,50 M a pH = 7,00. A las velocidades de barrido para las que no se obtiene máximo, la corriente aumenta considerablemente a partir de -0,9 V aproximadamente para la disolución 0,10 M a pH = 7,00 y a partir de aproximadamente -1,1 V para la 0,50 M a pH = 7,00. Comparativamente, se encuentra una velocidad de aumento de la intensidad superior a medida que disminuye la velocidad de barrido de potenciales.

Para la concentración 0,1 M a pH = 7,00 se han estudiado barridos a 100 mV/s hasta 2,9 V, sin encontrarse ningún punto característico más allá de 0,4 V. La corriente aumenta muy lentamente a partir del último valor de potencial hasta el de 2,9 V. A continuación del ciclo entre -2 V y 2,9 V se ha realizado otro entre 2,5 V y 7,4 V a igual velocidad de barrido; en este caso la curva potenciodinámica es muy parecida a la presentada en la fig. (IV.3.1), con un aumento notable de la intensidad a potenciales próximos a 2,9 V, adquiriendo un valor de intensidad quasi-estacionaria prácticamente igual a la del ciclo entre -2 V y 2,9 V, si bien en este caso la intensidad entre 3,5 y 7,4 V aumenta en un 11% aproximadamente. Dicho crecimiento es monótono, sin presentar ningún punto característico.

Para la concentración 0,50 M a pH = 7,00 y cada una de las velocidades de barrido de 50 y 100 mV.s<sup>-1</sup>, se han estudiado barridos potenciodinámicos sucesivos entre



TABLA (IV.3.14)

Resultados experimentales correspondientes a las curvas potenciodinámicas que se han obtenido para la disolución 0,10 M de ácido propanodioico a pH = 7,00.

v (mV/s)	amp. (V)	Pre. -2V	$I_{-2V(i)}$ (mA)	$V_{I=0}$ (V)	$V_m$ (V)	$I_m$ (mA)	$I_{0,4V}$ (mA)	$I_{2,9V}$ (mA)	$I_{-2V(r)}$ (mA)
1	2,4	3min	-1,03	-1,490	ns	ns	0,0161	--	--
2	id.	id.	-0,98	-1,548	ns	ns	0,0197	--	--
5	id.	id.	-0,94	-1,602	-1,124	0,0164	0,0242	--	-0,0240
10	id.	id.	-0,94	-1,610	ns	ns	0,0338	--	-0,0164
20	id.	id.	-1,10	-1,624	ns	ns	0,0701	--	-0,0184
50	id.	id.	-0,99	-1,640	ns	ns	0,135	--	-0,0155
100	id.	id.	-1,00	-1,668	ns	ns	0,240	--	-0,004
100	4,9	10min	-0,90	-1,727	ns	ns	0,224	0,224	-0,001
100	id.	20min	-1,60	-1,737	ns	ns	0,220	0,220	-0,0015

Nota: ns indica que no se encuentra máximo potenciodinámico.

TABLA (IV.3.15)

Resultados experimentales correspondientes a las curvas potenciodinámicas experimentales obtenidas para la disolución 0,10 M de ácido propanodioico llevada a pH = 7,00 con NaOH.

v (mV/s)	Pre. -2V	Q <sub>I</sub> (mC)	Q' <sub>II</sub> (mC)	Q'' <sub>II</sub> (mC)	Q <sub>III</sub> (mC)
1	3min	-75,4	15,8	--	--
2	id.	-34,8	11,0	--	--
5	id.	-12,0	6,72	--	--
10	id.	- 6,72	4,99	--	--
20	id.	- 4,10	5,38	--	--
50	id.	- 1,45	4,14	--	--
100	id.	- 0,82	3,62	6,57	10,20
100	10min	- 0,61	3,87	5,62	9,49
100	20min	- 1,54	3,82	5,48	9,30

TABLA(IV.3.16)

Resultados experimentales correspondientes a las curvas potenciodinámicas obtenidas para la disolución 0,50 M de ácido propanodioico a pH = 7,00.

v (mV/s)	amp. (V)	Pre. -2V	$I_{-2V(i)}$ (mA)	$V_{I=0}$ (V)	$V_m$ (V)	$I_m$ (mA)	$I_{0,4V}$ (mA)	$I_s$ (mA)	$I_{-2V(f)}$ (mA)
1	2,4	5min	-10,0	-1,424	ns	ns	0,0119	ns	--
2	id.	id.	-10,0	-1,536	ns	ns	0,0140	ns	--
5	id.	id.	-14,0	-1,514	ns	ns	0,0232	ns	-0,0420
10	id.	id.	-11,0	-1,583	-1,529	0,0260	0,0320	0,0320	-0,0320
20	id.	id.	-13,6	-1,614	-1,562	0,0720	0,0600	0,0600	-0,0160
50	id.	id.	-12,7	-1,656	-1,541	0,672	0,130	0,130	-0,0250
100	id.	id.	-10,0	-1,686	-1,533	0,880	0,240	0,240	-0,0100

Nota: ns indica que no se encuentra máximo potenciodinámico o intensidad de corriente estacionaria.

TABLA ( IV.3.17)

Resultados experimentales correspondientes a las curvas potenciodinámicas obtenidas para la disolución de ácido propanodioico 0,50 M a pH = 7,00.

$v$ (mV/s)	Pre.-2V	$Q_I$ (mC)	$Q'_{II}$ (mC)
1	5min	-906	13,1
2	id.	-410	9,43
5	id.	-360	6,69
10	id.	-133	5,44
20	id.	- 89,5	5,33
50	id.	- 34,9	7,40
100	id.	- 12,1	6,49

-2 y 0,4 V, entre -0,4 y 4,5 V y entre 4 y 8,9 V, encontrándose intensidades estacionarias iguales. Las curvas potenciodinámicas realizadas en segundo y tercer lugar (a continuación de la primera y sin ningún tratamiento intermedio), son de la forma representada en la figura (IV.3.1). La primera, realizada entre -2 y 0,4 V, presenta máximo potenciodinámico.

Designaremos por  $V_m$  e  $I_m$ , el potencial y la intensidad del máximo potenciodinámico, y por  $I_s$ , la intensidad anódica estacionaria. Los resultados experimentales correspondientes se exponen en las tablas (IV.3.14,15,16 y 17), para las que se ha utilizado la simbología definida en la sección IV.3.3.1.1, en función de la velocidad de barrido de potenciales, de la duración del pretratamiento a -2 V (designado por Pre.-2V) y de la amplitud del barrido (designado por amp.).

#### IV.3.7) ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES CORRESPONDIENTES AL CICLO (I)

Para la comparación de los resultados experimentales correspondientes al ciclo (I), se diferenciarán tres regiones potenciodinámicas:

1ª) intervalo de potenciales entre  $-2 \text{ V}$  y  $V_{I=0}$  (región catódica del primer semiciclo).

2ª) intervalo entre  $V_{I=0}$  y  $0,4$  ó  $2,9 \text{ V}$  (región anódica del primer semiciclo).

3ª) intervalo entre  $0,4$  ó  $2,9 \text{ V}$  y  $-2 \text{ V}$  (semiciclo de retorno).

##### IV.3.7.1) REGION CATODICA DEL PRIMER SEMICICLO

En esta zona potenciodinámica la forma de la curva es siempre la misma. Las cargas  $Q_I$ , los valores de las intensidades de reducción y  $V_{I=0}$ , dependen del pretratamiento, de la velocidad de barrido, de la disolución estudiada y de la agitación. A partir del potencial de  $-2 \text{ V}$ , los valores de intensidad a cada potencial decrecen monótonamente con pendiente cada vez menor (de forma exponencial), hasta  $V_{I=0}$ .

En primer lugar se encuentra que las intensidades de corriente de reducción a  $-2 \text{ V}$  y los valores de  $V_{I=0}$  dependen considerablemente del electrolito. En general, al aumentar el pH,  $V_{I=0}$  se hace más catódico.

Para cada electrolito,  $V_{I=0}$  es más negativo a

medida que la velocidad de barrido es mayor. La agitación influye en el sentido contrario; con ella  $V_{I=0}$  se hace más anódico para un electrolito y velocidad de barrido dados.

La otra variable que afecta a  $V_{I=0}$  es la duración del pretratamiento a  $-2$  V. La mayoría de las curvas potenciodinámicas se han realizado a partir del máximo catódico de intensidades; si el pretratamiento tiene una duración mayor,  $V_{I=0}$  adquiere un valor más catódico.

Para la disolución de ácido propanodioico  $0,05$  M, sin agitación del electrolito, con un pretratamiento de  $1$  min a  $-2$  V y para las velocidades de barrido comprendidas entre  $2$  y  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $V_{I=0}$  varía entre  $-1,119$  V y  $-1,236$  V respectivamente. Si se realiza en este caso un pretratamiento a  $-2$  V de  $70$  minutos de duración,  $V_{I=0}$  varía entre  $-1,185$  y  $-1,255$  V, que son los valores correspondientes a las mismas velocidades de barrido anteriores.

Para la concentración  $0,10$  M y entre las velocidades de barrido de  $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  y  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , sin agitación del electrolito y con un pretratamiento de  $1$  min a  $-2$  V,  $V_{I=0}$  varía entre  $-1,071$  V y  $-1,245$  V. Si el pretratamiento a  $-2$  V es de  $70$  min de duración lo hace entre  $-1,148$  y  $-1,257$  V.  $V_{I=0}$  es más catódico si el pretratamiento es de setenta minutos, tanto para la concentración  $0,10$  M como para la  $0,05$  M.

Se encuentra que en igualdad de condiciones a excepción de la concentración,  $V_{I=0}$  es más catódico para la concentración  $0,05$  M que para la  $0,10$  M. Por otra parte y en igualdad de condiciones a excepción del pretratamiento a  $-2$  V, se halla que la diferencia entre los  $V_{I=0}$  que



resultan de una prepolarización de 1 minuto y otra de setenta minutos de duración es menor a medida que aumenta la velocidad de barrido.

Para las concentraciones 0,50 M y 1,00 M, sin agitación del electrolito y con una prepolarización de 1 min, para las velocidades de barrido comprendidas entre  $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  y  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $V_{I=0}$  varía entre -0,747 y -0,781 V para la primera y entre -0,695 y -0,760 V para la segunda.

Se observa por tanto que en igualdad de condiciones a excepción de la concentración,  $V_{I=0}$  se hace más anódico al aumentar la concentración de ácido propanodioico.

La agitación tiene una influencia importante en  $V_{I=0}$ . Para la concentración 0,10 M, a la velocidad de barrido de  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  y un minuto de prepolarización catódica,  $V_{I=0}$  sin agitación es de -1,159 V y con agitación, de -1,107 V. Si la prepolarización catódica es de 70 minutos,  $V_{I=0}$  sin agitación es de -1,217 V y con agitación de -1,209 V. Se encuentra que al aumentar la velocidad de barrido la diferencia entre el valor de  $V_{I=0}$  obtenido con agitación y sin ella disminuye.

Para la concentración 0,50 M y las condiciones de velocidad de barrido de  $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  y prepolarización a -2 V de 1 minuto,  $V_{I=0}$  sin agitación es de -0,747 V, mientras que con agitación es de -0,562 V.

Para la disolución de ácido sulfúrico a  $\text{pH} = 1,00$ , sin agitación y con un pretratamiento a -2 V de 15 segundos de duración,  $V_{I=0}$  varía entre -1,072 y -1,180 V para las velocidades de barrido entre 5 y  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Si se realiza un pretratamiento de 1 min de duración (después del máximo catódico de intensidades),  $V_{I=0}$  es de -1,185 V, que con-



trasta con el de  $-1,146$  V obtenido cuando la prepolarización es de 15 segundos. De nuevo se encuentra que los potenciales  $V_{I=0}$  son más catódicos si la duración del pretratamiento a  $-2$  V es superior al correspondiente a la aparición del máximo catódico.

Para las disoluciones de ácido propanodioico  $0,10$  y  $0,50$  M a  $\text{pH} = 7,00$ , sin agitación del electrolito y con 3 y 5 minutos de prepolarización catódica a  $-2$  V, respectivamente,  $V_{I=0}$  varía entre  $-1,490$  y  $-1,668$  V y entre  $-1,424$  y  $-1,686$  V para las velocidades de barrido comprendidas entre 1 y  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Para la disolución de ácido bórico y bórax a  $\text{pH} = 6,30$ , sin agitación y con un pretratamiento de quince minutos a  $-2$  V,  $V_{I=0}$  varía entre  $-1,210$  y  $-1,517$  V para las velocidades de barrido entre 1 y  $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Para un electrolito determinado, las cargas catódicas  $Q_I$  decrecen a medida que aumenta la velocidad de barrido, simultáneamente con un desplazamiento de  $V_{I=0}$  hacia valores más negativos.

Para la disolución de ácido propanodioico  $0,05$  M, sin agitación del electrolito y con un minuto de prepolarización catódica,  $Q_I$  varía entre  $-190,4$  y  $-9,1$   $\mu\text{C}$  para las velocidades de barrido entre 2 y  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , respectivamente. Si la prepolarización catódica tiene una duración de 70 minutos,  $Q_I$  varía entre  $-95,7$  y  $-4,0$   $\mu\text{C}$ , para las mismas velocidades de barrido.

Para la concentración  $0,10$  M de ácido propanodioico, sin agitación del electrolito y con pretratamiento a  $-2$  V de un minuto,  $Q_I$  varía entre  $-415,7$  y  $-6,0$   $\mu\text{C}$  para

las velocidades de barrido entre 1 y 100  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Si la duración de la prepolarización es de 70 minutos,  $Q_I$  oscila entre -264,4  $\text{mC}$  y -3,1  $\text{mC}$  entre las mismas velocidades de barrido.

Se encuentra una diferencia notable entre los valores de  $Q_I$  correspondientes a las dos prepolarizaciones realizadas, la cual disminuye a medida que aumenta la velocidad de barrido.

La agitación también influye en  $Q_I$ : para una velocidad de barrido determinada, y una prepolarización a -2 V durante 1 ó 70 minutos, la agitación del electrolito hace aumentar  $Q_I$ . Por su parte,  $V_{I=0}$  se hace más anódico al agitar la disolución.

Para la concentración 0,10 M, velocidad de barrido de 10  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  y un minuto de prepolarización catódica,  $Q_I$  tiene unos valores de -55,2  $\text{mC}$  y de 62,4  $\text{mC}$ , sin agitación y con agitación, respectivamente. Si la prepolarización es de 70 minutos,  $Q_I$  con agitación es de -2,73  $\text{mC}$  y sin agitación de -26,2  $\text{mC}$ . Para la velocidad de barrido de 100  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  y tanto para un minuto de prepolarización como para setenta,  $Q_I$  es prácticamente igual sin agitación del electrolito que con agitación del mismo. Al aumentar la velocidad de barrido la diferencia entre  $Q_I$  con agitación y sin agitación, disminuye.

Para las concentraciones 0,50 y 1,00 M, sin agitación del electrolito y con una prepolarización de un minuto,  $Q_I$  varía entre -2071,5  $\text{mC}$  y -28,4  $\text{mC}$  para la primera y entre -3569,5  $\text{mC}$  y -44,0  $\text{mC}$  para la segunda, para las velocidades de barrido entre 1 y 100  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , respec-

tivamente. Para la concentración 0,50 M, velocidad de barrido de  $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  y un pretratamiento de 1 minuto a  $-2\text{V}$ ,  $Q_I$  es de  $-2736,0 \text{ mC}$  trabajando en condiciones de agitación vigorosa de la disolución; a la velocidad de barrido de  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $Q_I$  es de  $-26,6 \text{ mC}$ , valor prácticamente igual que sin agitación del electrolito.

Así pues, al aumentar la concentración de ácido propanodioico, con la que disminuye el pH del medio, a igualdad de las restantes condiciones,  $Q_I$  también aumenta.

Para la disolución de ácido sulfúrico a  $\text{pH}=1,00$ ,  $Q_I$  varía entre  $-225 \text{ mC}$  y  $-26 \text{ mC}$  para las velocidades de barrido de 5 y  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , cuando se trabaja sin agitación del electrolito y con una duración de la prepolarización catódica de 15 segundos.

Para la disolución de ácido bórico y bórax a  $\text{pH}=6,30$ ,  $Q_I$  varía entre  $-35,8 \text{ mC}$  y  $-0,53 \text{ mC}$  para las velocidades de barrido entre 1 y  $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , respectivamente, si se trabaja en condiciones de prepolarización catódica de quince minutos de duración y sin agitación del electrolito.

En las disoluciones de ácido propanodioico 0,10 M y 0,50 M a  $\text{pH}=7,00$ , trabajando sin agitación del electrolito y con una prepolarización de 3 y 5 minutos respectivamente, a  $-2 \text{ V}$ ,  $Q_I$  varía entre  $-75,4$  y  $-0,82 \text{ mC}$  para la primera y entre  $-906$  y  $-12,1 \text{ mC}$  la segunda, para las velocidades de barrido entre 1 y  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , respectivamente.

Para las disoluciones de ácido propanodioico a  $\text{pH}=7,0$  se encuentran unos valores de  $Q_I$  superiores a las

de las disoluciones de ácido bórico y bórax a  $\text{pH} = 6,30$ , aunque los valores de  $V_{I=0}$  son más catódicos en el primer caso que en el segundo.

#### IV.3.7.2) REGION ANODICA DEL PRIMER SEMICICLO

Considerando la totalidad de las curvas potenciodinámicas obtenidas para los distintos electrolitos estudiados, se encuentra que hay pocas diferencias morfológicas de una a otra. Las únicas diferencias aparecen en la región anódica de la curva potenciodinámica: en algunos casos se encuentra la existencia de un hombro y en otros se obtiene un máximo. A continuación puede ó no obtenerse situación estacionaria.

No se detecta la existencia de máximos potenciodinámicos para ninguna de las disoluciones de ácido propanodioico a  $\text{pH}$  menor que 2,10. Para las concentraciones 0,05 M y 0,10 M, los valores de la intensidad presentan una variación notable en el entorno de  $V_{I=0}$ ; en cambio para las concentraciones 0,50 M y 1,00 M dicha variación es mucho más suave. En ambos grupos de concentraciones se observa un hombro de corriente a potenciales más anódicos que  $V_{I=0}$  y concretamente en un entorno amplio de  $-0,7$  V si la duración de la polarización catódica previa (a  $-2V$ ) es de un minuto. Sin embargo, para las concentraciones 0,05 M y 0,10 M, la variación de la intensidad anódica para tal hombro es mucho menor que para las concentraciones 0,50 y 1,00 M.

Para las mismas disoluciones 0,05 y 0,10 M y

después del citado hombro, aunque la intensidad tiende a estabilizarse, no se encuentra situación estacionaria aún al potencial de 2,9 V, excepto a la velocidad de barrido de  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ; a dicho potencial, la intensidad sigue aumentando. Para las concentraciones 0,50 y 1,00 M tampoco se obtienen condiciones estacionarias claras, encontrándose a velocidades de barrido altas que la intensidad anódica decrece muy lentamente al potencial de 2,9 V. Aunque en este último caso la forma del conjunto de la curva es la de un máximo, éste es muy ancho y llano y por tanto, se separa totalmente del concepto de máximo potenciodinámico asociado a la formación de una especie electroquímica a un potencial definido.

Cuando para las concentraciones 0,05 y 0,10 M se ha realizado un pretratamiento a -2V de 70 minutos de duración, la forma de la curva potenciodinámica difiere de las anteriores en que en este caso no presenta hombro de corriente.

Considerando la posibilidad de que los hombros mencionados pudieran ser debidos al electrolito, se realizó un estudio comparativo con disoluciones de ácido bórico y bórax a  $\text{pH}=6,30$ , con disoluciones de ácido sulfúrico a  $\text{pH}=1,00$  y con disoluciones 0,10 y 0,50 M de ácido propanodioico llevadas a  $\text{pH}=7,00$  con NaOH. Aunque para las disoluciones de ácido bórico, la duración de la prepolarización catódica fue de quince minutos, se encontró también en este caso el citado hombro de corriente, esta vez próximo a -0,8 V. En este electrolito, las curvas potenciodinámicas obtenidas son muy parecidas a las que se encuentran para las concentraciones 0,05 y 0,10 M de ácido propano-



odioico con una prepolarización de un minuto. La única diferencia morfológica es que para las disoluciones de ácido bórico siempre se obtiene una intensidad de corriente anódica estacionaria. También se encuentra hombro de corriente cuando se utiliza la disolución de ácido sulfúrico a  $\text{pH}=1,00$  (aunque en este caso, la duración del pretratamiento a  $-2\text{V}$  ha sido de quince segundos); para esta disolución, sin embargo, no se encuentra estabilización de corriente aún a potenciales tan anódicos como  $2,9\text{ V}$ , aumentando la intensidad en mayor proporción que para las curvas precedentes.

También las curvas potenciodinámicas correspondientes a las disoluciones de ácido propanodioico  $0,10$  y  $0,50\text{ M}$  a  $\text{pH}=7,00$  presentan hombros de corriente en algunos casos, concretamente a potenciales próximos a  $-0,9$  y  $-1,1\text{ V}$ , respectivamente. Sin embargo, para la disolución  $0,10\text{ M}$  a  $\text{pH}=7,00$  y una velocidad de barrido de  $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  y para la disolución  $0,50\text{ M}$  a  $\text{pH}=7,00$  y velocidades de barrido iguales o superiores a  $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , se obtienen sendos máximos potenciodinámicos inmediatamente después de  $V_{I=0}$ , siendo estos los únicos casos en que se han encontrado máximos.

Aparte de las diferencias que se han citado anteriormente, encontradas en una zona anódica de potenciales próxima a  $V_{I=0}$ , existen otras para potenciales más anódicos. Estas son que las intensidades y la morfología de la curva a potenciales próximos y superiores a  $0,4\text{ V}$  dependen del electrolito, de la velocidad de barrido de potenciales y del pretratamiento a  $-2\text{V}$ .

En primer lugar consideraremos las disoluciones  $0,05$ ,  $0,10$ ,  $0,50$  y  $1,00\text{ M}$  de ácido propanodioico. Para una

prepolarización catódica de 1 min de duración, sin agitación del electrolito y a igualdad de velocidades de barrido, los valores de  $I_{0,4V}$  correspondientes a las concentraciones 0,05 y 0,10 M por una parte, y a las concentraciones 0,50 y 1,00 por otra, son muy parecidos entre sí. Entre 2 y 50  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $I_{0,4V}$  varía entre: a) 0,0051 mA y 0,126 mA para la concentración 0,05 M; b) 0,0054 mA y 0,128 mA para la 0,10 M y c) 0,0300 mA y 0,306 mA para la 1,00 M. Para la concentración 0,50 M y velocidad de barrido de 50  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $I_{0,4V}$  tiene un valor de 0,323 mA. A igualdad de condiciones que para los electrolitos precedentes, la disolución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $\text{pH} = 1,00$  presenta valores de  $I_{0,4V}$  siempre mayores que los correspondientes a las disoluciones de ácido propanodioico. Así, por ejemplo, a 50  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $I_{0,4V}$  es de 0,496 mA.

Para las disoluciones a  $\text{pH} = 7,00$ , la situación es distinta. A igualdad de las restantes condiciones, las disoluciones de ácido bórico y bórax a  $\text{pH} = 6,30$ , presentan valores de  $I_{0,4V}$  que varían entre 0,0044 mA y 0,104 mA para las velocidades de barrido entre 2  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  y 50  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Para una velocidad de barrido determinada,  $I_{0,4V}$  (igual a  $I_s$ ) es menor que para todos los casos precedentes.

Para las disoluciones de ácido propanodioico a  $\text{pH} = 7,00$  y con los pretratamientos indicados anteriormente (3 y 5 minutos a -2 V),  $I_{0,4V}$  varía entre: a) 0,0197 y 0,135 mA para la concentración 0,10 M a  $\text{pH} = 7,00$  y b) 0,0140 y 0,130 mA para la 0,50 M a  $\text{pH} = 7,00$ . Estos son valores netamente superiores a los correspondientes a las disoluciones saturadas de ácido bórico y bórax a  $\text{pH} = 6,30$ .

Si se realiza un pretratamiento a  $-2$  V hasta más allá del máximo catódico se obtienen unos resultados distintos. Con un pretratamiento de 70 min a  $-2$  V, sin agitación del electrolito,  $I_{0,4V}$  varía entre: a)  $0,0032$  mA y  $0,074$  mA para la concentración  $0,05$  M y b)  $0,0044$  mA y  $0,074$  mA para la  $0,10$  M. Estos son valores inferiores a los correspondientes a un pretratamiento de 1 min a  $-2$  V. Para la disolución de ácido sulfúrico a  $\text{pH} = 1,00$  y velocidad de barrido de  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , si el pretratamiento es de 1 min a  $-2$  V,  $I_{0,4V}$  es de  $0,111$  mA, que contrasta con el de  $0,279$  mA obtenido cuando se realiza la prepolarización durante 15 segundos. Se encuentra, por tanto, que  $I_{0,4V}$  disminuye si se realiza el ciclo potenciodinámico después de una prepolarización catódica de duración superior a la correspondiente a la aparición del máximo catódico.

La agitación influye sensiblemente en la intensidad en el intervalo de potenciales correspondiente a la región catódica del primer semiciclo de la curva, mientras que, en la región anódica y a potenciales algo más anódicos que  $V_{I=0}$ , la agitación no influye en los valores de la intensidad.

#### IV.3.7.3) SEMICICLO DE RETORNO CORRESPONDIENTE A LA CURVA POTENCIODINAMICA (I)

Para esta región de la curva potenciodinámica podemos distinguir dos zonas. La primera corresponde a la zona de potenciales con intensidad anódica. En ella, la intensidad decrece en todos los casos hasta hacerse nula a



valores de potencial más positivos que  $V_{I=0}$ . No hay diferencias morfológicas entre las distintas curvas realizadas y siempre se encuentra una caída exponencial de la intensidad.

La segunda zona es la correspondiente a los potenciales con corriente catódica. Esta empieza a valores más positivos que  $V_{I=0}$ . No obstante, no existe una corriente catódica sustancial sino hasta valores más negativos que  $V_{I=0}$ , por lo que antes de este punto la corriente debe ser capacitiva. Calculando los valores de intensidad catódica en la segunda zona, se encuentra que estos son mucho menores que los correspondientes al primer semiciclo potenciodinámico. Los valores de  $I_{-2V}(f)$  recogidos en las tablas (IV.3.1, 3, 5, 7, 12, 14 y 16) contrastan sensiblemente con los de  $I_{-2V}(i)$  correspondientes.

Tampoco se encuentra en dicha segunda zona ningún punto característico. La intensidad catódica aumenta de forma exponencial hasta  $-2$  V en todos los casos, cuyos valores de intensidad dependen de la agitación del electrolito y de la duración del pretratamiento a  $-2$  V efectuado antes del ciclo. Este último factor no debe extrañar, dada su influencia en el primer semiciclo.

Los valores de  $I_{-2V}(f)$  y de  $Q_{III}$  en las tablas (IV.3.2 y 4) (para las concentraciones 0,05 M y 0,10 M de ácido propanodioico), dependen claramente de la duración del pretratamiento a  $-2$  V. Se encuentra igualmente que los valores de la intensidad catódica en esta zona son mayores con la agitación del electrolito.

Otro hecho digno de mención es que si el barrido

potenciodinámico se extiende hasta 2,9 V o valores superiores, la corriente catódica en el semiciclo de retorno es menor que cuando el potencial más anódico es de 0,4 V.

#### IV.3.7.4) SECUENCIAS CICLO POTENCIODINAMICO-REDUCCION

##### A - 2 V

En las fig. (IV.3.11, 12 y 13) se han representado las curvas típicas de reducción a -2 V con el electrodo limpio o bien recién oxidado mediante un ciclo potenciodinámico entre -2 V y 0,4 V o bien entre -2 V y 2,9 V, para las concentraciones 0,05 y 0,10 M de ácido propanodioico. La curva es muy similar en todos los casos: al aplicar el pulso (con agitación vigorosa del electrolito), se encuentra una zona de corriente catódica baja, a la que sigue un máximo. Después de dicho máximo, la intensidad adquiere un valor estacionario independiente de las operaciones previas. Sin embargo, los valores de la intensidad de la etapa precedente a la estacionaria dependen de las operaciones previas, encontrándose para ésta los siguientes resultados:

a) después de la secuencia 1ª reducción a -2 V (1 min)/ciclo potenciodinámico (I) entre -2 V y 0,4 V (ó 2,9 V), la 2ª reducción a -2 V presenta unos valores netamente superiores a los obtenidos después de la secuencia 1ª reducción a -2 V (70 minutos)/ciclo potenciodinámico (I) entre -2 V y 0,4 V (ó 2,9 V).

b) las curvas correspondientes a la segunda reducción a  $-2$  V son iguales, independientemente de la velocidad de barrido de potenciales del primer ciclo mientras la primera reducción a  $-2$  V tenga la misma duración.

c) después de la secuencia 1ª reducción a  $-2$  V durante 1 (ó 70) min / ciclo potenciodinámico (I) entre  $-2$  V y  $0,4$  V, la segunda reducción a  $-2$  V presenta intensidades catódicas netamente superiores a las obtenidas después de la secuencia 1ª reducción a  $-2$  V durante 1 (ó 70) min / ciclo potenciodinámico (II) entre  $-2$  V y  $2,9$  V.

#### IV.3.8) INTERPRETACION DE LAS CURVAS POTENCIODINAMICAS

##### IV.3.8.1) FORMACION DE OXIDO

Existen muchas pruebas de que para todas las curvas potenciodinámicas estudiadas y entre  $-2$  y  $0,4$  V (o bien entre  $-2$  y  $2,9$  V) tiene lugar la formación de una película de óxido:

a) los valores de intensidad catódica del segundo semiciclo son sustancialmente inferiores a los correspondientes al primero.

b) para el ciclo potenciodinámico (II) sin etapa de reducción intermedia entre ésta y el ciclo (I), solamente se encuentra una corriente anódica distinta de cero a potenciales próximos al más positivo en que finaliza el

primer semiciclo del ciclo (I).

c) al realizar un segundo ciclo potenciodinámico para un intervalo de potenciales desplazado hacia valores más anódicos, solamente se encuentra intensidad anódica distinta de cero a potenciales próximos al más positivo del ciclo precedente y la forma de la curva correspondiente al segundo ciclo es igual a la expuesta en la fig. (IV.3.1).

#### IV.3.8.2) COEFICIENTE DE RUGOSIDAD DEL ELECTRODO

El valor del coeficiente de rugosidad del electrodo calculado para esta técnica es de 1,25, el cual coincide sensiblemente con el determinado para la etapa Z de las curvas galvanostáticas (1,27).

Para la disolución acuosa saturada de ácido bórico y bórax a  $\text{pH} = 6,30$ , la carga anódica potenciodinámica designada por  $Q_{II}$  es del orden de 7 mC (contando desde  $V_{I=0}$  hasta el potencial de 2,9 V), mientras que la carga neta mínima para las curvas galvanostáticas a partir de la que se determina en este caso el coeficiente de rugosidad es del orden de 20 mC. Por lo tanto los cambios de pendiente galvanostática hallados al principio de la curva galvanostática (etapas X e Y) deben corresponder a una variación de las propiedades estructurales de la película. Este resultado se halla de acuerdo con los resultados de la sección IV.2.4.2.

La hipótesis de la producción potenciostática de

óxido a  $-2$  V después del máximo catódico de intensidades encuentra nuevo soporte al estudiar las curvas potenciodinámicas para las concentraciones de ácido propanodioico  $0,05$  M y  $0,10$  M y para las disoluciones de ácido sulfúrico a  $\text{pH} = 1,00$ . En primer lugar, los valores de la corriente catódica entre  $-2$  V y  $V_{I=0}$  son sensiblemente inferiores a los que se encuentran si se realiza dicha prepolarización sólo hasta el máximo catódico. Por otra parte, con una reducción a  $-2$  V durante el tiempo suficiente como para sobrepasar el máximo catódico potencioestático, se encuentra corriente anódica a potenciales más negativos que los correspondientes a una prepolarización de duración hasta el máximo catódico. Las intensidades correspondientes a la región anódica del ciclo potenciodinámico (I), para una duración de la prepolarización superior a la precisa para la aparición del máximo catódico, son significativamente inferiores a las que se encuentran si se prepolariza el electrodo hasta dicho máximo catódico.

Así pues, según el esquema interpretativo anterior, después del máximo catódico a  $-2$  V se produce un tipo de óxido que dificulta el desprendimiento de  $\text{H}_2$  en la región catódica del primer semiciclo. Esta película inicial, obtenida antes de realizar el ciclo potenciodinámico, presenta una conductividad iónica inferior a la del óxido depositado sobre el electrodo prepolarizado sólo hasta el máximo catódico. En la técnica galvanostática se encuentra una prueba significativa a favor de esta última hipótesis: si se realiza un pretratamiento a  $-2$  V de duración muy superior a un minuto, las variaciones iniciales de la pendiente galvanostática tienden a desaparecer.



#### IV.3.8.3) REDUCCION A -2 V vs. ECS DEL ELECTRODO OXIDADO

Según los resultados experimentales de esta sección, no es posible aceptar que la destrucción a -2 V de la película de óxido generada potenciodinámicamente, tiene lugar por causa de una simple reducción electroquímica. Durante la polarización catódica, la película es buen conductor electrónico y mal conductor iónico. Aunque no se pueda descartar absolutamente la posibilidad de una reducción por inversión del sentido del flujo iónico, se postulan como causas probables de la destrucción de la película, la acidez del medio y la penetración de protones a favor del campo eléctrico. En medio ácido existe una disolución química del óxido; sin embargo, la eliminación efectiva puede ser acelerada por la penetración de protones, los cuales debilitarían los enlaces Al-O al formar la especie  $\text{OH}^-$  o incluso  $\text{H}_2\text{O}$  (que hidrataría la película favoreciendo la conducción iónica). Dado que no existe destrucción de la película mientras no haya un desprendimiento intenso de  $\text{H}_2$ , la misma carga espacial creada por los iones atrapados en el interior de la película, motivaría la repulsión electrostática de los iones  $\text{Al}^{3+}$ , que podrían disolverse fácilmente en el medio. Sin embargo, por las mismas consideraciones que las de la sección IV.1.2, el metal nunca debe quedar enteramente libre de óxido.

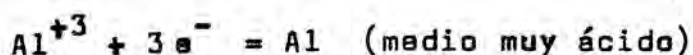
#### IV.3.8.4) POTENCIAL DE INTENSIDAD NULA

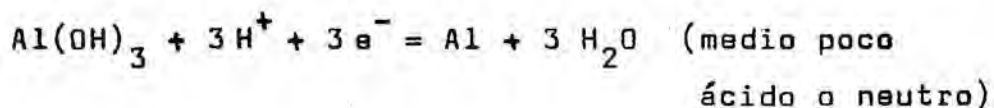
Se ha encontrado que el potencial  $V_{I=0}$  depende considerablemente de todas las variables estudiadas: el electrolito, la agitación, el pretratamiento catódico a -2 V y la velocidad de barrido de potenciales. Este hecho y la variación sustancial de la intensidad en el entorno de  $V_{I=0}$  permite deducir que a potenciales próximos a este valor coexisten una corriente anódica y otra catódica.

Esta hipótesis encuentra aún mayor sustento en el cálculo de los potenciales de formación de óxido y de desprendimiento de hidrógeno para el electrodo de Al.

Aplicando la ecuación de Nernst, se calcula un potencial de desprendimiento de  $H_2$  de -0,66 V vs. ECS para disoluciones de pH 7,00 y 1,50, respectivamente. Sin embargo, se han encontrado sobretensiones de hidrógeno para el electrodo de Al de 0,58 V e incluso superiores (97), llegando a 0,78 V en algunos casos. Dicha sobretensión depende considerablemente de la intensidad que circula por el sistema, con un valor de 0,58 V si la intensidad es de -1 mA/cm<sup>2</sup> y de 0,78 V si es de -1 A/cm<sup>2</sup>. Por lo tanto es de esperar que en nuestro caso el desprendimiento de hidrógeno cese a potenciales mucho más catódicos que el calculado según la expresión de Nernst.

Por otra parte, según la referencia (98), los potenciales de los procesos





a 25°C son, respectivamente:

$$E = -1,905 - 0,0197 \log [\text{Al}^{+3}] \text{ V vs. ECS.}$$

$$E = -1,792 - 0,059 \text{ pH. V vs. ECS.}$$

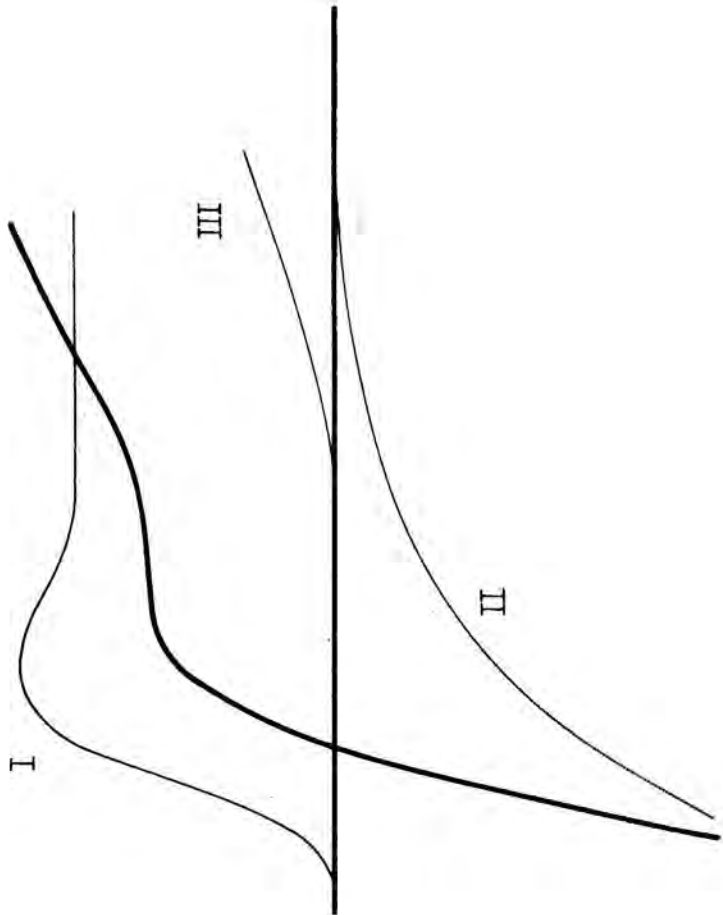
Por lo tanto, a potenciales correspondientes a un entorno amplio de  $V_{I=0}$  tendremos tanto la oxidación del Al como la reducción de los protones (libres o en forma complejada con el anión).

#### IV.3.8.5) DISOLUCIONES DE pH ACIDO

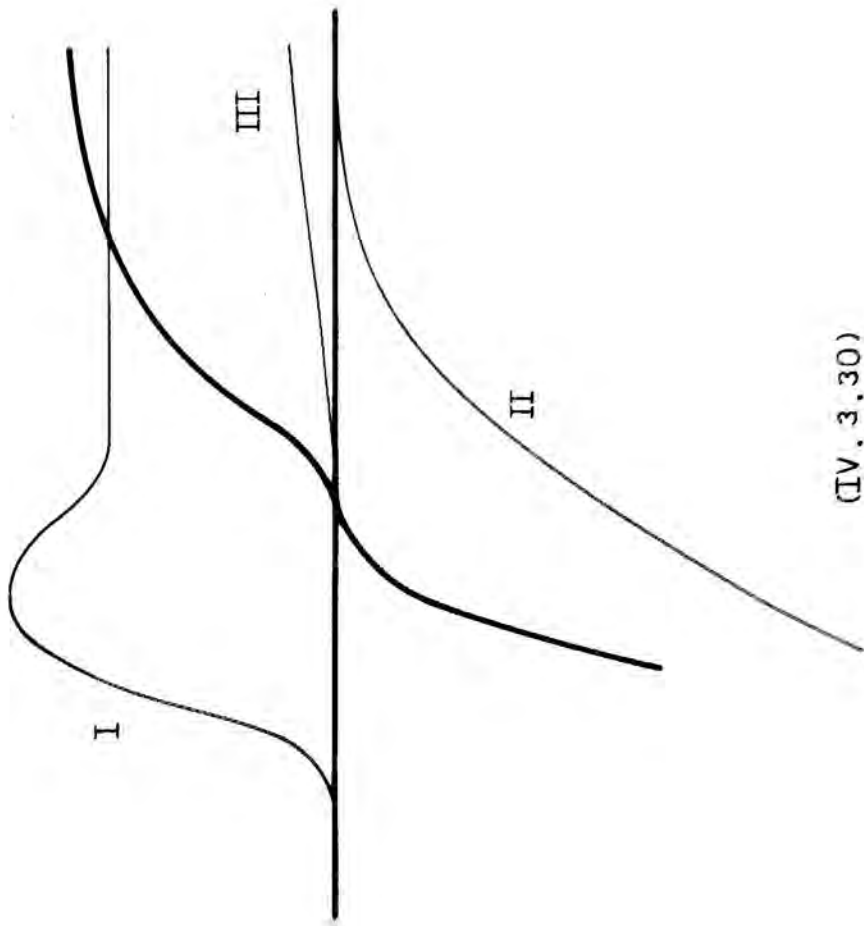
En este punto se sugiere una posible interpretación de los hombros de corriente observados a potenciales más positivos que  $V_{I=0}$ . En la región en que predomina la corriente catódica, la corriente anódica es muy inferior a esta última. A medida que la corriente catódica disminuye, la anódica se hace relativamente mayor hasta que el balance es favorable para obtener una corriente total positiva.

Se postula que las curvas potenciodinámicas experimentales correspondientes a pH ácido están constituidas por la suma de tres procesos diferentes, según se representa en las figuras (IV.3.30 y 31):





(IV. 3.31)



(IV. 3.30)

1º) el de la oxidación anódica del metal (I), mediante el cual se obtiene óxido de Al.

2º) el de la reducción del diácido (II).

3º) para explicar el aumento lento de la intensidad después del hombro de corriente, se postula un tercer proceso consistente en la disolución del ion  $Al^{+3}$  en el medio (III), el cual se halla en relación directa con la formación de películas de óxido porosas.

Las disoluciones de pH ácido presentan mayor cantidad de material reducible y por tanto, a un potencial de terminado presentan una intensidad de reducción mayor que las de menor acidez. De este modo se obtienen hombros de corriente marcados para las disoluciones 0,50 y 1,00 M de ácido propanodioico (fig.(IV.3.30)). Para las disoluciones 0,05 y 0,10 M, la curva de reducción se halla situada a potenciales más negativos; entonces se obtienen hombros de corriente poco acentuados (fig. (IV.3.31)). Se supone que la razón de que no se observe ningún punto característico en la zona catódica es que, en primer lugar, la intensidad de reducción es alta a los potenciales de aparición del máximo anódico y en segundo lugar que la altura del citado máximo anódico puede venir considerablemente recortada por el hecho de que inicialmente el electrodo ya posea una película de óxido residual.

Esta explicación halla soporte en las curvas potenciodinámicas encontradas para las disoluciones de ácido

propanodioico a  $\text{pH} = 7,00$ . Aunque el máximo hallado a velocidades de barrido altas sí corresponde a la formación de película insoluble (siendo una zona de disolución activa), se observa que el máximo desaparece a velocidades de barrido bajas; en este último caso, el trazado de la curva potenciodinámica es el de un electrodo oxidado. Las velocidades de barrido lentas desplazan el punto  $V_{I=0}$  de la curva hacia potenciales más positivos, debido a que las especies reducibles tienen más tiempo para difundirse, con lo cual queda aún más encubierta la zona de oxidación del metal (máximo más o menos acusado en función del estado inicial del electrodo). Por otra parte, las velocidades de barrido lentas favorecen la compacidad y el carácter pasivante de la película de óxido formada (79).

Comparando entre sí las curvas potenciodinámicas correspondientes a las disoluciones de ácido propanodioico resulta que  $I_{0,4V}$  aumenta al aumentar la concentración del diácido. Confrontando estas curvas con las que se obtienen con el ácido sulfúrico a  $\text{pH} = 1,00$ , se encuentra que  $I_{0,4V}$  es mayor que para cualquiera de las concentraciones de ácido propanodioico estudiadas. En principio estas curvas se pueden interpretar aceptando que el óxido producido posee unas propiedades estructurales dependientes del electrolito de trabajo; a un potencial determinado, la intensidad anódica es mayor a medida que la película de óxido posee mayor conductividad iónica. Entonces, la película obtenida en presencia de ácido sulfúrico presentaría una conductividad iónica superior a la que se produce cuando se trabaja con ácido propanodioico.

Debe existir una relación directa entre la conductividad iónica de la película y la disolución del cátion en el electrolito por migración directa desde el electrodo. Siejka y Ortega (56) han discutido ampliamente la relación de este último proceso con la formación de películas porosas en ácido sulfúrico. Por lo tanto es aceptable suponer que la corriente de disolución metálica es mayor para el ácido sulfúrico a  $\text{pH} = 1,00$  que no para las disoluciones de ácido propanodioico estudiadas.

En este punto cabe considerar la posibilidad de una oxidación del diácido orgánico. Sin embargo es improbable que este hecho se dé en una extensión apreciable. Se precisaría una corriente electrónica significativa que se traduciría en un desprendimiento gaseoso sobre el electrodo (evolución de  $\text{O}_2$ ), el cual no se observa. M. Shimura (99) anodizando Al en presencia de los ácidos oxálico y malónico no encontró ningún otro compuesto orgánico ni en el baño ni en la película más que los propios del electrolito de trabajo. Por otra parte, se encuentra que las películas de óxido obtenidas en presencia de ácido propanodioico son adherentes, compactas y pasivantes, por lo que se reduce la posibilidad de una contribución electrónica significativa en el sentido anódico. Además, para el ácido sulfúrico, que no presenta reacción electroquímica en estas condiciones, se obtienen valores de  $I_{2,9V}$  superiores a los correspondientes a las disoluciones de ácido propanodioico. Con la finalidad de dar un soporte global a estas afirmaciones se pospone en este punto la discusión hasta contrastar los resultados con los de la técnica poten-

ciostática.

#### IV.3.8.6) DISOLUCIONES A pH NEUTRO

Al estudiar la reducción potencioestática a  $-2$  V de las disoluciones de ácido propanodioico a  $\text{pH} = 7,00$  se encontró que las intensidades eran de  $-1,1$  mA para la concentración  $0,1$  M a  $\text{pH} = 7,00$  después de tres minutos de aplicado el pulso, y de  $-11,4$  mA para la  $0,5$  M a  $\text{pH} = 7,00$ , a los cinco minutos de aplicar dicha operación. Estos valores correspondían a situaciones prácticamente estacionarias, aunque se observaba que la intensidad aumentaba muy lentamente. Ya se observó que, especialmente en el segundo caso, la intensidad de la reducción era muy alta. A título comparativo se cita la intensidad catódica correspondiente al máximo al potencial de  $-2$  V para el ácido propanodioico  $0,5$  M, que es de  $-7,9$  mA. Entonces se interpretaron las curvas a  $-2$  V para las disoluciones  $0,10$  M y  $0,50$  M a  $\text{pH} = 7,00$  como el resultado de una destrucción efectiva de la película de óxido natural por la alcalinización local del electrodo y por la disolución causada por el anión del diácido, apoyada la última afirmación en que dicho anión motiva corrosión crateriforme sobre el Al. Después de realizar las curvas potenciodinámicas para este electrolito se confirma el poder destructor de la película de óxido por el dianión, ya que éstos poseen una forma muy similar a las obtenidas en presencia de otros aniones agresivos como el  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  (79). Para éstos se halla a partir de una velocidad de barrido potenciodinámico un máximo que

corresponde a la disolución activa del metal.

Para la concentración de ácido propanodioico 0,10 M a pH = 7,00 solamente se halla un máximo, y aún éste es poco acusado (ancho y llano), a la velocidad de barrido de  $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . La disolución de ácido bórico y bórax a pH = 6,30 no presenta ningún máximo potenciodinámico. Aún con un pretratamiento a -2 V de 20 minutos de duración para la disolución de ácido propanodioico 0,10 M a pH = 7,00 no se halla ningún máximo potenciodinámico a la velocidad de barrido de  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  (recordemos que en este caso la intensidad catódica aumenta ligeramente con el tiempo de polarización a -2 V). Comparando los valores de  $V_{I=0}$  para las concentraciones 0,10 y 0,50 M a pH = 7,00 se encuentra que los correspondientes a la primera son ligeramente más catódicos y todos ellos poseen valores aproximadamente iguales a los obtenidos por Rozenfel'd y colaboradores en disoluciones de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  a pH neutro. Dado que en estos casos se detecta ya máximo potenciodinámico para la velocidad de barrido de  $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  y concentraciones 0,01 N y que a pH = 7,00 la concentración de la especie  $^- \text{OOC}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$  es de  $9,53 \cdot 10^{-2}$  M para la 0,10 M del diácido y de  $4,78 \cdot 10^{-1}$  M para la 0,50 M, se deduce que la agresividad del dianión malonato es mucho menor que la del  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{NO}_3^-$ .

La forma de las curvas a velocidades de barrido bajos no presenta ningún máximo. Sin embargo, a potenciales bastante catódicos, próximos a  $V_{I=0}$  por la zona anódica, la intensidad de corriente aumenta con una pendiente notable. Para la concentración 0,10 M a pH = 7,00 y velocidades de barrido iguales ó menores a  $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , la intensi-



dad aumenta sustancialmente desde 0,9 V. A velocidades de barrido superiores, la intensidad también crece, aunque esta vez en menor proporción (con respecto a las velocidades de barrido más bajas).

Si comparamos las curvas potenciodinámicas correspondientes a las disoluciones de ácido propanodioico a  $\text{pH} = 7,00$  con las obtenidas para la disolución de ácido bórico y bórax a  $\text{pH} = 6,30$ , se encuentra que al aumentar la velocidad de barrido disminuye la diferencia relativa entre los valores de  $I_{0,4V}$  de las primeras con respecto a las segundas.

Por otra parte, se encuentra que los valores de  $I_{-2V(f)}$  son mucho menores que los de  $I_{-2V(i)}$ , de donde resulta que en el recorrido anódico de la curva potenciodinámica se produce óxido.

Así pues, para las disoluciones de ácido propanodioico 0,10 M y 0,50 M a  $\text{pH} = 7,00$  se plantea la existencia de dos fenómenos competitivos en la zona anódica del primer semiciclo potenciodinámico:

1º) formación de óxido, puesta en evidencia por la notable diferencia entre  $I_{-2V(f)}$  y  $I_{-2V(i)}$ .

2º) disolución del metal como consecuencia de la perforación de la película, penetración en la misma y complejación con el catión metálico, por el dianión.

Conforme la velocidad de barrido aumenta, la disolución del metal en el electrolito disminuye, debido pro

bablemente a la mayor velocidad de formación del óxido. En las curvas con máximo, el descenso brusco de la intensidad después del mismo debe corresponder a una pasivación del electrodo; sin embargo, ésta no es suficiente como para impedir la continuada agresión del electrodo por el electrolito.

Comparando los resultados obtenidos para las disoluciones de ácido propanodioico a  $\text{pH} = 7,00$  con los correspondientes a las disoluciones de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{NO}_3^-$  se deduce que la agresión del anión sobre el electrodo es menor en el primer caso. Este hecho puede interpretarse en función del tamaño del anión. La producción de óxido en la región anódica de la curva potenciodinámica requiere que el anión penetre en la misma por fisuras o intersticios que él mismo debe abrir.



IV.4) TECNICA POTENCIOSTATICA

Con el fin de completar la información acerca del comportamiento anódico del electrodo de Al en las disoluciones de ácido propanodioico, se ha realizado el estudio potencioestático del mismo para valores de potencial correspondientes a las corrientes de oxidación en las curvas potenciodinámicas.

Los potenciales aplicados respecto al ECS, han sido de 1,00, 1,50, 2,00, 2,50, 3,00, 3,50, 4,00, 4,50, 5,00, 6,00, 7,00, 8,00, 9,00 y 10,0 V.

Las concentraciones de ácido propanodioico estudiadas son las mismas que se han especificado anteriormente. Igual que en el caso de las técnicas galvanostática y potenciodinámica, se comparan los resultados obtenidos para dicho diácido con los correspondientes a disoluciones saturadas de ácido bórico y bórax a  $\text{pH} = 6,30$  y disoluciones de ácido sulfúrico a  $\text{pH} = 1,00$ .

En los ensayos previos realizados para la técnica potencioestática se ha encontrado la necesidad de subdividir las curvas  $i - t$  en tres regiones. Cada una de estas regiones corresponde a un intervalo de tiempo concreto y se han registrado con la base de tiempos adecuada. La razón de esta subdivisión radica en que para poner de manifiesto los posibles puntos característicos de las curvas  $i - t$ , éstas deben registrarse durante un tiempo suficientemente largo. Así pues, denominaremos:

a) Región I: la que comprende los 0,5 segundos iniciales. En ella se detecta el comienzo de proceso anódico. Este tramo de la curva se registra mediante el osci-

loscopio de rayos catódicos, sincronizando el tiempo cero con un "trigger". Los datos experimentales se recogen del registro fotográfico debidamente ampliado.

b) Región II: la que comprende el intervalo de tiempo entre 0,5 segundos y 10 segundos.

c) Región III: la que comprende el intervalo de tiempo entre los 10 segundos y los noventa minutos.

#### IV.4.1) INTRODUCCION TEORICA

##### IV.4.1.1) ECUACION CINETICA APROXIMADA

A partir de la expresión general correspondiente al comportamiento anódico ideal de los metales válvula (ec. IV.3.3), se puede obtener la ecuación cinética que describe las curvas  $i - t$  potencioestáticas. Derivando la expresión

$$\eta = \frac{\ln(i/A)}{B} \left\{ X_0 + \frac{M}{nF\xi} \int_0^t i \, dt \right\} \quad (IV.3.3)$$

respecto a  $t$  para  $\eta$  constante, se encuentra:

$$0 = \frac{1}{B i} \left( \frac{\partial i}{\partial t} \right)_{\eta} \frac{\eta B}{\ln(i/A)} + \frac{\ln(i/A)}{B} \frac{M i}{nF\xi} \quad (IV.4.1)$$

Dividiendo esta ecuación por  $i$  y considerando la igualdad matemática

$$\left( \frac{\partial(1/i)}{\partial t} \right)_{\eta} = - \frac{1}{i^2} \left( \frac{\partial i}{\partial t} \right)_{\eta} \quad (\text{IV.4.2})$$

resulta, después de reagrupar términos:

$$\left( \frac{\partial(1/i)}{\partial t} \right)_{\eta} = \frac{M}{nFgB\eta} \left[ \ln(i/A) \right]^2 \quad (\text{IV.4.3})$$

A partir de esta ecuación y considerando que  $\ln(i/A)$  es muy poco sensible a la variación de  $i$ , ya que  $i \gg A$ , se deduce que  $1/i$  es, muy aproximadamente, una función lineal del tiempo. Este comportamiento ha sido verificado experimentalmente por Dignam y Goad (107) en disoluciones no acuosas de pentaborato amónico en etilenglicol.

Por otra parte, de la ecuación de conductividad iónica en las películas formadas sobre los metales válvula,

$$i = A \cdot \exp(BE) \quad (\text{IV.2.63})$$

se puede deducir, tomando logaritmos neperianos:

$$\ln \frac{i}{A} = BE \quad (\text{IV.4.4})$$

Sustituyendo en la expresión (IV.4.1), se obtiene:

ne:

$$\left( \frac{\partial(1/i)}{\partial t} \right)_{\eta} = \frac{M B E^2}{n F \rho \eta} \quad (\text{IV.4.5})$$

de donde resulta, considerando que  $\eta = E X$

$$\left( \frac{\partial(1/i)}{\partial t} \right)_{\eta} = \frac{M B E}{n F \rho X} \quad (\text{IV.4.6})$$

#### IV.4.1.2) MODELOS FISICOS DEL CRECIMIENTO DE PELICULAS ANODICAS PASIVAS

Se han propuesto varias teorías para explicar los resultados cuantitativos de las curvas  $i - t$  potencios-táticas y las ecuaciones del crecimiento de la película pasiva en función del tiempo. Experimentalmente, se encuentran dos tipos de comportamiento distintos (108):

$$X = K_1 + K_2 \ln t \quad (\text{IV.4.7})$$

$$\frac{1}{X} = K'_1 + K'_2 \ln t \quad (\text{IV.4.8})$$

en donde  $X$  es el espesor de la película pasivante;  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K'_1$  y  $K'_2$  son constantes y  $t$  es el tiempo. Por lo tanto, las teorías que se proponen deben llegar a una expresión del tipo (IV.4.7) o (IV.4.8), lo cual constituye un test de validez. Sin embargo, en las determinaciones experimentales hay que tener en cuenta que si la variación en  $X$  no es

suficiente, las ecuaciones (IV.4.7) y (IV.4.8) son prácticamente equivalentes (109).

#### IV.4.1.2.1) MODELO DE MOTT Y CABRERA

Tal y como fue enunciada la teoría de Mott y Cabrera en 1948 (27), el modelo supone que:

a) el crecimiento de la película es debido a la migración de los cationes metálicos hacia la interfase óxido-electrolito, en la cual reaccionan con el electrolito formando óxido.

b) la migración de los cationes viene motivada por el campo eléctrico en el interior del óxido.

c) el campo eléctrico es constante en el interior de la película.

d) la etapa determinante del proceso es la migración del catión desde el metal hasta el óxido, en la interfase metal-óxido.

Esta teoría conduce a una ecuación de crecimiento de la película de óxido del tipo (IV.4.8).

#### IV.4.1.2.2) MODELO DE FEHLNER Y MOTT

El modelo de Fehlner y Mott (110) constituye una

modificación del anterior y supone las siguientes hipótesis:

a) el crecimiento de la película es debido al transporte de los aniones.

b) la etapa determinante del proceso es la de la migración de un anión desde el electrolito hasta la película, en la interfase óxido-electrolito.

c) el campo eléctrico en la película es homogéneo.

d) la energía de activación de la etapa determinante aumenta linealmente con el espesor de la película.

Considerando estos hechos se obtiene una ecuación de crecimiento del tipo (IV.4.7).

#### IV.4.1.2.3) MODELO DE SATO Y COHEN

Sato y Cohen (111), estudiando el comportamiento anódico del Fe en disoluciones reguladoras de boratos a pH = 8,4, encontraron que la densidad de corriente,  $i$ , el potencial,  $V$ , y la carga acumulada en la película de óxido,  $Q_T$ , cumplían la ecuación empírica:

$$i = K \exp(mV - Q_T/n) \quad (\text{IV.4.9})$$

en donde  $K$ ,  $m$ ,  $n$  son unas constantes determinadas.

Para explicar la anterior dependencia idearon un mecanismo consistente en la permutación de una monocapa de óxido con otra del metal. La teoría conduce a una expresión del tipo (IV.4.7) para la técnica potencioestática (112). Sin embargo, el mecanismo parece improbable aún para películas muy delgadas (108).

#### IV.4.1.2.4) MODELO DE CHAO, LIN Y MACDONALD

Se basa en las siguientes hipótesis:

a) la película pasivante posee una concentración elevada de defectos. Estos pueden ser, de acuerdo con la notación de Kroger-Vink:  $V_M^{x'}$ ,  $V_O^{..}$ ,  $e'$ ,  $h'$  (según se encuentra en estudios de altas temperaturas). Según dicha notación,  $X_Y$  indica que la especie  $X$  ocupa la posición reticular de la  $Y$ ;  $V_M$  es una vacante metálica;  $e'$  y  $h'$  indica electrón y hueco de carga positiva, respectivamente. El superíndice  $..$  indica dos cargas positivas y el  $'$  una negativa ( $V_M^{x'}$  indica una vacante metálica con  $x$  cargas negativas).

b) la película pasivante se considera un semiconductor incipiente. Por lo tanto, el campo eléctrico depende de las características químicas y eléctricas de la película y es independiente del espesor de la misma.

c) Las especies  $e'$  y  $h'$  están en sus estados de equilibrio en el interior del óxido y los procesos de trans



ferencia electrónica o que implican huecos electrónicos vienen controlados en una de las dos interfaces.

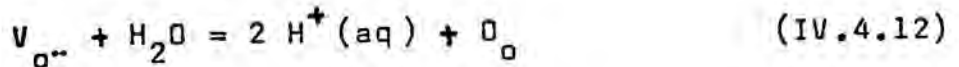
d) el crecimiento de la película viene controlado por el transporte de las vacantes en el interior de la misma. Las vacantes que se consideran son metálicas ( $V_M^{x'}$ ) y de óxido ( $V_O^{..}$ ) y se suponen en sus estados de equilibrio en las interfaces.

e) En la interfase metal-óxido se suponen las siguientes reacciones:



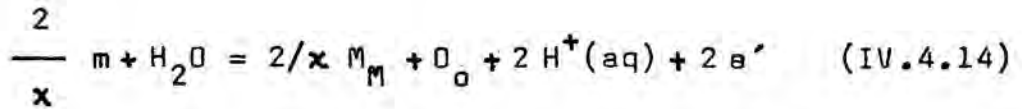
en donde  $m$  representa un átomo de metal en el metal y  $M_M$  un catión del metal en la película.

En la interfase óxido-electrolito:



en donde  $M^{x+}(aq)$  es el catión metálico hidratado en la disolución. Así pues, las vacantes de óxido se producen en la interfase metal-óxido y se consumen en la óxido-electrolito, con la reacción global que resulta de combinar

las expresiones (IV.4.10) y (IV.4.12):



Por otra parte, las vacantes catiónicas se producen en la interfase óxido-electrolito y migran hacia la metal-óxido, en donde reaccionan, en un proceso global que se puede escribir, combinando las expresiones (IV.4.11) y (IV.4.13):



Por lo tanto, la migración de las especies  $V_o$  (o la especie  $O^{2-}$ , de forma equivalente), conduce a la formación de óxido, mientras que la migración de  $V_{Mx}$  (o el catión metálico) conduce a la disolución metálica.

f) La caída de potencial en la interfase óxido-electrolito ( $\phi_{00}$ ), es función del potencial aplicado ( $V_a$ ) y del pH de la disolución, siendo independiente del espesor de la película:

$$\phi_{00} = \alpha V_a + \beta \cdot pH + \phi_{00}^0 \quad (IV.4.16)$$

Considerando que

$$V_a + \phi_R = \phi_{MO} + \phi_o + \phi_{00} \quad (IV.4.17)$$

en donde  $\phi_R$  es la caída de potencial en la interfase disolución-electrodo de referencia, se puede escribir

$$\phi_{MO} = (1 - \alpha) V_a - \beta \text{ pH} - \phi_{OD}^o + \phi_R - \phi_o \quad (\text{IV.4.18})$$

en donde  $\phi_o = E X$ .

En condiciones potenciostáticas esta teoría conduce a los siguientes resultados (108):

I) Si  $X > 5 \text{ \AA}$ , la ecuación de crecimiento de la película es del tipo (IV.4.7) y la relación  $i - t$  se puede escribir:

$$i = \frac{F N_V}{K \Omega} t^{-1} \quad (\text{IV.4.19})$$

en donde  $F$  es el faraday,  $N_V$  el número de Avogadro,  $K = \frac{F E}{R T}$  y  $\Omega$  el volumen molecular del óxido.

II) Para  $X < 5 \text{ \AA}$ , la película es extremadamente delgada, en cuyo caso se obtiene:

$$i \propto \frac{1}{2} \left\{ \frac{A (B - 1)}{K} \right\}^{1/2} t^{-1/2} \quad (\text{IV.4.20})$$

en donde  $A$  es una función de  $E$  y  $B$  una constante.

Al considerar las mismas hipótesis en el caso de la técnica galvanostática se obtiene una expresión idénti-

ca a la obtenida por Sato y Cohen de forma empírica (IV.4.9):

$$i = C \exp \left\{ 2K \left[ \frac{1-\alpha}{E} V - X \right] \right\} \quad (\text{IV.4.21})$$

siendo C una constante.

#### IV.4.1.3) SOBRETENSION DE TRANSFERENCIA DE CARGA

Las ecuaciones teóricas que se deducen para un proceso electroquímico controlado por difusión, por reacción química o por migración iónica a través de una fase sólida o de una de las interfaces, predicen un valor de  $i$  igual a infinito para  $t=0$  (113). Por lo tanto, en los casos especificados y a tiempo cero solamente puede existir sobretensión de transferencia de carga.

Para una reacción electroquímica del tipo



en donde  $S_r$  y  $S_o$  son las especies reducida y oxidada, respectivamente, en la que puede existir una sobretensión de transferencia de carga y una sobretensión de difusión, se encuentra, después de desarrollos matemáticos complicados (113), que:

a) La relación  $i-t$  para tiempos cortos es de la forma

$$i = i(o) \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \lambda \sqrt{t}\right) ,, \lambda \sqrt{t} \ll 1 \quad (\text{IV.4.23})$$

en donde  $\lambda$  es una constante de expresión muy compleja e  $i(o)$  el valor de  $i$  a tiempo cero. La expresión (IV.4.23) proporciona un método de determinación de la sobretensión de transferencia de carga a tiempos cortos, dado que en este caso la densidad de corriente varía de forma lineal con  $t^{1/2}$ .

b) La misma expresión que conduce a la (IV.4.23) permite obtener la relación  $i - t$  para  $\lambda \sqrt{t} \gg 1$ , la cual se puede escribir:

$$i = i(o) \frac{1}{\sqrt{\pi} \cdot \lambda \cdot \sqrt{t}} \quad (\text{IV.4.24})$$

en cuyo caso solamente existe sobretensión de difusión.

#### IV.4.1.4) DISOLUCION METALICA

Dado que el óxido de aluminio es termodinámicamente inestable a los pH de las disoluciones estudiadas de los ácidos propanodioico y sulfúrico (6), es posible que en condiciones iniciales existan zonas de contacto metal-disolución. Por lo tanto, cabe considerar también la posibilidad de la existencia de alguna etapa determinante relacionada con la nucleación y crecimiento del óxido.

En general, después de la nucleación de una pe

lícula anódica, su crecimiento hasta recubrir totalmente el metal puede venir controlado por la velocidad de disolución metálica o bien por la velocidad de cristalización (83). Si la etapa limitante es la disolución metálica, la curva potencioestática presenta un decrecimiento exponencial de la intensidad con el tiempo. En cambio, si lo es la velocidad de crecimiento de los cristales, la curva potencioestática muestra un máximo. Puede también darse el caso de que la etapa determinante sea el paso de corriente a través de una resistencia en el circuito externo, en cuyo caso la intensidad es constante hasta que la película se hace continua, en cuyo momento decrece rápidamente.

Supongamos que la etapa limitante sea la disolución metálica, es decir la migración del ion desde la red cristalina del metal hasta la disolución. La cinética del proceso verifica la relación:

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[ \frac{\alpha Z F \eta}{RT} \right] - \exp \left[ - \frac{(1 - \alpha) F Z \eta}{RT} \right] \right\} \quad (\text{IV.4.25})$$

en donde  $i_0$  es la densidad de corriente de intercambio,  $Z$  la carga del ion,  $F$  es la constante de Faraday y  $\alpha$  el coeficiente de transferencia, que en este caso tiene el mismo significado que el factor de simetría en las reacciones de transferencia de carga. El valor de  $\alpha$  depende de la forma de la barrera de potencial que debe superar el ion y normalmente posee valores entre 0,3 y 0,7. La representación de Tafel  $\eta$  vs.  $\ln i$  para  $\eta$  grandes es lineal, con una pendiente  $RT/\alpha ZF$ .

El orden de magnitud de  $i_0$  es indicativo de la reactividad del metal. Piontelli, clasifica los metales en normales, intermedios o poco reactivos, según sea  $i_0$  de  $10^3$  a  $1 \text{ mA.cm}^{-2}$ , de  $1$  a  $10^{-5} \text{ mA.cm}^{-2}$  ó de  $10^{-5}$  a  $10^{-12} \text{ mA.cm}^{-2}$  respectivamente (83). Así, son metales normales (reactivos), el Pb, Sn, Hg, Tl, Cd, Ag; intermedios, Cu, Zn, Bi, Sb; poco reactivos, Fe, Co, Ni, los metales de transición y los metales nobles.

Supongamos que sobre el electrodo existe un cierto número de núcleos y que el proceso de crecimiento de la película hasta el recubrimiento total del electrodo viene controlado por la velocidad de disolución metálica. Consideraremos el caso de que no existe transporte iónico a través de la película y que el crecimiento de la misma es bidimensional, haciéndose continua para un cierto espesor uniforme. El razonamiento puede ser extendido para un crecimiento esférico de los núcleos. En el caso considerado, la variación de la superficie cubierta del electrodo por unidad de tiempo ( $dA/dt$ ) puede escribirse:

$$dA / dt = i M / Z F \rho X \quad (\text{IV.4.26})$$

en donde  $i$  es la densidad de corriente,  $M$  el peso molecular,  $ZF$  el número de Faradays para depositar  $M$  gramos de la sustancia,  $\rho$  su densidad y  $X$  el espesor de la película.

Si la disolución metálica controla la velocidad:

$$i = i_1 (1 - A) \quad (\text{IV.4.27})$$



en donde  $i_1$  es la densidad de corriente cuando la superficie del electrodo se halla libre.

Sustituyendo (IV.4.27) en (IV.4.26) e integrando se obtiene:

$$A = 1 - \exp(-t/\tau) \quad (\text{IV.4.28})$$

en donde  $\tau = Z F \xi X / M i_1$ .

Diferenciando (IV.4.28) y sustituyendo en (IV.4.26), se obtiene

$$i = i_1 \exp(-t/\tau) \quad (\text{IV.4.29})$$

El resultado es independiente del número de núcleos formados.  $i_1$  aumenta linealmente con la sobretensión para sobretensiones pequeñas y de forma exponencial para sobretensiones altas.

Este tipo de comportamiento puede esperarse para metales poco reactivos. Aunque no es muy probable para el Al, es una posibilidad más a considerar para este metal de comportamiento tan complejo.

#### IV.4.2) METODO EXPERIMENTAL

Se ha realizado un pretratamiento idéntico al expuesto en la técnica galvanostática. Estas determinaciones potencioestáticas se realizan sin agitación del electrolito. Por lo tanto, después del pretratamiento a -2 V con agitación vigorosa del electrolito, se interrumpe la corrien



ta de reducción y se agita el sistema durante quince segundos (para eliminar las burbujas de  $H_2$  adheridas en el electrodo). A continuación se deja el sistema en reposo durante tres minutos y se aplica el potencial correspondiente.

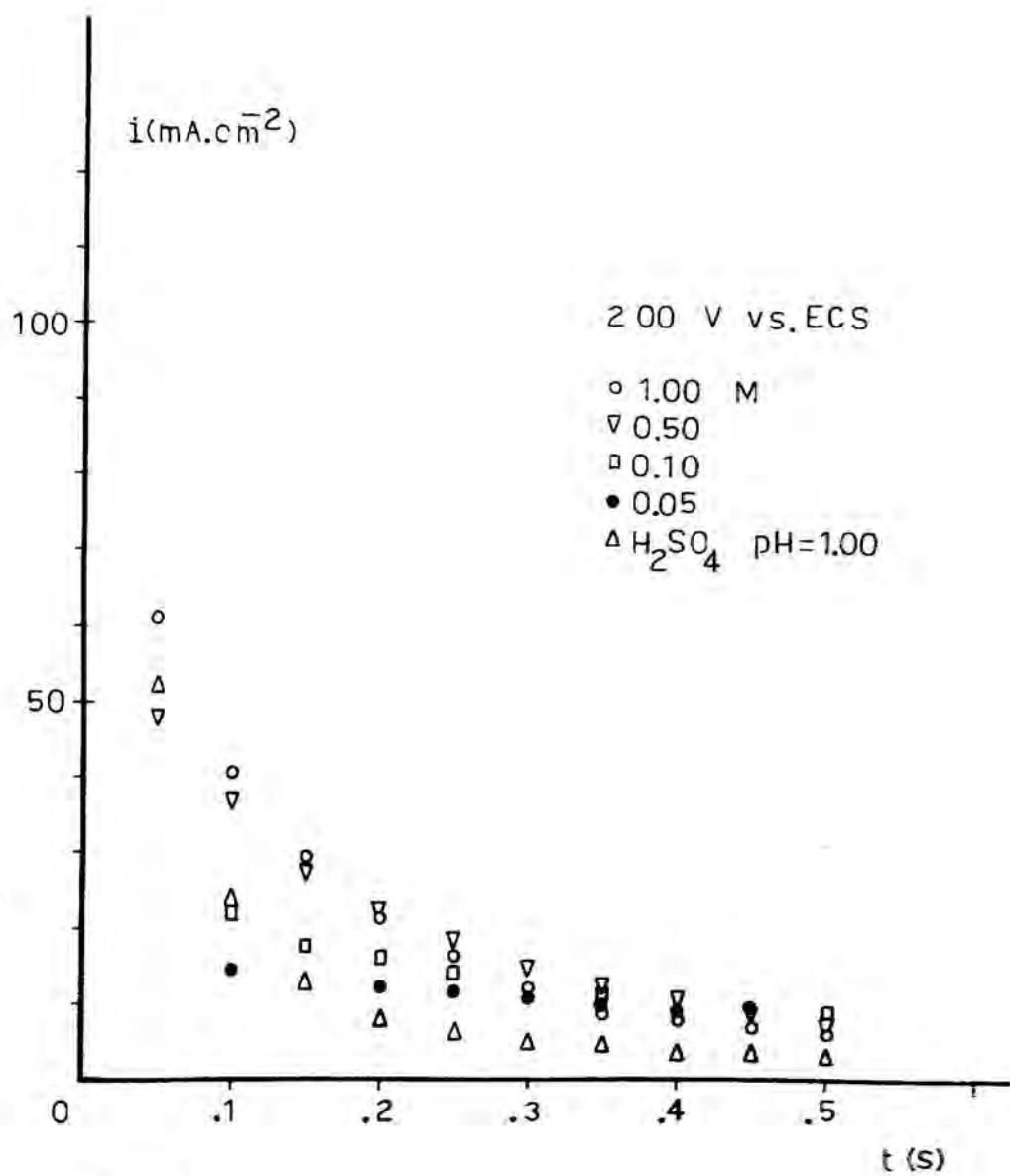
#### IV.4.3) RESULTADOS EXPERIMENTALES

##### IV.4.3.1) REGION I

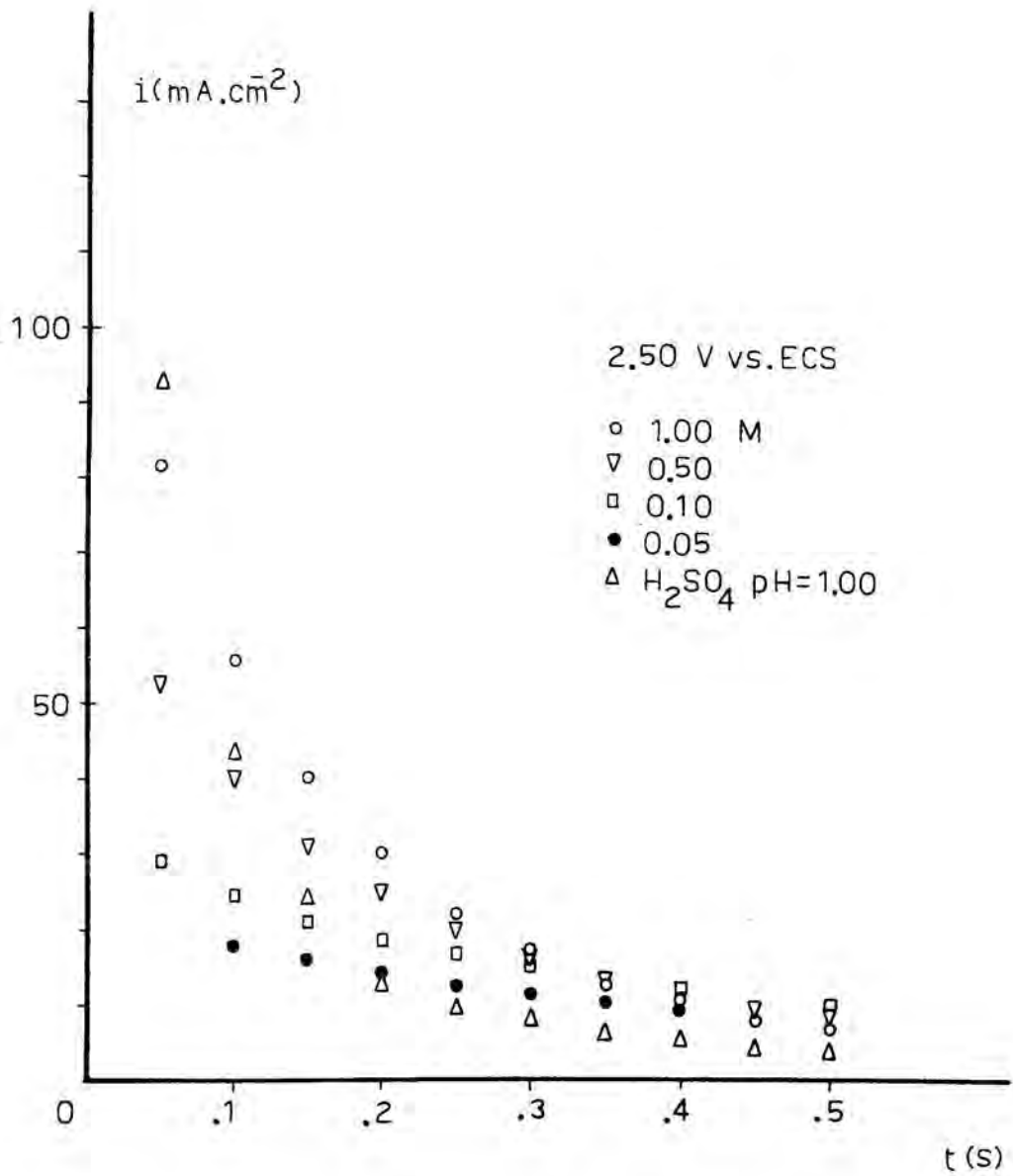
Las curvas experimentales correspondientes a esta primera región, que comprende los 0,5 segundos iniciales, presentan un trazado relativamente simple. En las fig (IV. 4.1, 2, 3 y 4) se representan las características de las mismas para las disoluciones de ácido propanodioico y ácido sulfúrico, realizados para las condiciones que se especifican.

La forma de las curvas es muy parecida en todos los casos, independientemente del potencial aplicado y del electrolito. Al aplicar el pulso potencioestático, la intensidad aumenta bruscamente y a continuación disminuye, siendo atribuible esta etapa a la carga de la doble capa (tramo D de la fig.(IV.4.1)). En algún punto del descenso brusco de la intensidad, la pendiente de la curva se hace menos negativa, presentando un codo (C). A partir de dicho punto, la intensidad sigue disminuyendo aunque de forma más lenta (tramo L).

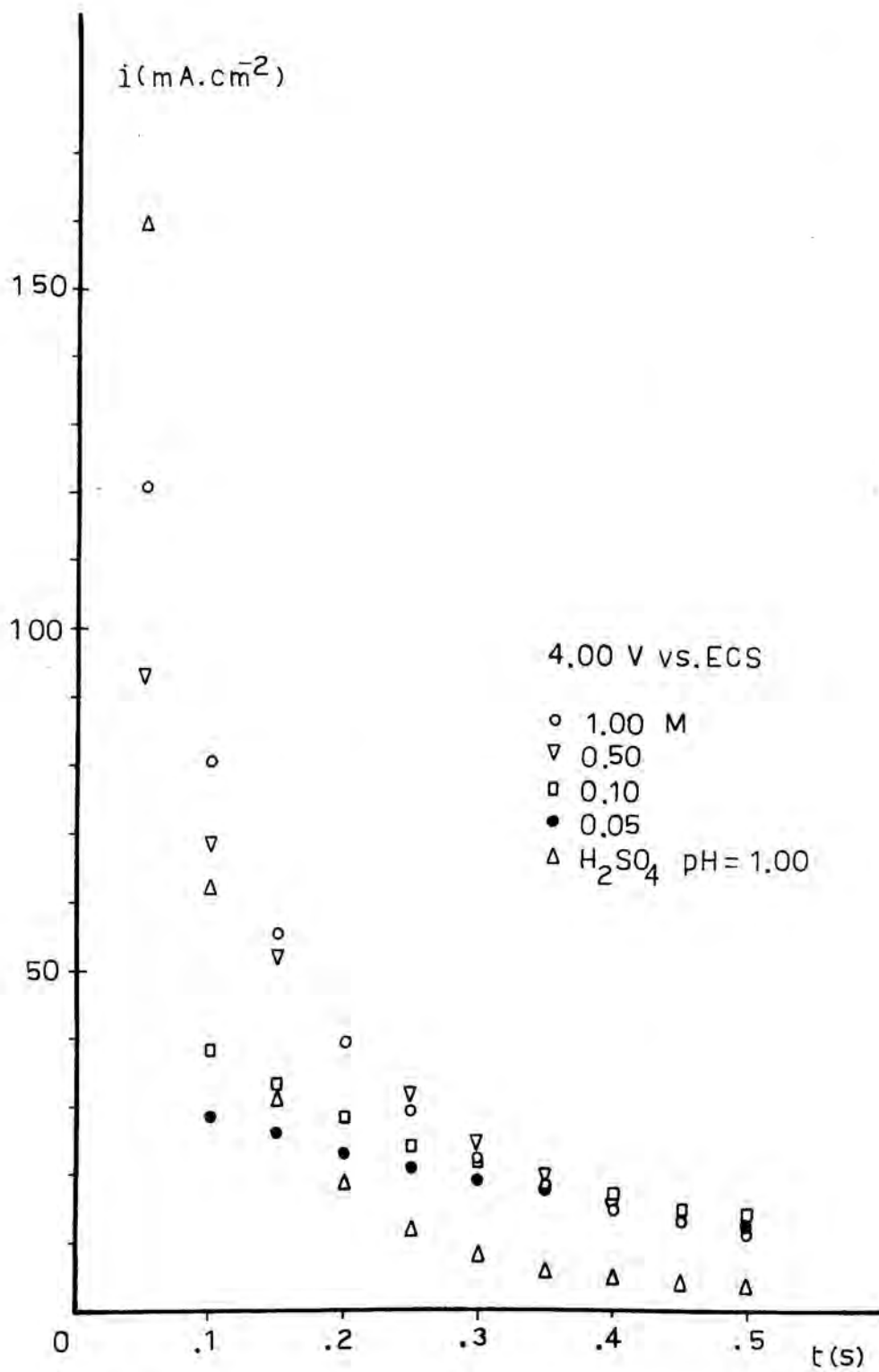
Para estudiar el proceso electroódico que tiene lugar en el tramo potencioestático L de la fig (IV.4.1), se calculan los valores de la intensidad (I) en función del



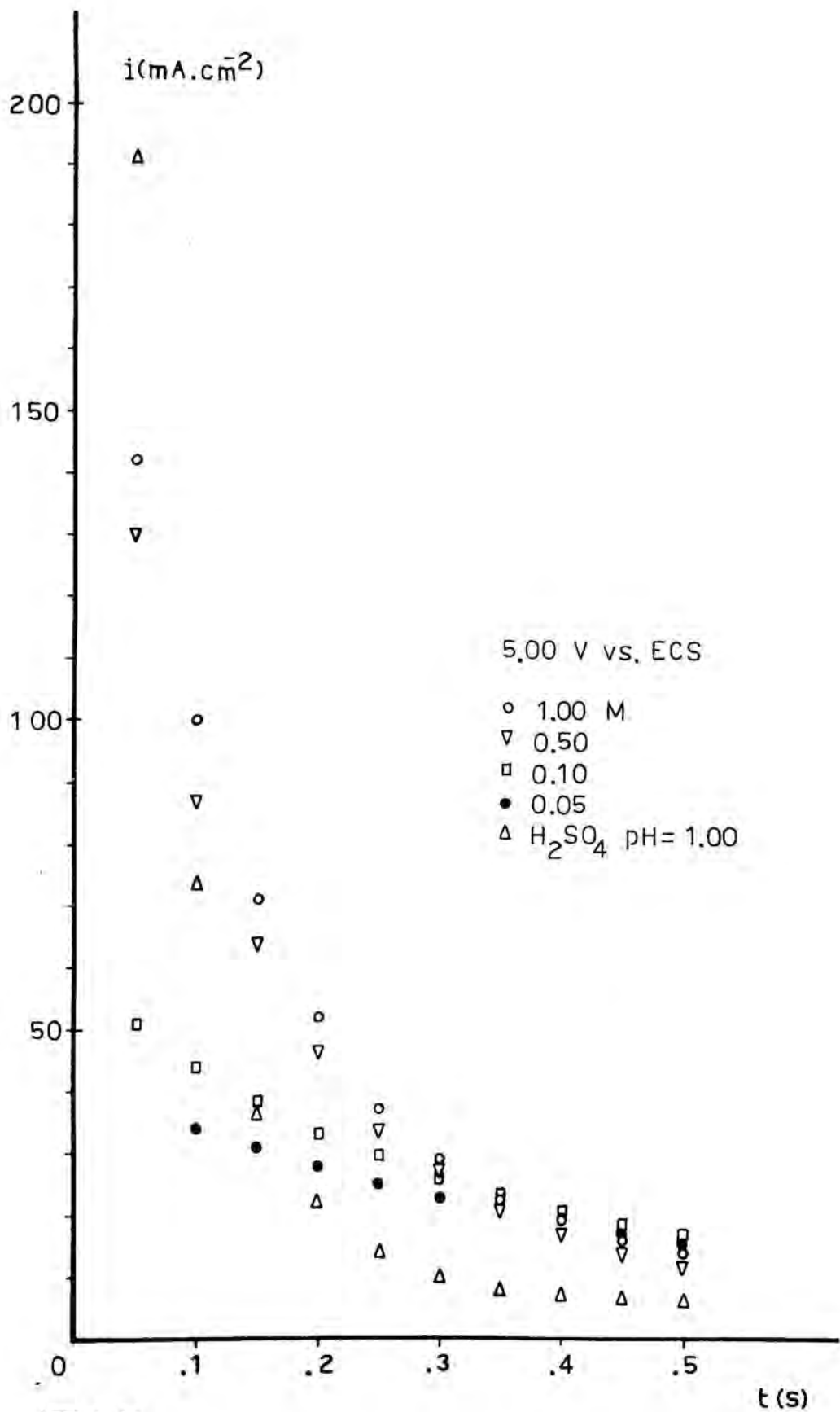
(IV.4.1)



(IV.4.2)



(IV.4.3)



(IV.4.4)

tiempo ( $t$ ). Para una interpretación posterior de los resultados, se determinan los valores correspondientes de la densidad de corriente ( $i$ ), suponiendo un coeficiente de rugosidad del electrodo igual a la unidad, de  $\ln i$ , de  $\ln t$  y de  $t^{1/2}$ . Dichos valores se muestran en las tablas (IV.4.1-12).

Con la finalidad de obtener información adicional se han realizado diversos ensayos consistentes en una segunda oxidación consecutiva a una primera (llevada a cabo mediante la metodología que se ha especificado), a igual potencial y con el mismo electrolito. De esta forma se repite la oxidación sobre un electrodo en el estado superficial resultante de la determinación potencioestática anterior. El resultado es que la respuesta de intensidad-tiempo en la oxidación segunda presenta unos valores de intensidad muy inferiores a los de la oxidación precedente, y tanto más cuanto mayor haya sido la duración de la determinación potencioestática realizada en primer lugar.

Incidentalmente, hay que destacar que para la disolución de ácido sulfúrico a  $\text{pH} = 1,00$  se encuentra que los valores de la intensidad son un 20% inferiores si la duración del pretratamiento a  $-2 \text{ V}$  es de 1 minuto en lugar del tiempo correspondiente al máximo catódico (15 segundos). Por otra parte, para la concentración  $0,10 \text{ M}$  de ácido propanodioico, no se encuentra diferencia en las curvas potencioestáticas realizando o no pretratamiento de un minuto a  $-2 \text{ V}$ .

TABLA (IV.4.1)

Disolución 0,05 M de ácido propanodioico.

t(s)	ln t	t <sup>1/2</sup>	1,50 V vs.ECS		2,00 V vs.ECS		2,50 V vs.ECS	
			I (mA)	ln i	I (mA)	ln i	I (mA)	ln i
0,10	-2,30	0,316	8,7	2,50	10,3	2,67	12,6	2,88
0,15	-1,90	0,387	7,8	2,39	9,4	2,58	11,2	2,76
0,20	-1,61	0,447	7,1	2,29	8,8	2,51	10,0	2,65
0,25	-1,39	0,500	6,4	2,20	8,1	2,43	9,0	2,54
0,30	-1,20	0,548	5,9	2,12	7,6	2,36	8,2	2,44
0,35	-1,05	0,592	5,5	2,04	7,0	2,29	7,5	2,35
0,40	-0,92	0,632	5,0	1,95	6,7	2,23	6,8	2,26
0,45	-0,80	0,671	4,6	1,87	6,2	2,16	6,3	2,18
0,50	-0,69	0,707	4,2	1,78	5,9	2,11	5,9	2,12

TABLA (IV.4.2)

Disolución 0,05 M de ácido propanodioico.

t(s)	ln t	t <sup>1/2</sup>	3,00 V vs.ECS		3,50 V vs.ECS		4,00 V vs.ECS	
			I(mA)	ln i	I(mA)	ln i	I(mA)	ln i
0,10	-2,30	0,316	15,3	3,06	16,2	3,12	20,3	3,35
0,15	-1,90	0,387	13,6	2,95	14,2	2,99	18,1	3,24
0,20	-1,61	0,447	12,3	2,84	12,6	2,87	16,4	3,14
0,25	-1,39	0,500	11,1	2,74	11,2	2,76	14,9	3,04
0,30	-1,20	0,548	10,2	2,66	10,1	2,65	13,5	2,94
0,35	-1,05	0,592	9,3	2,56	9,1	2,54	12,3	2,85
0,40	-0,92	0,632	8,5	2,48	8,2	2,44	11,2	2,76
0,45	-0,80	0,671	7,8	2,40	7,3	2,33	10,3	2,67
0,50	-0,69	0,707	7,1	2,30	6,6	2,23	9,4	2,57

1369



TABLA (IV.4.3)

Disolución 0,05 M de ácido propanodioico.

t(s)	ln t	t <sup>1/2</sup>	4,50 V vs.ECS		5,00 V vs.ECS	
			I (mA)	ln i	I (mA)	ln i
0,10	-2,30	0,316	22,0	3,43	24,4	3,53
0,15	-1,90	0,387	19,8	3,32	22,0	3,43
0,20	-1,61	0,447	17,8	3,22	19,8	3,33
0,25	-1,39	0,500	16,1	3,12	17,9	3,23
0,30	-1,20	0,548	14,7	3,02	16,2	3,12
0,35	-1,05	0,592	13,3	2,93	14,7	3,03
0,40	-0,92	0,632	11,9	2,82	13,4	2,94
0,45	-0,80	0,671	10,8	2,72	12,3	2,85
0,50	-0,69	0,707	9,9	2,63	11,2	2,76

TABLA (IV.4.4)

Disolución 0,10 M de ácido propanodioico.

t(s)	ln t	t <sup>1/2</sup>	2,00 V vs.ECS		2,50 V vs.ECS		3,50 V vs.ECS	
			I (mA)	ln i	I (mA)	ln i	I (mA)	ln i
0,05	-3,00	0,224	--	--	20,6	3,36	28,9	3,70
0,10	-2,30	0,316	14,4	3,00	17,5	3,20	24,8	3,55
0,15	-1,90	0,387	12,5	2,87	15,0	3,05	21,6	3,41
0,20	-1,61	0,447	11,2	2,75	13,2	2,92	19,0	3,28
0,25	-1,39	0,500	10,0	2,64	11,8	2,80	16,9	3,16
0,30	-1,20	0,548	8,8	2,52	10,5	2,69	15,0	3,05
0,35	-1,05	0,592	8,0	2,41	9,4	2,58	13,4	2,94
0,40	-0,92	0,632	7,2	2,31	8,4	2,46	11,9	2,82
0,45	-0,80	0,671	6,5	2,22	7,5	2,36	10,6	2,70
0,50	-0,69	0,707	6,2	2,16	7,0	2,28	9,6	2,60

TABLA (IV.4.5)

Disolución 0,10 M de ácido propanodioico.

t(s)	ln t	t <sup>1/2</sup>	4,00 V vs.ECS		4,50 V vs.ECS		5,00 V vs.ECS	
			I(mA)	ln i	I(mA)	ln i	I(mA)	ln i
0,05	-3,00	0,224	--	--	35,2	3,90	36,4	3,93
0,10	-2,30	0,316	26,9	3,63	30,4	3,75	31,2	3,78
0,15	-1,90	0,387	23,4	3,49	26,5	3,62	27,1	3,64
0,20	-1,61	0,447	20,0	3,33	23,3	3,49	23,8	3,51
0,25	-1,39	0,500	17,3	3,19	20,4	3,36	21,0	3,38
0,30	-1,20	0,548	15,3	3,07	18,2	3,24	18,6	3,26
0,35	-1,05	0,592	13,6	2,95	16,0	3,11	16,6	3,15
0,40	-0,92	0,632	12,0	2,82	14,2	2,99	14,8	3,03
0,45	-0,80	0,671	10,9	2,72	12,8	2,89	13,1	2,91
0,50	-0,69	0,707	9,7	2,61	11,4	2,77	11,6	2,79

TABLA (IV.4.6)

Disolución 0,50 M de ácido propanodioico.

t(s)	ln t	t <sup>1/2</sup>	1,50 V vs.ECS		2,00 V vs.ECS		2,50 V vs.ECS	
			I(mA)	ln i	I(mA)	ln i	I(mA)	ln i
0,05	-3,00	0,224	25,5	3,58	34,0	3,87	37,5	3,96
0,10	-2,30	0,316	19,2	3,29	26,1	3,60	28,6	3,69
0,15	-1,90	0,387	14,9	3,04	20,4	3,35	22,1	3,43
0,20	-1,61	0,447	12,0	2,82	16,4	3,14	17,7	3,21
0,25	-1,39	0,500	9,7	2,61	13,3	2,93	14,1	2,98
0,30	-1,20	0,548	7,9	2,40	10,8	2,72	11,5	2,78
0,35	-1,05	0,592	6,5	2,22	8,9	2,52	9,5	2,59
0,40	-0,92	0,632	5,4	2,03	7,4	2,34	8,0	2,42
0,45	-0,80	0,671	4,6	1,86	6,2	2,17	7,0	2,29
0,50	-0,69	0,707	3,9	1,71	5,3	2,01	6,0	2,13

TABLA (IV. 4.7)

Disolución 0,50 M de ácido propanodioico.

t(s)	ln t	t <sup>1/2</sup>	3,00 V vs.ECS		3,50 V vs. ECS		4,00 V vs.ECS	
			I(mA)	ln i	I(mA)	ln i	I(mA)	ln i
0,05	-3,00	0,224	47,5	4,20	56,8	4,38	66,6	4,54
0,10	-2,30	0,316	35,1	3,90	43,1	4,10	48,8	4,23
0,15	-1,90	0,387	27,0	3,63	33,6	3,85	37,2	3,95
0,20	-1,61	0,447	21,3	3,39	26,2	3,60	28,7	3,70
0,25	-1,39	0,500	16,8	3,16	21,1	3,39	22,7	3,46
0,30	-1,20	0,548	13,4	2,93	17,2	3,18	18,0	3,23
0,35	-1,05	0,592	11,0	2,74	13,7	2,96	14,2	2,99
0,40	-0,92	0,632	8,9	2,52	11,2	2,76	11,6	2,79
0,45	-0,80	0,671	7,5	2,35	9,5	2,59	9,7	2,61
0,50	-0,69	0,707	6,5	2,21	8,3	2,46	8,4	2,47

TABLA (IV.4.8)  
 Disolución 0,50 M de ácido propanodioico.

t(s)	ln t	t <sup>1/2</sup>	4,50 V vs. ECS		5,00 V vs. ECS	
			I(mA)	ln i	I(mA)	ln i
0,05	-3,00	0,224	75,2	4,66	92,5	4,87
0,10	-2,30	0,316	53,7	4,32	61,9	4,46
0,15	-1,90	0,387	40,1	4,03	45,3	4,15
0,20	-1,61	0,447	29,6	3,72	33,1	3,84
0,25	-1,39	0,500	22,5	3,45	24,4	3,53
0,30	-1,20	0,548	17,3	3,19	18,8	3,27
0,35	-1,05	0,592	13,7	2,95	14,6	3,02
0,40	-0,92	0,632	10,7	2,71	11,9	2,82
0,45	-0,80	0,671	8,8	2,51	9,7	2,61
0,50	-0,69	0,707	7,8	2,39	8,5	2,48

TABLA (IV.4.9)

Disolución 1,00 M de ácido propanodioico.

t(s)	ln t	t <sup>1/2</sup>	2,00 V vs.ECS		2,50 V vs.ECS		3,50 V vs.ECS	
			I (mA)	ln i	I (mA)	ln i	I (mA)	ln i
0,05	-3,00	0,224	43,6	4,11	58,1	4,40	68,6	4,57
0,10	-2,30	0,316	29,0	3,70	39,4	4,01	44,5	4,13
0,15	-1,90	0,387	20,5	3,36	28,7	3,69	30,5	3,75
0,20	-1,61	0,447	15,0	3,05	21,2	3,39	21,4	3,40
0,25	-1,39	0,500	11,5	2,76	16,0	3,11	15,5	3,08
0,30	-1,20	0,548	8,4	2,47	12,0	2,83	11,8	2,81
0,35	-1,05	0,592	6,6	2,22	9,3	2,56	9,5	2,59
0,40	-0,92	0,632	5,5	2,03	7,4	2,33	8,0	2,41
0,45	-0,80	0,671	4,8	1,90	5,7	2,08	6,8	2,26
0,50	-0,69	0,707	4,3	1,80	4,7	1,88	6,4	2,19

TABLA (IV.4.10)  
 Disolución 1,00 M de ácido propanodioico.

t(s)	ln t	t <sup>1/2</sup>	4,00 V vs.ECS		4,50 V vs.ECS		5,00 V vs.ECS	
			I (mA)	ln i	I (mA)	ln i	I (mA)	ln i
0,05	-3,00	0,224	85,8	4,79	89,5	4,83	101,4	4,96
0,10	-2,30	0,316	57,2	4,39	60,5	4,44	70,7	4,60
0,15	-1,90	0,387	39,6	4,02	41,8	4,07	50,7	4,26
0,20	-1,61	0,447	28,4	3,68	29,5	3,72	37,0	3,95
0,25	-1,39	0,500	20,7	3,37	21,2	3,39	26,5	3,62
0,30	-1,20	0,548	15,7	3,09	16,2	3,12	20,5	3,36
0,35	-1,05	0,592	12,4	2,86	12,5	2,86	16,5	3,13
0,40	-0,92	0,632	10,5	2,69	9,7	2,61	13,5	2,94
0,45	-0,80	0,671	9,1	2,54	8,3	2,46	11,2	2,75
0,50	-0,69	0,707	8,3	2,46	7,6	2,37	9,8	2,62



TABLA (IV.4.11)

Disolución de ácido sulfúrico a pH=1,00.

t(s)	ln t	t <sup>1/2</sup>	2,00 V vs. ECS		2,50 V vs. ECS	
			I (mA)	ln i	I (mA)	ln i
0,05	-3,00	0,224	37,4	3,96	66,1	4,53
0,10	-2,30	0,316	16,7	3,16	30,9	3,77
0,15	-1,90	0,387	9,3	2,57	16,9	3,16
0,20	-1,61	0,447	5,8	2,10	9,8	2,63
0,25	-1,39	0,500	4,2	1,77	6,8	2,25
0,30	-1,20	0,548	3,3	1,52	5,6	2,07
0,35	-1,05	0,592	2,8	1,36	4,7	1,88
0,40	-0,92	0,632	2,6	1,28	3,8	1,66
0,45	-0,80	0,671	2,4	1,23	3,3	1,53
0,50	-0,69	0,707	2,3	1,18	2,8	1,37

TABLA (IV.4.12)

Disolución de ácido sulfúrico a pH=1,00.

t(s)	ln t	t <sup>1/2</sup>	4,00 V vs. ECS		5,00 V vs. ECS	
			I (mA)	ln i	I (mA)	ln i
0,05	-3,00	0,224	114,0	5,07	136,5	5,25
0,10	-2,30	0,316	44,7	4,14	52,7	4,30
0,15	-1,90	0,387	22,3	3,44	26,6	3,62
0,20	-1,61	0,447	13,0	2,91	16,0	3,11
0,25	-1,39	0,500	8,4	2,46	10,4	2,68
0,30	-1,20	0,548	5,8	2,10	7,3	2,33
0,35	-1,05	0,592	4,7	1,88	5,6	2,07
0,40	-0,92	0,632	4,0	1,71	5,2	1,98
0,45	-0,80	0,671	3,3	1,52	4,9	1,94
0,50	-0,69	0,707	2,8	1,36	4,7	1,89

#### IV.4.3.2) REGION II

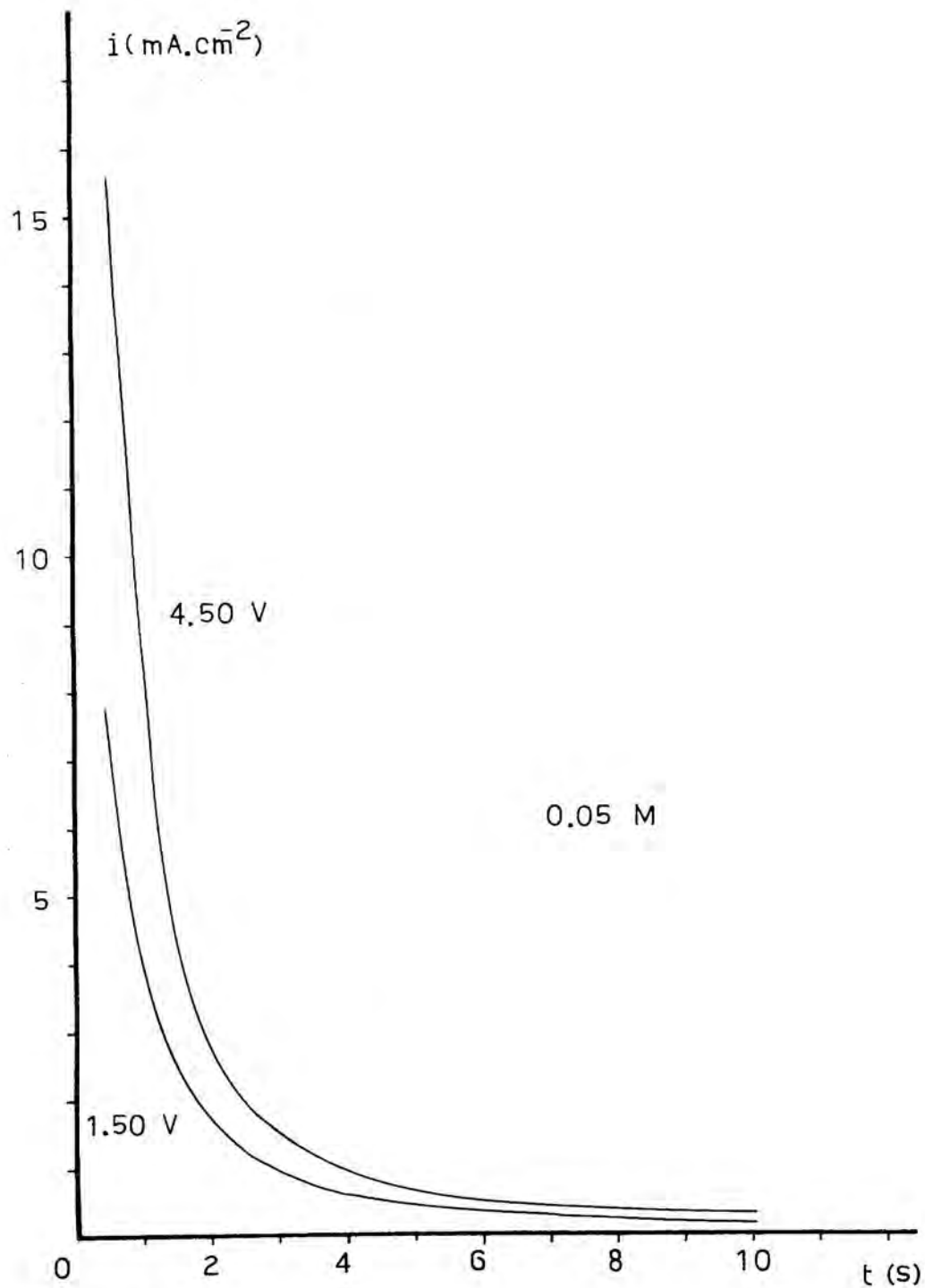
Las curvas experimentales correspondientes a esta región II, que comprende el intervalo de tiempo entre 0,5 y 10 segundos, son del tipo representado en las figuras (IV.4.5-9). Se encuentra para todos los casos, con independencia del electrolito y del potencial aplicado, un decrecimiento exponencial de la corriente anódica.

Con la finalidad de interpretar estos resultados y compararlos con los de la región I, se ha realizado el cálculo de las magnitudes  $I$ ,  $i$ ,  $\ln i$ ,  $t$  y  $\ln t$  para todos los conjuntos de datos experimentales  $I-t$  correspondientes a cada una de las curvas potencioestáticas. Los resultados se muestran en las tablas (IV.4.13-47) en función del electrolito y del potencial aplicado.

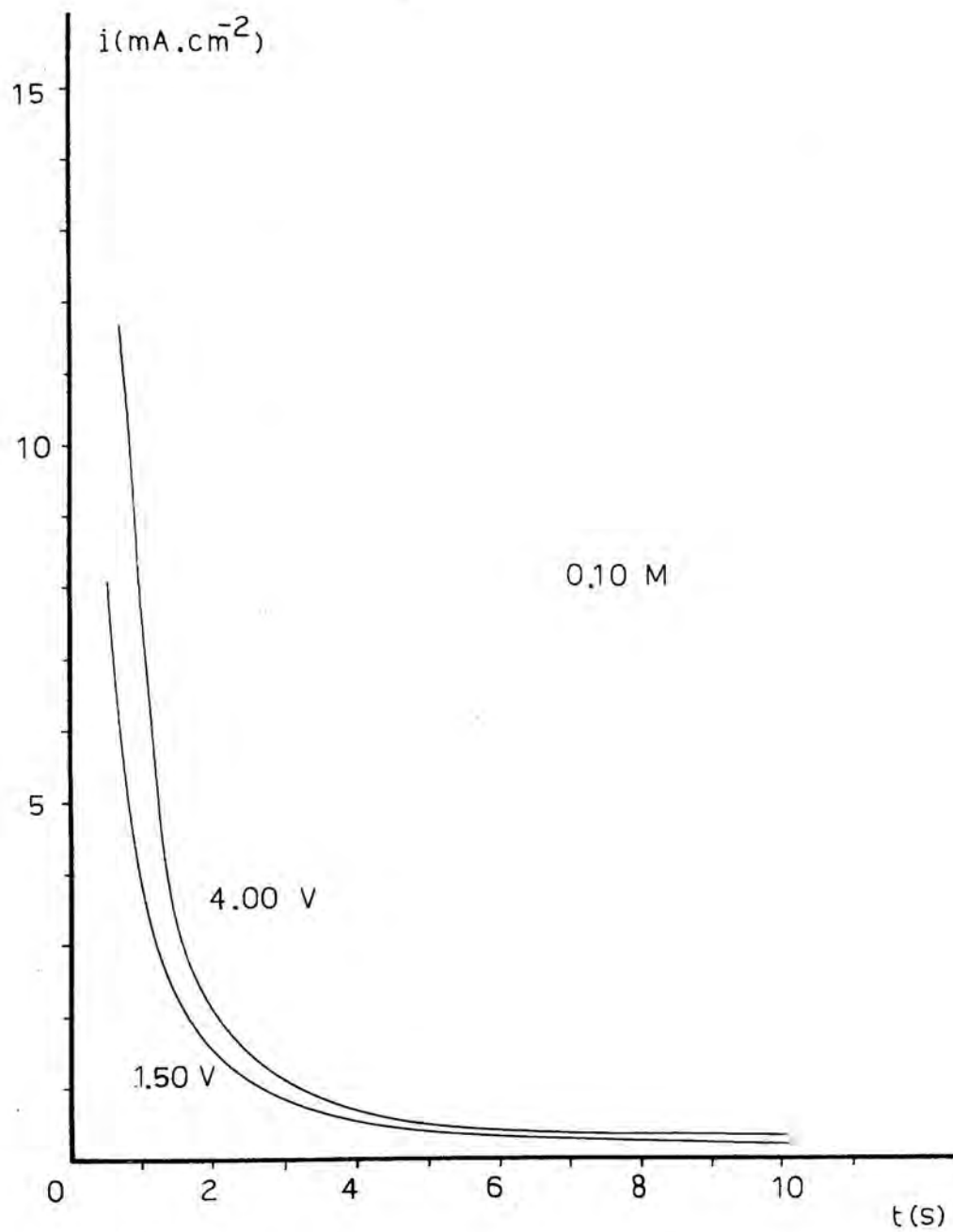
#### IV.4.3.3) REGION III

La forma de las curvas potencioestáticas en la región III, para las disoluciones de ácido propanodioico y sulfúrico, que corresponde al tramo subsiguiente a los diez segundos iniciales, se representa en las figuras (IV.4.10-12).

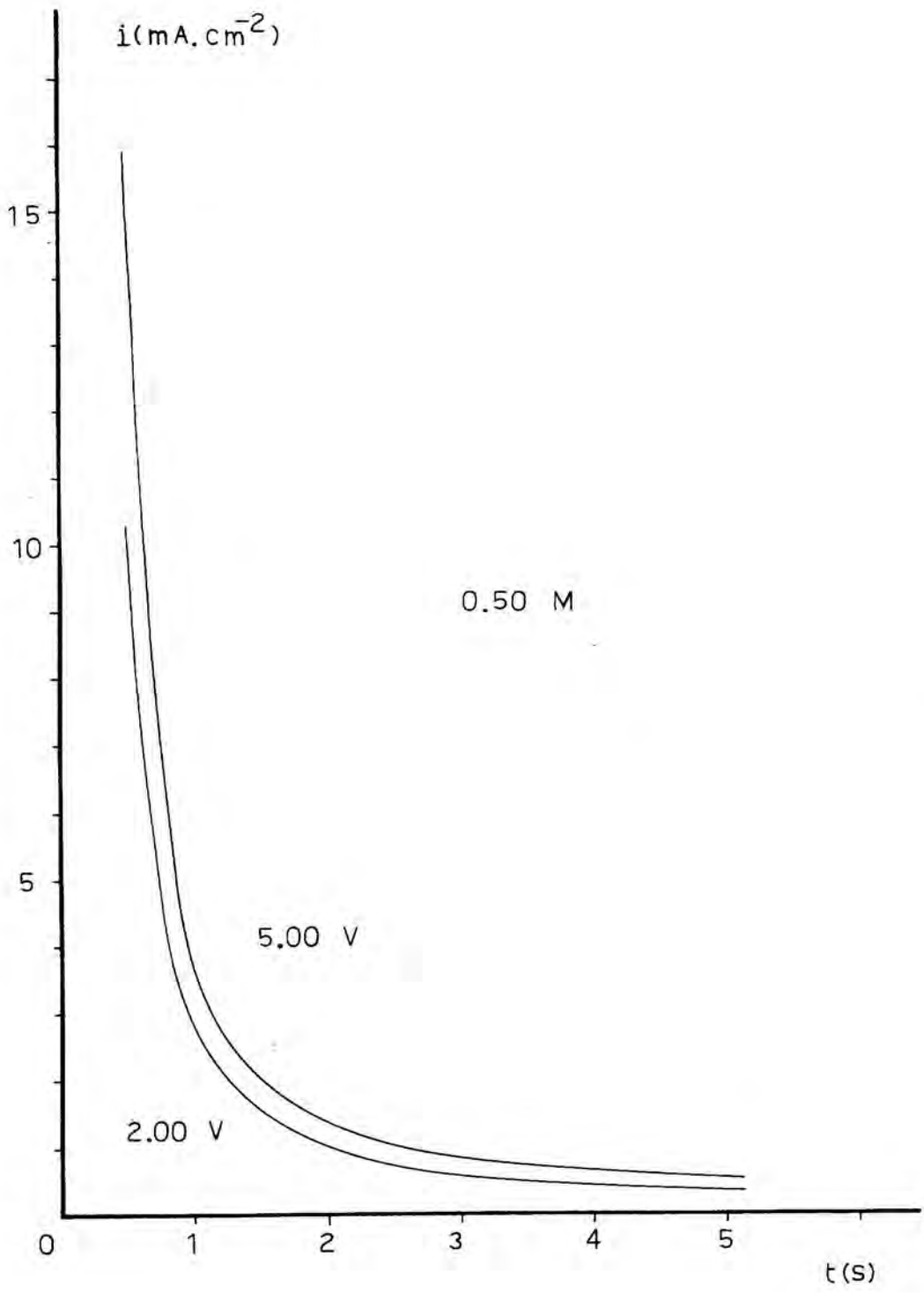
Los aspectos morfológicos de las curvas experimentales obtenidas en presencia de las disoluciones de ácido sulfúrico y de ácido propanodioico son coincidentes. En las fig (IV.4.10) se indican los puntos que caracterizan la curva en dicha región. En primer lugar se encuentra un decrecimiento de la intensidad de corriente con el tiem



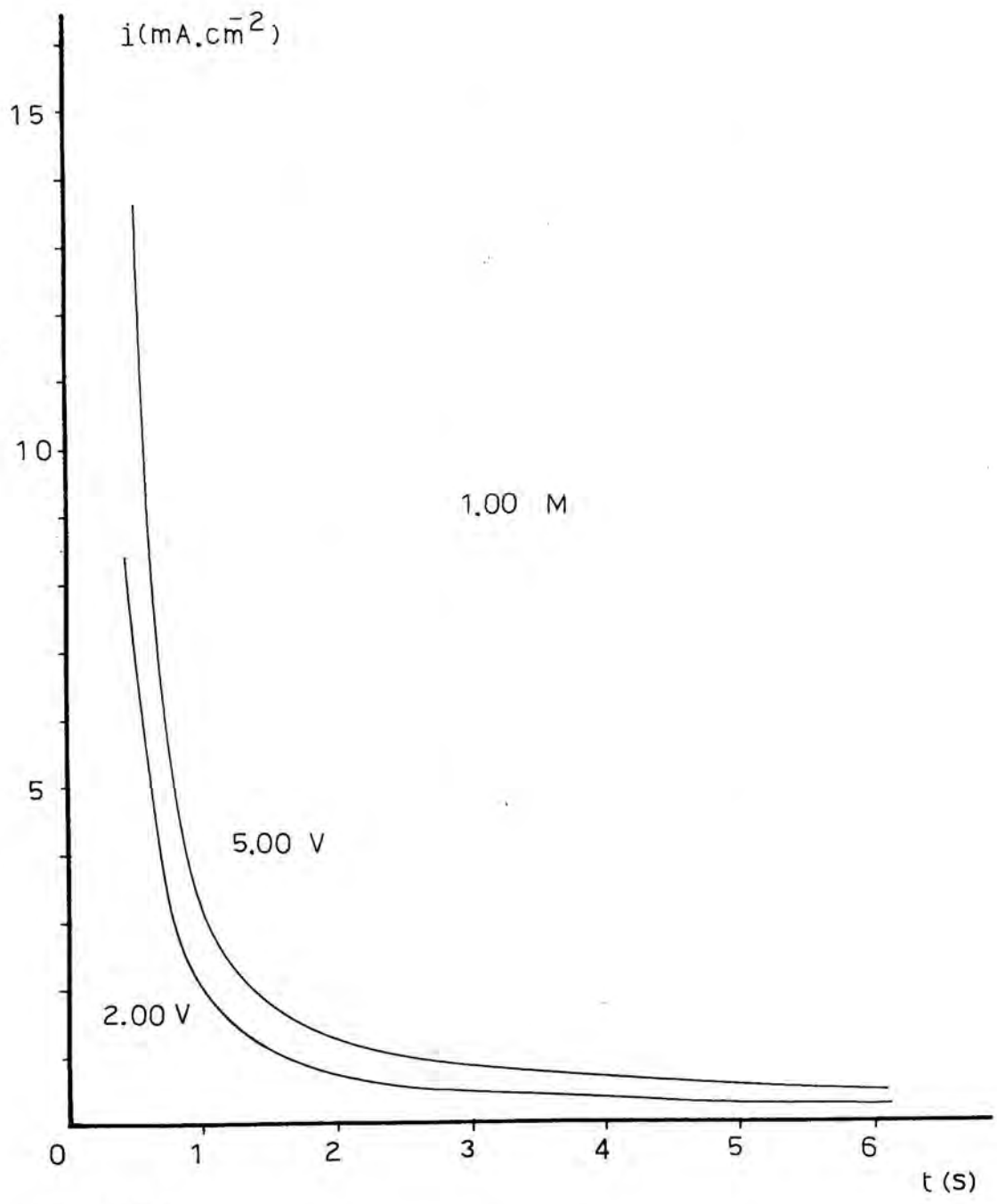
(IV.4.5)



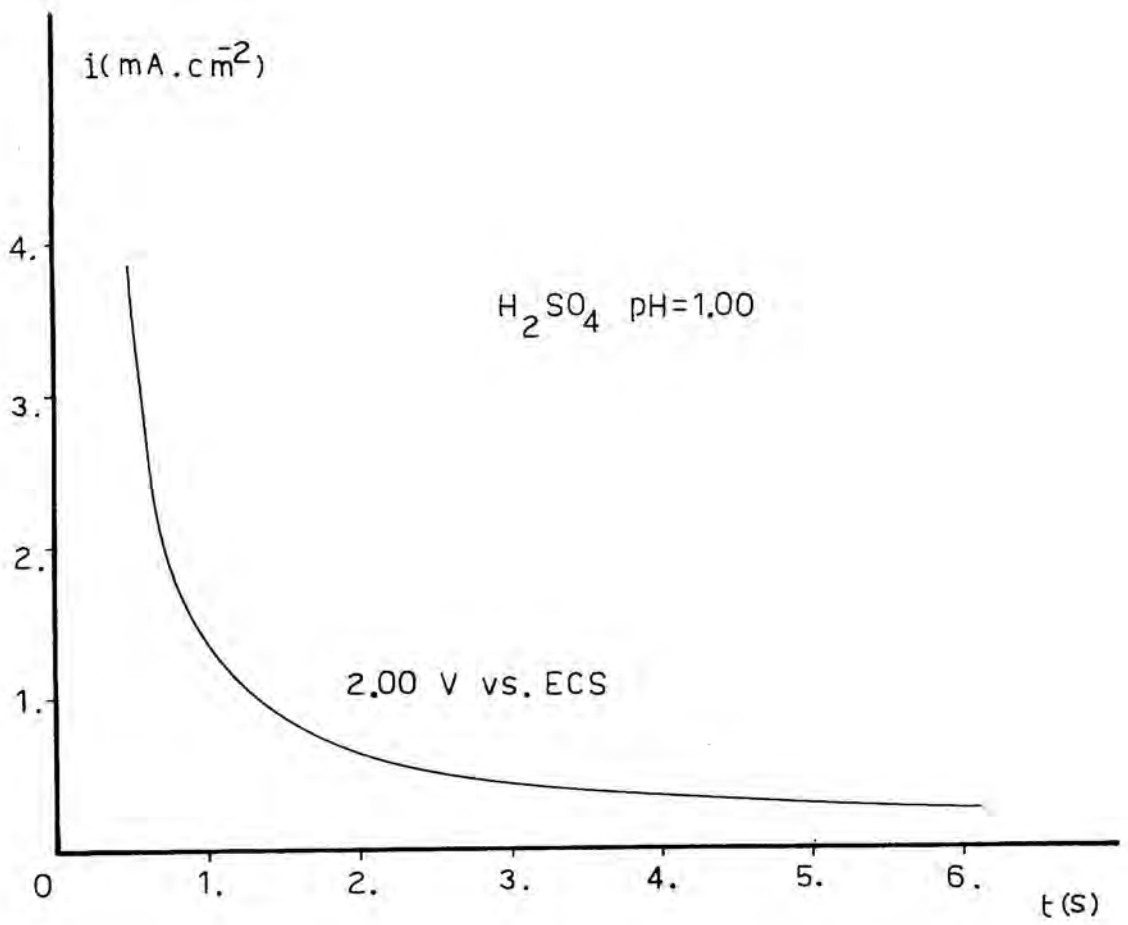
(IV.4.6)



(IV.4.7)



(IV.4.8)



(IV.4.9)



TABLA (IV.4.13)

Disolución 0,05 M de ácido propanodioico.  $V = 1,00 V$  vs.ECS.

$t(s)$	$\ln t$	$I(mA)$	$i(mA/cm^2)$	$\ln i$
0,5	-0,69	3,79	5,32	1,67
0,6	-0,51	3,35	4,70	1,55
0,7	-0,36	2,96	4,15	1,42
0,8	-0,22	2,62	3,67	1,30
0,9	-0,11	2,33	3,27	1,18
1,0	0,00	2,08	2,92	1,07
1,1	0,10	1,89	2,65	0,97
1,2	0,18	1,70	2,38	0,87
1,4	0,34	1,42	1,99	0,69
1,6	0,47	1,21	1,70	0,53
1,8	0,59	1,05	1,47	0,39
2,0	0,69	0,89	1,25	0,22
2,2	0,79	0,78	1,09	0,09
2,4	0,88	0,69	0,97	-0,03
2,6	0,96	0,63	0,88	-0,12
2,8	1,03	0,57	0,80	-0,22
3,0	1,10	0,52	0,73	-0,32
3,2	1,16	0,48	0,67	-0,40
3,4	1,22	0,44	0,62	-0,48
3,6	1,28	0,41	0,58	-0,55
3,8	1,34	0,38	0,53	-0,63
4,0	1,39	0,35	0,49	-0,71
5,0	1,61	0,27	0,38	-0,97
6,0	1,79	0,22	0,31	-1,18
8,0	2,08	0,17	0,24	-1,43
10,0	2,30	0,14	0,20	-1,63

TABLA (IV.4.14)

Disolución 0,05 M de ácido propanodioico.  $V = 1,50$  V vs. ECS.

t(s)	I(mA)	ln i
0,6	4,59	1,86
0,7	4,09	1,75
0,8	3,66	1,64
0,9	3,29	1,53
1,0	2,95	1,42
1,1	2,66	1,32
1,2	2,39	1,21
1,4	1,96	1,01
1,6	1,65	0,84
1,8	1,42	0,69
2,0	1,22	0,54
2,2	1,06	0,40
2,4	0,94	0,28
2,6	0,84	0,16
2,8	0,75	0,05
3,0	0,68	-0,05
3,2	0,62	-0,14
3,4	0,57	-0,22
3,6	0,52	-0,32
3,8	0,48	-0,40
4,0	0,45	-0,46
5,0	0,34	-0,74
6,0	0,27	-0,97
8,0	0,20	-1,27
10,0	0,16	-1,49

TABLA (IV.4.15)

Disolución 0,05 M de ácido propanodioico.  $V=2,00$  V vs.ECS.

t(s)	I(mA)	ln i
0,7	5,70	2,08
0,8	5,03	1,95
0,9	4,49	1,84
1,0	4,01	1,73
1,1	3,54	1,60
1,2	3,13	1,48
1,4	2,56	1,28
1,6	2,12	1,09
1,8	1,77	0,91
2,0	1,49	0,74
2,2	1,29	0,59
2,4	1,11	0,44
2,6	0,98	0,32
2,8	0,87	0,20
3,0	0,79	0,10
3,2	0,72	0,01
3,4	0,65	-0,09
3,6	0,59	-0,19
3,8	0,55	-0,26
4,0	0,51	-0,34
5,0	0,37	-0,66
6,0	0,29	-0,90
8,0	0,21	-1,22
10,0	0,17	-1,43

TABLA (IV.4.16)

Disolución 0,05 M de ácido propanodioico.  $V=2,50$  V vs.ECS.

t(s)	I(mA)	ln i
0,7	5,66	2,07
0,8	4,89	1,93
0,9	4,25	1,79
1,0	3,69	1,64
1,1	3,24	1,51
1,2	2,86	1,39
1,4	2,29	1,17
1,6	1,86	0,96
1,8	1,55	0,78
2,0	1,30	0,60
2,2	1,12	0,45
2,4	0,97	0,31
2,6	0,85	0,18
2,8	0,76	0,06
3,0	0,69	-0,03
3,2	0,62	-0,14
3,4	0,56	-0,24
3,6	0,51	-0,34
3,8	0,47	-0,42
4,0	0,44	-0,48
5,0	0,33	-0,77
6,0	0,25	-1,05
8,0	0,19	-1,32
10,0	0,15	-1,56

TABLA (IV.4.17)

Disolución 0,05 M de ácido propanodioico.  $V=3,00$  V vs.ECS.

t(s)	I(mA)	ln i
0,7	6,34	2,19
0,8	5,57	2,06
0,9	4,91	1,93
1,0	4,32	1,80
1,1	3,82	1,68
1,2	3,40	1,56
1,4	2,72	1,34
1,6	2,21	1,13
1,8	1,83	0,94
2,0	1,54	0,77
2,2	1,34	0,63
2,4	1,16	0,49
2,6	1,02	0,36
2,8	0,90	0,23
3,0	0,81	0,13
3,2	0,73	0,02
3,4	0,67	-0,06
3,6	0,61	-0,16
3,8	0,57	-0,22
4,0	0,53	-0,30
5,0	0,38	-0,63
6,0	0,31	-0,83
8,0	0,21	-1,22
10,0	0,17	-1,43

TABLA (IV.4.18)

Disolución 0,05 M de ácido propanodioico.  $V = 3,50$  V vs.ECS

t(s)	I(mA)	ln i
0,7	7,11	2,30
0,8	6,17	2,16
0,9	5,39	2,02
1,0	4,70	1,89
1,1	4,15	1,76
1,2	3,62	1,62
1,4	2,88	1,40
1,6	2,31	1,18
1,8	1,92	0,99
2,0	1,61	0,81
2,2	1,39	0,67
2,4	1,21	0,53
2,6	1,07	0,41
2,8	0,95	0,29
3,0	0,85	0,18
3,2	0,78	0,09
3,4	0,71	0,00
3,6	0,65	-0,09
3,8	0,59	-0,19
4,0	0,55	-0,26
5,0	0,41	-0,55
6,0	0,33	-0,77
8,0	0,24	-1,09
10,0	0,19	-1,32

TABLA (IV.4.19)

Disolución 0,05 M de ácido propanodioico.  $V = 4,00$  V vs.ECS.

t(s)	I(mA)	ln i
0,7	7,09	2,30
0,8	6,09	2,14
0,9	5,18	1,98
1,0	4,34	1,81
1,1	3,81	1,68
1,2	3,32	1,54
1,4	2,61	1,30
1,6	2,05	1,06
1,8	1,68	0,86
2,0	1,42	0,69
2,2	1,22	0,54
2,4	1,06	0,40
2,6	0,94	0,28
2,8	0,82	0,14
3,0	0,75	0,05
3,2	0,68	-0,05
3,4	0,62	-0,14
3,6	0,57	-0,22
3,8	0,52	-0,32
4,0	0,48	-0,40
5,0	0,36	-0,68
6,0	0,30	-0,87
8,0	0,21	-1,22
10,0	0,17	-1,43

TABLA (IV.4.20)

Disolución 0,05 M de ácido propanodioico.  $V = 4,50$  V vs.ECS.

t(s)	I(mA)	ln i
0,6	10,75	2,71
0,7	8,98	2,53
0,8	7,73	2,38
0,9	6,63	2,23
1,0	5,80	2,10
1,1	5,00	1,95
1,2	4,40	1,82
1,4	3,48	1,58
1,6	2,83	1,38
1,8	2,33	1,18
2,0	1,98	1,02
2,2	1,68	0,85
2,4	1,45	0,71
2,6	1,25	0,56
2,8	1,13	0,46
3,0	1,00	0,34
3,2	0,93	0,26
3,4	0,85	0,18
3,6	0,78	0,08
3,8	0,70	-0,02
4,0	0,65	-0,09
5,0	0,50	-0,36
6,0	0,40	-0,58
8,0	0,28	-0,95
10,0	0,23	-1,15



TABLA (IV.4.21)

Disolución 0,05 M de ácido propanodioico.  $V = 5,00$  V vs.ECS.

$t(s)$	$I(mA)$	$\ln i$
0,6	12,13	2,83
0,7	10,28	2,67
0,8	8,73	2,50
0,9	7,60	2,37
1,0	6,48	2,21
1,1	5,73	2,08
1,2	5,03	1,95
1,4	3,95	1,71
1,6	3,13	1,48
1,8	2,58	1,28
2,0	2,15	1,10
2,2	1,83	0,94
2,4	1,58	0,79
2,6	1,38	0,66
2,8	1,20	0,52
3,0	1,10	0,43
3,2	-	-
3,4	0,90	0,23
3,6	-	-
3,8	0,73	0,02
4,0	0,68	-0,05
5,0	0,50	-0,36
6,0	0,40	-0,58
8,0	0,30	-0,87
10,0	0,25	-1,05

TABLA (IV.4.22)

Disolución 0,10 M de ácido propanodioico.  $V=1,50$  V vs.ECS.

t(s)	ln t	I (mA)	i (mA/cm <sup>2</sup> )	ln i
0,6	-0,51	5,24	7,35	1,99
0,7	-0,36	4,45	6,24	1,83
0,8	-0,22	3,81	5,34	1,68
0,9	-0,11	3,31	4,64	1,54
1,0	0,00	2,90	4,07	1,40
1,1	0,10	2,54	3,56	1,27
1,2	0,18	2,25	3,16	1,15
1,4	0,34	1,81	2,54	0,93
1,6	0,47	1,48	2,08	0,73
1,8	0,59	1,25	1,75	0,56
2,0	0,69	1,07	1,50	0,41
2,2	0,79	0,92	1,29	0,26
2,4	0,88	0,82	1,15	0,14
2,6	0,96	0,73	1,02	0,02
2,8	1,03	0,66	0,93	-0,08
3,0	1,10	0,60	0,84	-0,17
3,2	1,16	0,56	0,79	-0,24
3,4	1,22	0,52	0,73	-0,32
3,6	1,28	0,48	0,67	-0,40
3,8	1,34	0,44	0,62	-0,48
4,0	1,39	0,42	0,59	-0,53
5,0	1,61	0,32	0,45	-0,80
6,0	1,79	0,26	0,36	-1,01
8,0	2,08	0,19	0,27	-1,32
10,0	2,30	0,16	0,22	-1,49

TABLA (IV.4.23)

Disolución 0,1 M de ácido propanodioico.  $V = 2 \text{ V vs.ECS.}$

t(s)	I(mA)	ln i
0,6	6,23	2,17
0,7	5,28	2,00
0,8	4,48	1,84
0,9	3,82	1,68
1,0	3,26	1,52
1,1	2,83	1,38
1,2	2,46	1,24
1,4	1,96	1,01
1,6	1,58	0,80
1,8	1,31	0,61
2,0	1,12	0,45
2,2	0,97	0,31
2,4	0,84	0,16
2,6	0,76	0,06
2,8	0,68	-0,05
3,0	0,62	-0,14
3,2	0,56	-0,24
3,4	0,52	-0,32
3,6	0,48	-0,40
3,8	0,45	-0,46
4,0	0,42	-0,53
5,0	0,33	-0,77
6,0	0,26	-1,01
8,0	0,19	-1,32
10,0	0,16	-1,49

TABLA (IV.4.24)

Disolución 0,1 M de ácido propanodioico.  $V = 2,5$  V vs.ECS.

t(s)	I(mA)	ln i
0,6	6,86	2,26
0,7	5,90	2,11
0,8	4,97	1,94
0,9	4,19	1,77
1,0	3,61	1,62
1,1	3,14	1,48
1,2	2,73	1,34
1,4	2,12	1,09
1,6	1,70	0,87
1,8	1,40	0,67
2,0	1,17	0,50
2,2	1,01	0,35
2,4	0,88	0,21
2,6	0,77	0,08
2,8	0,70	-0,02
3,0	0,63	-0,12
3,2	0,57	-0,22
3,4	0,52	-0,32
3,6	0,48	-0,40
3,8	0,45	-0,46
4,0	0,42	-0,53
5,0	0,33	-0,77
6,0	0,27	-0,97
8,0	0,20	-1,27
10,0	0,17	-1,43

TABLA (IV.4.25)

Disolución 0,1 M de ácido propanedioico.  $V = 3 \text{ V vs.ECS.}$

$t(\text{s})$	$I(\text{mA})$	$\ln i$
0,7	7,21	2,31
0,8	6,03	2,14
0,9	5,06	1,96
1,0	4,27	1,79
1,1	3,66	1,64
1,2	3,20	1,50
1,4	2,46	1,24
1,6	1,99	1,03
1,8	1,63	0,83
2,0	1,35	0,64
2,2	1,15	0,48
2,4	1,00	0,34
2,6	0,89	0,22
2,8	0,79	0,10
3,0	0,72	0,01
3,2	0,66	-0,07
3,4	0,60	-0,17
3,6	0,55	-0,26
3,8	0,52	-0,32
4,0	0,48	-0,40
5,0	0,36	-0,68
6,0	0,30	-0,87
8,0	0,22	-1,18
10,0	0,18	-1,38

TABLA (IV.4.26)

Disolución 0,1 M de ácido propanodioico.  $V = 3,5 V$  vs.ECS.

t(s)	I(mA)	ln i
0,7	7,58	2,36
0,8	6,51	2,21
0,9	5,24	2,00
1,0	4,40	1,82
1,1	3,64	1,63
1,2	3,15	1,49
1,4	2,41	1,22
1,6	1,92	0,99
1,8	1,54	0,77
2,0	1,29	0,59
2,2	1,11	0,44
2,4	0,95	0,29
2,6	0,84	0,16
2,8	0,74	0,04
3,0	0,68	-0,05
3,2	0,62	-0,14
3,4	0,57	-0,22
3,6	0,53	-0,30
3,8	0,49	-0,38
4,0	0,46	-0,44
5,0	0,34	-0,74
6,0	0,29	-0,90
8,0	0,21	-1,22
10,0	0,17	-1,43

TABLA (IV.4.27)

Disolución 0,1 M de ácido propanodioico.  $V = 4,00$  V vs.ECS.

t(s)	I(mA)	ln i
0,8	7,74	2,39
0,9	6,54	2,22
1,0	5,40	2,03
1,1	4,53	1,85
1,2	3,90	1,70
1,4	2,94	1,42
1,6	2,29	1,17
1,8	1,86	0,96
2,0	1,52	0,76
2,2	1,29	0,59
2,4	1,11	0,44
2,6	0,97	0,31
2,8	0,87	0,20
3,0	0,77	0,08
3,2	0,71	-0,00
3,4	0,65	-0,09
3,6	0,60	-0,17
3,8	0,56	-0,24
4,0	0,52	-0,32
5,0	0,39	-0,60
6,0	0,33	-0,77
8,0	0,25	-1,05
10,0	0,20	-1,27

TABLA (IV.4.28)

Disolución 0,1 M de ácido propanodioico.  $V = 4,50$  V vs.ECS.

t(s)	I(mA)	ln i
0,7	7,88	2,40
0,8	6,91	2,27
0,9	5,71	2,08
1,0	4,61	1,87
1,1	3,79	1,67
1,2	3,25	1,52
1,4	2,43	1,23
1,6	1,89	0,97
1,8	1,56	0,78
2,0	1,30	0,60
2,2	1,10	0,43
2,4	0,96	0,30
2,6	0,85	0,18
2,8	0,76	0,06
3,0	0,69	-0,03
3,2	0,62	-0,14
3,4	0,58	-0,21
3,6	0,54	-0,28
3,8	0,50	-0,35
4,0	0,47	-0,42
5,0	0,36	-0,68
6,0	0,31	-0,83
8,0	0,22	-1,18
10,0	0,18	-1,38



TABLA (IV.4.29)

Disolución 0,1 M de ácido propanodioico.  $V = 5,00$  V vs.ECS.

t(s)	I(mA)	ln i
0,6	11,775	2,80
0,7	9,5	2,59
0,8	7,65	2,37
0,9	6,325	2,18
1,0	5,325	2,01
1,1	4,55	1,85
1,2	3,85	1,69
1,4	2,95	1,42
1,6	2,35	1,19
1,8	1,9	0,98
2,0	1,625	0,82
2,2	1,4	0,67
2,4	1,225	0,54
2,6	1,1	0,43
2,8	1,0	0,34
3,0	0,925	0,26
3,4	0,8	0,12
4,0	0,65	-0,09
5,0	0,50	-0,35
6,0	0,43	-0,52
8,0	0,35	-0,71
10,0	0,30	-0,87

TABLA (IV.4.30)

Disolución 0,50 M de ácido propanodioico.  $V=1,50$  V vs.ECS.

$t(s)$	$\ln t$	$I(mA)$	$i(mA/cm^2)$	$\ln i$
0,5	-0,69	5,27	7,39	2,00
0,6	-0,51	4,15	5,82	1,76
0,7	-0,36	3,11	4,36	1,47
0,8	-0,22	2,48	3,48	1,25
0,9	-0,11	2,02	2,83	1,04
1,0	0,00	1,71	2,40	0,88
1,1	0,10	1,46	2,05	0,72
1,2	0,18	1,27	1,78	0,58
1,4	0,34	1,01	1,42	0,35
1,6	0,47	0,83	1,16	0,15
1,8	0,59	0,71	1,00	0,00
2,0	0,69	0,62	0,87	-0,14
2,2	0,79	0,55	0,77	-0,26
2,4	0,88	0,49	0,69	-0,38
2,6	0,96	0,45	0,63	-0,46
2,8	1,03	0,41	0,58	-0,55
3,0	1,10	0,37	0,52	-0,66
3,2	1,16	--	--	--
3,4	1,22	0,33	0,46	-0,77
3,6	1,28	--	--	--
3,8	1,34	0,29	0,41	-0,90
4,0	1,39	0,27	0,38	-0,97
5,0	1,61	0,22	0,31	-1,18

TABLA (IV.4.31)

Disolución 0,5 M de ácido propanodioico.  $V = 2,00$  V vs.ECS.

t(s)	I(mA)	ln i
0,6	5,33	2,01
0,7	4,02	1,73
0,8	3,04	1,45
0,9	2,42	1,22
1,0	2,02	1,04
1,1	1,72	0,88
1,2	1,49	0,74
1,4	1,18	0,50
1,6	0,97	0,31
1,8	0,83	0,15
2,0	0,71	-0,00
2,2	0,64	-0,11
2,4	0,56	-0,24
2,6	0,52	-0,32
2,8	0,48	-0,40
3,0	0,44	-0,48
3,2	0,40	-0,58
3,6	0,36	-0,68
4,0	0,33	-0,77
5,0	0,25	-1,05

TABLA (IV.4.32)

Disolución 0,5 M de ácido propanodioico.  $V = 2,50$  V vs.ECS.

t(s)	I(mA)	ln i
0,5	5,88	2,11
0,6	4,71	1,89
0,7	3,51	1,59
0,8	2,66	1,32
0,9	2,17	1,11
1,0	1,86	0,96
1,1	1,59	0,80
1,2	1,39	0,67
1,4	1,11	0,44
1,6	0,92	0,26
1,8	0,79	0,10
2,0	0,69	-0,03
2,2	0,61	-0,16
2,4	0,56	-0,24
2,6	0,51	-0,34
2,8	0,47	-0,42
3,0	0,43	-0,51
3,2	0,40	-0,58
3,4	0,37	-0,66
3,6	0,35	-0,71
3,8	0,33	-0,77
4,0	0,31	-0,83
5,0	0,26	-1,01

TABLA (IV.4.33)

Disolución 0,5 M de ácido propanodioico.  $V = 3,00$  V vs.ECS.

t(s)	I(mA)	ln i
0,6	6,48	2,21
0,7	5,23	1,99
0,8	4,13	1,76
0,9	3,02	1,44
1,0	2,49	1,25
1,1	2,13	1,09
1,2	1,82	0,94
1,4	1,42	0,69
1,6	1,13	0,46
1,8	0,96	0,30
2,0	0,83	0,15
2,2	0,74	0,04
2,4	0,67	-0,06
2,6	0,60	-0,17
2,8	0,54	-0,28
3,0	0,50	-0,35
3,2	0,47	-0,42
3,4	0,44	-0,48
3,6	0,41	-0,55
3,8	0,39	-0,60
4,0	0,37	-0,66
5,0	0,30	-0,87

TABLA (IV.4.34)

Disolución 0,5 M de ácido propanodioico.  $V = 3,50$  V vs.ECS.

t(s)	I(mA)	ln i
0,6	6,24	2,17
0,7	4,92	1,93
0,8	3,72	1,65
0,9	2,82	1,38
1,0	2,32	1,18
1,1	1,99	1,03
1,2	1,76	0,90
1,4	1,38	0,66
1,6	1,13	0,46
1,8	0,96	0,30
2,0	0,85	0,18
2,2	0,75	0,05
2,4	0,68	-0,05
2,6	0,62	-0,14
2,8	0,57	-0,22
3,0	0,53	-0,30
3,2	0,49	-0,38
3,4	0,46	-0,44
3,6	0,44	-0,48
3,8	0,42	-0,53
4,0	0,39	-0,60
5,0	0,32	-0,80

TABLA (IV.4.35)

Disolución 0,5 M de ácido propanodioico.  $V = 4,00$  V vs. ECS.

$t$ (s)	$I$ (mA)	$\ln i$
0,6	6,52	2,21
0,7	5,40	2,02
0,8	4,16	1,76
0,9	3,04	1,45
1,0	3,45	1,23
1,1	2,12	1,09
1,2	1,83	0,94
1,4	1,44	0,70
1,6	1,20	0,52
1,8	1,03	0,37
2,0	0,89	0,22
2,2	0,79	0,10
2,4	0,72	0,01
2,6	0,65	-0,09
2,8	0,60	-0,17
3,0	0,56	-0,24
3,2	0,52	-0,32
3,4	0,49	-0,38
3,8	0,43	-0,51
4,0	0,41	-0,55
5,0	0,33	-0,77

TABLA (IV.4.36)

Disolución 0,5 M de ácido propanodioico.  $V = 4,5 \text{ V vs.ECS.}$

$t(\text{s})$	$I(\text{mA})$	$\ln i$
0,5	10,80	2,72
0,6	7,60	2,37
0,7	5,03	1,95
0,8	3,78	1,67
0,9	3,08	1,46
1,0	2,55	1,27
1,1	2,15	1,10
1,2	1,88	0,97
1,4	1,48	0,73
1,6	1,20	0,52
1,8	1,03	0,37
2,0	0,90	0,23
2,2	0,80	0,12
2,4	0,73	0,02
2,6	0,63	-0,12
3,0	0,55	-0,26
3,6	0,48	-0,40
4,0	0,40	-0,58
5,0	0,35	-0,71



TABLA (IV.4.37)

Disolución 0,5 M de ácido propanodioico.  $V = 5,00 \text{ V vs.ECS.}$

t(s)	I(mA)	ln i
0,5	11,50	2,78
0,6	8,20	2,44
0,7	5,48	2,04
0,8	4,10	1,75
0,9	3,33	1,54
1,0	2,75	1,35
1,1	2,38	1,21
1,2	2,03	1,05
1,4	1,60	0,81
1,6	1,33	0,62
1,8	1,13	0,46
2,0	0,98	0,32
2,2	0,88	0,21
2,4	0,78	0,09
2,6	0,70	-0,02
3,0	0,58	-0,21
4,0	0,45	-0,46
5,0	0,38	-0,63

TABLA (IV.4.38)

Disolución 1,00 M de ácido propanodioico.  $V=2,00$  V vs.ECS.

t(s)	ln t	I(mA)	i(mA/cm <sup>2</sup> )	ln i
0,5	-0,69	5,07	7,11	1,96
0,6	-0,51	3,95	5,54	1,71
0,7	-0,36	2,85	4,00	1,39
0,8	-0,22	2,14	3,00	1,10
0,9	-0,11	1,72	2,41	0,88
1,0	0,00	1,47	2,06	0,72
1,1	0,10	1,27	1,78	0,58
1,2	0,18	1,09	1,53	0,42
1,4	0,34	0,89	1,25	0,22
1,6	0,47	0,75	1,05	0,05
1,8	0,59	0,64	0,90	-0,11
2,0	0,69	0,57	0,80	-0,22
2,2	0,79	0,51	0,72	-0,34
2,4	0,88	0,47	0,66	-0,42
2,6	0,96	0,43	0,60	-0,51
2,8	1,03	0,39	0,55	-0,60
3,4	1,22	0,32	0,45	-0,80
4,0	1,39	0,27	0,38	-0,97
5,0	1,61	0,23	0,32	-1,13
6,0	1,79	0,19	0,27	-1,32

TABLA (IV.4.39)

Disolución 1,00 M de ácido propanodioico.  $V = 2,50$  V vs.ECS.

t(s)	i(mA)	ln i
0,5	5,39	2,02
0,6	4,39	1,82
0,7	3,22	1,51
0,8	2,47	1,24
0,9	1,98	1,02
1,0	1,67	0,85
1,1	1,43	0,70
1,2	1,26	0,57
1,4	1,01	0,35
1,6	0,85	0,18
1,8	0,73	0,02
2,0	0,64	-0,11
2,2	0,58	-0,21
2,4	0,53	-0,30
2,6	0,49	-0,38
2,8	0,45	-0,46
3,0	0,42	-0,53
3,4	0,37	-0,66
4,0	0,32	-0,80
5,0	0,27	-0,97
6,0	0,23	-1,13

TABLA (IV.4.40)

Disolución 1,00 M de ácido propanodioico.  $V = 3,00$  V vs.ECS.

$t$ (s)	$I$ (mA)	$\ln i$
0,6	5,22	1,99
0,7	4,03	1,73
0,8	3,01	1,44
0,9	2,37	1,20
1,0	2,01	1,04
1,1	1,77	0,91
1,2	1,53	0,76
1,4	1,22	0,54
1,6	1,01	0,35
1,8	0,87	0,20
2,0	0,76	0,06
2,2	0,68	-0,05
2,4	0,61	-0,16
2,6	0,57	-0,22
2,8	0,53	-0,30
3,0	0,49	-0,38
3,2	0,46	-0,44
3,4	0,43	-0,51
3,6	0,41	-0,55
4,0	0,37	-0,66
5,0	0,31	-0,83
6,0	0,27	-0,97

TABLA (IV.4.41)

Disolución 1,00 M de ácido propanodioico.  $V = 3,50$  V vs.ECS.

t(s)	I(mA)	ln i
0,6	5,22	1,99
0,7	4,02	1,73
0,8	3,02	1,44
0,9	2,33	1,18
1,0	1,97	1,02
1,1	1,71	0,88
1,2	1,49	0,74
1,4	1,19	0,51
1,6	0,98	0,32
1,8	0,85	0,18
2,0	0,75	0,05
2,2	0,67	-0,06
2,4	0,61	-0,16
2,6	0,56	-0,24
2,8	0,52	-0,32
3,0	0,48	-0,40
3,2	0,45	-0,46
3,6	0,40	-0,58
4,0	0,35	-0,71
5,0	0,31	-0,83
6,0	0,27	-0,97

TABLA (IV.4.42)

Disolución 1,00 M de ácido propanodioico.  $V = 4,00$  V vs.ECS.

t(s)	I(mA)	ln i
0,6	5,43	2,030
0,7	4,24	1,783
0,8	3,18	1,50
0,9	2,43	1,23
1,0	2,04	1,05
1,1	1,78	0,92
1,2	1,57	0,79
1,4	1,25	0,56
1,6	1,04	0,38
1,8	0,89	0,22
2,0	0,79	0,10
2,2	0,71	-0,00
2,4	0,65	-0,09
2,6	0,60	-0,17
2,8	0,56	-0,24
3,0	0,52	-0,32
3,2	0,49	-0,38
3,4	0,46	-0,44
4,0	0,39	-0,60
5,0	0,32	-0,80
6,0	0,28	-0,94

TABLA (IV.4.43)

Disolución 1,00 M de ácido propanodioico.  $V = 4,50$  V vs.ECS.

t(s)	I(mA)	ln i
0,5	11,83	2,809
0,6	8,63	2,49
0,7	5,50	2,04
0,8	3,83	1,68
0,9	3,03	1,45
1,0	2,50	1,26
1,1	2,15	1,10
1,2	1,85	0,95
1,4	1,48	0,73
1,6	1,23	0,55
1,8	1,08	0,42
2,0	0,93	0,27
2,2	0,83	0,15
2,4	0,75	0,05
2,6	0,68	-0,05
3,0	0,58	-0,21
3,6	0,50	-0,36
4,0	0,45	-0,46
5,0	0,38	-0,63
6,0	0,35	-0,71

TABLA (IV.4.44)

Disolución 1,00 M de ácido propanodioico.  $V = 5,00$  V vs.ECS.

t(s)	i(mA)	ln i
0,5	9,85	2,63
0,6	6,88	2,27
0,7	4,63	1,87
0,8	3,43	1,57
0,9	2,78	1,36
1,0	2,30	1,17
1,1	1,98	1,02
1,2	1,78	0,92
1,4	1,43	0,70
1,6	1,20	0,52
1,8	1,03	0,37
2,0	0,93	0,27
2,4	0,78	0,09
2,6	0,70	-0,02
3,0	0,63	-0,12
3,6	0,53	-0,30
4,0	0,48	-0,40
5,0	0,40	-0,58
6,0	0,35	-0,71



TABLA (IV.4.45)

Disolución de  $H_2SO_4$  pH=1,00. V=2,00 V vs. ECS.

t(s)	ln t	I(mA)	i(mA/cm <sup>2</sup> )	ln i
0,5	-0,69	2,81	3,94	1,37
0,6	-0,51	1,77	2,48	0,91
0,7	-0,36	1,45	2,03	0,70
0,8	-0,22	1,24	1,74	0,55
0,9	-0,11	1,07	1,50	0,41
1,0	0,00	0,94	1,32	0,28
1,1	0,10	0,85	1,19	0,17
1,2	0,18	0,77	1,08	0,08
1,4	0,34	0,65	0,91	-0,09
1,6	0,47	0,55	0,77	-0,26
1,8	0,59	0,49	0,69	-0,37
2,0	0,69	0,45	0,63	-0,46
2,4	0,88	0,37	0,52	-0,65
3,0	1,10	0,32	0,45	-0,80
4,0	1,39	0,25	0,36	-1,02
5,0	1,61	0,21	0,29	-1,24
6,0	1,79	0,20	0,28	-1,27

TABLA (IV.4.46)

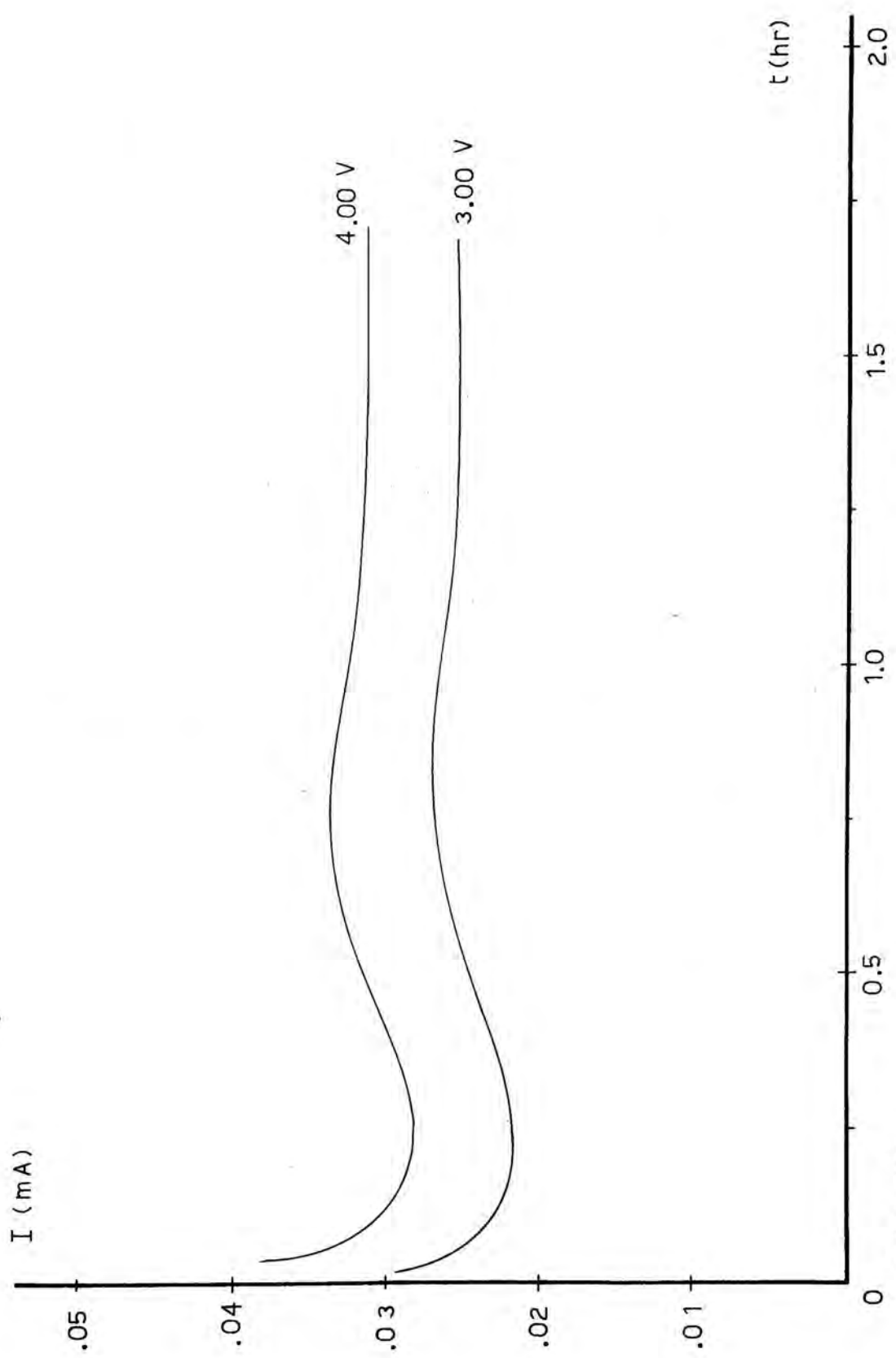
Disolución de  $H_2SO_4$  pH = 1,00. V = 3,00 V vs.ECS.

t(s)	I(mA)	ln i
0,6	3,21	1,50
0,7	2,14	1,10
0,8	1,79	0,92
0,9	1,53	0,76
1,0	1,34	0,63
1,1	1,20	0,52
1,2	1,09	0,42
1,4	0,93	0,27
1,6	0,81	0,13
1,8	0,73	0,02
2,0	0,65	-0,09
2,4	0,57	-0,22
3,0	0,47	-0,42
4,0	0,39	-0,60
5,0	0,34	-0,74
6,0	0,32	-0,80

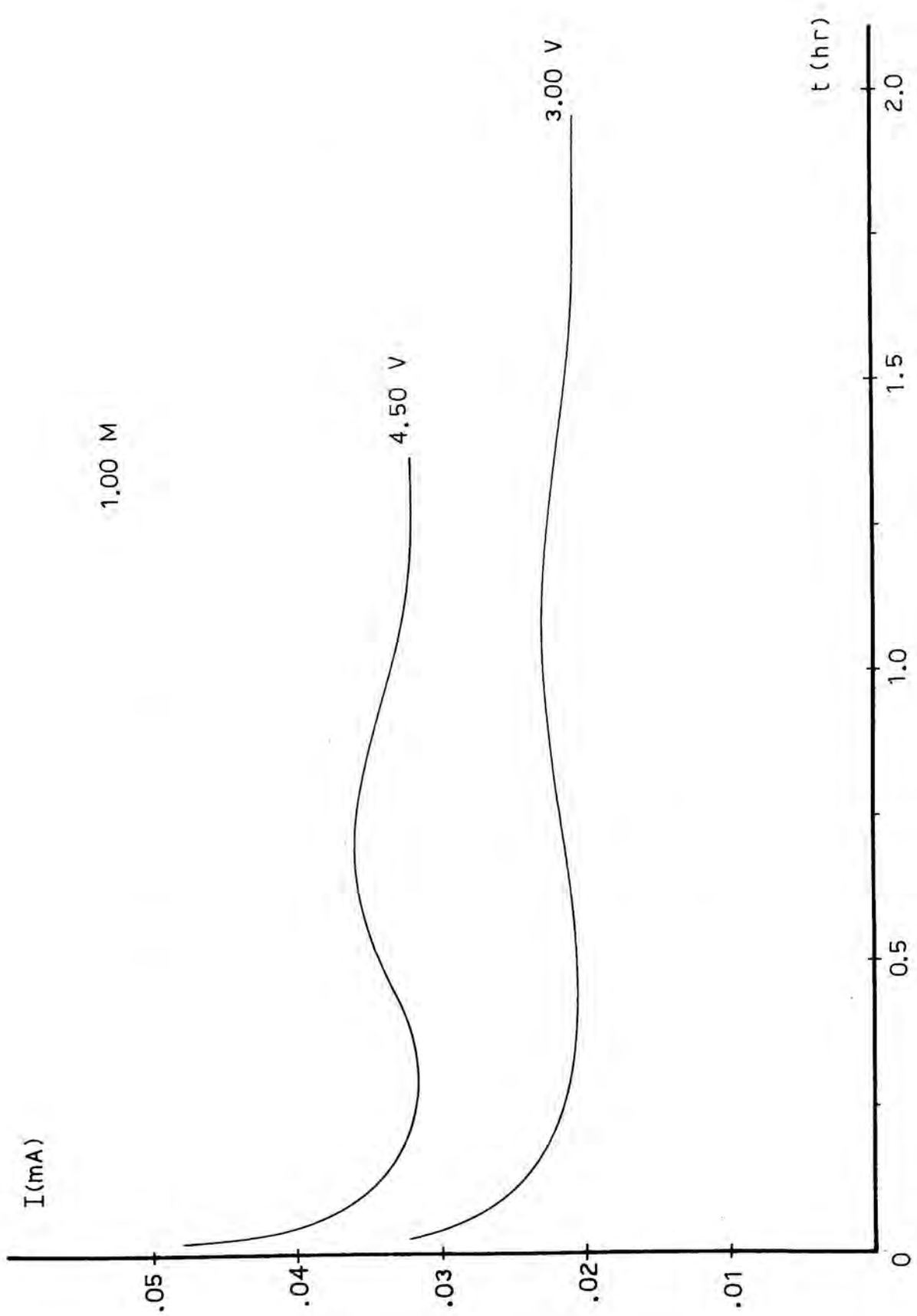
TABLA (IV.4.47)

Disolución de  $H_2SO_4$  pH = 1,00. V = 3,50 V vs.ECS.

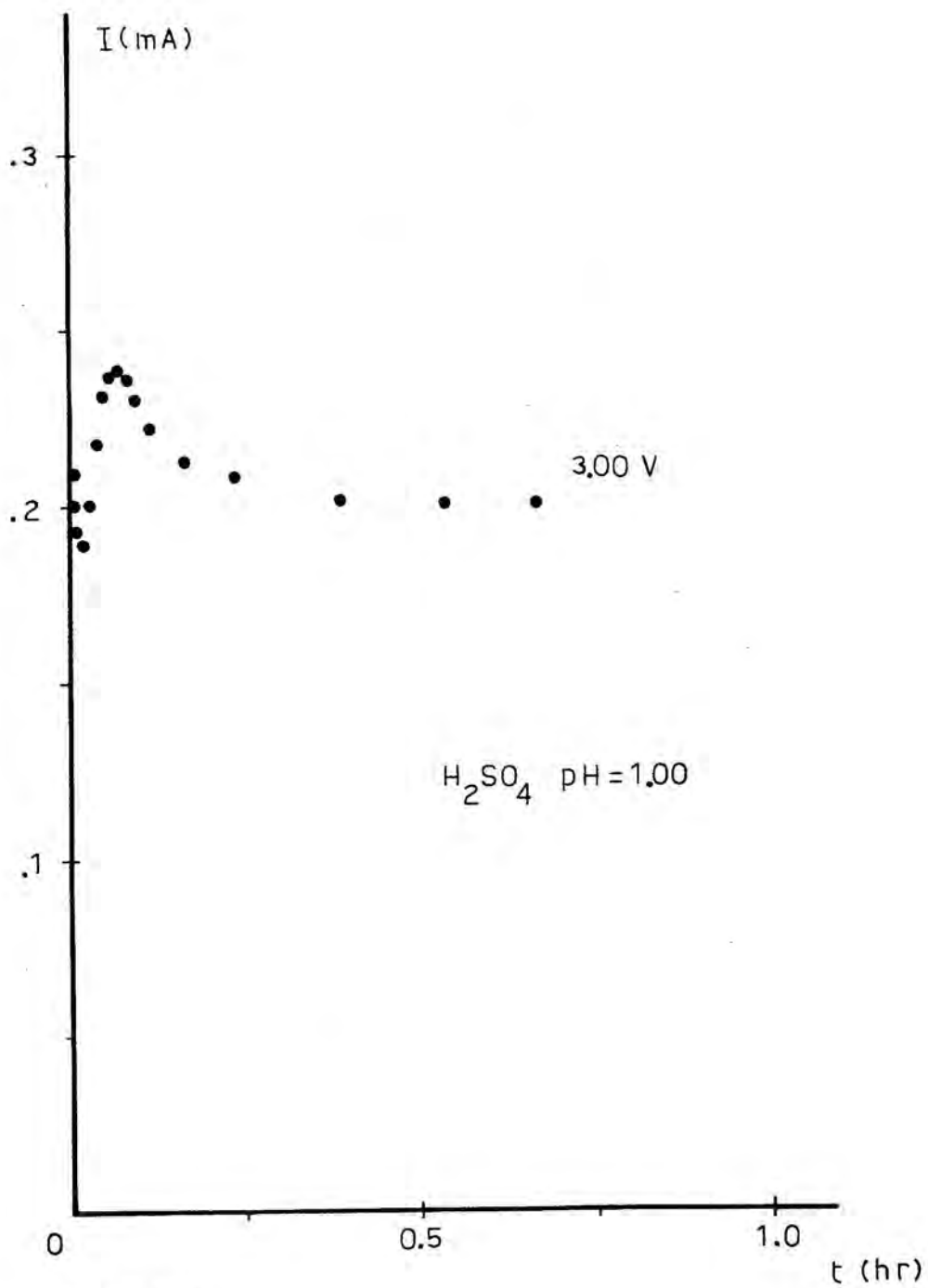
t(s)	I(mA)	ln i
0,6	3,09	1,47
0,7	2,30	1,17
0,8	1,91	0,99
0,9	1,65	0,84
1,0	1,46	0,72
1,1	1,32	0,62
1,2	1,19	0,51
1,4	1,03	0,37
1,6	0,91	0,24
1,8	0,81	0,13
2,0	0,75	0,05
2,4	0,64	-0,11
3,0	0,55	-0,26
4,0	0,45	-0,46
5,0	0,39	-0,60
6,0	0,35	-0,71



(IV.4.10)



(IV.4.11)



(IV.4.12)

po (tramo E). En algún punto de la zona anterior, la intensidad de corriente define un mínimo (m), a continuación del cual dicha intensidad aumenta hasta culminar en un máximo (M). Después del máximo, la intensidad disminuye lentamente hasta un valor estacionario ( $I_{est.}$ ).

Los resultados experimentales correspondientes a las disoluciones de ácido propanodioico y de ácido sulfúrico se observan dependientes del potencial aplicado y del electrolito. Para caracterizar dichos resultados se definen las siguientes magnitudes:

a)  $I_m$  = intensidad anódica asociada al mínimo potenciostático.

b)  $I_M$  = intensidad de corriente asociada al máximo.

c)  $I_{est}$  = intensidad estacionaria encontrada después del máximo.

d)  $t_m$  = tiempo asociado a la aparición del mínimo.

e)  $t_M$  = tiempo asociado a la aparición del máximo.

Estos resultados se muestran en las tablas (IV.4.48-52) en función del electrolito y del potencial aplicado.

TABLA (IV.4.48)

Disolución de ácido propanodioico 0,05 M.

V (V vs.ECS)	$t_m$ (min)	$I_m$ (mA)	$t_M$ (min)	$I_M$ (mA)	$I_{est}$ (mA)
1,50	17,4	$1,56 \cdot 10^{-2}$	73,8	$1,90 \cdot 10^{-2}$	$1,80 \cdot 10^{-2}$
2,00	18,0	$1,70 \cdot 10^{-2}$	62,7	$2,08 \cdot 10^{-2}$	$1,88 \cdot 10^{-2}$
2,50					$2,18 \cdot 10^{-2}$
3,00	13,8	$2,18 \cdot 10^{-2}$	48,3	$2,66 \cdot 10^{-2}$	$2,50 \cdot 10^{-2}$
3,50	12,6	$2,52 \cdot 10^{-2}$	45,0	$3,10 \cdot 10^{-2}$	$2,90 \cdot 10^{-2}$
4,00	13,8	$2,82 \cdot 10^{-2}$	43,2	$3,36 \cdot 10^{-2}$	$3,04 \cdot 10^{-2}$
4,50	12,9	$3,46 \cdot 10^{-2}$	40,8	$4,02 \cdot 10^{-2}$	$3,38 \cdot 10^{-2}$
5,00	11,4	$3,08 \cdot 10^{-2}$	41,4	$3,78 \cdot 10^{-2}$	$3,42 \cdot 10^{-2}$
6,00					$3,72 \cdot 10^{-2}$
7,00					$3,72 \cdot 10^{-2}$
8,00					$4,36 \cdot 10^{-2}$
9,00					$4,56 \cdot 10^{-2}$
10,00					$4,77 \cdot 10^{-2}$



TABLA (IV.4.49)

Disolución 0,10 M de ácido propanodioico.

V (V vs.ECS)	$t_m$ (min)	$I_m$ (mA)	$t_M$ (min)	$I_M$ (mA)	$I_{est}$ (mA)
2,00	18,6	$1,72 \cdot 10^{-2}$	57,9	$2,02 \cdot 10^{-2}$	$1,82 \cdot 10^{-2}$
2,50	18,9	$1,72 \cdot 10^{-2}$	60,0	$1,96 \cdot 10^{-2}$	$1,78 \cdot 10^{-2}$
3,00		$1,96 \cdot 10^{-2}$	55,2	$2,36 \cdot 10^{-2}$	$2,14 \cdot 10^{-2}$
3,50	15,9	$2,20 \cdot 10^{-2}$	51,0	$2,60 \cdot 10^{-2}$	$2,46 \cdot 10^{-2}$
4,00	15,3	$2,52 \cdot 10^{-2}$	47,0	$2,86 \cdot 10^{-2}$	$2,60 \cdot 10^{-2}$
4,50	15,0	$2,44 \cdot 10^{-2}$	48,3	$2,98 \cdot 10^{-2}$	$2,72 \cdot 10^{-2}$
5,00	14,4	$3,04 \cdot 10^{-2}$	43,7	$3,68 \cdot 10^{-2}$	$3,38 \cdot 10^{-2}$
6,00			39,0		$3,14 \cdot 10^{-2}$
7,00			37,8		$3,50 \cdot 10^{-2}$
8,00			29,1		$3,78 \cdot 10^{-2}$
9,00					$4,06 \cdot 10^{-2}$
10,00			27,9		$4,80 \cdot 10^{-2}$

TABLA (IV.4.50)

Disolución 0,50 M de ácido propanodioico.

V (V vs.ECS)	$t_m$ (min)	$I_m$ (mA)	$t_M$ (min)	$I_M$ (mA)	$I_{est}$ (mA)
1,50	24,0	$1,40 \cdot 10^{-2}$	84,0	$1,58 \cdot 10^{-2}$	$1,44 \cdot 10^{-2}$
2,00	24,0	$1,66 \cdot 10^{-2}$	73,8	$1,90 \cdot 10^{-2}$	$1,70 \cdot 10^{-2}$
2,50		$1,74 \cdot 10^{-2}$	71,4	$1,94 \cdot 10^{-2}$	$1,74 \cdot 10^{-2}$
3,00	22,2	$2,08 \cdot 10^{-2}$	57,0	$2,28 \cdot 10^{-2}$	$2,16 \cdot 10^{-2}$
3,50	19,2	$2,28 \cdot 10^{-2}$	49,2	$2,68 \cdot 10^{-2}$	$2,46 \cdot 10^{-2}$
4,00	17,1	$2,48 \cdot 10^{-2}$	49,2	$2,96 \cdot 10^{-2}$	$2,76 \cdot 10^{-2}$
4,50	16,2	$2,42 \cdot 10^{-2}$	55,2	$2,98 \cdot 10^{-2}$	$2,84 \cdot 10^{-2}$
5,00	16,2	$2,72 \cdot 10^{-2}$	49,8	$3,28 \cdot 10^{-2}$	$3,14 \cdot 10^{-2}$
6,00			30,6		$3,36 \cdot 10^{-2}$
7,00					$3,56 \cdot 10^{-2}$
8,00			32,4		$4,36 \cdot 10^{-2}$
9,00			25,8		$4,80 \cdot 10^{-2}$
10,00					$4,90 \cdot 10^{-2}$

TABLA (IV.4.51)

Disolución 1,00M de ácido propanodioico.

V (V vs.ECS)	$t_m$ (min)	$I_m$ (mA)	$t_M$ (min)	$I_M$ (mA)	$I_{est}$ (mA)
2,00	31,5	$1,42 \cdot 10^{-2}$	84,0	$1,64 \cdot 10^{-2}$	$1,60 \cdot 10^{-2}$
2,50					$2,00 \cdot 10^{-2}$
3,00	25,8	$2,10 \cdot 10^{-2}$	64,8	$2,30 \cdot 10^{-2}$	$2,10 \cdot 10^{-2}$
3,50	26,7	$2,42 \cdot 10^{-2}$			$2,50 \cdot 10^{-2}$
4,00	21,6		51,6	$3,10 \cdot 10^{-2}$	$2,64 \cdot 10^{-2}$
4,50	16,5	$3,16 \cdot 10^{-2}$	42,3	$3,56 \cdot 10^{-2}$	$3,22 \cdot 10^{-2}$
5,00		$2,90 \cdot 10^{-2}$			$2,82 \cdot 10^{-2}$
7,00					$4,00 \cdot 10^{-2}$
8,00					$4,10 \cdot 10^{-2}$
9,00					$4,38 \cdot 10^{-2}$
10,00					$4,60 \cdot 10^{-2}$

TABLA (IV.4.52)

Disolución de ácido sulfúrico a pH=1,00

V (V vs.ECS)	t <sub>m</sub> (min)	I <sub>m</sub> (mA)	t <sub>M</sub> (min)	I <sub>M</sub> (mA)	I <sub>est</sub> (mA)
2,00	0,63	9,62.10 <sup>-2</sup>	7,80	1,76.10 <sup>-1</sup>	1,57.10 <sup>-1</sup>
3,00	0,88	1,88.10 <sup>-1</sup>	3,73	2,39.10 <sup>-1</sup>	2,00.10 <sup>-1</sup>
3,50	0,59	2,12.10 <sup>-1</sup>	3,59	2,77.10 <sup>-1</sup>	2,31.10 <sup>-1</sup>
4,50					2,91.10 <sup>-1</sup>
7,00					3,68.10 <sup>-1</sup>
8,00					4,10.10 <sup>-1</sup>
9,00					4,47.10 <sup>-1</sup>
10,00					5,05.10 <sup>-1</sup>

TABLA (IV.4.53)

Disolución acuosa saturada de ácido bórico y bórax a pH=6,30.

$t(s)$	$I(mA)$	$i(mA/cm^2)$	$\ln i$	$\ln t$
60	$1,50 \cdot 10^{-2}$	$2,10 \cdot 10^{-2}$	-3,86	4,09
120	$7,40 \cdot 10^{-3}$	$1,04 \cdot 10^{-2}$	-4,57	4,79
180	$4,75 \cdot 10^{-3}$	$6,66 \cdot 10^{-3}$	-5,01	5,19
240	$3,45 \cdot 10^{-3}$	$4,84 \cdot 10^{-3}$	-5,33	5,48
300	$2,60 \cdot 10^{-3}$	$3,65 \cdot 10^{-3}$	-5,61	5,70
360	$2,20 \cdot 10^{-3}$	$3,09 \cdot 10^{-3}$	-5,78	5,89
420	$1,85 \cdot 10^{-3}$	$2,60 \cdot 10^{-3}$	-5,95	6,04
480	$1,65 \cdot 10^{-3}$	$2,31 \cdot 10^{-3}$	-6,07	6,17
540	$1,45 \cdot 10^{-3}$	$2,03 \cdot 10^{-3}$	-6,20	6,29
600	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$1,82 \cdot 10^{-3}$	-6,31	6,40
660	$1,20 \cdot 10^{-3}$	$1,68 \cdot 10^{-3}$	-6,39	6,49

Con la finalidad de comparar los resultados, se han estudiado los primeros once minutos de anodizado potenciosotático en disolución saturada de ácido bórico y bórax a  $\text{pH} = 6,30$ . Las curvas experimentales muestran solamente un decrecimiento exponencial de la intensidad de corriente (No se ha realizado un estudio para tiempos mayores por haber sido ya tratado en la bibliografía (42)). Los resultados experimentales relativos a este electrolito se muestran en la tabla (IV.4.53).

#### IV.4.4) DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Para las regiones I y II, las curvas potenciosotáticas presentan siempre la misma forma. Después de la etapa atribuible a la carga de la doble capa, la intensidad de corriente disminuye de modo exponencial. Para las disoluciones de ácido propanodioico y de ácido sulfúrico, los valores de la intensidad en la región III disminuyen lentamente en un principio, pero después aumentan hasta presentar un máximo. Posteriormente, se obtiene una intensidad de corriente anódica estacionaria.

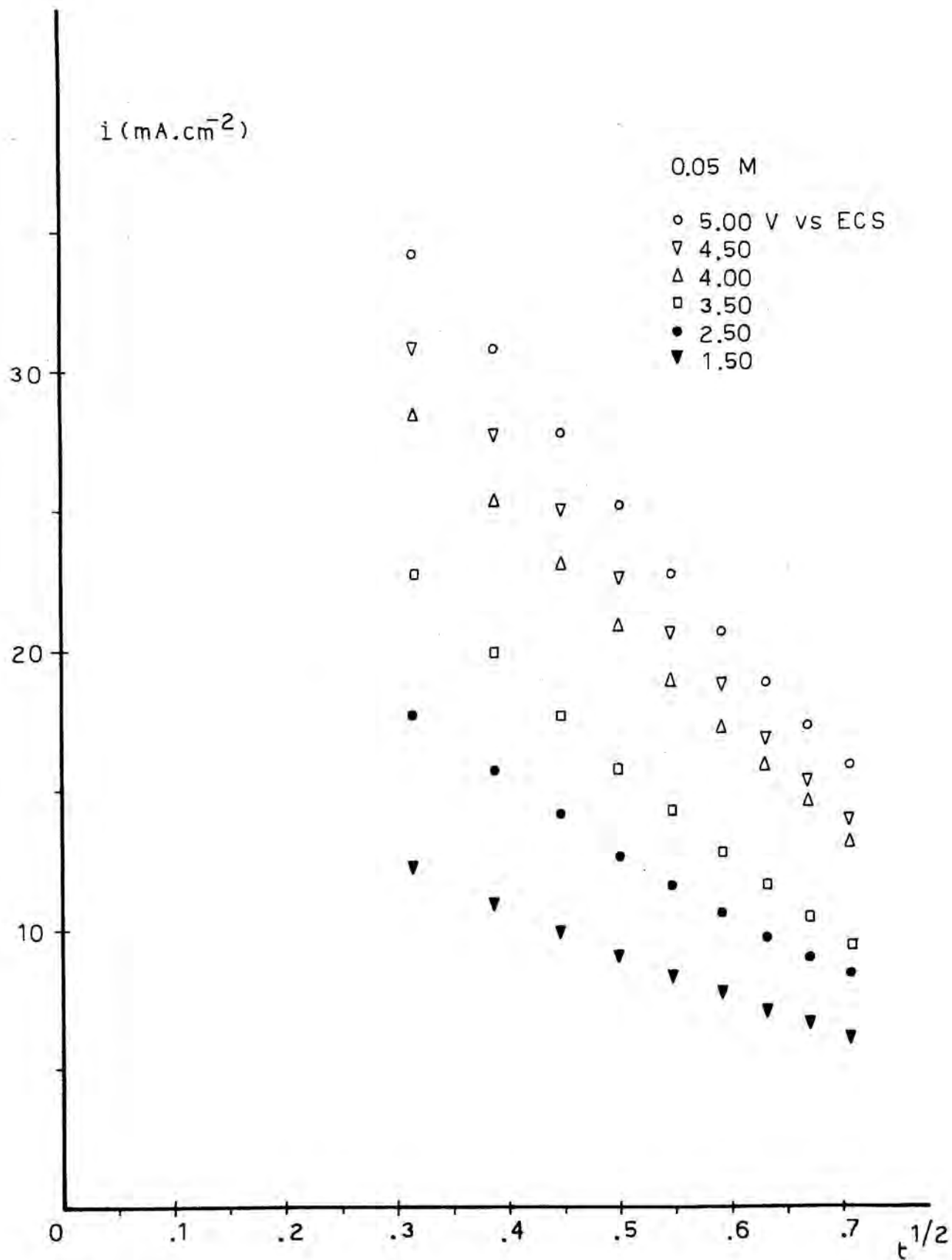
Con el fin de poner de manifiesto el comportamiento del electrodo de aluminio en los medios de trabajo utilizados, se han sometido las curvas experimentales al tratamiento de datos expuesto en la introducción teórica. Se estudiarán por separado, cada una de las regiones de la curva.

#### IV.4.4.1) REGION I

Para esta región de las curvas potencioestáticas se encuentran valores mayores de la intensidad de corriente a medida que aumenta la concentración de ácido propanodioico. Para la disolución de ácido sulfúrico a  $\text{pH} = 1,00$  y tiempos cortos después de la carga de la doble capa, se encuentra una intensidad de corriente anódica mayor que la correspondiente a las disoluciones de ácido propanodioico estudiadas. Sin embargo, para dicha disolución de ácido sulfúrico, la intensidad decrece más rápidamente con el tiempo, haciéndose menor que la de las disoluciones de ácido propanodioico a partir de 0,2 segundos de aplicado el pulso (figuras (IV.4.1-4)).

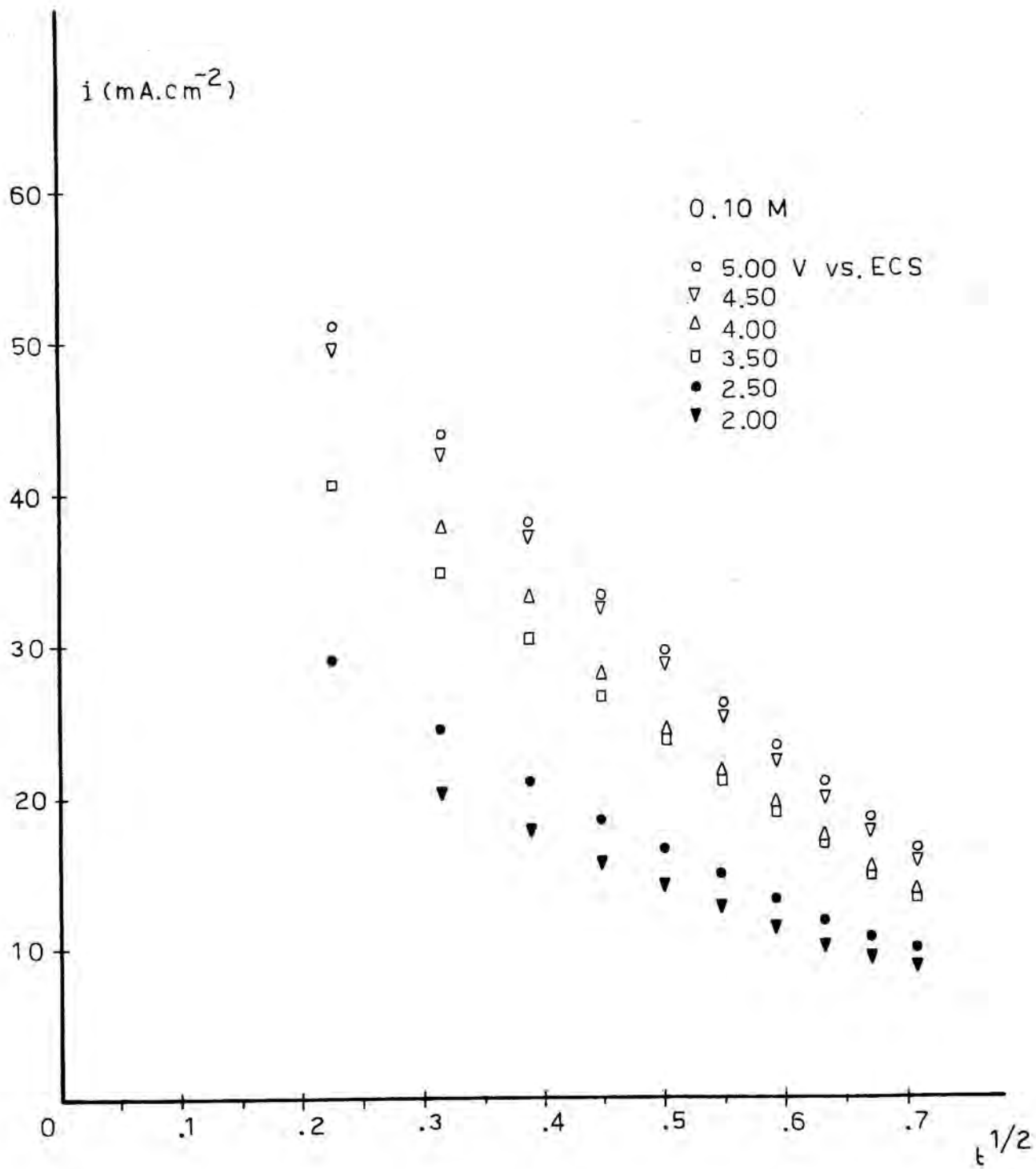
Para explicar este comportamiento se pueden enunciar tres hipótesis: 1ª) el ácido propanodioico se oxida (con o sin formación de óxido). 2ª) el metal se oxida directamente sin formación de óxido. 3ª) en caso de formarse óxido, éste se disuelve parcialmente, por un mecanismo químico o bien favorecido por el campo eléctrico.

Con la finalidad de interpretar las curvas potencioestáticas obtenidas en los distintos medios de trabajo, se han aplicado las ecuaciones deducidas en la introducción teórica. En primer lugar se realizan las representaciones  $i$  vs.  $t^{1/2}$  y  $\ln i$  vs.  $t$  de las fig (IV.4.13-22), realizadas para tiempos mayores que el correspondiente al codo C de la fig (IV.4.1). A partir de dichas representaciones se han extrapolado a tiempo cero las mejores rectas obtenidas a tiempos cortos (después de la carga de la do-

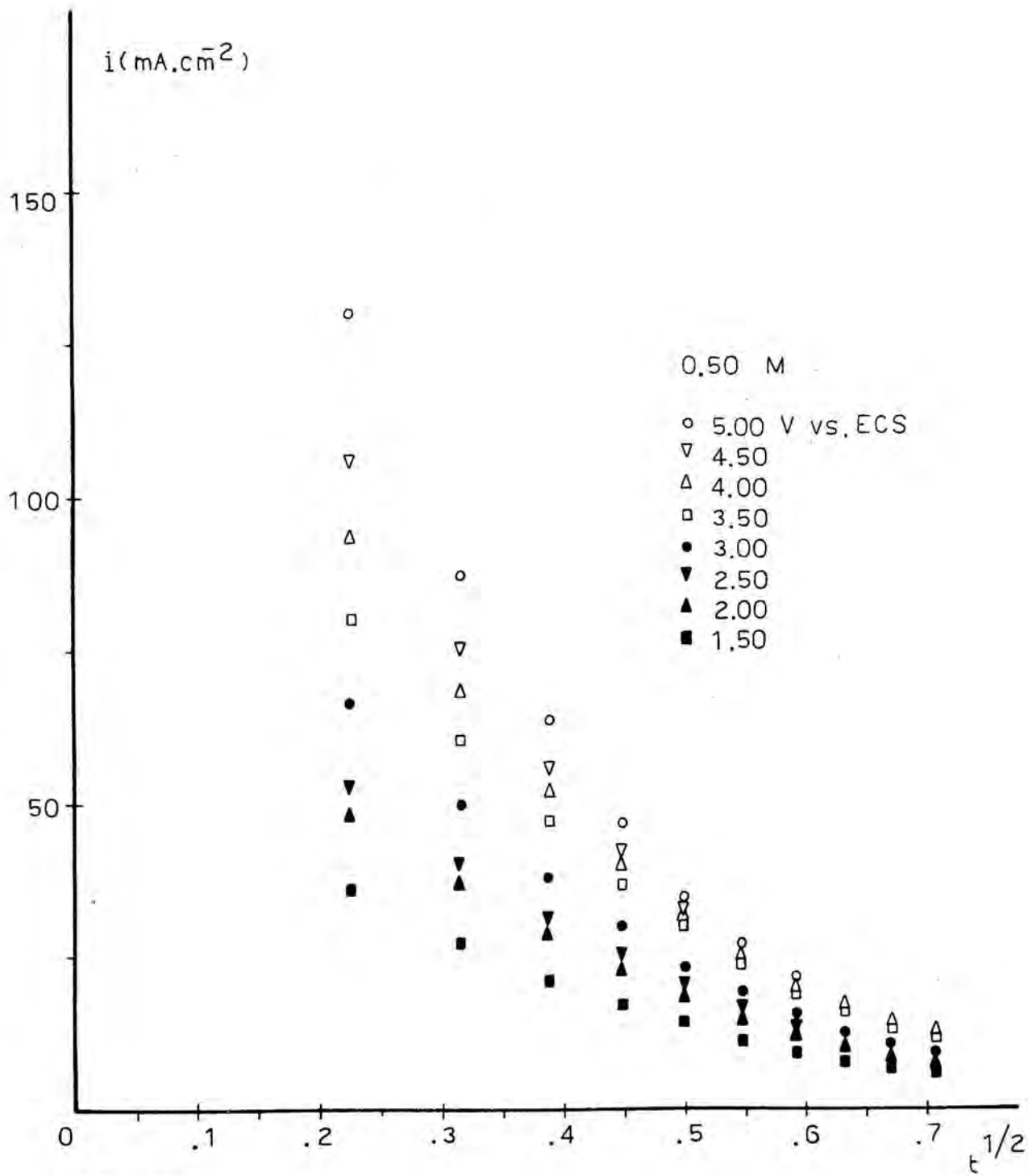


(IV.4.13)

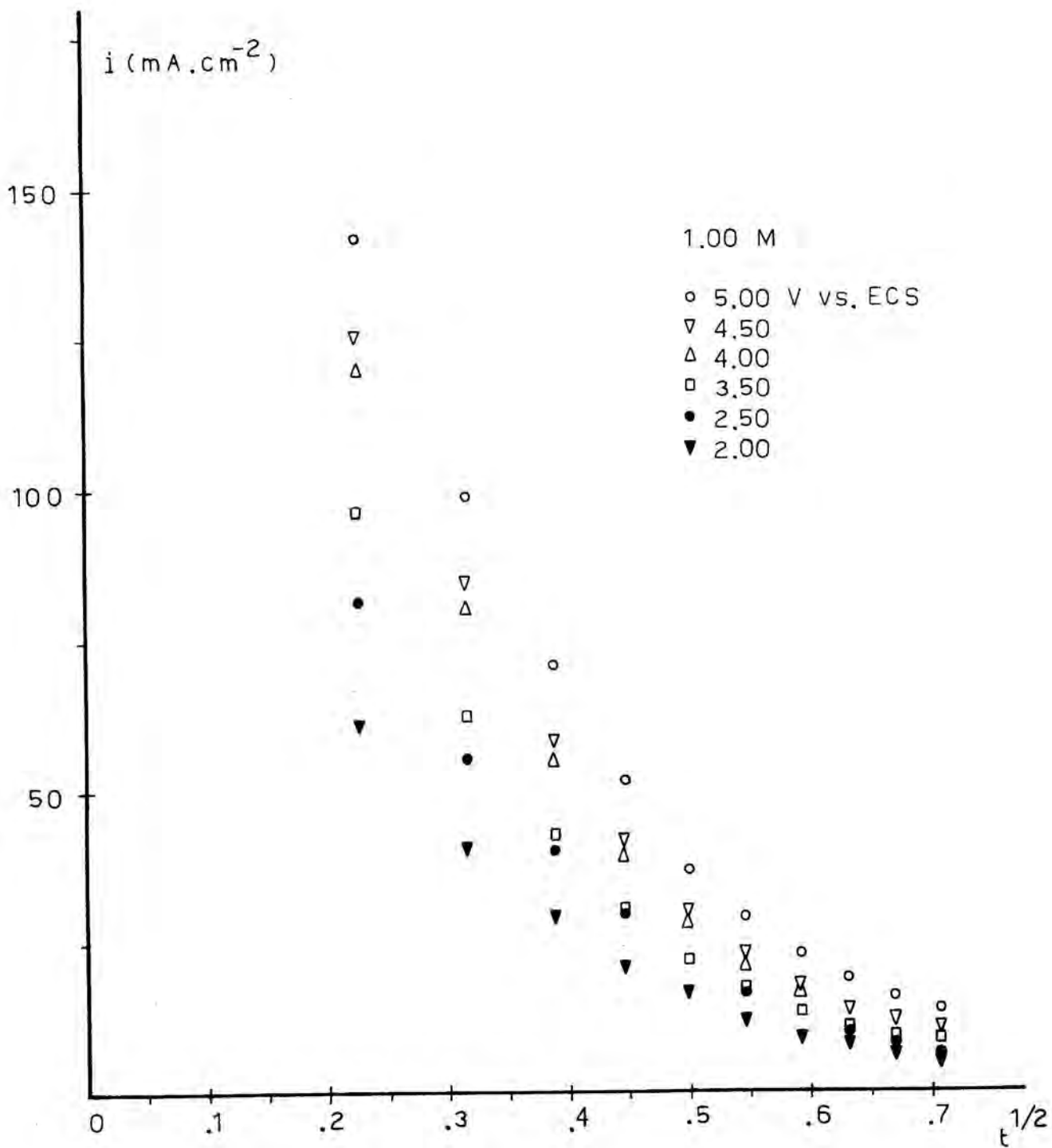




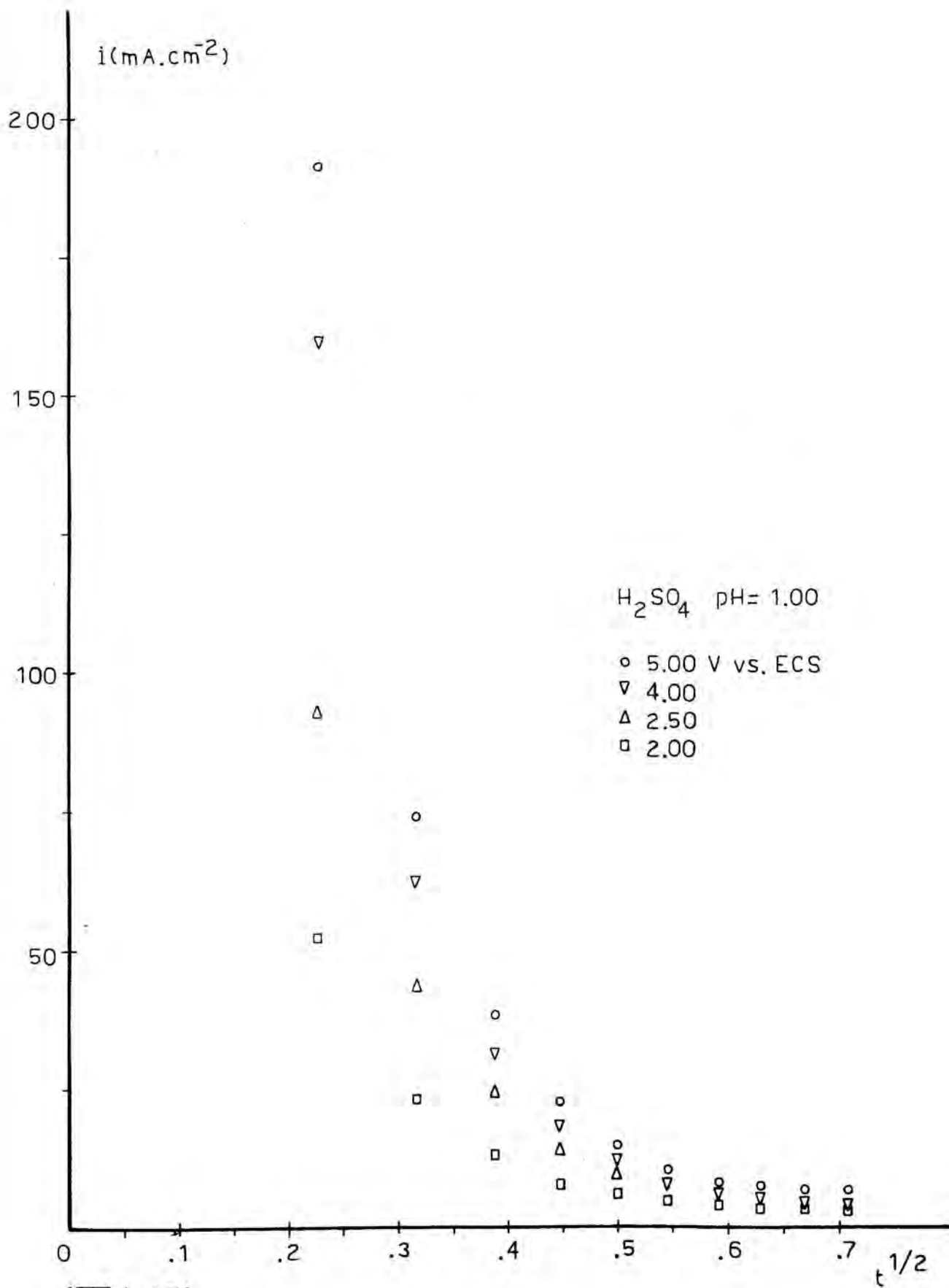
(IV.4, 14)



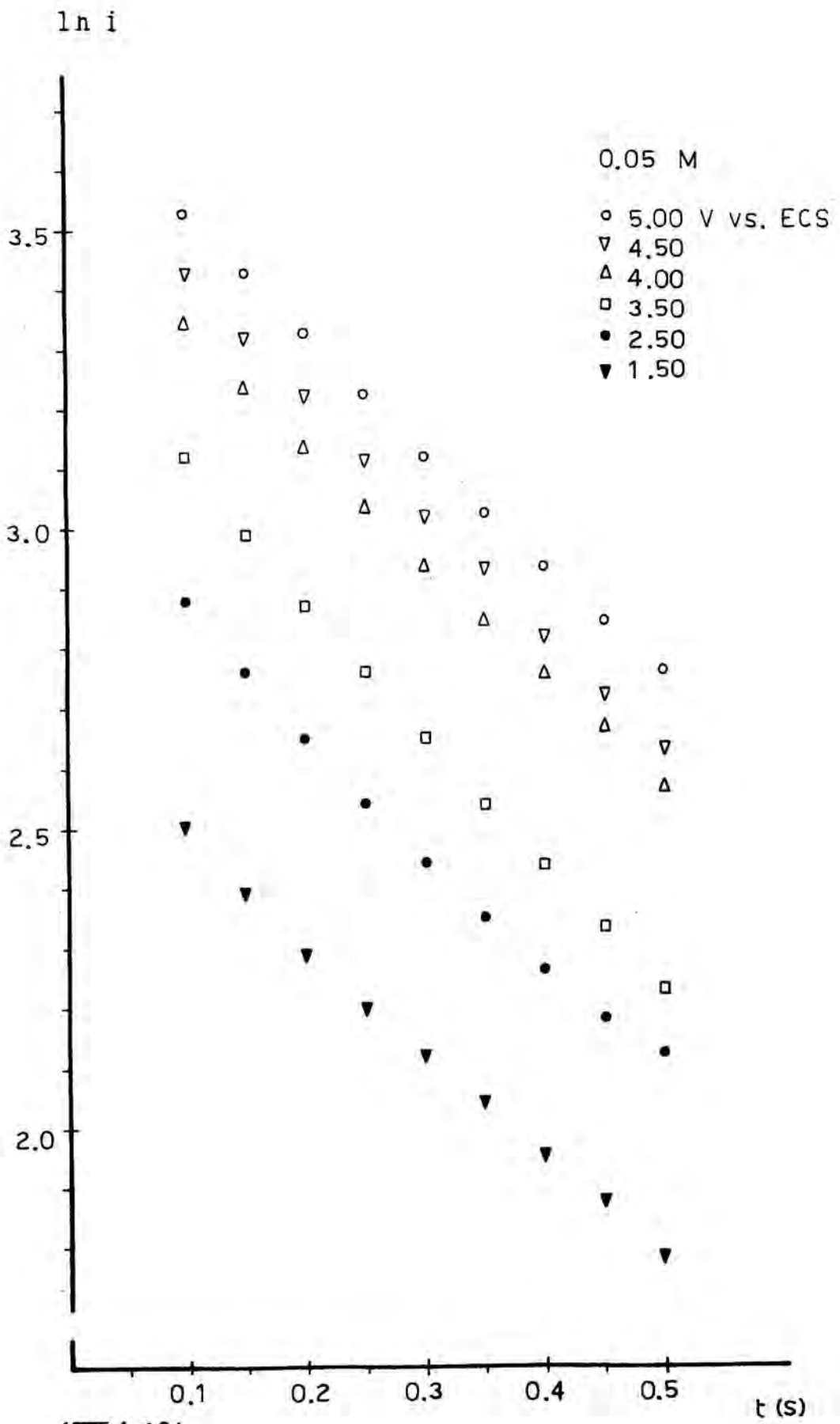
(IV.4.15)



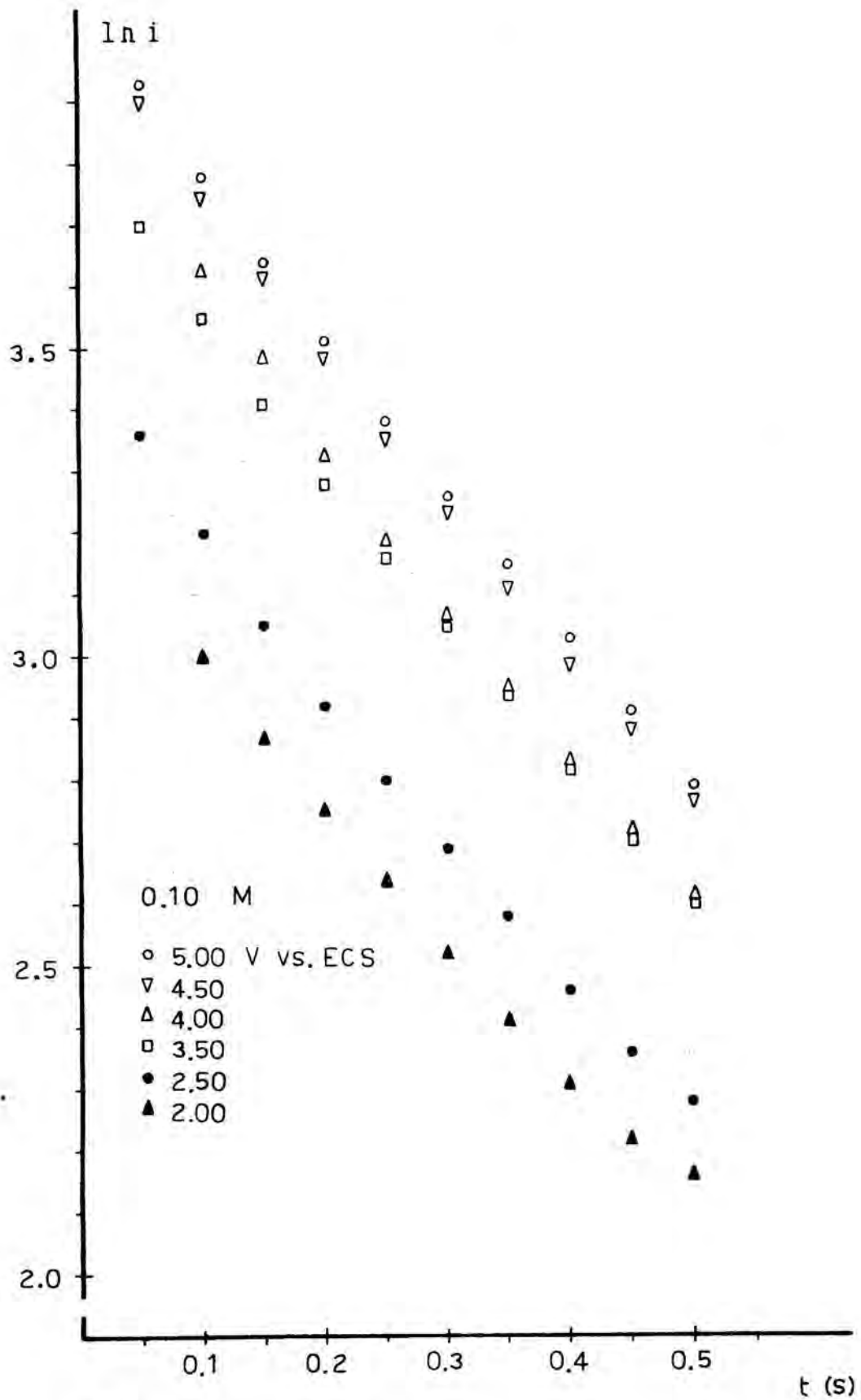
(IV.4.16)



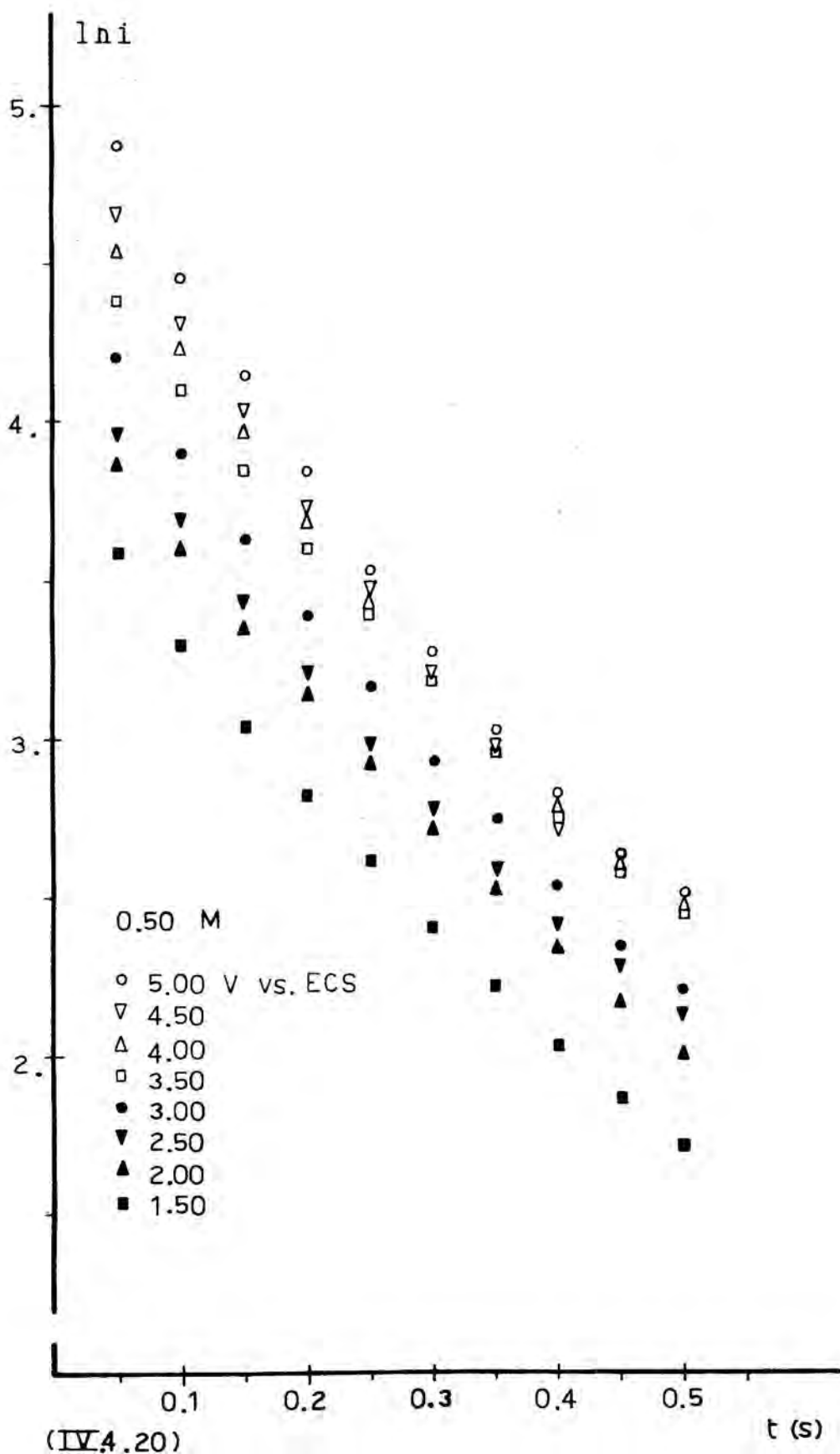
(IV.4.17)

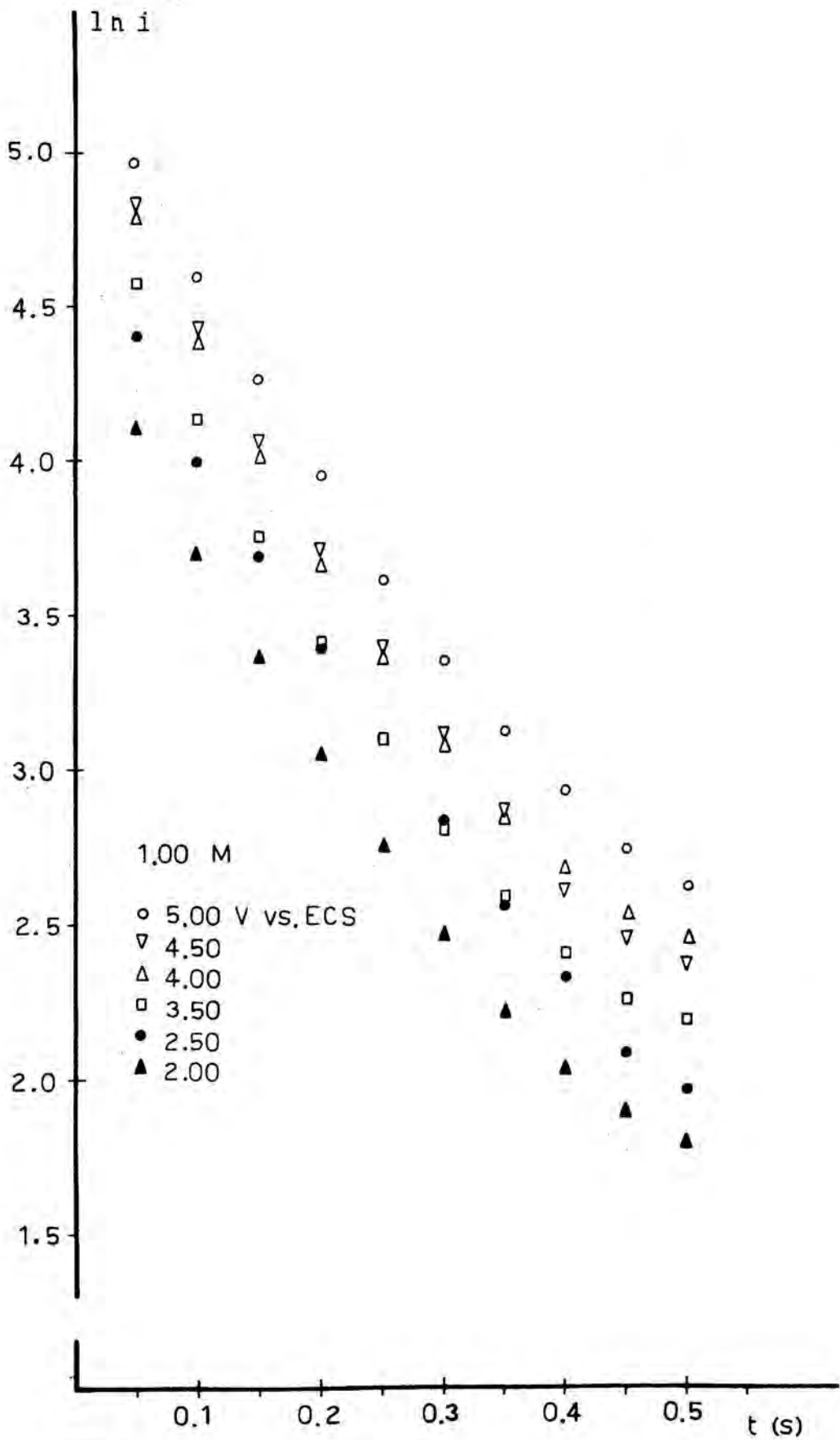


(IV.4.18)



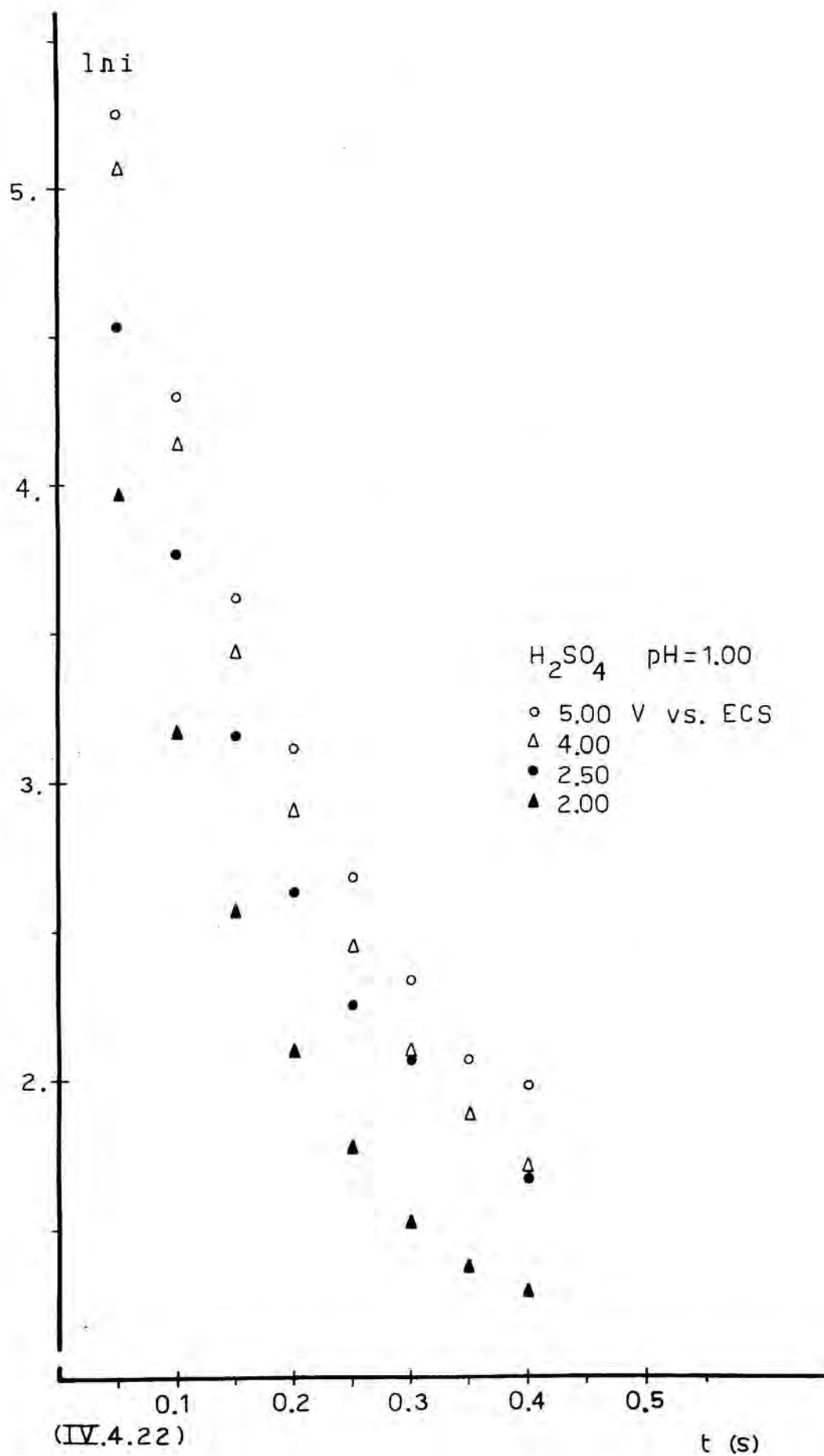
(IV.4.19)





(IV.4.21)





ble capa). Los valores de la intensidad resultantes,  $i_{t=0}$ , se muestran en las tablas (IV.4.54-59) en función del electrolito y del potencial aplicado.

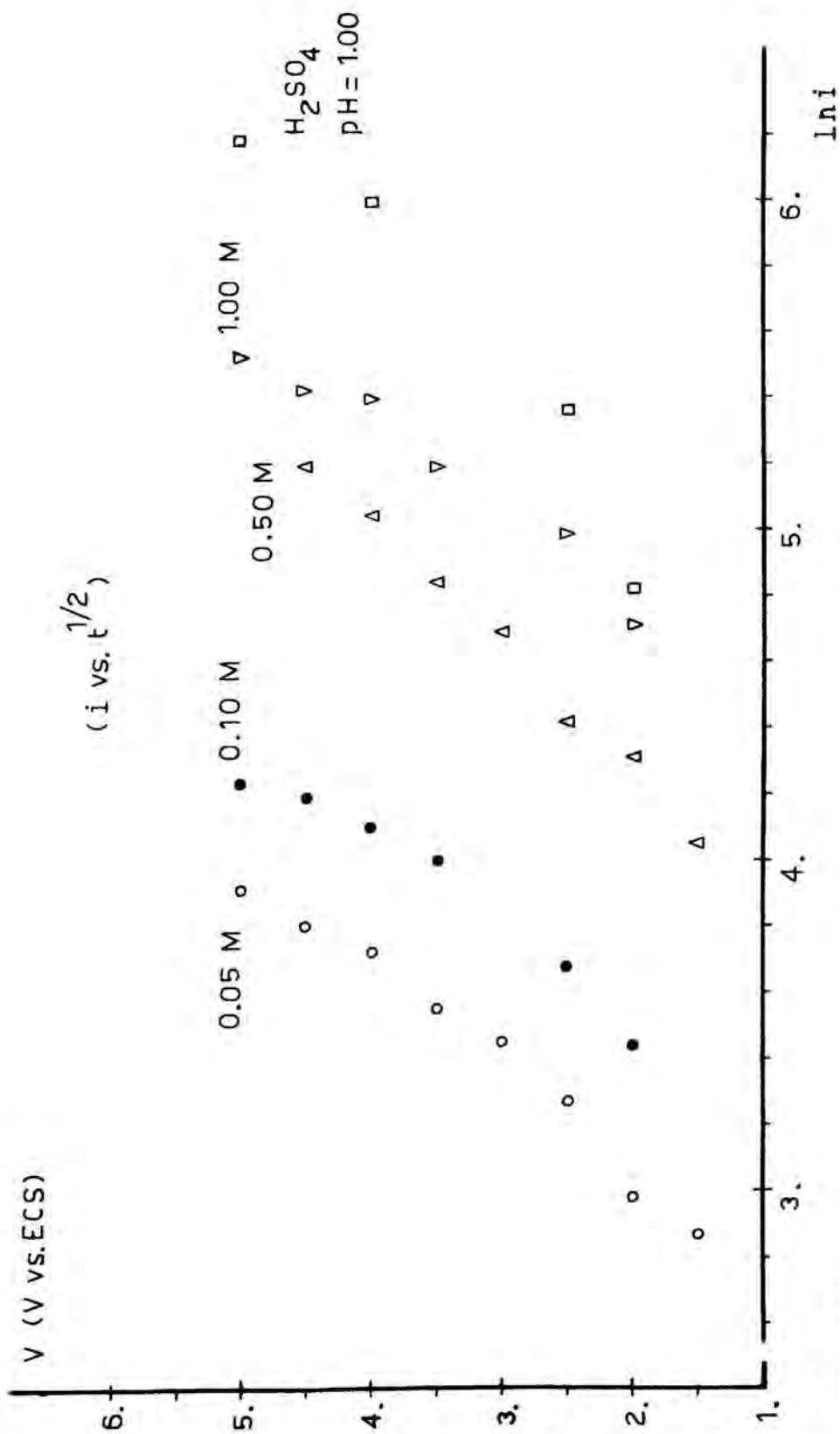
A partir de las tablas (IV.4.54-59) se realizan las representaciones  $V_a$  vs.  $\ln i_{t=0}$  de las figuras (IV.4.23 y 24).

Se encuentra que si bien dentro del error experimental se puede trazar una única pendiente de Tafel para obtener un valor aproximado de la misma, existe una curvatura evidente hacia pendientes mayores al aumentar  $V_a$ . Este resultado concuerda con el obtenido en el tratamiento galvanostático, en el cual se encontraba un comportamiento idéntico.

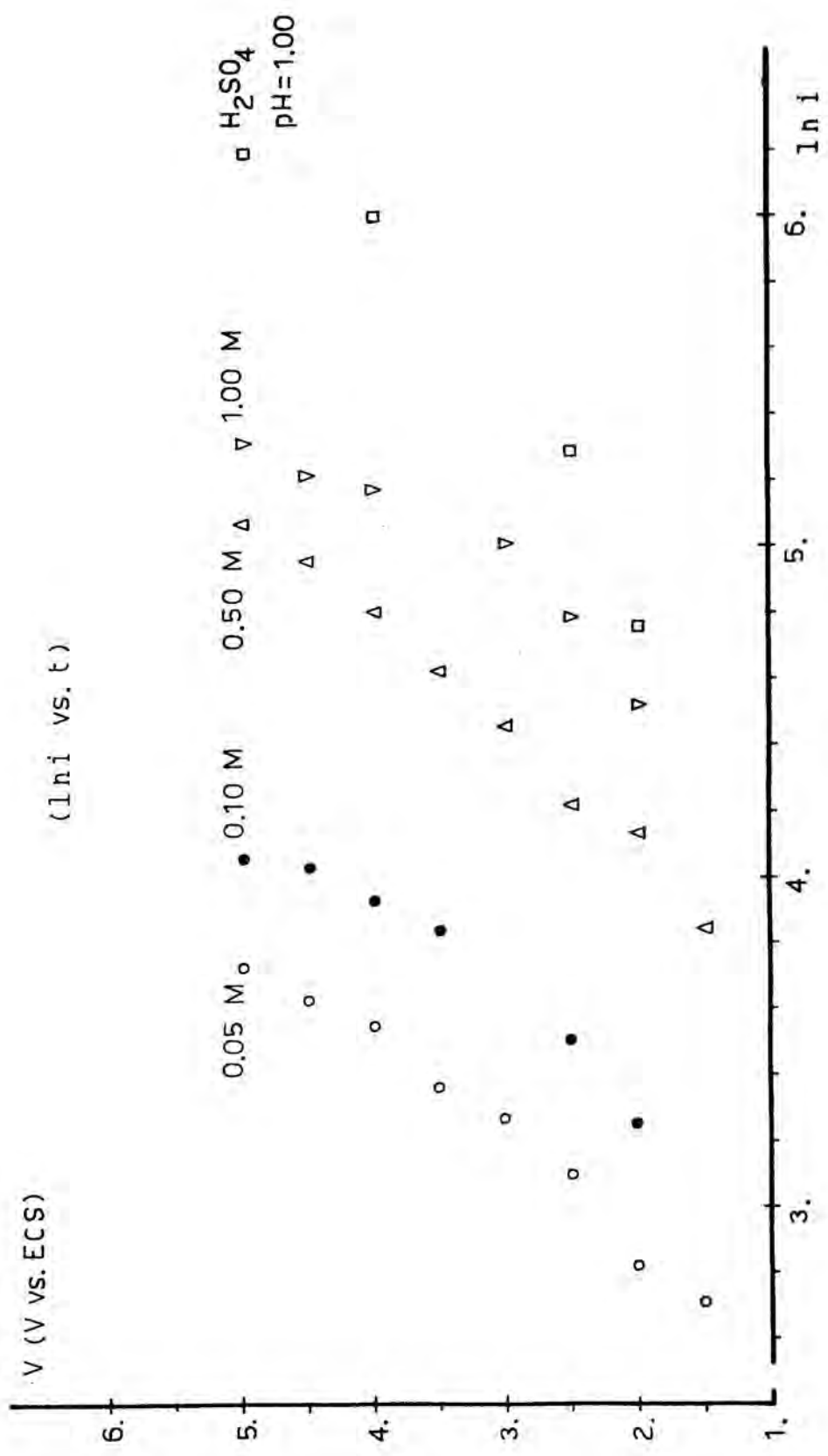
Por otra parte, se puede observar como al aumentar la concentración de ácido propanodioico, para un valor de  $V_a$  dado, el  $\ln i_{t=0}$  también aumenta. Un hecho paralelo que se encuentra para la técnica galvanostática es que en aquel caso, el valor de  $V_{t=0}$  aumenta al disminuir la concentración del diácido orgánico.

Las pendientes de Tafel y los coeficientes de transferencia correspondientes que se obtienen para valores de  $V_a$  comprendidos entre 1,50 y 3,50 V, se muestran en las tablas (IV.4.60 y 61).

Los valores de los coeficientes de transferencia de las tablas anteriores son indicativos de que no son etapas determinantes del proceso ni la transferencia de carga ni la disolución metálica. De las representaciones  $\ln i$  vs.  $t$  se obtienen coeficientes de transferencia del orden de  $10^{-2}$  cuando es de esperar que si es la disolución



(IV.4.23)



(IV.4.24)

TABLA (IV.4.54)

Densidad de corriente a tiempo cero,  $i_{t=0}$ , para las representaciones  $i$  vs.  $t^{1/2}$ . Disolución 0,05 M de ácido propanoico.

V (V vs.ECS)	$i_{t=0}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\ln i_{t=0}$
1,50	17,65	2,87
2,00	19,72	2,98
2,50	26,42	3,27
3,00	31,51	3,45
3,50	34,70	3,55
4,00	41,29	3,72
4,50	44,77	3,80
5,00	49,90	3,91

TABLA (IV.4.55)

Densidad de corriente a tiempo cero,  $i_{t=0}$ , para las representaciones  $i$  vs.  $t^{1/2}$ . Disolución 0,10 M de ácido propanoico.

V (V vs.ECS)	$i_{t=0}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\ln i_{t=0}$
2,00	31,03	3,44
2,50	39,62	3,68
3,50	54,67	4,00
4,00	60,37	4,10
4,50	66,26	4,19
5,00	68,86	4,23

TABLA (IV.4.56)

Densidad de corriente a tiempo cero,  $i_{t=0}$ , para las representaciones  $i$  vs.  $t^{1/2}$ . Disolución 0,50 M de ácido propenoico.

V (V vs.ECS)	$i_{t=0}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	ln $i_{t=0}$
1,50	57,23	4,05
2,00	74,48	4,31
2,50	83,03	4,42
3,00	108,7	4,69
3,50	126,4	4,84
4,00	154,6	5,04
4,50	178,8	5,19
5,00	234,5	5,46

TABLA (IV.4.57)

Densidad de corriente a tiempo cero,  $i_{t=0}$ , para las representaciones  $i$  vs.  $t^{1/2}$ . Disolución 1,00 M de ácido propanoico.

V (V vs.ECS)	$i_{t=0}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	ln $i_{t=0}$
2,00	111,4	4,71
2,50	144,9	4,98
3,50	178,6	5,19
4,00	218,0	5,39
4,50	224,9	5,42
5,00	246,9	5,51

TABLA (IV.4.58)

Densidad de corriente a tiempo cero,  $i_{t=0}$ , para las representaciones  $i$  vs.  $t^{1/2}$ . Disolución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a pH=1,00.

V (V vs.ECS)	$i_{t=0}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	ln $i_{t=0}$
2,00	123,1	4,81
2,50	212,7	5,36
4,00	396,5	5,98
5,00	477,5	6,17

TABLA (IV.4.59)

Valores de  $\ln i_{t=0}$  correspondientes a las representaciones  $\ln i$  vs.  $t$ , en función de la concentración de ácido propanodioico. Se comperan los resultados con los obtenidos para las disoluciones de ácido sulfúrico a  $\text{pH}=1,00$ .

V(V vs. ECS)	0,05 M	0,10 M	0,50 M	1,00 M	$\text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{pH}=1,00$
1,50	2,71		3,84		
2,00	2,82	3,25	4,13	4,52	4,76
2,50	3,10	3,51	4,22	4,79	5,29
3,00	3,27		4,46		
3,50	3,36	3,84	4,63	5,01	
4,00	3,55	3,93	4,81	5,17	6,00
4,50	3,63	4,03	4,96	5,21	
5,00	3,73	4,06	5,08	5,31	6,20



TABLA (IV.4.60)

Pendientes de Tafel y coeficientes de transferencia correspondientes a las representaciones  $i$  vs.  $t^{1/2}$ .

disolución	pendiente de Tafel(V)	coef.transfer.
ác.propanodioico 0,05 M	2,40	$3,57 \cdot 10^{-3}$
0,10 M	2,70	$3,17 \cdot 10^{-3}$
0,50 M	2,41	$3,55 \cdot 10^{-3}$
1,00 M	3,09	$2,77 \cdot 10^{-3}$
ácido sulfúrico pH=1,00	0,91	$9,41 \cdot 10^{-2}$

TABLA (IV.4.61)

Pendientes de Tafel y coeficientes de transferencia correspondientes a las representaciones  $\ln i$  vs.  $t$ .

disolución	pendiente de Tafel(V)	coef.transfer.
ác.propanodioico 0,05 M	2,49	$1,03 \cdot 10^{-2}$
0,10 M	2,56	$1,00 \cdot 10^{-2}$
0,50 M	2,48	$1,04 \cdot 10^{-2}$
1,00 M	3,02	$8,51 \cdot 10^{-3}$
ácido sulfúrico pH=1,00	0,94	$2,73 \cdot 10^{-2}$

metálica la etapa limitante, tenga un valor comprendido entre 0,4 y 0,7 (83). Por otra parte, también los coeficientes de transferencia resultantes de las representaciones  $i$  vs.  $t^{1/2}$  son extraordinariamente pequeños, y concretamente del orden de  $10^{-3}$ , cuando es de esperar que si la etapa limitante es una reacción de transferencia de carga,  $\alpha$  debe ser próximo a 1/2. Con ello quedan descartados los mecanismos con la disolución metálica ó transferencia electrónica como etapas determinantes. Por lo tanto la única posibilidad es que se forme óxido directamente sobre el electrodo ya desde el momento en que se aplica el pulso.

Un resultado muy indicativo es el obtenido al reoxidar un electrodo recién anodizado potencioestáticamente durante cinco a 10 s. Para el mismo electrolito y un potencial determinado, los valores de la intensidad de corriente son muy inferiores a los encontrados para la experiencia precedente, siendo otra prueba de que durante la oxidación inicial se produce óxido. Dado que el decrecimiento relativo de la intensidad en la segunda determinación es muy considerable y el hecho de que no se encuentre sobretensión de transferencia de carga ni de disolución metálica durante las primeras décimas de segundo (región I) apoya considerablemente la hipótesis de que se forma óxido ya desde los instantes iniciales del anodizado potencioestático.

Con la finalidad de determinar si el crecimiento de la película de óxido tiene lugar según el mecanismo de Chao, Lin y Macdonald o bien según el mecanismo de Mott y Cabrera, se han realizado las representaciones  $\ln(i)$

vs.  $\ln(t)$  de las figuras (IV.4.25-29).

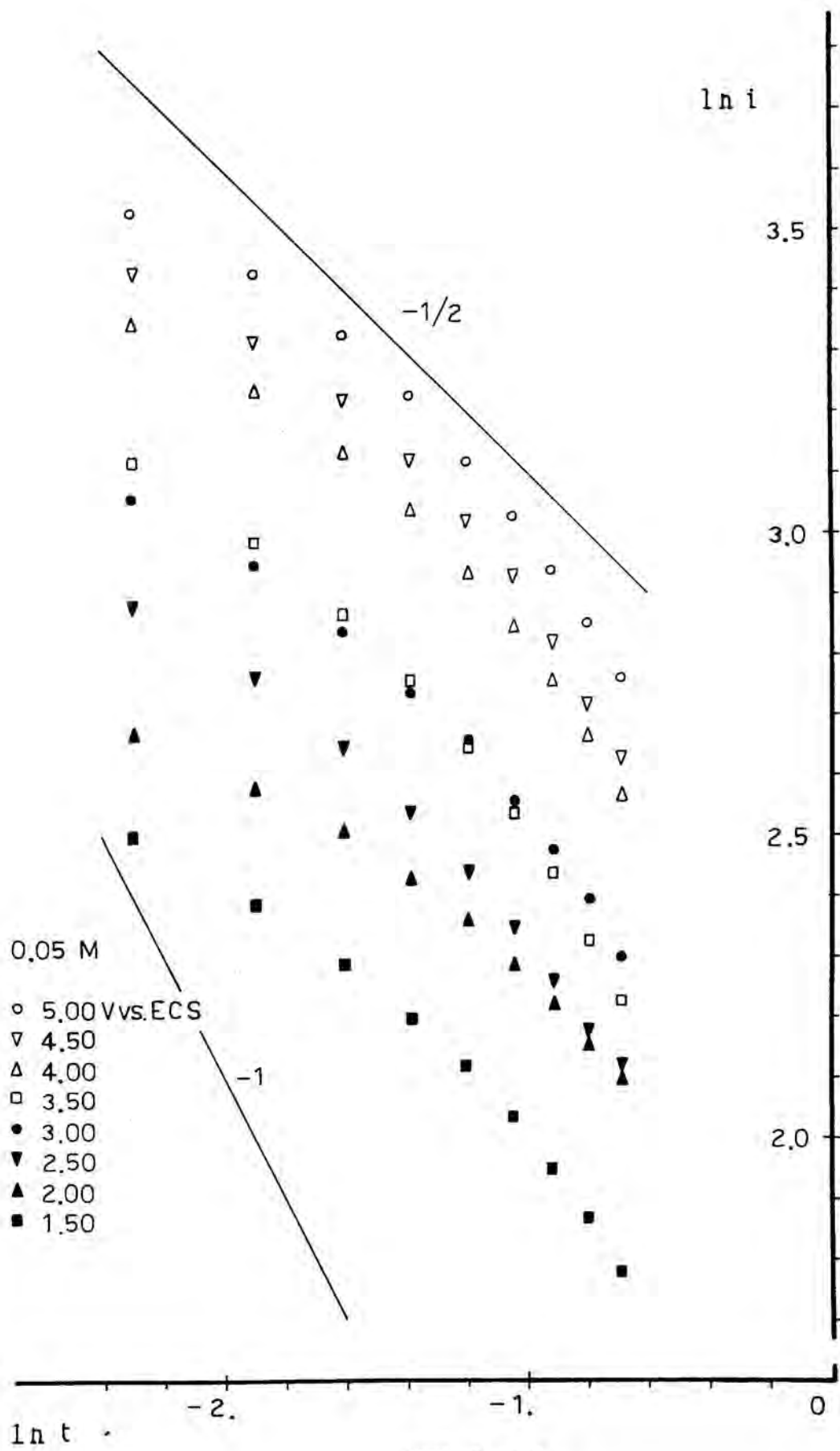
Se encuentra que para las concentraciones 0,05 y 0,10 M de ácido propanodioico, la pendiente de la curva  $\ln(i)$  vs.  $\ln(t)$  se ajusta bastante bien a  $-1/2$  para las primeras décimas de segundo. En cambio, para las concentraciones 0,50 y 1,00 M del mismo diácido y para las disoluciones de ácido sulfúrico a  $\text{pH} = 1,00$ , la pendiente se hace rápidamente más negativa que  $-1$ , sin presentar ningún tramo de pendiente  $-1/2$ .

#### IV.4.4.2) REGION II

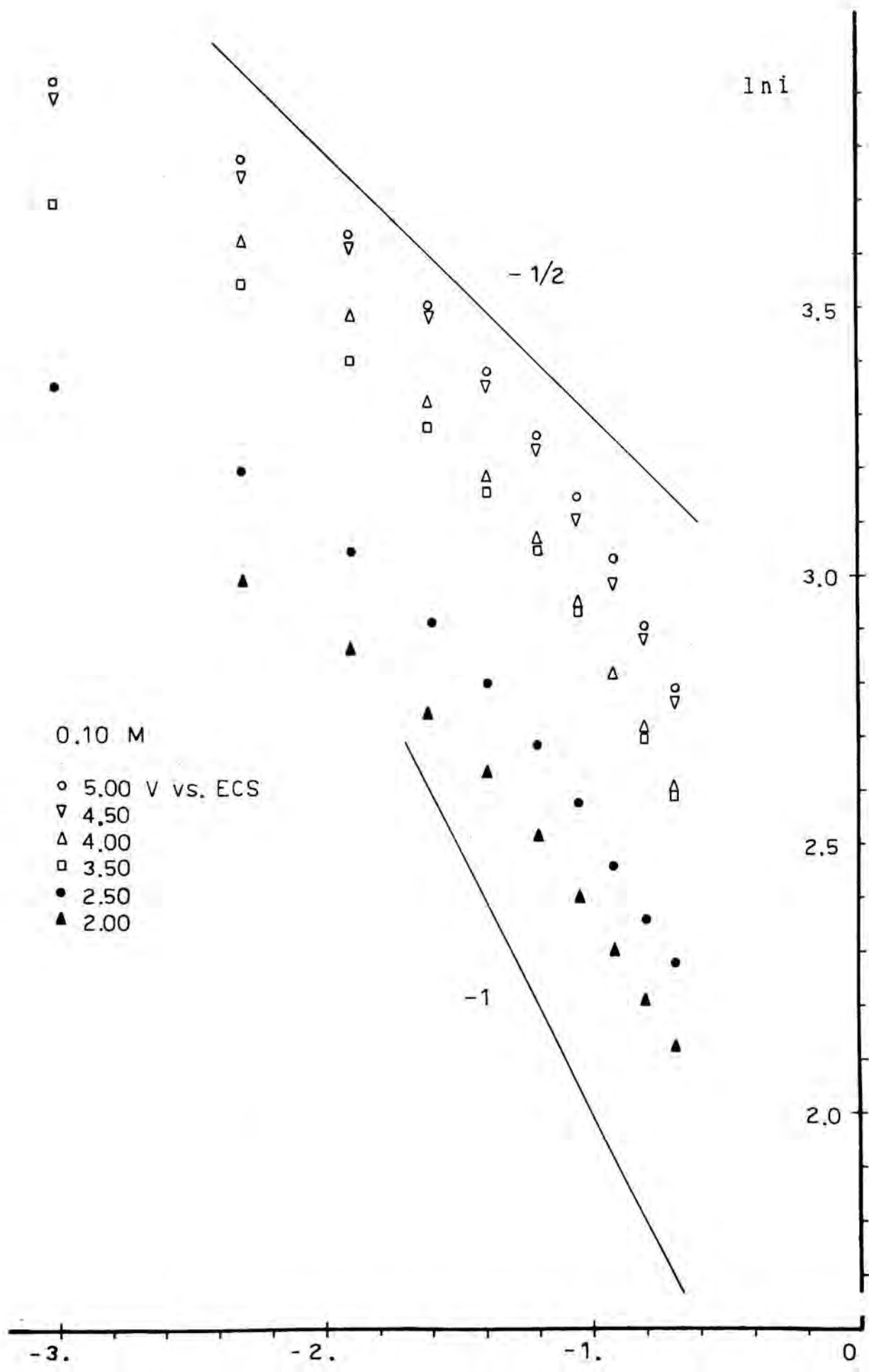
No es posible deducir conclusiones seguras sin antes estudiar las representaciones  $\ln(i)$  vs.  $\ln(t)$  para la región II. Dichas representaciones se muestran en las figuras (IV.4.30-39).

Las curvas potencioestáticas para las disoluciones de ácido propanodioico presentan en esta región una forma sigmoideal. Si en la región I la pendiente de la representación  $\ln(i)$  vs.  $\ln(t)$  se hacía más negativa con el tiempo, en la región II ésta continúa aumentando en valor absoluto hasta un valor de aproximadamente  $-1,5$ . Posteriormente, la pendiente tiende a  $-1$ .

Para las disoluciones de ácido sulfúrico a  $\text{pH} = 1,00$ , la máxima pendiente negativa se encuentra en la región I. En la región II, tiende rápidamente a  $-1$ , si bien después se hace menos negativa, debido seguramente a la proximidad de la zona de aumento de la intensidad de la región III que conduce al máximo potencioestático.



(IV.4.25)



0.10 M

- 5.00 V vs. ECS
- ▽ 4.50
- △ 4.00
- 3.50
- 2.50
- ▲ 2.00

-1/2

-1

ln i

3.5

3.0

2.5

2.0

-3.

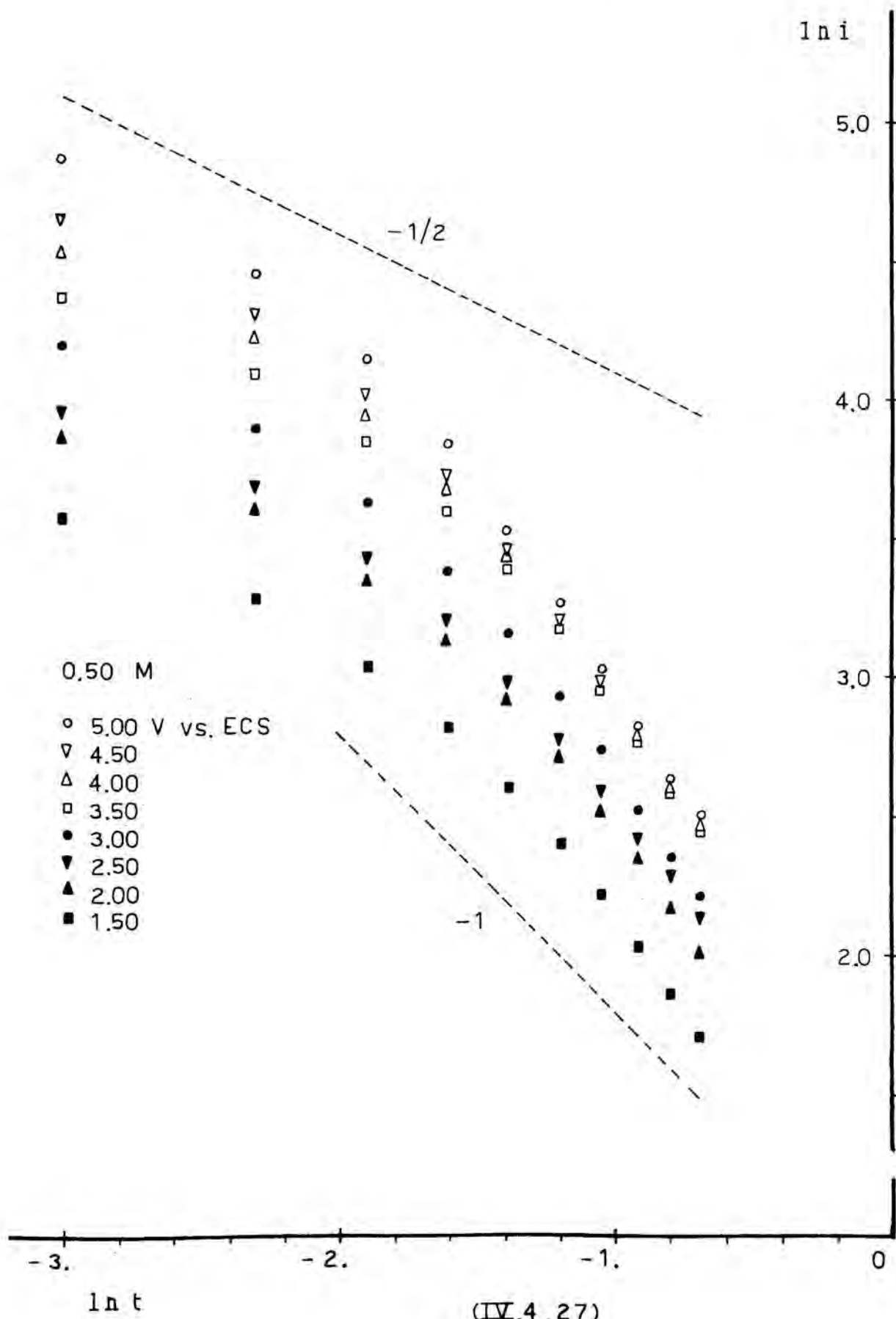
-2.

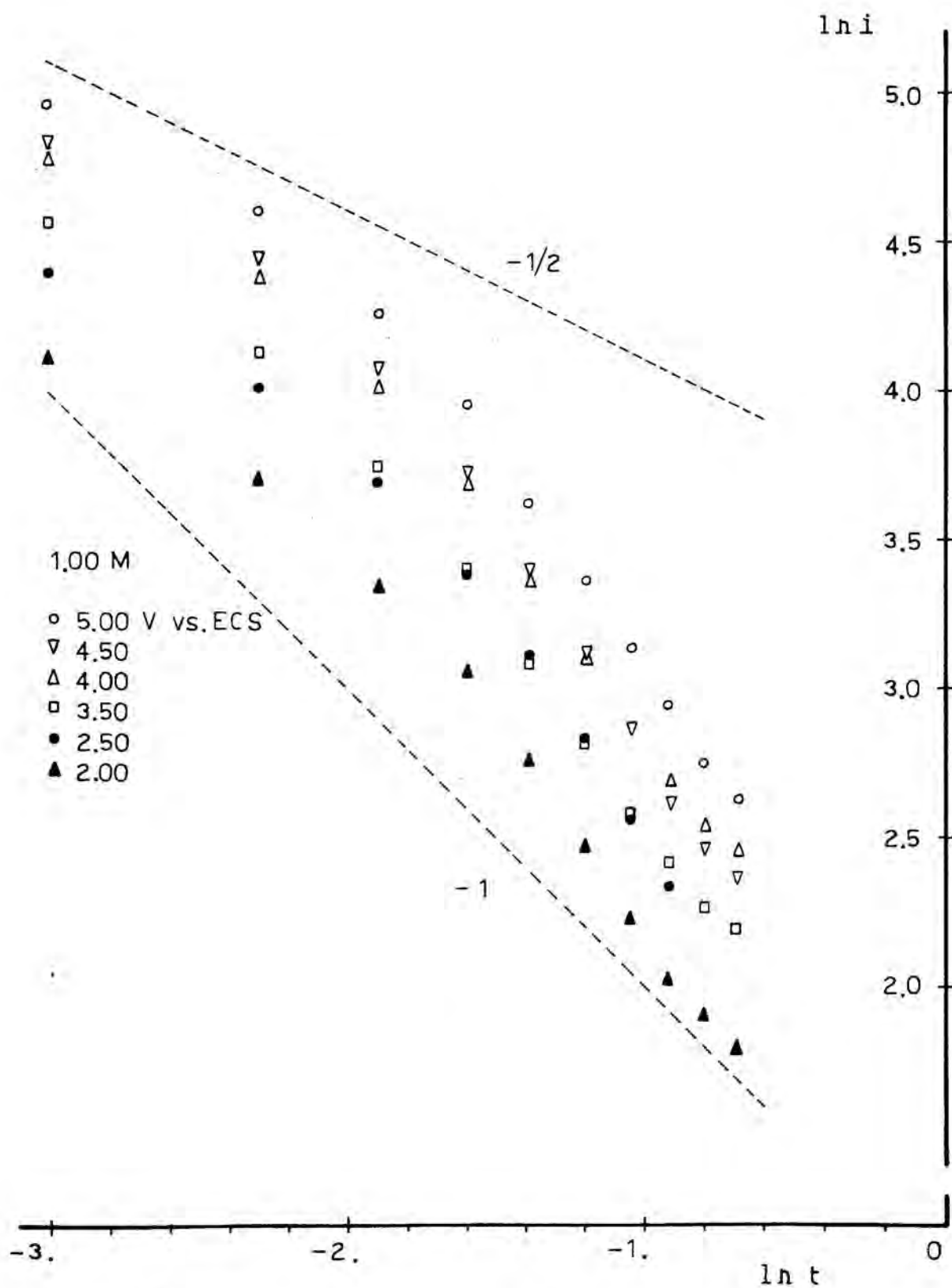
-1.

0

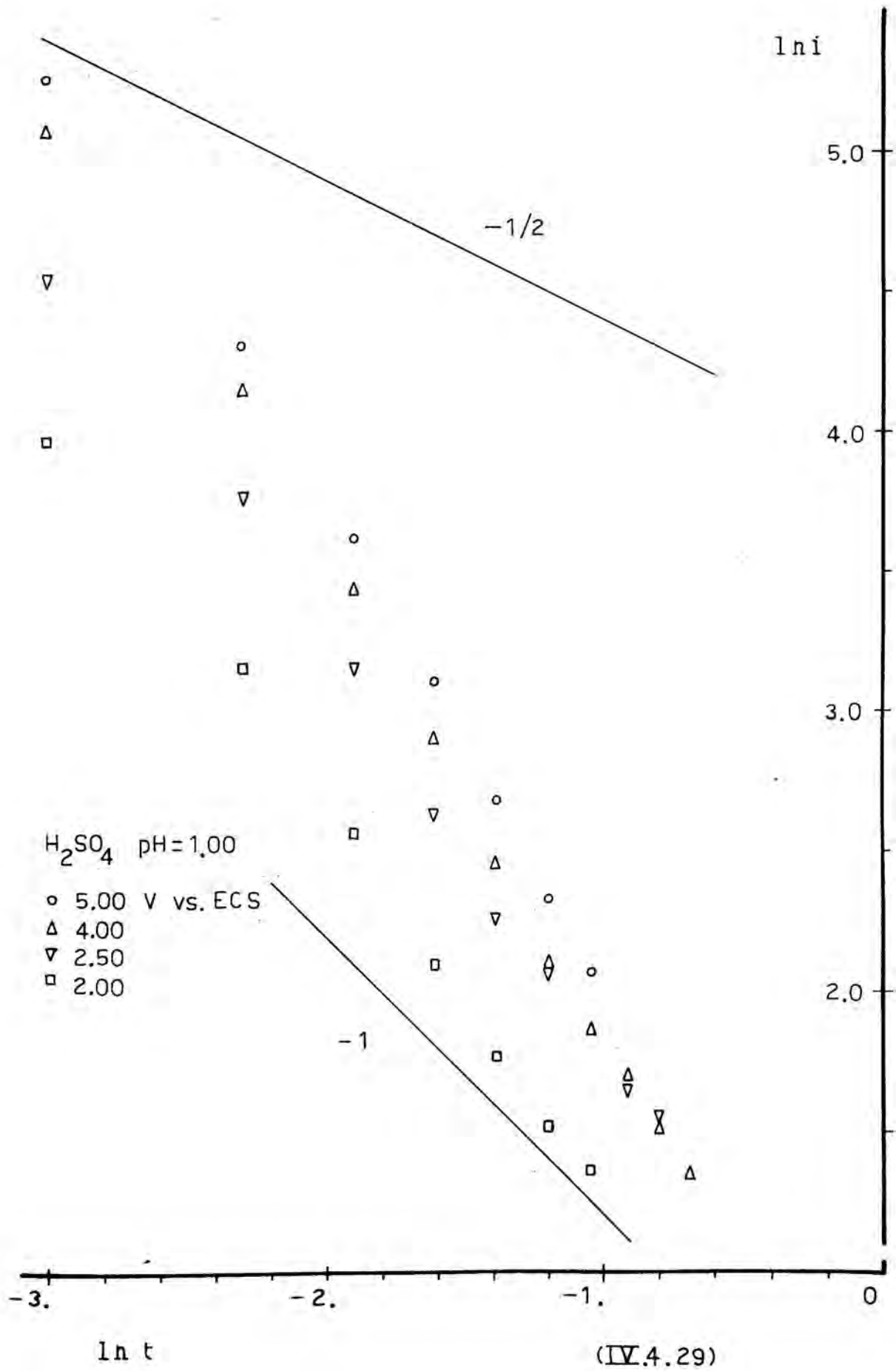
ln t

(IV.4.26)

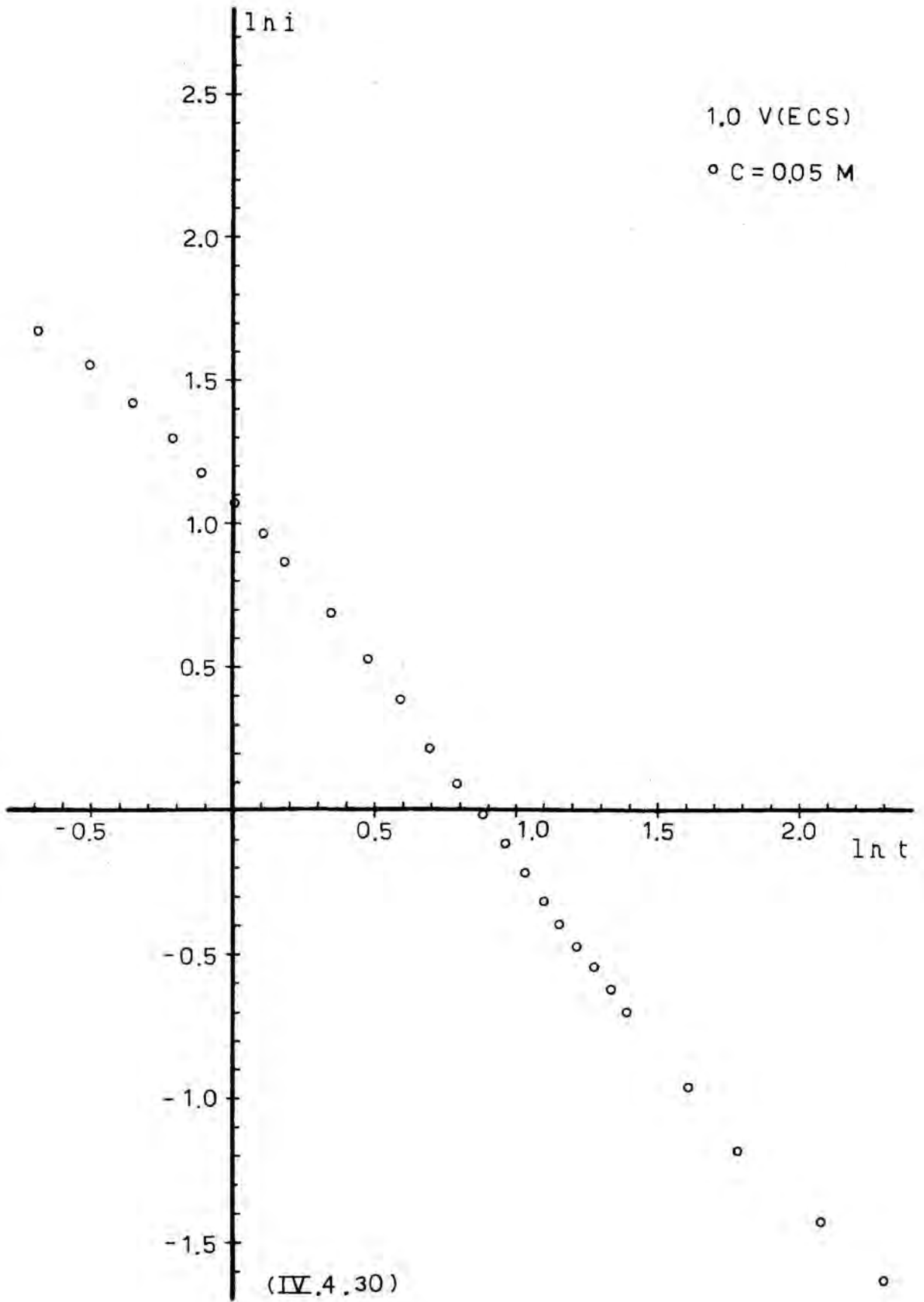


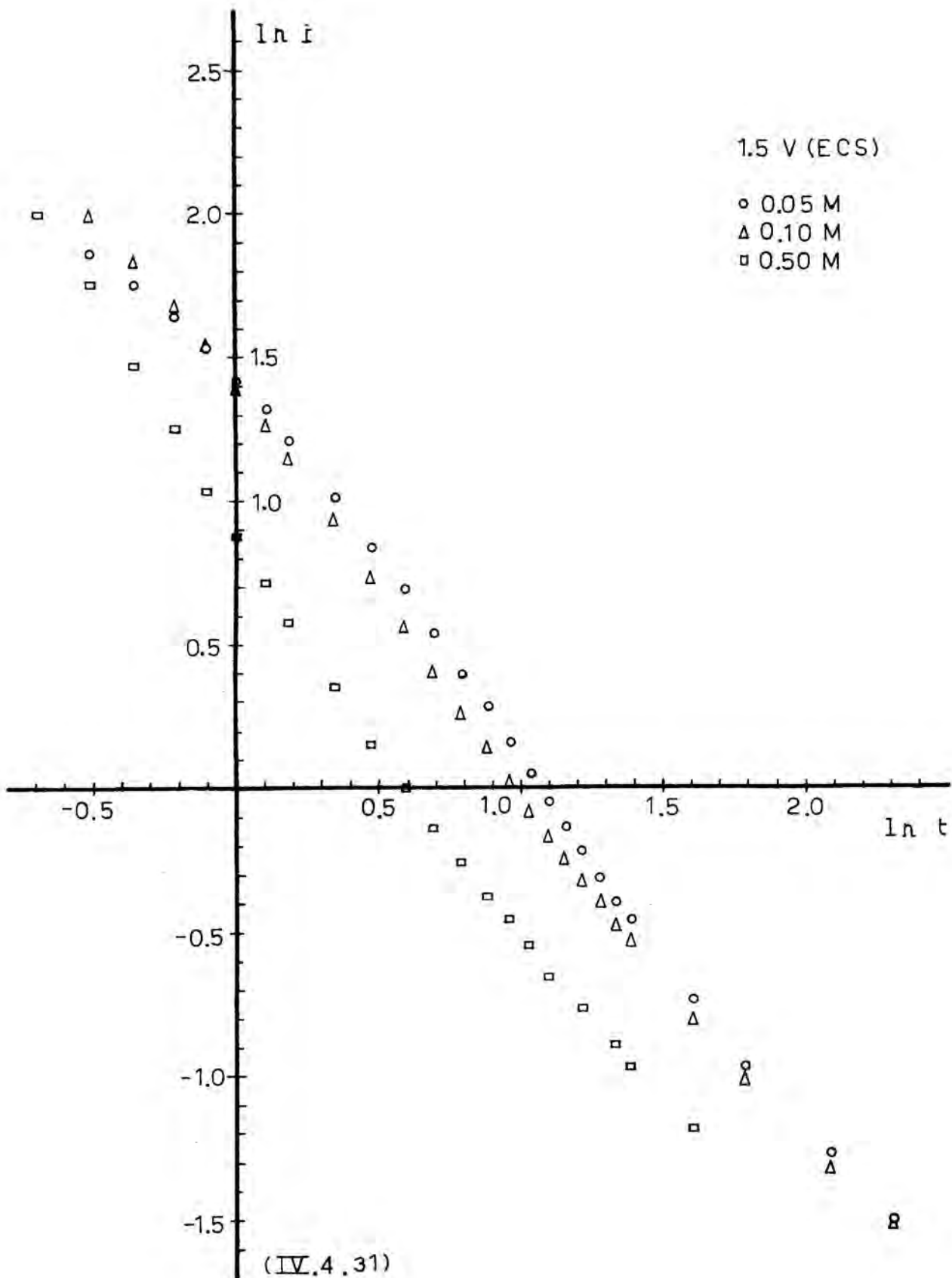


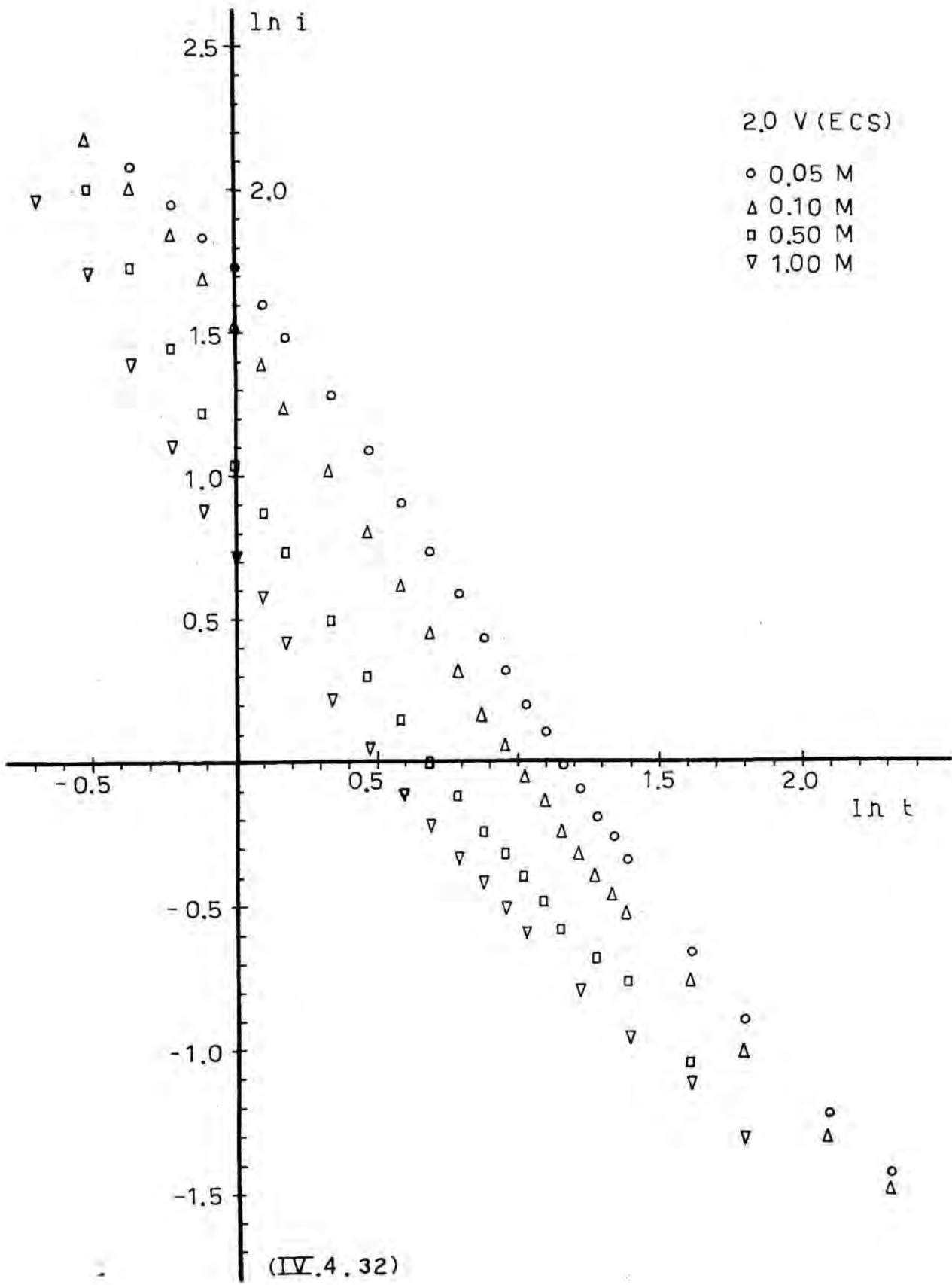
(IV.4.28)

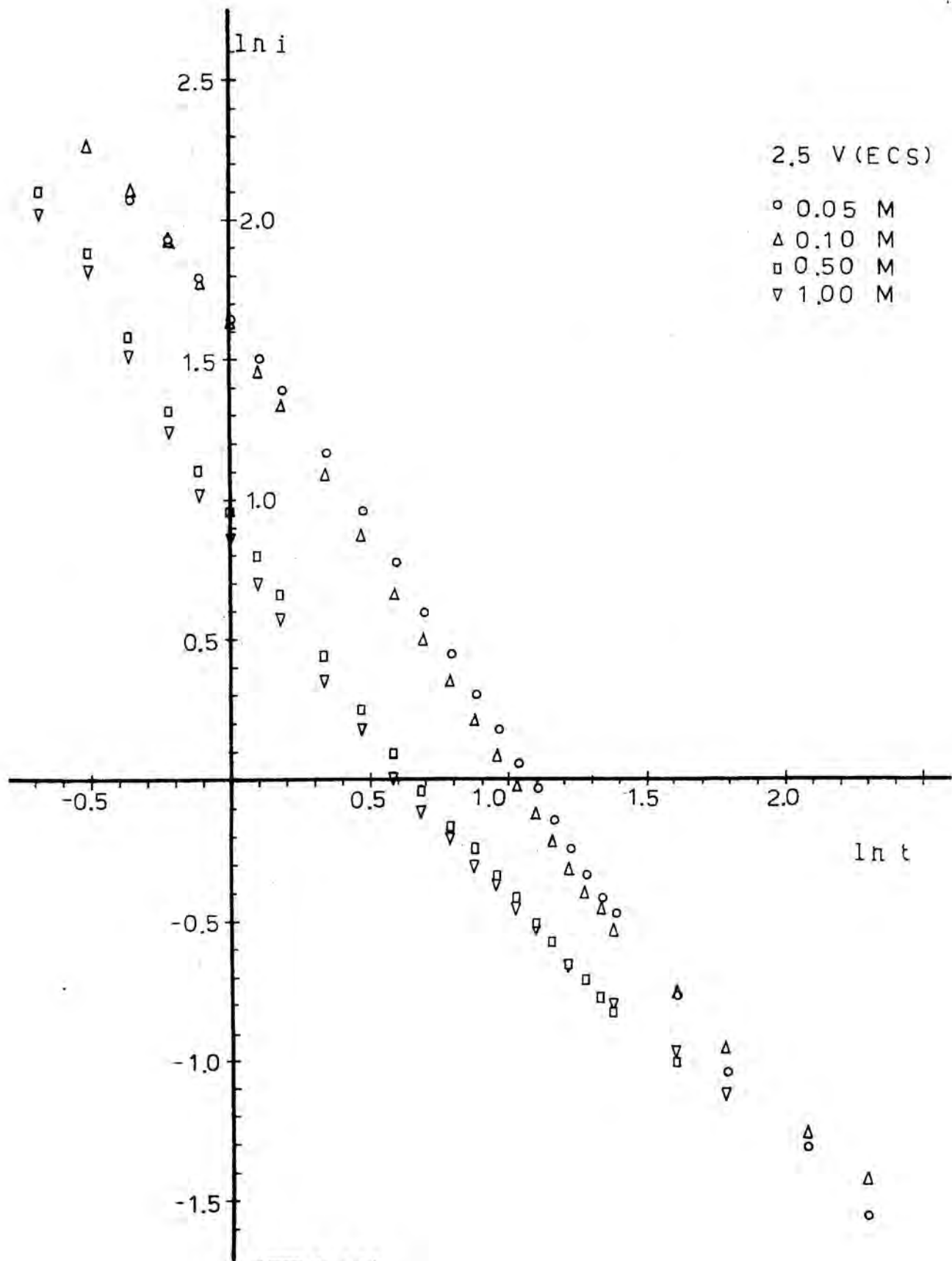




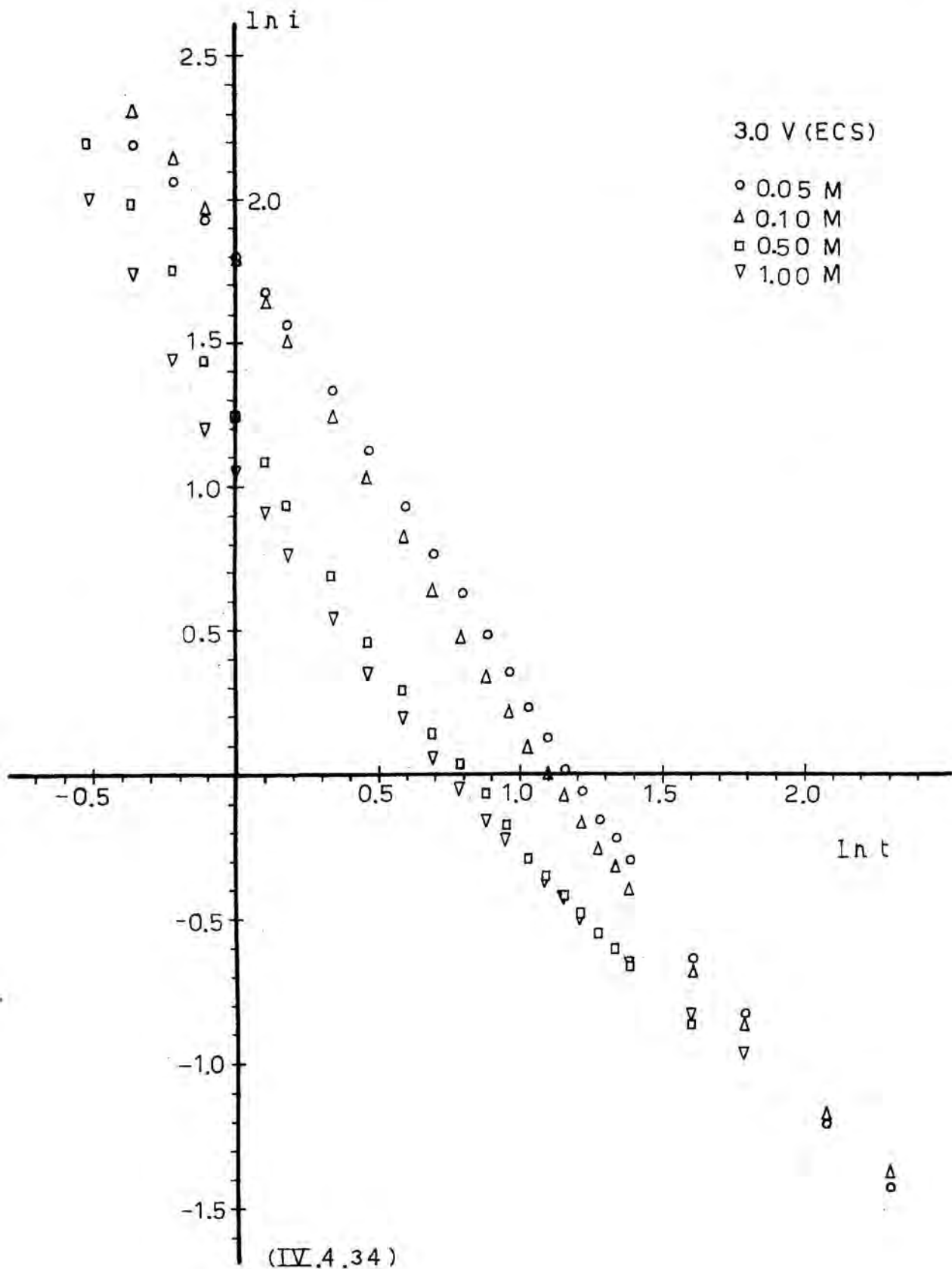


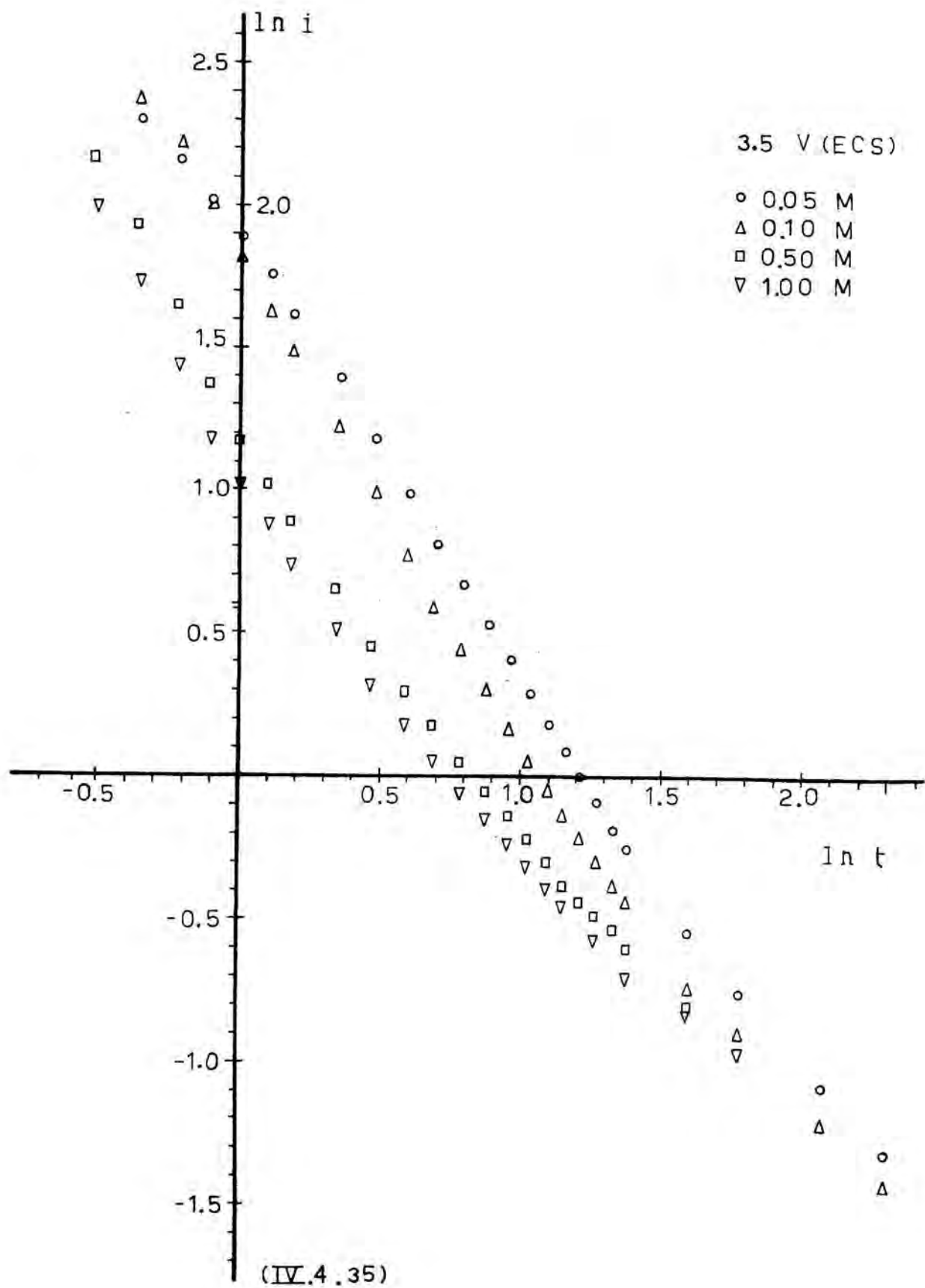


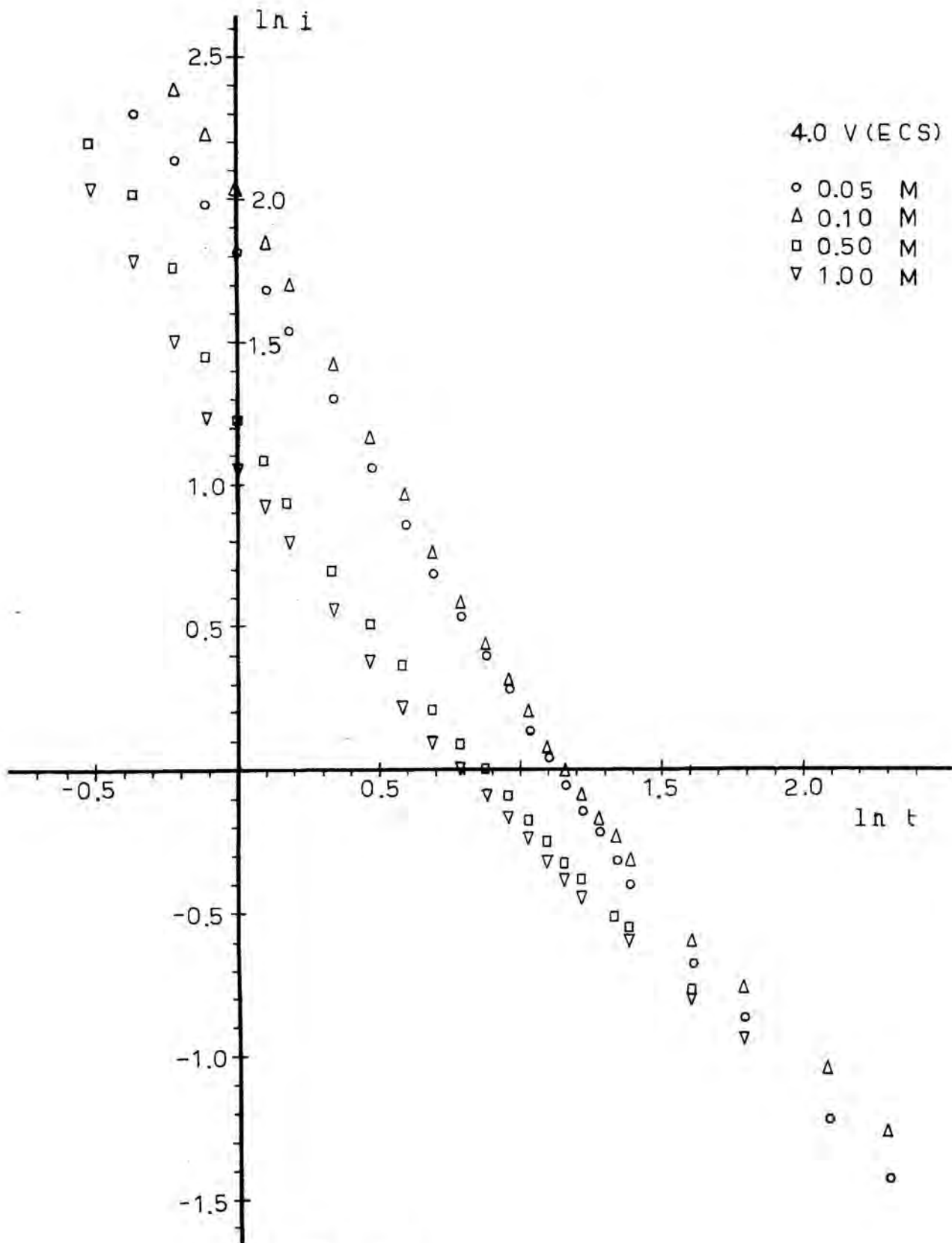




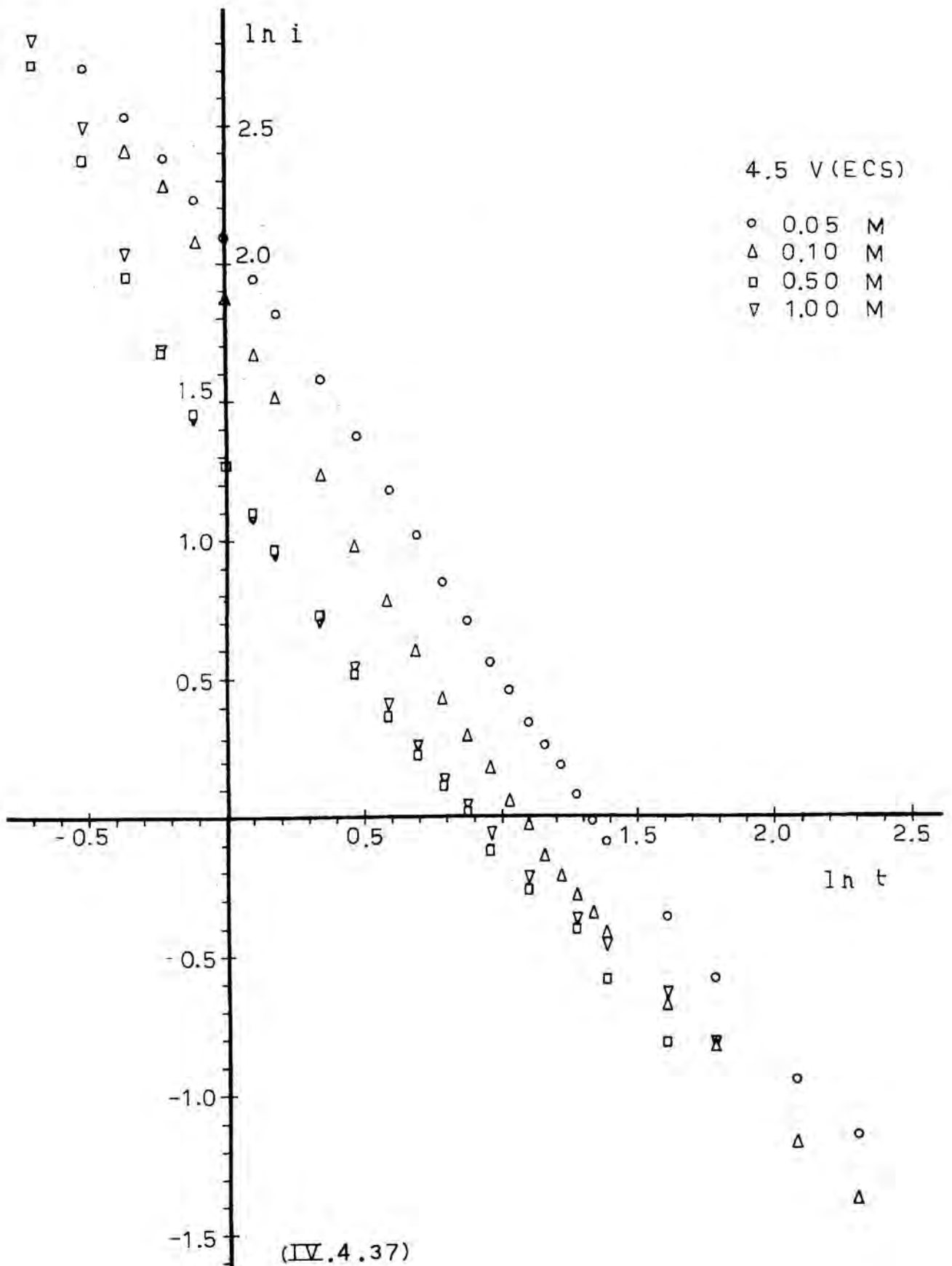
(IV.4.33)



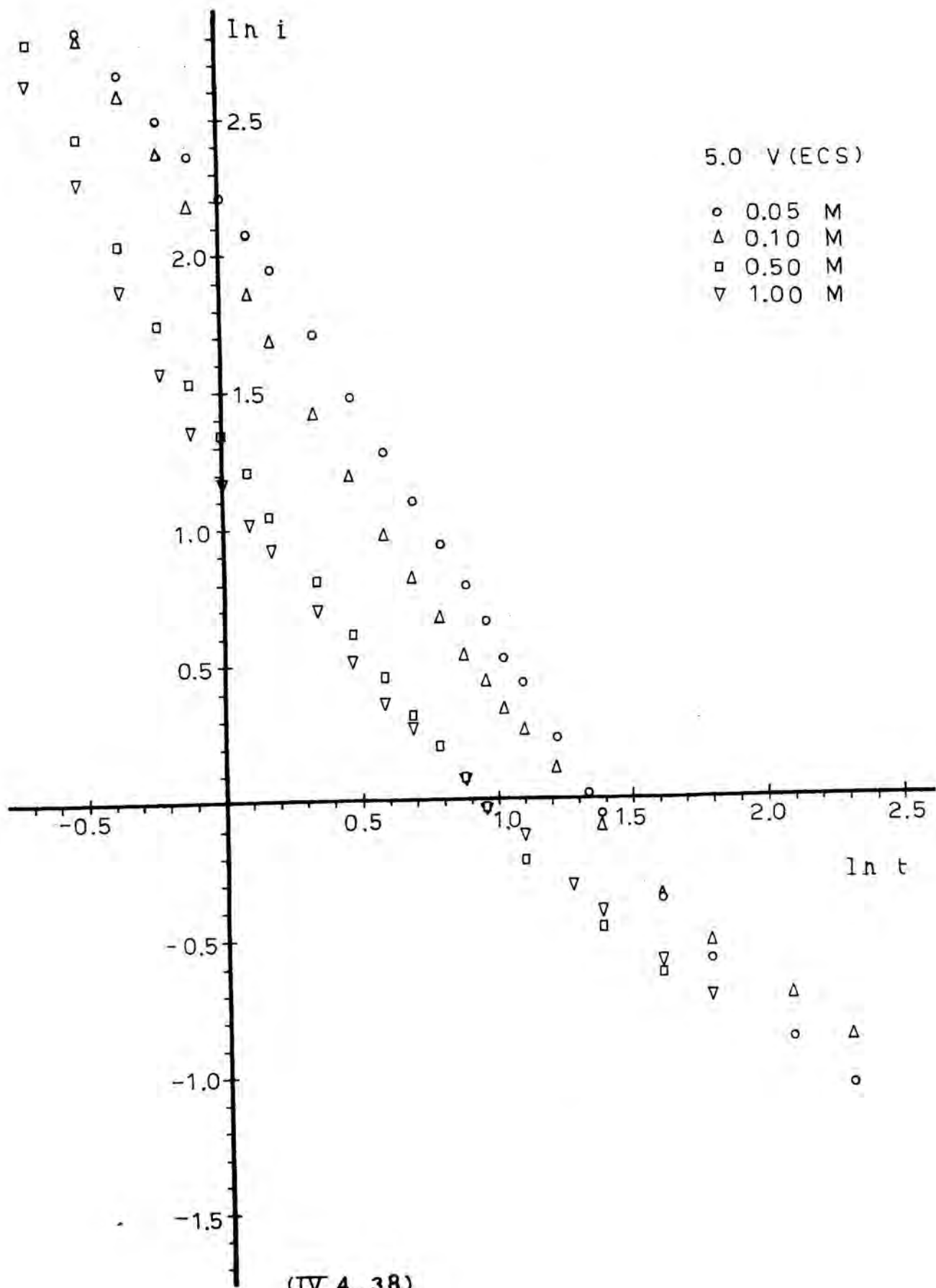




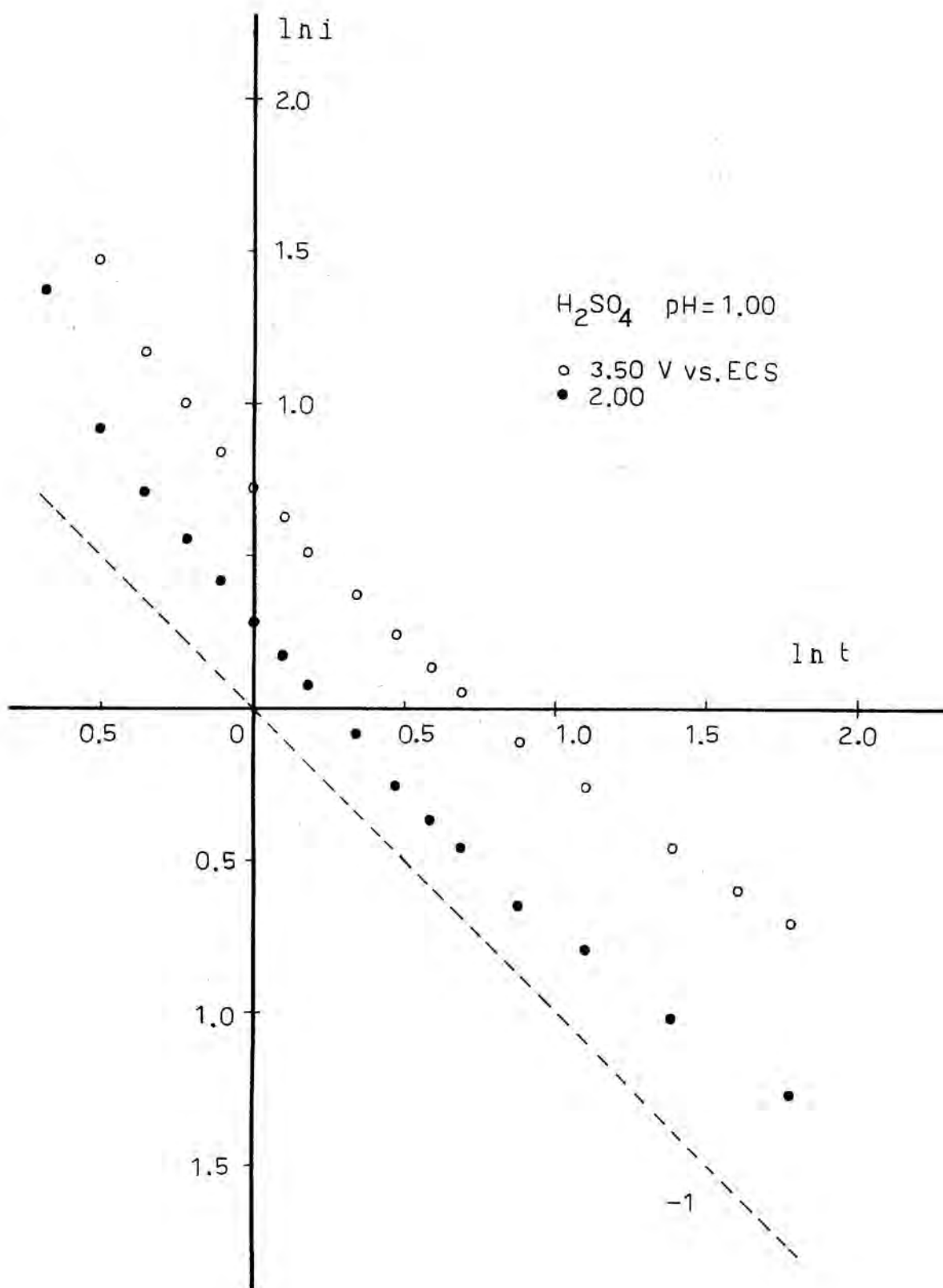
(IV.4.36)







(IV.4.38)



(IV.4.39)

Considerando las disoluciones de ácido propanoico, se advierte un paralelismo claro entre las curvas galvanostáticas, potenciodinámicas y potencioestáticas. Para películas muy delgadas, los valores de la intensidad de corriente anódica correspondiente a la etapa X galvanostática, a la zona anódica de la curva potenciodinámica realizada para el intervalo de potenciales entre -2 y 2,9 V vs. ECS y a la región potencioestática (I), son mayores a medida que aumenta la concentración de diácido. De la interpretación de las curvas galvanostáticas y potenciodinámicas, así como de las potencioestáticas, resulta evidente que en estas condiciones se forme óxido sobre el electrodo. Sin embargo, para interpretar el resultado de que la pendiente de la representación  $\ln(i)$  vs.  $\ln(t)$  es en algunos puntos muy diferente de -1, deben aceptarse como posibles procesos paralelos las reacciones siguientes:

1ª) Disolución química, por la inestabilidad del óxido a los pH estudiados.

2ª) Disolución favorecida por el campo eléctrico. A medida que aumenta el tiempo de anodizado potencioestático y la película de óxido se hace más gruesa, la velocidad de disolución es menor ya que el campo eléctrico disminuye en este sentido.

3ª) Fuga electrónica que se invierte en la oxidación del electrolito. En este caso, la intensidad de la oxidación disminuiría a medida que se fuera produciendo.

do óxido.

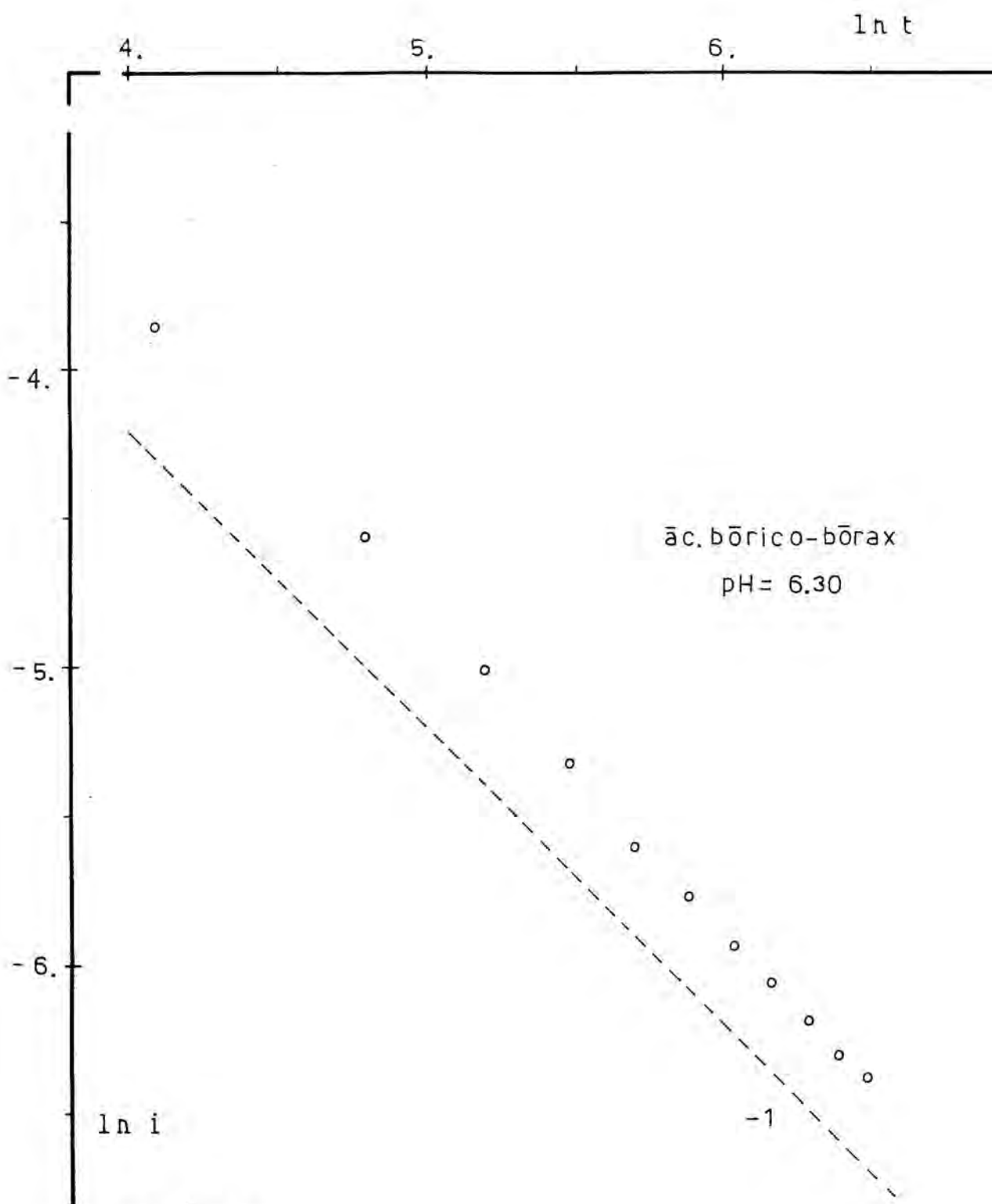
Es posible que la oxidación correspondiente al tercer proceso solamente tenga lugar a los potenciales aplicados en la presente técnica, ya que en la región anódica de los ciclos potenciodinámicos correspondientes a las disoluciones de ácido sulfúrico a  $\text{pH} = 1,00$  y a las disoluciones de ácido bórico y bórax a  $\text{pH} = 6,30$ , no se encuentra desprendimiento de  $\text{O}_2$ . Para ello se precisaría una cierta corriente electrónica que a la vez es necesaria para oxidar el ácido propanodioico. Los productos de la oxidación electroquímica de los diácidos carboxílicos no conducen a desprendimiento gaseoso, ya que no presentan la reacción de Kolbe (114) (con excepción del oxálico).

#### IV.4.4.3) REGION III

Cabe destacar en primer lugar los resultados relativos a las disoluciones saturadas de ácido bórico y bórax a  $\text{pH} = 6,30$ . La pendiente de la representación  $\ln i$  vs.  $\ln t$  es de  $-1,07$ , valor próximo al de  $-1$ , predicho por la ecuación básica de la conductividad iónica. Según lo razonado en la discusión para la región II, este resultado es concordante con la hipótesis de que para este electrolito la disolución es poco importante.

Takahashi y Nagayama (42), para un potencial de 50 V, una disolución 0,50 M de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  y 0,05 M de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  ( $\text{pH} = 7,4$ ) y a  $20^\circ\text{C}$ , encuentran una densidad de corriente estacionaria, después de 120 min de proceso, de valor inferior a  $10^{-3}$  mA/cm<sup>2</sup>; en estas condiciones, conjuntamente con la formación de óxido, existe una corriente de disolución débil que disminuye con el tiempo de anodizado.

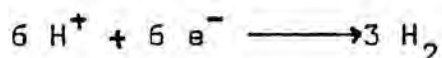
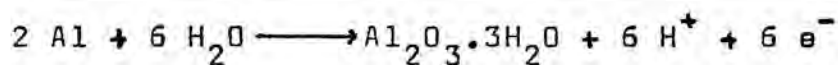
Las curvas potenciostáticas que se obtienen para las disoluciones de ácido sulfúrico y de ácido propanodioico son típicas de las películas porosas (6). Transcurrido cierto tiempo de decrecimiento exponencial de la intensidad, la curva presenta un mínimo, un máximo y una situación estacionaria. Se observa que la intensidad de corriente después de 11 min de anodizado en disolución de ácido bórico y bórax a  $\text{pH} = 6,30$  es diez veces inferior a la intensidad del mínimo de las curvas correspondientes a las disoluciones de ácido propanodioico y casi cien veces con respecto a la de ácido sulfúrico a  $\text{pH} = 1,00$ .



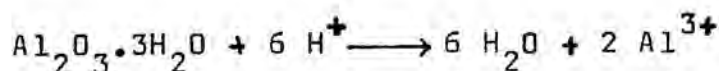
(IV. 4.40)

V) MECANISMO DE LA OXIDACION ANODICA

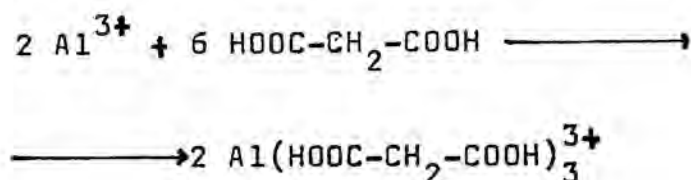
En los estudios relativos al pretratamiento del electrodo y a los potenciales de partida de la oxidación anódica, se llegó a la conclusión de que el metal presentaba, en reposo en el medio, una corrosión con la formación intermedia de una película de óxido residual. Esta película debe ser muy poco protectora, dado que la muy corta exposición del metal al aire y la acidez del medio impiden la obtención de un carácter pasivante acentuado. Asimismo, es muy probable que continuamente se sucedan la aparición y desaparición de grietas, a través de las cuales tiene lugar la corrosión metálica. Dado que la disolución se halla libre de  $O_2$  y de que durante la oxidación anódica se produce óxido de aluminio, las reacciones más probables son:



Por otra parte, el óxido puede disolverse según la reacción:

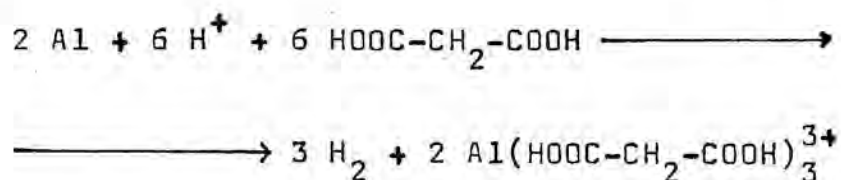


y a su vez el catión  $Al^{3+}$  puede formar complejo con el diácido:





con lo que la reacción global se puede escribir:



Sin embargo, el hecho de no apreciar desprendimiento de  $\text{H}_2$  a corto plazo y la pequeña dependencia del potencial estacionario con la agitación, implican que esta reacción es muy lenta.

Al aplicar una intensidad de corriente anódica igual o superior a 0,090 mA se obtienen potenciales a tiempo cero considerablemente más positivos que el potencial  $V_{I=0}$  encontrado para las curvas potenciodinámicas. Ello es indicativo de que en estas condiciones únicamente se produce proceso anódico.

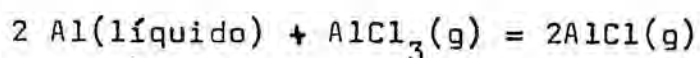
Con la finalidad de proponer un mecanismo para la formación del primer óxido que se deposita sobre el electrodo, consideraremos los resultados siguientes:

1ª) Durante la oxidación anódica del aluminio en medio acuoso se produce óxido de aluminio, con un pequeño grado de hidratación (6). Sin embargo, durante la etapa inicial del crecimiento en medio poco ácido y para los cálculos de las magnitudes termodinámicas correspondientes al electrodo en equilibrio, se considera que se forma la especie  $\text{Al}(\text{OH})_3$  o bien  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (4,100).

2ª) En medio muy ácido se forma la especie  $\text{Al}^{3+}$  en la etapa inicial del proceso. Sin embargo, un pH entre

1 y 2 no es lo suficientemente ácido como para que se forme directamente dicha especie, a juzgar por los resultados del presente trabajo, que confirman los de Dumontier-Goureau y Trémillon (4).

3º) La existencia del ion  $Al^+$  ha sido establecida por Bhaduri y Fowler (101) para el equilibrio:



Se ha establecido igualmente la existencia de  $AlF$ ,  $AlCl$  y  $AlBr$  en fase gaseosa (102). Sin embargo, no hay evidencia de que en fase gaseosa pueda existir la especie  $Al^{2+}$ .

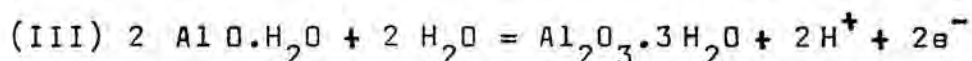
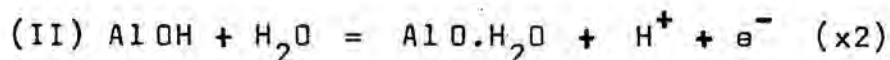
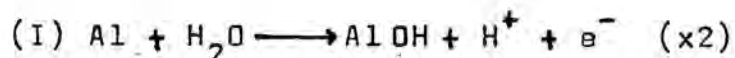
4º) Se han detectado las especies  $Al_2O$  y  $AlO$  en fase gaseosa por encima de  $1000^\circ C$  (6). Sin embargo, no se han detectado como constituyentes del óxido de aluminio en condiciones ambientales.

5º) Hay ciertas posibilidades de que durante la oxidación anódica del aluminio en medio acuoso se forme el ion  $Al^+$  (6) y muchas más posibilidades de que se forme en medios no acuosos. Así, el desprendimiento de  $H_2$  durante la oxidación anódica del aluminio se explica por una reacción de transferencia de carga intramolecular entre el ion  $Al^+$  y el ligando que compleja dicha especie (véase la revisión bibliográfica). En otros casos, se han supuesto dismutaciones del tipo: a)  $3 Al^+ \rightarrow 2 Al + Al^{3+}$  y b)  $3 AlOH \rightarrow Al(OH)_3 + 2 Al$ . Así pues, en caso de formarse, su existencia debe ser efímera.

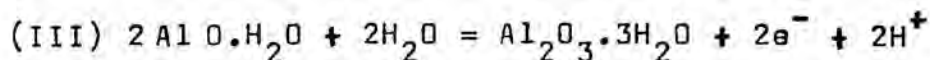
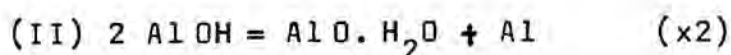
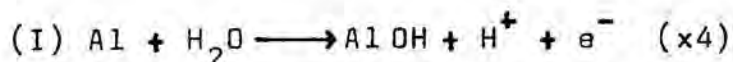
69) Schulze y Hoff (103) postulan para la reducción del ion  $Al^{3+}$  en sales fundidas que la etapa determinante del proceso puede ser a)  $Al^{3+} + 3 e^{-} \longrightarrow Al$ , o bien b)  $Al^{2+} + 1 e^{-} \longrightarrow Al^{+}$ .

Considerando los resultados experimentales obtenidos en el presente trabajo conjuntamente con los antecedentes expuestos, se han planteado, para la nucleación del primer óxido en disoluciones de ácido propanodioico e intensidades de corriente comprendidas entre 0,090 y 0,500 mA, los siguientes mecanismos:

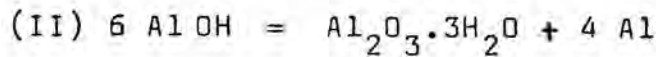
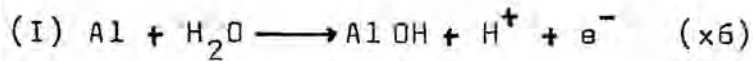
MECANISMO A



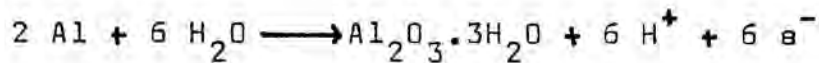
MECANISMO B



MECANISMO C



Todos estos mecanismos conducen a la reacción global:



Como la pendiente de Tafel viene dada por la expresión:

$$b = RT/\alpha F$$

en donde  $\alpha = \frac{(n - \vec{n} - \overleftarrow{n}) / 2 + \vec{n}}{\nu}$  para el proceso a-

nódico, se podrá calcular para cada mecanismo, el coeficiente de transferencia (y por tanto, la pendiente de Tafel) correspondiente a cada etapa determinante. Así pues, deben evaluarse para cada mecanismo y etapa, los valores de:

$n$  = número de electrones totales.

$\vec{n}$  = número de electrones antes de la etapa determinante.

$\overleftarrow{n}$  = número de electrones después de la etapa determinante.

$\nu$  = número de estequiometría de la reacción.

Realizando los cálculos, se obtienen los siguientes resultados:

MECANISMO A

etapa determinante	n	$\vec{n}$	$\leftarrow n$	v	$\vec{\alpha}$	b(V)
(I)	6	0	4	2	1/2	0,051
(II)	6	2	2	2	3/2	0,017
(III)	6	4	0	1	5	0,005

MECANISMO B

etapa determinante	n	$\vec{n}$	$\leftarrow n$	v	$\vec{\alpha}$	b(V)
(I)	6	0	2	4	1/2	0,051
(II)	6	4	2	2	2	0,013
(III)	6	4	0	1	5	0,005

MECANISMO C

etapa determinante	n	$\vec{n}$	$\leftarrow n$	v	$\vec{\alpha}$	b(V)
(I)	6	0	0	6	1/2	0,051
(II)	6	6	0	1	6	0,004

Las pendientes de Tafel experimentales correspondientes a las intensidades de corriente comprendidas entre 0,090 y 0,500 mA, son de 0,045 V y de 0,054 V (según sean los valores representados). Por lo tanto, considerando los mecanismos propuestos y sus posibles etapas determinantes, se encuentra que solamente predicen una pendiente de Tafel de 0,051 V, valor muy próximo al experimental, los mecanismos A, B, C con la etapa (I) como determinante de la velocidad del proceso.

La elección del mecanismo más probable estriba en determinar qué etapa es más rápida, si la transferencia de un electrón de la especie AlOH al metal o bien la transferencia de un electrón entre dos moléculas de AlOH. Sin embargo, hasta el momento no existe una razón obvia que permita pronunciarnos de modo definitivo por uno de los tres mecanismos.

A densidades de corriente altas y potenciales elevados no se encuentra sobretensión de transferencia de carga posiblemente porque en este caso la formación de óxido tiene lugar en toda la superficie del electrodo, es decir sobre el óxido residual que protege parcialmente al metal en condiciones estacionarias además de los puntos libres del mismo.

Una vez el electrodo se halla completamente recubierto de óxido, el subsiguiente crecimiento tiene lugar por migración iónica.

Los resultados experimentales correspondientes a la técnica galvanostática no presentan contradicción con la teoría de Mott y Cabrera modificada (en la que la etapa

determinante consiste en la migración de un defecto desde su posición de equilibrio en las proximidades de una interfaz hacia dicha interfaz) ni con la de la generación homogénea de pares de defectos con ambos defectos móviles (Dignam). Aunque Siejka y Ortega (56) consideran improbable esta última teoría como modelo para la producción de películas porosas por razones termodinámicas, es muy difícil pronunciarse por una u otra a partir de los resultados experimentales (90). Por otra parte existe la teoría de Chao, Linn y Macdonald que si se considera aplicable a la producción de películas de óxido de aluminio, como la etapa determinante es en este caso la migración del anión en el seno del óxido, debe producirse carga espacial sólo en las proximidades de una interfaz (por las razones discutidas en la revisión bibliográfica). La teoría de Chao, Linn y Macdonald presenta una ventaja con respecto a las anteriores y es que ésta introduce un modelo molecular para películas extremadamente delgadas (del orden de decenas de Å), siendo en este caso  $i$  proporcional a  $t^{-1/2}$ ; para películas más gruesas, se encuentra la misma dependencia que la predicha por la teoría de Mott y Cabrera, es decir que  $i$  es proporcional a  $t^{-1}$ . Según los resultados experimentales correspondientes a la técnica potencioestática se encuentra linealidad en las representaciones  $i$  vs.  $t^{-1/2}$  a tiempos muy cortos para las disoluciones de ácido bórico y bórax a pH = 6,30 (sin pretratamiento a -2 V) y para las de ácido propanodioico 0,05 y 0,10 M, perdiéndose esta linealidad para las concentraciones 0,50 y 1,00 M de este diácido. Sin embargo, la pendiente de las representaciones



$\ln(i)$  vs.  $\ln(t)$  para las disoluciones de ácido propanodioico y tiempos superiores a 0,5 s, se separa bastante de -1, llegando a valores más negativos que -1,5; ello debe indicar que tienen lugar fenómenos paralelos a la producción de óxido, de los que el más probable es la descomposición de la película por efecto del campo eléctrico. Solamente a tiempos largos la pendiente de la representación  $\ln(i)$  vs.  $\ln(t)$  tiende a -1. Por lo tanto, para las disoluciones de ácido propanodioico, la validez del modelo de Chao, Linn y Macdonald es dudosa. También lo es para las disoluciones de ácido bórico y bórax a pH = 6,30 ya que la teoría supone migración directa del catión metálico al electrolito, mientras que Konno y colaboradores (41) encuentran que prácticamente no existe disolución en este electrolito. Por este hecho y posiblemente más por la razón de que sólo existe una teoría que describa el crecimiento de películas de óxido extremadamente delgadas, la de Chao, Linn y Macdonald, se debe ser muy cauto en la interpretación de las curvas potenciostáticas experimentales a tiempos inferiores a 0,5 s (es posible que la introducción en esta teoría de la hipótesis de que el catión metálico forma óxido en la interfase óxido-electrolito, pueda conducir a la misma dependencia  $i$  vs.  $t$  potenciostática para tiempos muy cortos).

Para el crecimiento de películas no porosas se encuentra que tanto el anión ( $O^{2-}$ ) como el catión ( $Al^{+3}$ ) producen óxido, en la interfase metal-óxido el primero y en la óxido-electrolito el segundo. Así por ejemplo, en disolución acuosa de citrato amónico el número de transporte del  $Al^{+3}$  es de 0,56 a  $1mA.cm^{-2}$  y de 0,72 a  $10 mA.cm^{-2}$  (104).

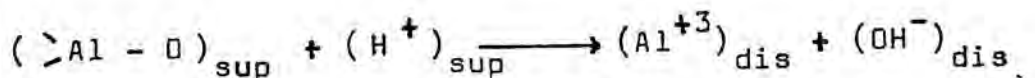


Por lo tanto, a densidades de corriente altas domina el ca tión como productor de óxido y a densidades de corriente bajas, el anión. En este caso se puede proponer que el mecanismo de crecimiento a densidades de corriente bajas vi ene controlado según un mecanismo de Mott y Cabrera por la migración del ion óxido desde la película hasta la interfa cie metal-óxido (inyección de una vacante aniónica en dicha interfase); en cambio a densidades de corriente altas, la etapa determinante debe ser el desplazamiento del catión desde el óxido hasta la interfase óxido-electrolito (in-yección de una vacante catiónica en dicha interfase).

Para proponer el mecanismo de crecimiento de las películas porosas hay que tener en cuenta los siguientes resultados experimentales:

1) La película porosa retiene más anión del e-lectrolito que las no porosas (6).

2) Cherki y Siejka (105) y Siejka y Ortega (56), utilizando técnicas nucleares de análisis, encuentran que la evolución porosa en ácido sulfúrico al 15% en peso no viene acompañada de pérdidas de oxígeno de la película. Ello invalida el proceso de hidrólisis



que se ha supuesto en muchos casos (6, 106).

3) En el presente trabajo se encuentra, de a-

cuerdo con otro realizado previamente (32), que tanto el ácido sulfúrico como el propanodioico producen una disolución de la película ya antes de la nucleación de los poros. Esta conclusión es concordante con los resultados experimentales de Dell'Oca y Fleming para películas porosas en ácido fosfórico (14).

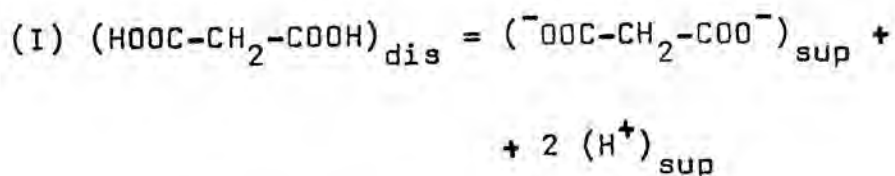
4) En el presente trabajo se encuentra que conforme la densidad de corriente galvanostática aumenta, la película tiende a comportarse como las no porosas, es decir, con disolución nula. Este resultado es concordante con el obtenido por Dell'Oca y Fleming en disoluciones de ácido fosfórico. Por tanto se encuentra un paralelismo importante con las películas no porosas. A densidades de corriente altas, el catión domina en la formación de la película de óxido y se forma película no porosa. En cambio, a densidades de corriente bajas domina el anión, sin disolución en electrolitos que conducen a formación de películas no porosas y con disolución en los que se forman las del tipo poroso.

5) Tanto en un trabajo previo con el ácido propanodioico (32), como en el de Dell'Oca y Fleming, como en el presente, resulta que la evolución porosa puede ser considerada una consecuencia de una concentración de la corriente de disolución.

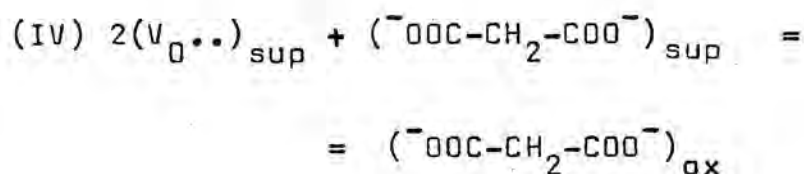
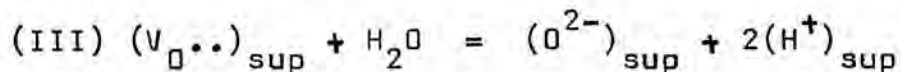
6) Según Tajima (6), abstrayendo todos los factores que inciden en la formación de la película porosa,

se requieren por lo menos dos hidrógenos fácilmente ionizables. Por otra parte, al aumentar la acidez del medio, mayor es la disolución (38). Así, en disolución de  $\text{NaHSO}_4$  y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a  $\text{pH} = 1,19$ , no existe máximo potencioestático a  $14,4 \text{ V}$ .

De todos estos resultados, se deduce que a densidades de corriente bajas, en las que domina el anión  $\text{O}^{2-}$  como responsable del crecimiento de la película, el catión apenas tiene dificultades en disolverse en el electrolito. Ello requiere que el óxido presente un enlace débil en la interfase óxido-electrolito, lo cual puede ser debido a la protonación del óxido superficial o bien a la presencia de vacantes de óxido ( $\text{V}_{\text{O}^{2-}}$ ). Dado que el anión juega un papel importante en la formación de películas porosas y que la introducción del mismo en la película no debe ser fácil por el tamaño, es muy probable que con la adsorción se produzcan vacantes de óxido:



Dichas vacantes ( $\text{V}_{\text{O}^{2-}}$ ), pueden ser ocupadas por iones óxido del disolvente o bien por el anión en una reacción superficial, dando lugar a las reacciones paralelas siguientes:



en cuyas reacciones se indica por dis la disolución, por sup la superficie del óxido y por ox el seno del óxido.

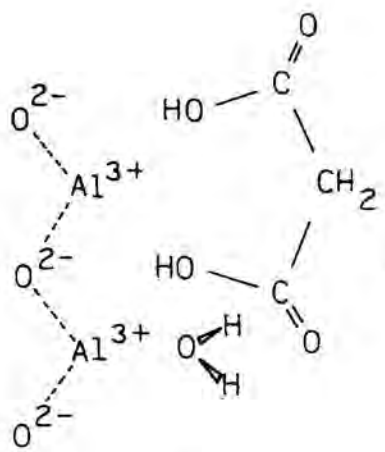
La etapa (IV) tendría lugar en menor extensión que la (III), debido al tamaño de las especies iónicas.

Con la presencia de las vacantes de óxido ( $V_{O^{..}}$ ), el enlace Al-O se debilita, por lo que el catión se disuelve fácilmente en el electrolito. El papel de los protones superficiales sería estabilizar la estructura superficial de las moléculas adsorbidas. Para este proceso global se supone que la etapa determinante sería la formación de las vacantes de óxido (II). Este mecanismo se puede representar por la evolución molecular de la figura (V.1).

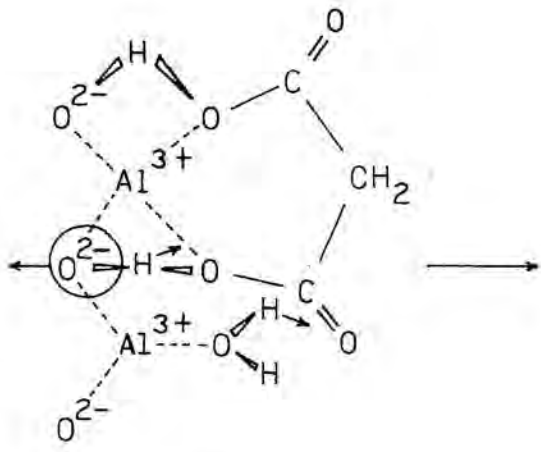
A partir de un determinado momento en el crecimiento de la película de óxido, la concentración de la corriente de disolución como consecuencia de fluctuaciones locales del campo eléctrico conduciría a la formación de poros.

FIGURA (V.1)

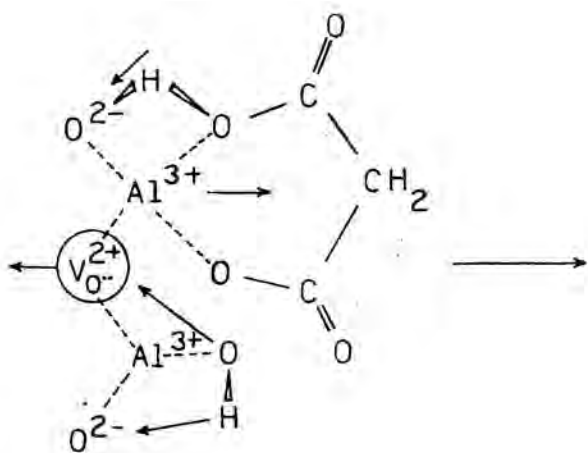
Diagrama correspondiente al mecanismo propuesto para el crecimiento y disolución de las películas de óxido formadas en disoluciones de ácido propanodioico.



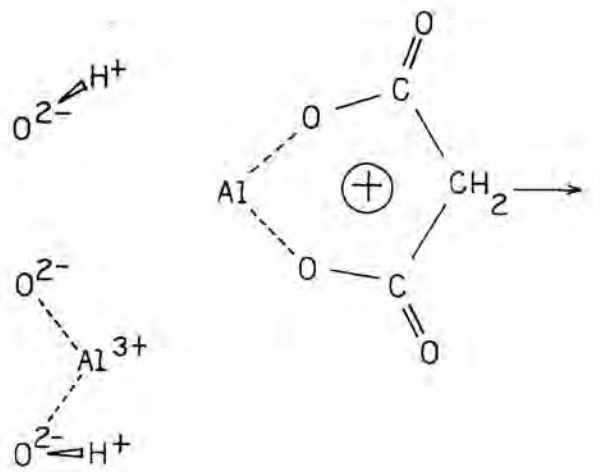
(1)



(2)



(3)



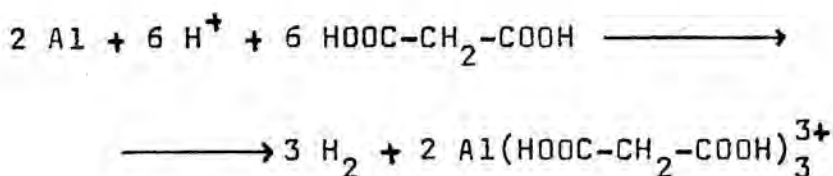
(4)

VI) CONCLUSIONES

Del estudio del comportamiento electroquímico del aluminio en disoluciones acuosas de ácido propanodioico 0,05 M (pH=2,10), 0,10 M (pH=1,94), 0,50 M (pH=1,58) y 1,00 M (pH=1,42), en disoluciones de ácido sulfúrico a pH 1,91 y 1,00 y de ácido bórico y bórax a pH=6,30, a 25,0°C, se deducen las siguientes conclusiones:

1ª) En disoluciones acuosas de ácido propanodioico 0,05, 0,10, 0,50 y 1,00 M, el electrodo de aluminio pulido hasta brillo especular adquiere un potencial estacionario que depende del pH.

2ª) Del potencial estacionario en circuito abierto y de la interpretación de las curvas galvanostáticas, potenciodinámicas y potencioestáticas, así como de las curvas potencioestáticas correspondientes al pretratamiento a -2 V vs. ECS, se deduce la existencia de una película de óxido residual que se disuelve lentamente. El proceso de corrosión global obedece a la ecuación:



con desprendimiento de H<sub>2</sub> a velocidad muy lenta.

3ª) Las curvas de reducción del electrodo de aluminio al potencial de -2 V vs. ECS con agitación vigorosa del electrolito, para las disoluciones de ácido propanodioico y para las de ácido sulfúrico, presentan la misma



forma. La reacción principal consiste en la reducción de los protones del diácido, conduciendo a un desprendimiento de  $H_2$ . Después de un tiempo de inducción corto en el que se advierte la presencia de una etapa de difusión, la película residual resultante de la interacción con el electrolito se vuelve más permeable al paso de protones, conduciendo a una velocidad máxima de desprendimiento de  $H_2$ , que posteriormente decrece con lentitud.

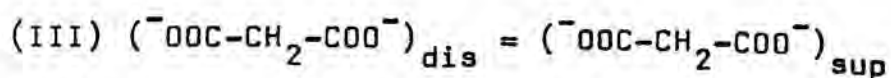
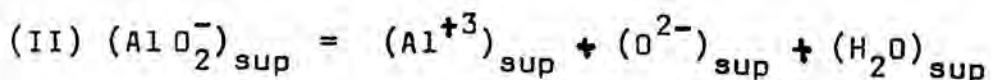
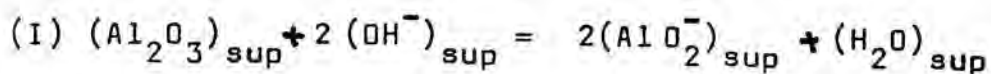
4a) Los valores de la intensidad en la reducción potencioestática a  $-2 V$  para las disoluciones estudiadas, dependen considerablemente del grado de oxidación superficial del electrodo, aunque la forma de la curva es en todos los casos la misma. El tiempo de inducción después del cual tiene lugar la penetración de protones en la película de un electrodo oxidado, es mayor a medida que aumenta el espesor inicial.

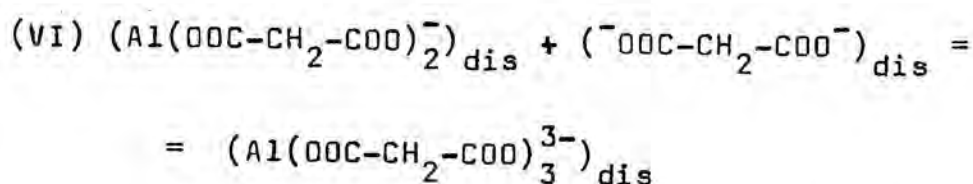
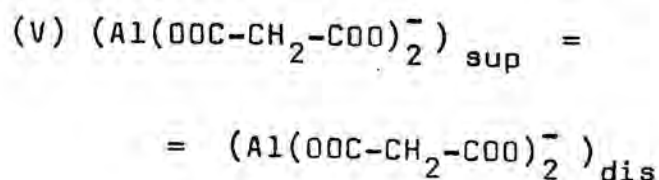
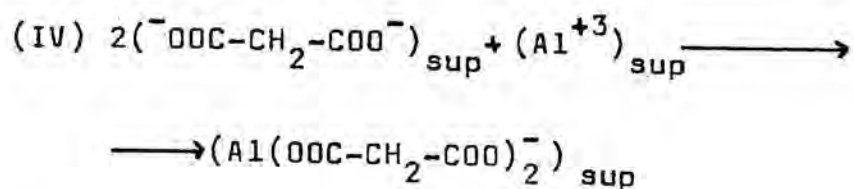
5a) En la reducción a  $-2 V$  vs. ECS que sigue a la oxidación potenciodinámica del electrodo de aluminio, la eliminación del óxido tiene lugar, principalmente, por la penetración de protones en la película, que disuelven localmente el óxido si el catión  $Al^{+3}$  es estable en el medio. Sin embargo, no es posible destruir la película por completo aún con un pretratamiento prolongado a este potencial. La evolución gaseosa se halla controlada por la velocidad de penetración de protones y la de crecimiento-desprendimiento de la burbuja. De esta forma tiene lugar una alcalinización local del electrodo que induce la transfor-

mación de la película de óxido residual en otra de estructura diferente y de mayor carácter pasivante. La velocidad de dicha transformación puede controlarse por la agitación del electrolito en la medida en que influye sobre la homogeneización de la disolución en las proximidades del electrodo.

6a) La forma de las curvas de reducción a  $-2$  V vs. ECS para las disoluciones de pH neutro es muy parecida a la correspondiente a las disoluciones de pH ácido. Sin embargo, en igualdad de condiciones iniciales, el período de inducción para la penetración de protones es mayor.

7a) Los valores de intensidad para las disoluciones de ácido propanodioico  $0,10$  y  $0,50$  M a  $\text{pH} = 7,00$  son mucho mayores que los correspondientes a la disolución de ácido bórico  $0,50$  M y bórax a  $\text{pH} = 6,30$ . Se concluye que la destrucción alcalina de la película residual de óxido es más efectiva para las disoluciones de ácido propanodioico a  $\text{pH} = 7,00$ , para la cual se propone el siguiente mecanismo:

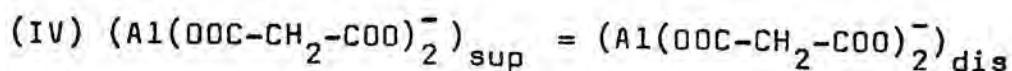
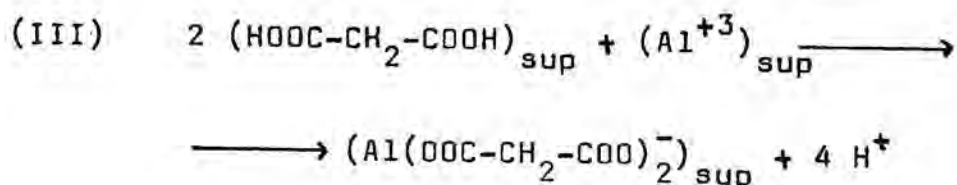
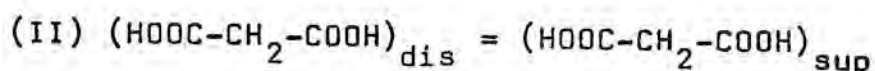




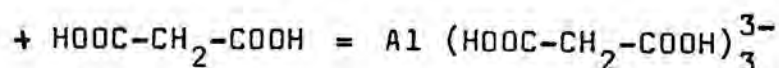
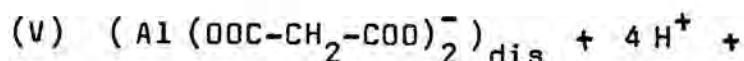
La etapa (I) consiste en la disolución alcalina del óxido en la disolución subyacente a la burbuja de H<sub>2</sub>. Con el desprendimiento de la burbuja, la disolución tiende a la neutralidad y se deposita el óxido en la superficie (II). A continuación el dianión forma complejo con el Al<sup>+3</sup> por reacción química. La etapa determinante del proceso debe ser la (IV), dado que tanto la corrosión crateriforme como la disolución general dependen del anión del electrolito. Antes de la disolución efectiva, la etapa determinante del proceso debe ser la penetración de protones en la película hasta su posición de descarga.

8a) Para las disoluciones de ácido propanodioico de pH ácido la situación es diferente. En este caso, la penetración de protones tiene lugar en mucha mayor proporción, apareciendo grietas superficiales e hidrolizando el óxido. Para películas de óxido más gruesas que la residual,

se postula el siguiente mecanismo:



siendo la (III) la etapa determinante.



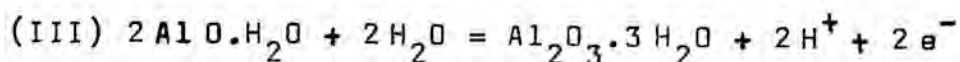
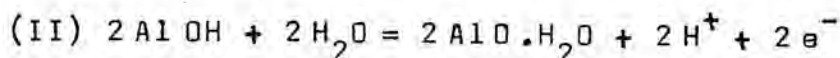
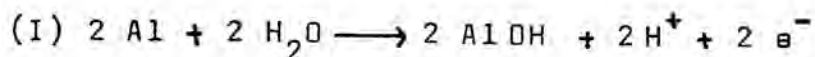
9a) Las películas anódicas de óxido de aluminio obtenidas en presencia de disoluciones acuosas de ácido propanodioico son adherentes, compactas y pasivantes.

10a) Las curvas galvanostáticas de oxidación del aluminio en disoluciones acuosas de ácido propanodioico presentan, para el intervalo de intensidades de corriente entre 0,090 y 0,500 mA, una meseta inicial con un máximo local que, al aumentar la intensidad de corriente en el intervalo indicado, evoluciona para dar un punto de inflexión. La oxidación inicial se produce en zonas localizadas

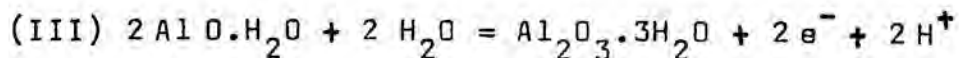
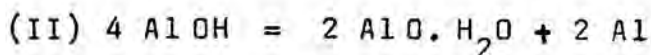
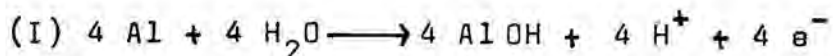
que se hallan libres de óxido, ya que para este intervalo se encuentra sobretensión de transferencia de carga.

Las pendientes de Tafel obtenidas dependen del método de la representación, siendo de 0,045 V si se consideran los potenciales de los máximos y las extrapolaciones a tiempo cero y de 0,054 V si se consideran los potenciales correspondientes a los mínimos locales. Para explicar los resultados se proponen los siguientes mecanismos:

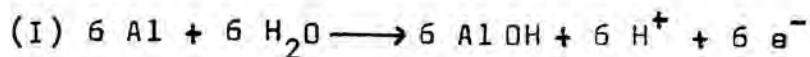
Mecanismo A:

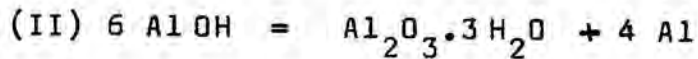


Mecanismo B:

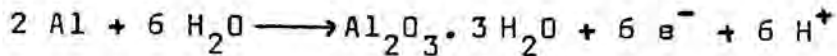


Mecanismo C:





siendo en todos los casos la etapa (I) la determinante de la velocidad del proceso. Los mecanismos propuestos corres  
ponden a la reacción global:



En el estado actual del presente trabajo, parece posible que los tres mecanismos contribuyen en diferente extensión como reacciones paralelas.

Para intensidades de corriente superiores a 0,500 mA, la oxidación tiene lugar en toda la superficie del electrodo, presentando una sobretensión de transferencia de carga superpuesta a otra de migración iónica.

11a) En la región de pendiente positiva, las cur  
vas galvanostáticas experimentales obtenidas para las diso  
luciones de ácido propanodioico y disoluciones no agita-  
das, presentan una forma sigmoïdal con dos (Y, Z) ó tres  
tramos (X, Y, Z) linealizables, correspondiendo a intensi-  
dades de corriente altas y bajas, respectivamente. En di-  
cha región tiene lugar el crecimiento de una película de  
óxido adherente, compacta y pasivante. Los cambios de pen-  
diente encontrados corresponden a cambios estructurales  
graduales que modifican la conductividad iónica del óxido.  
Se requiere el paso de una determinada carga para dar lu-  
gar al último tramo recto (Z).



12ª) La agitación no tiene un peso específico importante en las curvas galvanostáticas obtenidas en disoluciones acuosas de ácido propanodioico, como corresponde al crecimiento de una película pasivante. Solamente para la concentración 0,05 M se encuentra una pequeña diferencia entre los campos eléctricos obtenidos con y sin agitación, siendo atribuible a un aumento de la conductividad iónica de la película, por mayor incorporación del electrolito, en las disoluciones agitadas.

13ª) Las representaciones  $E_Z$  vs.  $\ln(i)$ , siendo  $E_Z$  el campo eléctrico correspondiente a la etapa Z, para las disoluciones de ácido propanodioico presentan dos zonas diferenciadas: la primera (A), a densidades de corriente comprendidas entre 0,099 y 15,4 mA.cm<sup>-2</sup>, en que la película es mucho mejor conductor iónico que las películas no porosas; la segunda (B), para densidades de corriente superiores a 22,0 mA.cm<sup>-2</sup>, presenta convergencia con las regresiones  $E_Z$  vs.  $\ln(i)$  correspondientes a las de las películas no porosas.

14ª) Los parámetros A y B de la ecuación de conductividad iónica  $i=A \exp(BE)$  son característicos del electrolito utilizado en la oxidación anódica, aunque presentan pocas variaciones entre los de una misma categoría (correspondientes a películas porosas o no porosas).

15ª) Las curvas potenciodinámicas presentan en el entorno del potencial correspondiente a intensidad nu-

la una contribución anódica y otra catódica. Para disoluciones de ácido propanodioico 0,05, 0,10, 0,50 y 1,00 M y las de ácido sulfúrico a pH=1,00, la reacción catódica consiste en el desprendimiento de  $H_2$ , mientras que la anódica presenta una componente de oxidación del metal a óxido y otra de disolución química y electroquímica del óxido. La amplitud del barrido potenciodinámico (entre -2 y 2,9 V vs. ECS), no es suficiente como para obtener evolución porosa en el caso de las disoluciones de ácido propanodioico.

16a) Las únicas curvas potenciodinámicas que presentan máximo en la región anódica son las correspondientes a las disoluciones de ácido propanodioico 0,10 y 0,50 M a pH=7,00, a la velocidad de barrido de  $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  para la primera (potencial del máximo igual a -1,124 V vs. ECS), y a una igual o superior a  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  para la segunda (el potencial del máximo varía entre -1,529 y -1,562 V vs. ECS). En este caso, se pone de manifiesto el máximo potenciodinámico por ser muy pequeña la corriente de reducción comparada con la de disolución activa del metal y porque la reducción previa al potencial de -2 V vs. ECS con agitación vigorosa del electrolito elimina, por alcalinización local, la película de óxido residual presente sobre el electrodo. En la zona de disolución activa posiblemente se forma la especie  $Al(OOC-CH_2-COO)^+$ .

17a) La oxidación potenciostática del aluminio en disoluciones acuosas de ácido propanodioico 0,05 y 0,10 M, a potenciales comprendidos entre 2 y 5 V vs. ECS, veri



fica el modelo de Chao, Lin y Macdonald para las primeras cinco décimas de segundo de proceso, correspondiendo a la formación de películas extremadamente delgadas. Sin embargo, la presencia de reacciones paralelas impide un pronunciamiento claro a favor de dicha teoría.

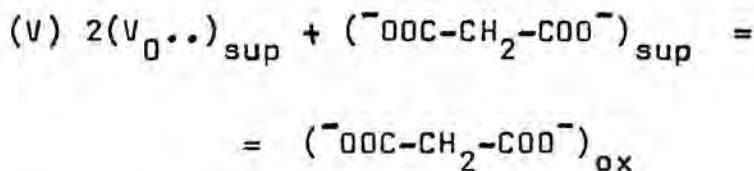
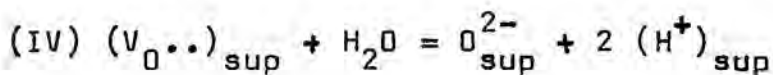
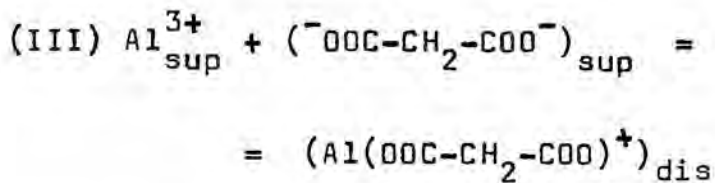
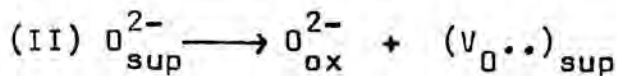
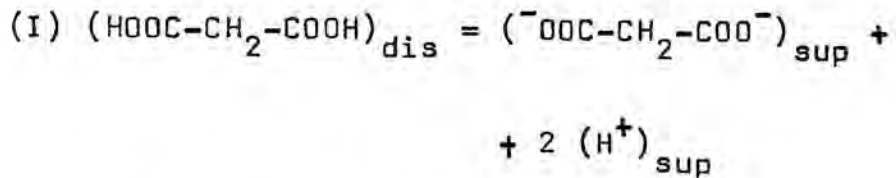
18a) Durante la oxidación potencioestática del aluminio en disoluciones de ácido propanodioico 0,05, 0,10, 0,50 y 1,00 M, a potenciales comprendidos entre 2 y 5 V vs. ECS, y paralelamente a la formación del óxido, tiene lugar la descomposición del óxido por efecto del campo eléctrico y posiblemente la oxidación del diácido en una pequeña extensión.

19a) Las curvas potencioestáticas obtenidas para las disoluciones 0,05, 0,10, 0,50 y 1,00 M de ácido propanodioico y para las disoluciones de ácido sulfúrico a  $\text{pH}=1,00$ , a potenciales comprendidos entre 2 y 10 V vs. ECS, presentan un máximo que corresponde a la evolución porosa de la película. La intensidad estacionaria correspondiente a la formación de poros para las disoluciones de ácido propanodioico es muy inferior a la de las disoluciones de ácido sulfúrico a  $\text{pH}=1,00$ .

20a) Los resultados experimentales correspondientes a películas delgadas no presentan contradicción con la teoría de Mott y Cabrera modificada ni con la de la generación homogénea de pares de defectos con ambos defectos móviles.

21a) Se postula que la evolución a película porosa es debida a una concentración de la corriente de disolución del óxido, que a su vez es producto de fluctuaciones locales del campo eléctrico.

22a) Para las disoluciones de ácido propanodioico, se postula el siguiente mecanismo de disolución anódica de la película de óxido:



en el que la etapa determinante sería la inyección de una vacante de óxido en la interfase óxido-electrolito (II).



VII) BIBLIOGRAFIA

- 1.- Mc DONALD, D.D. y BUTLER, P.; Corros.Sci., 13,259(1973).
- 2.- TOMASHOV, N.D. y CHERNOVA, G.P.; "Passivity and Protection of Metals against Corrosion". Plenum Press. New York, 1967.
- 3.- TOMASHOV, N.D.; "Theory of Corrosion and Protection of Metals". B.H.Tytell, I.Geld and H.S.Preiser, eds. Mc Millan. New York, 1966.Pág.614.
- 4.- DUMONTIER-GOUREAU, N. y TREMILLON, B.; Bull. Soc. Chim., 132 (1959).
- 5.- BRUSIC, V.; "Passivation and Passivity", en "Oxides and Oxide Films". J.W.Diggie, ed. Vol I. Marcel Dekker. New York, 1972.
- 6.- MALACHESKY, P.A.; "Aluminum", en "Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements". A.J. Bard, ed. Vol. VI. Marcel Dekker. New York, 1976.
- 7.- YOUNG, L.; "Anodic Oxide Films". Academic Press. London, 1961.
- 8.- CHARLOT, G., BADOZ-LAMBLING, J. y TREMILLON, B.; "Las reacciones electroquímicas". Ed. Toray-Masson, S.A. Barcelona, 1969.
- 9.- ZHUK, N.P. y ATANASYAN, T.K.; Zash. Met., 10,49(1974).
- 10.- KUZNETSOV, S.P., GUBENKO, T.V. y ZHUK, N.P.; Zash. Met., 11,321(1975).
- 11.- KUZNETSOV, S.P., BUDNEVSKAYA, G.A. y ZHUK, N.P.; Zash. Met., 14,334(1978)
- 12.- VIJH, A.K.; "Electrochemistry of Metals and Semiconductors". Dekker. New York, 1973.
- 13.- GUNTERSCHULTZE, A. y BETZ, H.; Z. Phys., 68,145(1931).
- 14.- DELL'OCA, C.J. y FLEMING, P.J.; J. Electrochem. Soc., 123,1487(1976).

- 15.- YOUNG, L.; Proc. R. Soc. (London) Ser.A, 258,496(1960).
- 16.- DIGNAM, M.J.; J. Electrochem. Soc., 112,722(1965).
- 17.- DIGNAM, M.J.; J. Electrochem. Soc., 112,729(1965).
- 18.- DIGNAM, M.J.; "Ionic Transport through Oxide Films",  
en "Oxides and Oxide Films". Vol I. Diggle, ed. Dekker,  
New York, 1973.
- 19.- DIGNAM, M.J.;"The Kinetics of the Growth of Oxides",  
en "Comprehensive Treatise of Electrochemistry". Vol.IV.  
Bockris, Conway, Yeager y White, eds. Plenum Press. New  
York, 1981.
- 20.- DIGNAM, M.J. y RYAN, P.J.; Can. J. Chem., 41,3108(1963).
- 21.- YOUNG, L.; Proc. R. Soc. London, Ser. A, 244,41(1958).
- 22.- SIEJKA, J., NADAI, J.P. y AMSEL, G.; J. Electrochem.  
Soc., 118,727(1971).
- 23.- YOUNG, L.; Trans. Faraday Soc., 53,841(1957).
- 24.- DIGNAM, M.J. y KALIA, R.K.; Surface Sci., 100,154(1980).
- 25.- VERMILYEA, D.A.; J. Electrochem. Soc., 103,690(1956).
- 26.- BASINKA, S.J., POLLING, J.J. y CHARLESBY, A.; Acta Me-  
tall. 2,313(1954).
- 27.- CABRERA, N. y MOTT, N.F.; Rep. Prog. Phys., 12,163(1948).
- 28.- BERNARD, W.J. y COOK, J.W.; J. Electrochem. Soc., 106,  
643(1959).
- 29.- SANTWAY, R.W. y ALWITT, R.S.; J. Electrochem. Soc., 117,  
1282(1970).
- 30.- SHIMURA, M.; J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1, 72,2248  
(1976).
- 31.- SHIMURA, M.; J. Electrochem. Soc., 125,190(1978).
- 32.- CABOT, P.LL.; Tesina Dpto. Química física. Universidad  
de Barcelona, 1979.

- 33.- HUNTER, M.S. y FOWLE, P.E.; J. Electrochem. Soc., 101, 515(1954).
- 34.- APPLEWHITE, F.R., LEACH, J.S.LL. y NEUFELD, P.; Corros. Sci., 9,305(1969).
- 35.- LEACH, J.S.LL. y NEUFELD, P.; Corros. Sci., 9,413(1969).
- 36.- MICHELSON, C.E.; J. Electrochem. Soc., 115,213(1968);  
MURPHY, J.F. y MICHELSON, C.E.; "Proceedings of the Symposiums on Anodizing Aluminum". Nottingham University. September 1961. Published by the Aluminum Development Association. London, 1962; p.83.
- 37.- YAHALOM, J y HOAR, T.P.; Electrochim. Acta, 15,877(1970).
- 38.- HOAR, T.P. y YAHALOM, J.; J. Electrochem. Soc., 110, 614(1963).
- 39.- CHOO, Y.H. y DEVEREUX, O.F.; J. Electrochem. Soc., 122, 1645(1975).
- 40.- KIM, K.Y., SMITH, R.D. y DEVEREUX, O.F.; J. Electrochem. Soc., 123,1789(1976).
- 41.- KONNO, H., KOBAYASHI, S., TAKAHASHI, H. y NAGAYAMA, M.; Electrochim. Acta, 25,1667(1980).
- 42.- TAKAHASHI, H. y NAGAYAMA, M.; Electrochim. Acta, 23, 279(1978).
- 43.- WOOD, G.C. y O'SULLIVAN, J.P.; Electrochim. Acta, 15, 1865(1970).
- 44.- TSUZUKU, M. y NAGAKIYO, T.; Ref. C.A.:87:124435m(1977).
- 45.- SETOH, S. y MIYATA, A.; Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo, 19,237(1932).
- 46.- BOOKER, C.J.L., WOOD, J.L. y WALSH, A.; Nature, 176, 222(1955).
- 47.- BURWELL, R.L., SMUDSKI, P.A. y MAY, T.P.; J.Amer. Chem. Soc., 69,1525(1965).

- 48.- GRUBITSCH, H., GEYMEYER, W. y BUVIK, E.; Aluminum, 37, 569(1961).
- 49.- PAGANELLI, M.; Aluminio, 27,3(1958).
- 50.- PAOLINI, G., MASAERO, M., SACCHI, R. y PAGANELLI, M.; J. Electrochem. Soc.,112,32(1965).
- 51.- WOOD, G.C., O'SULLIVAN, J.P. y VASZKO, B.; J. Electrochem. Soc.,115,618(1968).
- 52.- HEINE, M.A. y SPERRY, P.R.; J. Electrochem. Soc., 112, 359(1965).
- 53.- GILES, C.A.; J. Chem. Soc.,4360(1954).
- 54.- HEINE, M.A. y PRYOR, M.J.; J. Electrochem. Soc.,110, 1205(1963).
- 55.- FICHTER, R.F.; Helv. Phys. Acta, 19,21(1946).
- 56.- SIEJKA, J. y ORTEGA, C.; J. Electrochem. Soc., 124, 883(1977).
- 57.- KELLER, F., HUNTER, M.S. y ROBINSON, D.L.; J. Electrochem. Soc.,100,411(1953).
- 58.- FRANKLIN, R.W. y STIRLAND, D.J.; J. Electrochem. Soc., 110,262(1963).
- 59.- CSOKAN, P. y HOLLÓ, M. Gy.; Werkst. Korros.,12,288(1961).
- 60.- CSOKAN, P.; Electroplating Metal Finishing,15,75(1962).
- 61.- CSOKAN, P.; Trans. Inst. Metal Finishing, 41,51(1964).
- 62.- GINSBERG, H. y WEFERS, K.; Metalloberflaeche, 17,202 (1963).
- 63.- DORSEY, G.A.; J. Electrochem. Soc.,113,169,172,284 (1966).
- 64.- KORMANY, I.T.; Ref. C.A.:64:1619f(1966).
- 65.- BURGERS, W.G., CLASSEN, A. y ZERNICKE, J.; Z. Phys., 74,593(1932).



- 66.- LICHTENBERGER, E.; *Metalloberflaeche*, 15,38(1961).
- 67.- NORDEN, K.; *Z. Elektrochem.*, 6,159(1899).
- 68.- LIECHTI, F. y TREADWELL, W.D.; *Helv. Chim. Acta*, 30,  
1204(1947).
- 69.- BERNARD, W.J. y RANDALL, J.J.; *J. Electrochem. Soc.*,  
108,822(1961).
- 70.- PLUMB, R.C.; *J. Electrochem. Soc.*,105,498(1958).
- 71.- SHIMURA, M.; *Ref. C.A.*:87:124436(1977).
- 72.- SHIMURA, M.; *Ref. C.A.*:87:75443b(1977).
- 73.- MIZUKI, I., BABA, N. y TAJIMA, S.; *Ref. C.A.*:87:143168t  
(1977).
- 74.- HOSHINO, S., IMAMURA, T., MATSUMOTO, S. y KOJIMA, K.;  
*Ref. C.A.*:87:143171p(1977).
- 75.- IMAMURA, T., HOSHINO, S. y MATSUMOTO, S.; *Ref. C.A.*:  
87:108314r(1977).
- 76.- NAGAYAMA, M. y TAMURA, K.; *Electrochim. Acta*,12,1097  
(1967).
- 77.- HOAR, T.P. y MOTT, N.F.; *J. Phys. Chem. of Solids*, 9,  
97(1959).
- 78.- MURPHY, J.F.; *Plating*, 54,1241(1967).
- 79.- ROZENFELD, I.L., PERSIANTSEVA, V.P. y ZORINA, V.E.;  
*Zasch. Met.*,15,89(1979).
- 80.- PERRAULT, G.G.; *J. Electrochem. Soc.*,126,199(1979).
- 81.- NISANCIOGLU, K. y HOLTAN, H.; *Electrochim. Acta*,24,  
1229(1979).
- 82.- KAMEL, K.H.M., AWAD, S.A. y KASSAB, A.; *J. Electroanal.  
Chem.*, 99,121(1979).
- 83.- VERMILYEA, D.A.; "Anodic Films", en "Advances in Elec-  
trochemistry and Electrochemical Engineering". Vol.III.  
P. Delahay, C.W. Tobias, eds. Interscience Publishers.  
New York, 1963.



- 84.- DUTT, N.K., GUPTA, S. y NAG, K.; Indian J.of Chem., 14A,1000(1976).
- 85.- NISANCIOGLU, K. y HOLTAN, H.; Corros. Sci.,19,537(1979).
- 86.- VERWEY, E.J.W.; Physica (The Hague),2,1059(1935).
- 87.- DEWALD, J.F.; J. Electrochem. Soc.,102,1(1955).
- 88.- YOUNG, L.; Can. J. Chem.,37,276(1959).
- 89.- BEAN, C.P., FISHER, J.C. y VERMILYEA, D.A.; Phys. Rev., 101,551(1956).
- 90.- DIGNAM, M.J.; J. Electrochem. Soc.,126,2188(1979).
- 91.- GILEADI, E., KIROWA-ÉISNER, E. y PENCINER, J.; "Interfacial Electrochemistry. An Experimental Approach". Addison-Wesley Publishing Company, Inc.,1975.
- 92.- DUNN, C.G.; J. Electrochem. Soc.,115,219(1968).
- 93.- HAGYARD, T. y EARL, W.B.; J. Electrochem. Soc.,114,694 (1967).
- 94.- DOELTZ, A.E., THARAUD, S. y SHEEHAN, W.F.; J. Chem. Ed., 60,156(1983).
- 95.- NGUYEN, T.H. y FOLEY, R.T.; J. Electrochem. Soc.,126, 1855(1979).
- 96.- LEWIS, J.E. y PLUMB, R.C.; Intern. J. Appl. Radiation and Isotopes,1,33(1956).
- 97.- HICKLING, A. y SALT, F.W.; Trans. Faraday Soc.,36,1226 (1940).
- 98.- COSTA, J.M.; "Fundamentos de Electrónica. Cinética Electroquímica y sus aplicaciones". Ed. Alhambra,1981. 1ª edición.
- 99.- SHIMURA, M.; Ref. C.A.:87:59867n(1977).
- 100.- MILAZZO, G. y CAROLI, S.; "Tables of Standard Electrode Potentials". Wiley Interscience, 1978.

- 101.- BHADURI, B.N. y FOWLER, A.; Proc. Roy. Soc. (London Ser.A,145,321(1934).
- 102.- EMONS, H.H. y HASSELBARTH, H.; Chem. Tech. (Berlin),14, 621(1962).
- 103.- SCHULZE, K. y HOFF, H.; Electrochim. Acta,17,119(1972).
- 104.- DAVIES, J.A., DOMEIJ, B., PRINGLE, J.P.S. y BROWN, F.; J. Electrochem. Soc.,112,675(1965).
- 105.- CHERKI, C. y SIEJKA, J.; J. Electrochem. Soc.,120, 784 (1973).
- 106.- O'SULLIVAN, J.P. y WOOD, G.C.; Proc. Roy. Soc. London, A 317,511(1970).
- 107.- DIGNAM, M.J. y GOAD, D.; J. Electrochem. Soc.,113,381 (1966).
- 108.- CHAO, C.Y., LIN, L.F. y MACDONALD, D.D.; J. Electrochem. Soc.,128,1187(1981).
- 109.- LUKAC, C., LUMSDEN, J.B., SMIALOWSKA, S. y STAEHLE, R. W.; J. Electrochem. Soc.,122,1571(1975).
- 110.- FEHLNER, F.P. y MOTT, N.F.; Oxid. Met.,2,59(1970).
- 111.- SATO, N. y COHEN, M.; J. Electrochem. Soc., 111,512 (1964).
- 112.- SATO, N. y NOTOYA, T.; J. Electrochem. Soc.,114,585 (1967).
- 113.- VETTER, K.J.; "Electrochemical Kinetics. Theoretical Aspects". Academic Press (London). 1967.
- 114.- ALLEN, M.J.; "Organic Electrode Processes". Chapman y Hall, Ltd. London, 1958.