

ELECTRODISOLUCIÓN DE HIERRO EN SOLUCIONES DE ÁCIDO NÍTRICO

MARGARITA MARÍA CARDONA PABÓN
CRISTIAN ALEXANDER TAGUADO SANDOVAL

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI
2012

ELECTRODISOLUCIÓN DE HIERRO EN SOLUCIONES DE ÁCIDO NÍTRICO

MARGARITA MARÍA CARDONA PABÓN
CRISTIAN ALEXANDER TAGUADO SANDOVAL

Trabajo de grado presentado para optar al título de
Ingeniero Químico

Director: Ing. Nilson Marriaga Cabrales, M.I.
Co Director: Ing. Dayana Donneys Victoria

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI

2012

A Dios y mi familia por su infinito amor, apoyo y fortaleza, que me guían cada día para lograr mis metas.

Margarita.

A Dios, por brindarme vida y sabiduría para alcanzar cada una de mis metas, a mis padres por brindarme cariño, amor y dedicación haciendo de mí una persona con valores para poderme desenvolver como hijo, hermano, amigo y profesional, también a cada una de las personas que me he encontrado en la vida y de una manera directa o indirecta, me han ayudado a crecer como persona.

Cristian.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a nuestro director Nilson Marriaga, M.I., por abrirnos las puertas al grupo de investigación GAOX; a nuestra codirectora Dayana Donneys por su constante acompañamiento y por ser la luz que nos guió en el camino de la electroquímica.

A Gloria Lasso y Nhora Suaterna por acogernos en el Laboratorio de Docencia de la Escuela de Ingeniería Química y facilitarnos el proceso investigativo; a Nathaly Mena por su colaboración en el análisis cuantitativo de hierro.

A nuestros amigos por su apoyo y motivación constante para alcanzar nuestra meta y a cada una de las personas que realizaron un aporte a nuestro proceso académico.

CONTENIDO

RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	3
1. MARCO TEÓRICO	6
1.1. ANTECEDENTES	6
1.2. MARCO CONCEPTUAL	9
1.2.1. ESTUDIOS POTENCIOSTÁTICOS	11
1.2.2. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA (EIS)	13
1.2.3. ESTUDIOS CRONOAMPEROMÉTRICOS	14
1.2.4. ULTRASONIDO	14
2. OBJETIVOS	15
2.1. OBJETIVO GENERAL	15
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3. METODOLOGÍA	16
3.1. PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES	16
3.2. CELDA DE TRES ELECTRODOS	16
3.3. ELECTRODOS	17
3.4. ANÁLISIS QUÍMICOS	17
3.5. POLARIZACIÓN POTENCIOSTÁTICA	18
3.6. ESTUDIOS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA (EIS)	19
3.7. ESTUDIOS CRONOAMPEROMÉTRICOS	20
3.8. ENSAYOS FINALES DE SOSTENIBILIDAD Y ULTRASONIDO	20
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS	22

4.1.	ESTUDIOS POTENCIOSTÁTICOS	22
4.2.	ESTUDIOS DE IMPEDANCIA	28
4.2.1.	CIRCUITOS EQUIVALENTES	33
4.2.2.	DIAGRAMA DE PARETO	40
4.3.	ANÁLISIS CRONOAMPEROMÉTRICOS	41
4.4.	SOSTENIBILIDAD Y EFECTO DE ULTRASONIDO	44
5.0.	CONCLUSIONES	46
	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	47

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. pH y conductividad inicial de las soluciones de HNO_3

22

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Procesos electroquímicos llevados a cabo en el tratamiento de aguas residuales (16).	9
Figura 2. Cálculo del potencial y corriente de corrosión, en un grafico de Tafel.	12
Figura 3. Gráfico de Nyquist de la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) del acero.	13
Figura 4. Celda electroquímica de tres electrodos.	17
Figura 5. Diagrama de flujo de los ensayos experimentales.	18
Figura 6. Esquema de variables que se tienen en cuenta en la espectroscopia de impedancia electroquímica.	19
Figura 7. Celda de dos electrodos en el baño de ultrasonido.	21
Figura 8. Curva de Potencial vs logaritmo de la corriente, de un electrodo de acero al carbono a tres concentraciones de ácido nítrico: 0,01, 0,03 y 0,05 N y una velocidad de barrido de 20 mv/s.	23
Figura 9. Curva de Potencial vs logaritmo de la corriente, de un electrodo de acero al carbono a tres concentraciones de ácido nítrico: 0,01, 0,03 y 0,05 N y una velocidad de barrido de 20 mv/s, en la región anódica.	25

Figura 10. Diagramas de Nyquist de la solución de ácido nítrico 0,01N, tres temperaturas: 25°C, 40°C y 60°C, y (A) un potencial de equilibrio (-0,51V vs. Ag/AgCl) (B) un sobrepotencial (-0,21V vs. Ag/AgCl).	29
Figura 11. Diagramas de Nyquist de la solución de ácido nítrico 0.03 N, Temperaturas: 25 °C, 40 °C y 60 °C, A) Potencial de corrosión (-0,51 V vs. Ag/AgCl). B) Sobrepotencial (-0,21 V vs. Ag/AgCl).	32
Figura 12. Diagramas de Nyquist de la solución de ácido nítrico 0.05 N, Temperaturas: 25 °C, 40 °C y 60 °C, A) Potencial de corrosión (-0,51 V). B) Sobrepotencial (-0,21 V).	34
Figura 13. Diagrama de Bode de la solución de ácido nítrico 0,01N, tres temperaturas: 25° C, 40° C y 60° C, y un sobrepotencial (-0,21 V vs. Ag/AgCl).	35
Figura 14. Diagrama de Bode de la solución de ácido nítrico 0,03 N, tres temperaturas: 25° C, 40° C y 60° C, y un sobrepotencial (-0,21 V vs. Ag/AgCl).	36
Figura 15. Diagrama de Bode de la solución de ácido nítrico 0,05 N, tres temperaturas: 25° C, 40° C y 60° C, y un sobrepotencial (-0,21 V vs. Ag/AgCl).	36
Figura 16. Circuito equivalente asociado a la electrodisolución de hierro en soluciones ácidas.	38
Figura 17. Diagrama de Pareto, evalúa la influencia de la	39

concentración, la temperatura y el potencial, en la resistencia al paso de corriente.

Figura 18. Comportamiento de la corriente durante 1 hora, en soluciones de ácido nítrico de: 0,03, 0,04 y 0,05 N, temperaturas de 40 °C y 60 °C, sobrepotencial de -0,21 V vs. Ag/AgCl. 40

Figura 19. Concentración de hierro de cada solución sometida al sobrepotencial de -0,21 V vs. Ag/AgCl durante 1 h y a las temperaturas de 40 °C y 60 °C. 42

Figura 20. Concentración de hierro (ppm) electrodisuelto. 44

LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIACIONES

Ecorr	Potencial de Corrosión
Ag/AgCl	Plata/ Cloruro de Plata
mV	Milivoltios
N	Normalidad
ppm	Partes por millón (miligramos/Litro)
PTAR-C	Plata de Tratamiento de Aguas Residuales
HNO ₃	Ácido Nítrico
F ₂ ⁺	Hierro Ferroso
F ₃ ⁺	Hierro Ferrico
ESC	Electro Standard de Calomel
EIS	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica
Cr	Cromo
ED	Electrodisolución
E	Potencial
CA	Corriente Alterna
μS	Micro Siemens
mL	Mililitros
cm	Centímetros
cm ²	Centímetros cuadrados
cm ³	Centímetros cúbicos
nm	Manómetros

V	Voltios
s	Segundos
mV/s	Milivoltios/segundos
H ₂	Hidrogeno gaseoso
mV	Milivoltios
mA/cm ²	Miliamperios/centímetros cuadrados
ads	Adsorbida
()*	Especie en la interfase electrodo- solución
NH ₄ ⁺	Iones Amonio
NH ₃	Amoniac
N ₂	Nitrógeno gaseoso
NO ₂ ⁻	Ión nitrito
NO ₃ ⁻	Ión nitrato
H ⁺	Iones protones
H ₂	Hidrogeno gaseoso

RESUMEN

Las cuencas hidrográficas se han deteriorado por el vertimiento de aguas residuales sin tratar, el presente trabajo evaluó la electrodisolución de placas de acero al carbono en soluciones de ácido nítrico, como alternativa para el tratamiento de aguas residuales; mediante la aplicación de técnicas electroquímicas de polarización potencioestática, espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y cronoamperometría. Estas permitieron determinar el efecto de tres temperaturas: 25, 40 y 60 °C, que tuvieron una variación de 5 °C; el potencial de corrosión, un sobrepotencial y tres concentraciones de ácido nítrico: 0,01, 0,03 y 0,05 N. Las pruebas electroquímicas se realizaron en una celda de tres electrodos, con un electrodo de acero al carbono de área igual a 0,785 cm² como electrodo de trabajo, un contra-electrodo de acero al carbono y un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia.

Las curvas de polarización potencioestática mostraron la zona de disolución activa y de pasivación del ánodo para las concentraciones establecidas de ácido nítrico, mientras los espectros de impedancia realizados a E_{corr} y -210 mV vs. Ag/AgCl, permitieron determinar que el proceso se favorece a concentraciones y temperaturas mayores a 0,03 N y 40 °C respectivamente.

La cronoamperometría permitió encontrar la densidad de corriente con la cual, se estudió la sostenibilidad en una celda de dos electrodos. La concentración de hierro total electrodisuelto a estas condiciones, fue determinada mediante el método colorimétrico con orto-fenantrolina; encontrándose concentraciones de 22 ppm de hierro total sin evidenciar la pasivación del ánodo.

Palabras Clave: electrodisolución, polarización potencioestática, potencial de corrosión, espectroscopia de impedancia electroquímica, cronoamperometría, pasivación, ultrasonido.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad el crecimiento de la población ha incrementado la cantidad de vertimientos de aguas residuales en las cuencas hídricas, especialmente en los países en vía desarrollo los cuales no cuentan con los recursos para su tratamiento. Por ejemplo la ciudad de Santiago de Cali genera aproximadamente $8,9 \text{ m}^3/\text{s}$ (1) de aguas residuales de las cuales solo se trata el 56% en la planta de tratamiento de aguas residuales de Cañaveralejo (PTAR-C) donde se remueve el 68% de sólidos suspendidos totales por tratamiento primario avanzado, el cual consiste en la adición de agentes químicos conformados por un agente coagulante y un agente polimérico. Es así como, la descontaminación de los vertimientos se ha convertido en una necesidad y buscar tecnologías efectivas y de bajo costo se ha convertido en un reto (2).

Los agentes químicos convencionales tales como el cloruro férrico, sulfato de aluminio, sulfato de hierro y policloruro de aluminio son las sustancias comúnmente utilizadas para la remoción de contaminantes de las aguas residuales. Dichos contaminantes son removidos mediante su desestabilización como consecuencia de la interacción con los iones coagulantes. Sin embargo, este tratamiento químico tiene desventajas como la generación de gran cantidad de lodos durante la sedimentación (130 toneladas/día en la PTAR-C) y también interferencias en la neutralización de las partículas debido a la presencia de los aniones que acompañan el ion coagulante, como por ejemplo SO_4^{2-} y Cl^- (3)

Por otro lado, la electrocoagulación *in situ* de láminas metálicas de hierro y aluminio, es una tecnología alternativa que ha aumentado su aplicación en Europa y América del Sur en el tratamiento de aguas residuales ya que genera menor cantidad de lodos en comparación con la coagulación química (2). No

obstante, la electrocoagulación *in situ* presenta una desventaja significativa en procesos a largos periodos de tiempo. Esta desventaja radica en el hecho que sobre la superficie de los electrodos se forman capas de óxidos generadas por la oxidación de sustancias presentes en el efluente, cuyas características dependen del tipo de contaminantes que contenga el agua residual. Esos óxidos se adhieren a la superficie del electrodo y disminuyen la eficiencia de la celda por generar resistencia al paso de corriente (2).

Una alternativa a la electrocoagulación *in situ* consiste en producir únicamente el ión metálico en una solución ácida mediante la oxidación del hierro en una celda electroquímica, con este proceso se evita la generación de compuestos secundarios que afectan la eficiencia de la celda. Los estudios electroquímicos evalúan los factores que afectan la electrodisolución de hierro y se determina las condiciones de concentración y temperatura adecuadas para obtener la máxima cantidad del ión en solución.

Este estudio se enfoca en encontrar las condiciones de temperatura y concentración de HNO_3 que permitan acelerar la corrosión del acero al carbono y electrodisociar la mayor cantidad de iones Fe^{2+} y Fe^{3+} para obtener una solución acuosa que se pueda usar como coagulante para el tratamiento de aguas residuales.

En primer lugar se realizan pruebas experimentales de polarización potencioestática que permitan determinar el potencial de corrosión y el efecto de la concentración de ácido nítrico en la corrosión electroquímica del hierro. Posteriormente se obtienen espectros de impedancia a diferentes temperaturas y concentraciones los cuales muestran la influencia de estas variables en la resistencia a la transferencia de carga y en el comportamiento de la capacitancia de la doble capa en la interfase solución-electrodo.

Adicionalmente, mediante ensayos de cronoamperometría y teniendo en cuenta la cuantificación de la concentración de hierro en solución, por espectrofotometría, se fija la temperatura y concentración favorables para el proceso. Finalmente se realizan pruebas de sostenibilidad durante el proceso de electrodisolución en ausencia y en presencia de ultrasonido y se determina la concentración de hierro electrodisuelto en cada ensayo, permitiendo evaluar el impacto de esta variable sobre el proceso.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 ANTECEDENTES

La contaminación generada por las aguas residuales ha motivado la búsqueda de tratamientos para la remoción de los contaminantes, una alternativa consiste en electrodisolver placas de hierro en soluciones ácidas; inicialmente se realizaron estudios del comportamiento electroquímico de aleaciones metálicas de hierro en soluciones ácidas; en 1998 Guo et al. (4), evaluaron el comportamiento del acero al carbono en una solución 1,0 molar de ácido nítrico, mediante estudios de impedancia a varios potenciales de polarización, encontrando que durante la transferencia de carga en la interfase metal-óxido se lleva a cabo una reacción reversible, adicionalmente se evidenció un proceso de difusión al observar una impedancia de Warburg (4).

Igualmente Marshakov e Ignatenko (5) estudiaron el efecto de la concentración de iones nitrito a pH ácidos en la velocidad de disolución del hierro mediante técnicas electroquímicas. Ellos encontraron que el nitrito actúa como un agente oxidante al permitir la oxidación del hierro ferroso a férrico y propusieron unos mecanismos de reacción para los fenómenos producidos en el cátodo y ánodo, en los que intervienen especies adsorbidas.

Por otro lado Sazou y Pagitsas (6), evaluaron el efecto de nitratos sobre la capa pasivante en la corrosión de hierro en soluciones de ácido sulfúrico y en presencia de iones cloruros disueltos; estos estudios revelaron que a potenciales y concentraciones bajas de nitrato se produjeron picaduras sobre la capa de óxido formada en la superficie del ánodo, lo cual permitió una mayor electrodisolución de

hierro; sin embargo, a potenciales mayores a $1 V_{ESC}$, dichos iones actuaron como pasivantes bloqueando el proceso de electrodisolución.

En el año 2002, Koparal y Ogutveren (7), también investigaron la electroreducción y electrocoagulación del nitrato para removerlo de aguas residuales; ellos analizaron la forma en que actúan los iones nitratos en el cátodo en dichos procesos, encontrándose que en la electroreducción la reacción principal es la conversión de nitrato en nitrógeno gaseoso que se desprende a la atmósfera, mientras que en la electrocoagulación la eliminación del nitrato va acompañada de la precipitación de trihidróxido de hierro.

De manera similar Huang y Zhang (8) evaluaron la reducción de nitrato por medio de un reactor electroquímico en un sistema hierro/nitrato/agua; los resultados de esta investigación arrojaron que a un pH entre 2 y 4,5, el nitrato se puede reducir rápidamente a ion amonio, además la presencia de nitratos generó la formación de un óxido de color negro, el cual fue inestable. La difracción de rayos X realizada al óxido generado indicó que este no correspondía con los óxidos de hierro comúnmente conocidos.

Asimismo El-Naggar (9) evaluó el efecto de los iones nitrato, cloruro y sulfato en la corrosión y pasivación de un electrodo de acero al carbono en una solución 0,5 molar de carbonato ácido de sodio, usando las técnicas de polarización anódica, potenciodinámica y microscopía de barrido electrónico, las cuales mostraron que estos iones estimulan la disolución anódica; el ion cloruro mostró una corrosión por picaduras, mientras que los iones sulfato y nitrato facilitaron la oxidación, lo cual llevó a la formación de una película pasivante que consistió en una mezcla de óxidos de hierro.

Al igual que en la investigación anterior, Triszcz et al. (10), evaluaron el efecto de los tres iones sobre la corrosión de hierro con el fin de remover arsénico en aguas

contaminadas, ellos estudiaron la influencia de la conductividad iónica causada por los iones de estudio en la velocidad de electrodisolución de hierro y también encontraron que estos iones facilitan la disolución del metal.

Por otro lado la espectroscopia de impedancia electroquímica se ha usado para la identificación de mecanismos de reacción de la disolución anódica de metales, Maddala et al. (11), simularon diferentes mecanismos de reacción y reportaron los patrones de EIS derivados de aquellos mecanismos, los patrones se obtuvieron por simulación numérica y se compararon con las predicciones teóricas, encontrándose similitud entre ellos.

Las técnicas de polarización potencioestática y la espectroscopia de impedancia se han usado para evaluar la corrosión de acero al carbono, Zhu et al. (12), usaron éstas técnicas para determinar el efecto de la temperatura y la concentración de ácido acético, sobre la corrosión de acero al carbono en presencia de CO_2 ; dichas técnicas mostraron que la temperatura y la presencia de ácido mejoraron la disolución del acero. Igualmente, Amin et al. (13) y Khaled et al. (14), usaron las técnicas mencionadas para estudiar la acción de inhibidores sobre la corrosión de hierro en soluciones de ácido clorhídrico, corroborando la influencia de la temperatura sobre la cantidad de hierro disuelto y el efecto favorable de los inhibidores sobre los procesos anódicos.

Recientemente se ha evaluado el efecto de la concentración de nitrito en la corrosión de tuberías de acero al carbono que conducen aguas potables, en estos estudios se realizaron medidas de impedancia electroquímica, las cuales mostraron que el agua potable con 100 ppm de nitrito generó en las tuberías una corrosión localizada mientras que un agua con 50 ppm generó una leve corrosión uniforme (15).

En la actualidad la electrodisolución de hierro a pH bajos se considera un método electroquímico para el tratamiento de aguas contaminadas con Cr (VI). La electrodisolución involucra la liberación de los iones de Fe^{2+} en la solución, dichos iones actúan como agentes reductores del Cr^{6+} , el proceso se favorece a valores de pH bajos (16)

1.2 MARCO CONCEPTUAL

La disolución anódica o electrodisolución es una técnica derivada de la electrocoagulación, donde se lleva a cabo la oxidación de ánodos de sacrificio generalmente de hierro o aluminio y se liberan los iones metálicos a la solución (17).

La figura 1 representa las etapas llevadas a cabo en un proceso electroquímico de tratamiento de aguas residuales. Donde se aprecia claramente que la primera etapa del proceso electroquímico es la electrodisolución del ion coagulante seguida del proceso de coagulación de partículas coloidales.

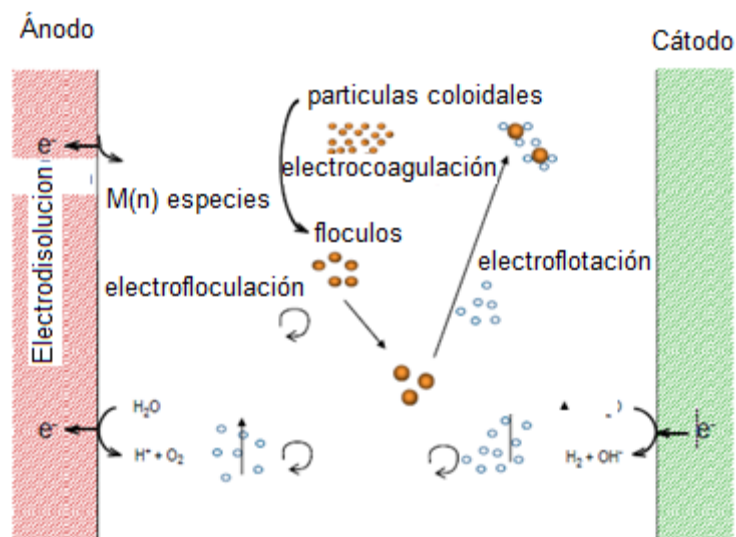


Figura 1. Procesos electroquímicos llevados a cabo en el tratamiento de aguas residuales, tomado de Martínez 2008 (18).

La electrodisolución (ED) consta de las siguientes etapas (19):

- a) Desprendimiento de los iones metálicos (cationes) del ánodo de sacrificio como consecuencia del paso de la corriente eléctrica (proceso de oxidación).
- b) Los cationes disueltos reaccionan con los iones hidroxilo (OH^-) presentes en el agua o que se forman en el cátodo durante la electrólisis, para formar complejos metálicos cargados. Dependiendo del pH de la solución, se forman varios tipos de complejos (óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos), que presentan diferentes tipos de peso formula con varias posibilidades de carga.

Otros fenómenos fisicoquímicos que pueden ocurrir en el proceso de ED son:

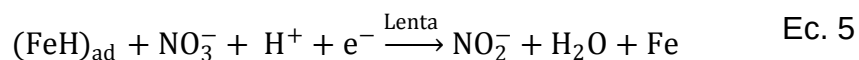
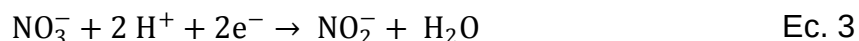
- a) Reducción catódica de impurezas presentes en la suspensión.
- b) Migración electroforética de iones en solución.
- c) Reducción de iones metálicos en el cátodo.
- d) Formación de películas de óxido metálico en el ánodo (pasivación).

El pH en la solución influye fuertemente sobre las reacciones que se llevan a cabo en el proceso de ED (20). Utilizando electrodo de hierro y a pH ácido (menor a 4) se lleva a cabo la oxidación del Fe^{2+} a Fe^{3+} en el ánodo:

Ánodo:



Moshtev et al., plantearon una serie de ecuaciones químicas (Ec 3, 4 y 5) que describen las reacciones llevadas a cabo en el cátodo en la electrodisolución de hierro en presencia de nitrato y a un pH ácido (21).



Otro estudio realizado por Sasson et al., (22) también analizó los procesos de oxidación del hierro y encontró que más del 90% del hierro electrodisuelto correspondió a Fe^{2+} .

En la ED deben considerarse las siguientes condiciones de operación: temperatura, pH y densidad de corriente para evitar la formación de películas de óxido en el ánodo que generen un mayor consumo de corriente y una menor cantidad de ion metálico disuelto, para lo cual se realizan estudios electroquímicos.

1.2.1 ESTUDIOS POTENCIOSTÁTICOS

La aplicación de técnicas de polarización potencioestática ha sido muy valiosa en la evaluación de la velocidad de corrosión y los fenómenos relacionados con la reacción de corrosión, pues desde el punto de vista cinético, en un sistema en el cual este presente el fenómeno de corrosión, existe un balance perfecto entre las reacciones catódicas y anódicas sobre la superficie del material, produciendo un potencial de equilibrio entre ambas.

El estudio de la relación entre la corriente y el potencial datan de casi un siglo, desde que Tafel en 1905, planteo de manera teórica la ecuación de polarización (ver Ec. 6) de un electrodo reversiblemente polarizable, en el cual tiene lugar un proceso casi reversible.

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

Ec. 6

Donde **a** es la pendiente de Tafel anódica y **b** es la pendiente de Tafel catódica. Los cambios de potencial del electrodo también se pueden relacionar con la densidad de corriente **i** que fluye en la celda, mediante la ecuación Ec 7.

$$\eta = \pm \beta \log i / i_0$$

Ec. 7

Donde **i₀** es la densidad de corriente de intercambio de un electrodo y **β** representa la inclinación de la curva de polarización obtenida al graficar E contra log i. En un proceso de corrosión, la corriente de polarización es la corriente de corrosión, **i = i_{corr}**, por tanto la ecuación de Tafel se puede utilizar para estimar la magnitud de la corriente de corrosión. En curvas reales a partir de gráficos de E contra log i se puede obtener el valor aproximado de la corriente de corrosión, prolongando la línea de tafel hasta su intersección con la línea horizontal (ver figura 2) (23).

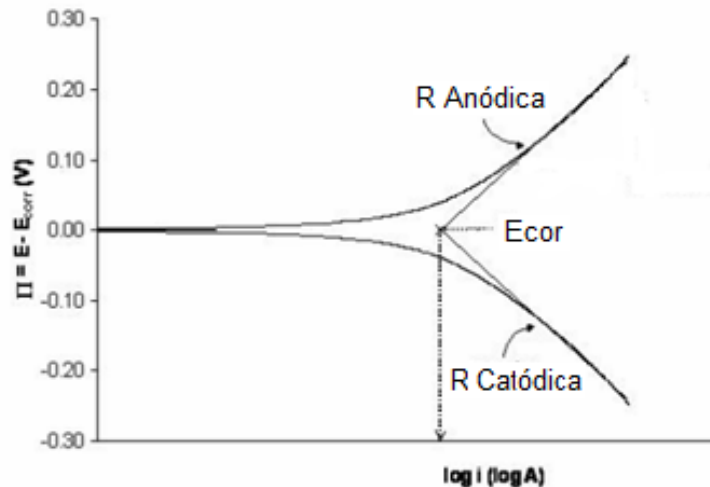


Figura 2. Cálculo del potencial y corriente de corrosión, en un grafico de Tafel.

1.2.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA (EIS)

Las técnicas electroquímicas son utilizadas para evaluar las reacciones de corrosión en sistemas acuosos; en la actualidad, estos estudios se centran en encontrar aleaciones de hierro que permitan mayor resistencia al desgaste electroquímico de los materiales. Sin embargo, hay pocos artículos que centran sus objetivos en estudiar las condiciones adecuadas para generar mayor corrosión de aleaciones de hierro.

Una técnica muy utilizada para evaluar el comportamiento de la resistencia a la transferencias de cargas en el electrodo de trabajo y determinar condiciones adecuadas para minimizar el efecto de la doble capa, es la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica EIS, la cual se fundamenta en la impedancia, cuyo término describe la resistencia eléctrica (R) en circuitos de corriente alterna (CA). El mecanismo de estudio se basa en la aplicación de una señal de frecuencia, una pequeña señal de potencial (E) y se mide su respuesta en corriente. Los resultados a cada frecuencia dada producen como respuesta los espectros de impedancia tal y como el representado en la figura 3. (24).

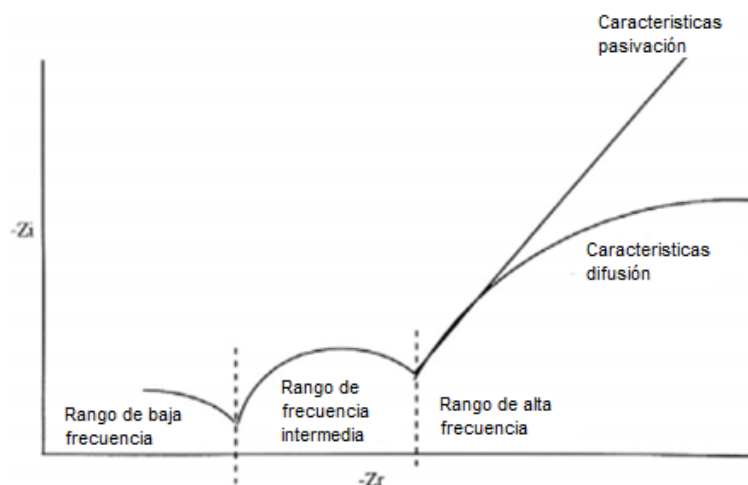


Figura 3 Grafico de Nyquist de la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) del acero.

1.2.3 ESTUDIOS CRONOAMPÉROMÉTRICOS

La cronoamperometría es una técnica electroanalítica en la cual se mide la corriente en función del tiempo, después de ajustarse un valor de potencial. El mecanismo de transporte de masa bajo estas condiciones es únicamente la difusión, la curva con respecto al tiempo refleja el cambio de la concentración en las proximidades de la superficie del electrodo. Los estudios cronoamperométricos realizados en el presente trabajo se utilizaron únicamente como un medio para comparar comportamiento de corriente con respecto del tiempo para unas determinadas condiciones y ver como esto afectó la corriente por la capa pasivante cuando el transporte de especies electroactivas es por difusión (25).

1.2.4 ULTRASONIDO

Los estudios de ultrasonido son una alternativa a la agitación mecánica y un parámetro importante en el aumento de la transferencia de masa (26), de igual manera, en varios estudios se han reportado que incrementa el proceso de corrosión y promueve la ruptura de películas pasivantes por permitir el transporte de las especies entre la pared del electrodo y el seno de la solución (27).

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

- Determinar las condiciones apropiadas para la electrodisolución de hierro en soluciones de ácido nítrico.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Establecer el efecto de las condiciones de temperatura y concentración del ácido, sobre la pasivación de los electrodos durante la dilución electrolítica de hierro en la solución ácida, mediante la Espectroscopía de Impedancia EIS.
- Identificar las variables de operación (tiempo, densidad de corriente y pH inicial) que tienen mayor efecto sobre la velocidad de electrodisolución (ED) de hierro para cargas específicas.
- Determinar el efecto de la aplicación de ultrasonido sobre la pasivación de los electrodos en la electrodisolución de hierro en solución de ácido nítrico.
- Determinar la cantidad de hierro disuelto mediante la aplicación de una técnica colorimétrica.

3. METODOLOGÍA

3.1 PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES

Se prepararon soluciones de ácido nítrico 0,01, 0,03 y 0,05 N, a las cuales se les determinó pH y conductividad (μS). El ácido nítrico concentrado fue grado analítico de Fisher Scientific, y las diluciones se realizaron con agua destilada.

3.2 CELDA DE TRES ELECTRODOS

Se utilizó una celda electroquímica de vidrio, de forma cilíndrica soportada por dos bloques de material polimérico inerte cuya relación de diámetros fue 1:4 (ánodo - cátodo). La celda constó de dos compartimientos para la adaptación de los electrodos, una entrada superior para el electrodo de referencia y dos orificios adicionales, uno inferior para la entrada de solución y uno superior para el descargue. El volumen total de la celda fue de 110 mL y la distancia entre los electrodos fue de 14 cm (ver figura 4).

Los ensayos de electrodisolución del hierro se realizaron en procesos batch, en los cuales la celda se llenó con la solución de ácido por completo, se sellaron los orificios de entrada y descargue de solución y se procedió a realizar cada prueba.

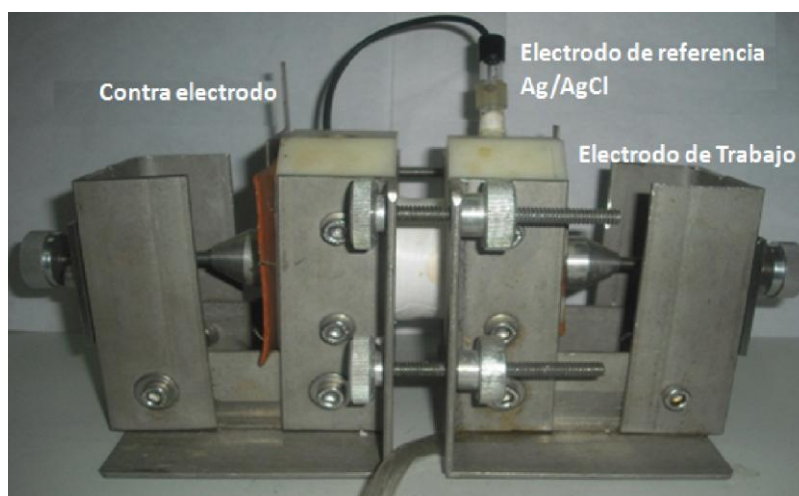


Figura 4. Celda electroquímica de tres electrodos.

3.3 ELECTRODOS

Se utilizaron dos electrodos de acero al carbono (cold rolled) calibre 20, con un área circular expuesta de $12,6 \text{ cm}^2$ para el cátodo y de $0,785 \text{ cm}^2$ para el ánodo. El cátodo no fue inerte, es decir, no se evitó la disolución adicional de este electrodo para permitir la presencia de las especies aportadas por éste. El electrodo de referencia fue de Ag/AgCl Garmy 930 - 1.5.

Cada electrodo se lijó en seco inicialmente con papel de lija #600 para eliminar cualquier capa de óxido, luego se pulió con lija #1200 hasta tener una apariencia brillante, por último se lavaron con agua destilada y se limpiaron con acetona (28)

3.4 ANÁLISIS QUÍMICO

La determinación de los iones de hierro se realizó mediante el método colorimétrico con orto-fenantrolina; la cantidad de hierro total: ferroso y férrico en solución se estableció a partir de la formación de un complejo coloreado y

mediante una curva de calibración (29), las muestras se midieron a 510 nm en un espectrofotómetro Thermo Fisher Scientific Genesys en celdas plásticas de 3 cm³. A continuación se muestra un esquema de la secuencia de estudios que se realizaron (Figura 5) mediante un diagrama de flujo.

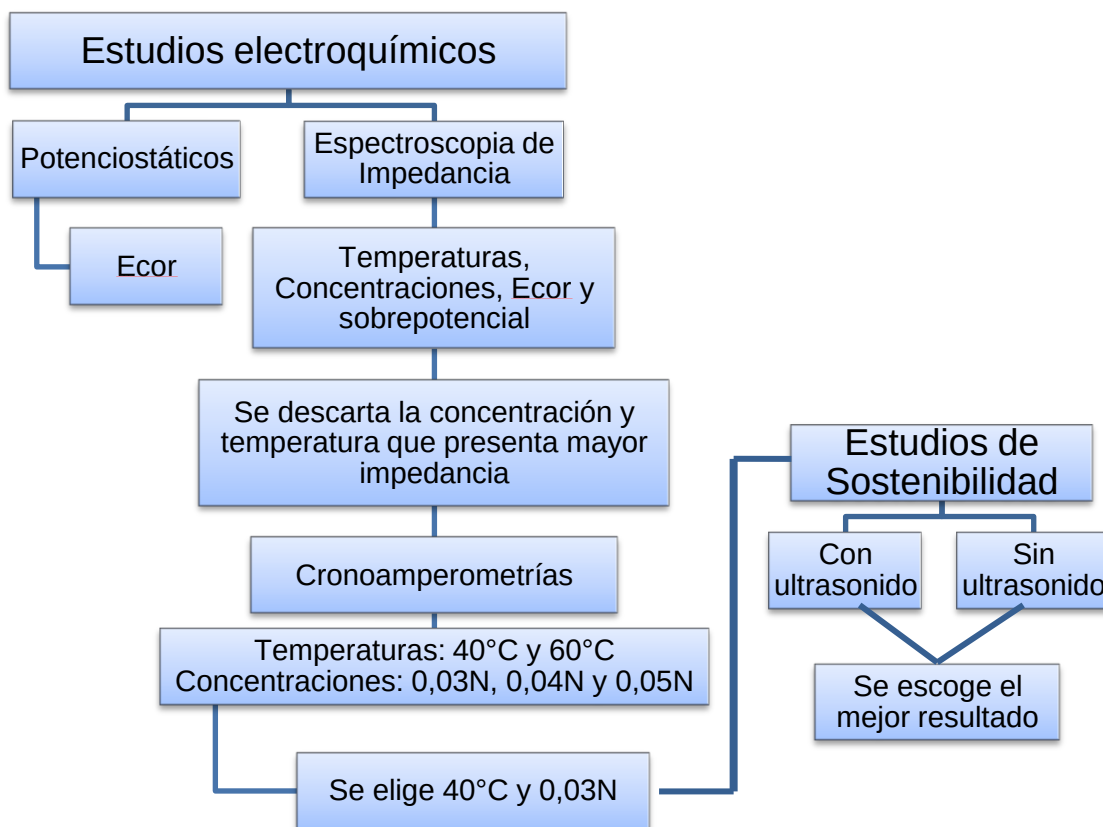


Figura 5. Diagrama de flujo de los ensayos experimentales.

3.5 POLARIZACIÓN POTENCIOSTÁTICA

Se evaluó la relación corriente-potencial en un potenciostato/galvanostato Gamry Serie G750; el barrido de potencial fue desde -1.5 V hasta 1.5 V vs Ag/AgCl, un tiempo de equilibrio de 10 s y una velocidad de 20 mV/s. Los ensayos se realizaron en procesos batch para cada una de

las concentraciones de ácido estudiadas, en la celda de tres electrodos y mediante el software Echem Analyst Gamry se determinó el promedio de los potenciales de corrosión.

3.6 ESTUDIOS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA (EIS)

Para los ensayos de impedancia se tuvieron en cuenta tres variables: temperatura, concentración y potencial. El espectro de impedancia se tomó en el mismo potenciostato, desde una frecuencia inicial de 3×10^5 Hz hasta una frecuencia final de 0,1 Hz, con señal alterna de 10 mV y un tiempo de equilibrio de 10 s. Para cada concentración de ácido se realizaron ensayos al potencial de corrosión (-0,51 V vs Ag/AgCl) hallado en los estudios potencioestáticos y a un sobrepotencial (-0.21 V vs Ag/AgCl), a continuación se muestra en la figura 6 un esquema de las variables.

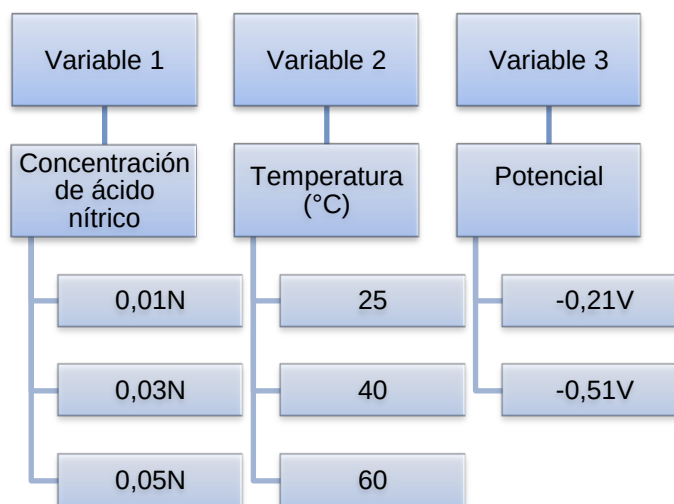


Figura 6. Esquema de variables que se tienen en cuenta en la espectroscopia de impedancia electroquímica.

Los espectros de impedancia se utilizaron para determinar la influencia de las tres variables (concentración de ácido, temperatura y potencial) sobre la resistencia a la transferencia de carga, para lo cual se realizó un análisis estadístico factorial, el cual quedó representado en un diagrama de Pareto.

3.7 ESTUDIOS CRONOAMPEROMÉTRICOS

Se realizaron corridas a un sobrepotencial constante de $-0,21$ V vs Ag/AgCl y se evaluaron tres concentraciones: $0,03$; $0,04$ y $0,05$ N y dos temperaturas: 40 °C y 60 °C. Estos ensayos cronoamperométricos se realizaron en un tiempo de 1 hora y se determinó la concentración total de hierro final por la técnica analítica de colorimetría.

3.8 ENSAYOS FINALES DE SOSTENIBILIDAD Y APLICACIÓN DE ULTRASONIDO

Para evaluar la sostenibilidad se realizó el montaje de una celda con la ausencia del electrodo de referencia y se usó una fuente de corriente (ver figura 8). Las condiciones de temperatura y concentración de la solución de ácido nítrico, establecidas a partir de los estudios electroquímicos anteriores fueron: 40 ° C y $0,03$ N. La densidad de corriente se mantuvo constante y se determinó de los estudios de cronoamperometría, la cual fue de 13 mA/cm^2 .

La celda de dos electrodos conservó la distancia entre ellos y su área expuesta, no obstante por comodidad la forma de los electrodos fue cuadrada y el volumen de esta fue de 500 mL, la imagen de la celda se encuentra en la figura 7. Los ensayos se realizaron a una hora y quince minutos con toma de muestra cada quince minutos, para determinar la relación entre el tiempo y concentración de hierro.

Para evaluar el efecto del baño con ultrasonido, se introdujo la celda de dos electrodos, en dicho baño y se desarrolló el procedimiento de sostenibilidad; la celda estuvo separada del fondo por medio de una película de icopor y la aplicación del ultrasonido fue constante. Estos ensayos de sostenibilidad se realizaron por duplicado y se reportaron los promedios.



Figura 7. Celda de dos electrodos en el baño de ultrasonido.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Las soluciones de ácido nítrico preparadas tuvieron las concentraciones de 0,01, 0,03 y 0,05 N, dado que en éste rango la pasivación de los electrodos de hierro disminuye según Huang et al. (30); las siguientes características iniciales de las soluciones se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Características de pH y conductividad inicial de las soluciones de ácido nítrico.

Concentración (Normalidad)	pH	Conductividad μS
0,01	2,44	4,36
0,03	2,07	12,36
0,05	1,93	19,57

4.1 ESTUDIOS POTENCIOSTATICOS

Los ensayos de polarización potencioestática mostrados en la figura 8 presentan la relación entre la corriente y potencial para el proceso de electrodisolución de hierro en ácido nítrico, el barrido de potencial fue desde -1,5 V hasta 1,5 V vs Ag/AgCl (en la figura 8 se indica la dirección del barrido con flechas) a una velocidad de barrido de 20 mV/s. También se realizaron barridos a 1,6 y 50 mV/s, sin embargo a estas velocidades de barrido no se apreciaron los fenómenos electroquímicos encontrados en la figura 8. Esto coincide con lo reportado por Ciorba et al. (31), quienes afirman que a una velocidad de barrido de 20 mV/s se logra apreciar claramente el proceso de pasivación.

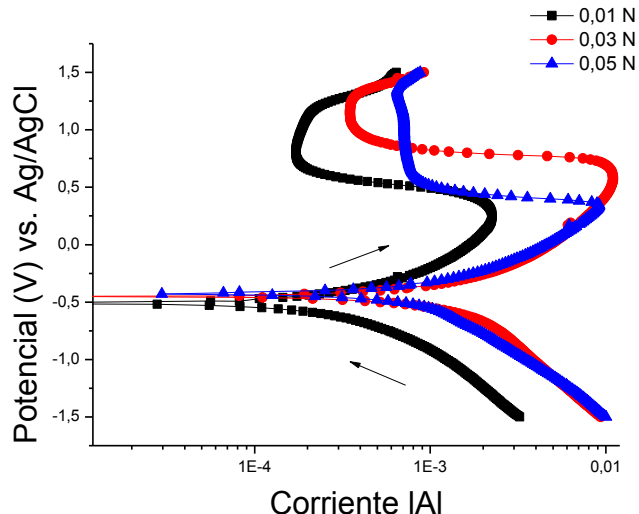


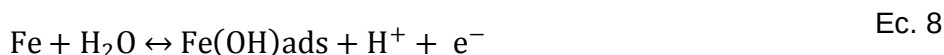
Figura 8. Curva de Potencial vs corriente, de un electrodo de acero al carbono a tres concentraciones de ácido nítrico: 0,01, 0,03 y 0,05 N y una velocidad de barrido de 20 mV/s.

A partir de las polarizaciones potencioestáticas se obtuvo un potencial de corrosión promedio del electrodo de trabajo de -0,51 V vs Ag/AgCl; por encima de este potencial, se encontró (ver figura 8), un aumento de la corriente a medida que incrementó el potencial obteniéndose un máximo alrededor de los 0,4 V vs Ag/AgCl. No obstante por encima de este potencial se presentó la formación de una capa pasivante, la cual generó una caída significativa en la corriente hasta llegar a un equilibrio alrededor de los 0,5 V vs Ag/AgCl. En este punto la corriente se mantuvo conforme aumentó el potencial; sin embargo a potenciales superiores a los 1,3 V ocurrió la transpasivación, proceso de rápida disolución en el que las especies de la capa pasivante adquieren una valencia superior y se disuelven (32), por lo que se permitió de nuevo el incremento de la corriente. Sin embargo, la superficie del electrodo no quedó libre de películas pasivantes dado que no se alcanzó de nuevo un máximo de corriente como el inicial, tal como lo ha reportado Ríos et al. (33), en el estudio de la pasivación de los electrodos en los procesos de electrocoagulación.

De acuerdo con lo anterior, en el ánodo se generó una capa pasivante. Autores como Luo (34), concluyeron que el proceso de electrocoagulación *in situ* en presencia de nitrato de sodio, generó la formación de complejos de alta valencia, que tendieron a estabilizarse en las paredes de los electrodos y a promover mayor pasivación; la capa pasivante formada se atribuyó a hierro oxidado, otros autores afirman que se compone principalmente de hematita (Fe_2O_3), la cual se caracteriza por tener un color rojizo (35), también inhibe los mecanismos responsables de la transferencia directa de electrones e inestabiliza el proceso, por consiguiente reduce la cantidad de hierro disuelto con el tiempo.

Después de los ensayos de polarización potencioestática, la superficie expuesta del ánodo, presentó el color rojizo mencionado, por lo que se relacionó la capa pasivante observada con óxidos de hierro, más específicamente hematita. No se realizaron estudios posteriores en los cuales se verificara la presencia de estos óxidos, pues no hacía parte del alcance de la investigación.

Una serie de mecanismos de oxidación de hierro en medio ácido propuestos por Lu et al. (36), quienes se basaron en otras publicaciones realizadas, plantearon la formación de especies intermedias que dieron lugar a la formación de óxidos de hierro, Estos mecanismos se presentan en las siguientes ecuaciones químicas:



Donde (especie)*, significa reacciones llevadas a cabo en la interfase electrodo solución.

Además, debido a la ausencia de agitación mecánica, la especie disuelta pudo acumularse en la pared del electrodo, facilitando aun más la formación de capas pasivantes ya que el equilibrio descrito en la ecuación 10, se desplazó hacia la especie intermedia (reactivos), por lo cual aumentó la posibilidad de que estas especies se oxidaran en la pared del ánodo.

Adicionalmente se realizaron curvas de polarización potencioestática únicamente en la región anódica tal como se muestra en la figura 9, con el fin de evaluar si la capa pasivante se formó por especies producidas en la región catódica. Los resultados encontrados mostraron que la pasivación surgió a pesar de no contar con los procesos catódicos (figura 9), pues en los dos barridos de potencial (figura 8 y 9) se presentó la pasivación alrededor de los 0,5 V, es decir, las reacciones iniciales en el cátodo no fomentaron directamente el fenómeno de pasivación de la región anódica.

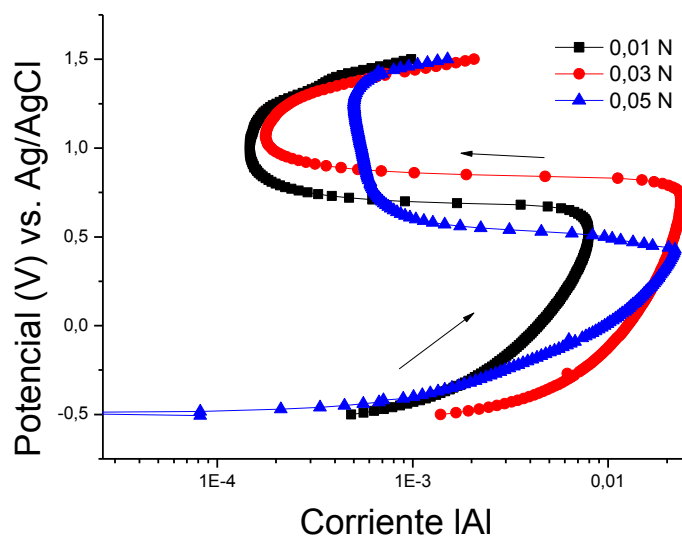


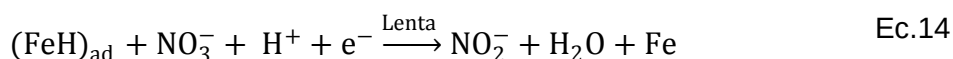
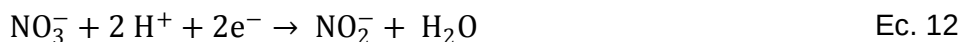
Figura 9. Curva de Potencial vs logaritmo de la corriente, de un electrodo de acero al carbono a tres concentraciones de ácido nítrico: 0,01, 0,03 y 0,05 N y una velocidad de barrido de 20 mV/s, en la región anódica.

Adicionalmente en las curvas de la figura 8 y 9, se encontró que la menor concentración (0,01 N), que a su vez posee menor conductividad, desarrolló menor corriente, mientras que las curvas de concentración 0,03 N y 0,05 N desarrollaron una mayor corriente en la región catódica y anódica; por otra parte, la capa pasivante de la curva de ácido nítrico a 0,01 N tuvo mayor efecto en el bloqueo de carga en comparación a la concentración mayor; en esta última concentración, la capa pasivante pudo haber sido más permeable y no interrumpió considerablemente el paso de corriente.

A concentraciones superiores la corriente fue mayor debido a que el mecanismo de reacción en el ánodo requirió H^+ como reactivo para la formación de la especie oxidada, por lo tanto entre mayor concentración de ácido y mayor cantidad de iones H^+ el equilibrio entre $(FeOH^+)^*$ y $(Fe^{2+})^*$ según el principio de Le Chatelier se desplazó hacia la especie $(Fe^{2+})^*$, lo cual generó mayor hierro electrodisociado y ocasionó que la pendiente de la curva fuera más horizontal con relación a las pendientes de las curvas de concentraciones menores (Figura 8 y 9). Además, según los estudios realizados por Sazou et al. (6), al haber mayor cantidad de iones nitrato, como el caso de la curva correspondiente a 0,05 N de HNO_3 , sobre la película pasivante se generaron mayores picaduras sobre la superficie ocasionando una capa pasivante permeable al paso de iones en la curva de 0,05 N, es decir una capa que disminuyó levemente la transferencia de cargas.

Autores como Moshtev et al. (21) propusieron una serie de reacciones catódicas para soluciones con sales de nitrato a concentración de 0,1N, pH igual a 1 y utilizando como electrolito soporte iones sulfato a una concentración 1 M. La reacción del proceso descrita por la ecuación 12, involucra varias etapas e incluye un paso de cuasi-equilibrio de adsorción, seguida por un paso lento electroquímico de desorción. Como se produce en medio ácido hay prevalencia de

iones protónicos los cuales intervienen en la reacción, el mecanismo se describe en las ecuaciones 13 y 14.



Lo anterior se relaciona con lo que describe Bockris (37), el cual planteó que la reacción catódica producida en medio ácido en un proceso de electrocoagulación, lleva una etapa de adsorción seguida de otra de desorción, como se observa en las ecuaciones 15 y 16.



Según el mecanismo plateado por Moshtev (21), en el proceso de electrodisolución el nitrato se reduce a nitrito, pero también es posible la conversión de nitrato a nitrógeno gaseoso por electroreducción de estos aniones en el cátodo (7). El nitrito también puede reaccionar con los iones ferrosos que se liberaran a la solución, para formar iones férricos, pues el nitrito actúa como un agente oxidante permitiendo así aumentar la oxidación del hierro que se encuentra en la solución (5), como se observa en la ecuación 16.



Las reacciones planteadas siguieron que los iones nitrato y nitrito no influyeron directamente en el proceso de pasivación del ánodo pues a medida que el proceso avanzó, los iones reaccionan para formar iones amonio o se transformaron en nitrógeno gaseoso en el cátodo y por tanto no generaron complejos estables que afectaron significativamente la transferencia de cargas en la pared de los electrodos.

4.2 ESTUDIOS DE IMPEDANCIA

La espectroscopia de impedancia electroquímica permitió evaluar el comportamiento de la interfase electrododo-solución para el proceso de oxidación del hierro, uno de los potenciales de trabajo fue el potencial de corrosión obtenido a partir del diagrama de la figura 8 correspondiente a las curvas de potencial-corriente, el otro potencial fue un sobrepotencial de $-0,21\text{ V}$ vs Ag/AgCl el cual se determinó a partir de la zona de electrodisolución activa (17). Las temperaturas evaluadas fueron: 25 ° , 40 ° y $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ porque en este rango se han evidenciado cambios en los procesos de difusión según Hermas et al. (38) y Ningshen et al. (39). Los datos de impedancia obtenidos para una solución $0,01\text{ N}$ de ácido nítrico se muestran en la figura 10.

Los diagramas de Nyquist (Figura 10) para la solución de ácido nítrico $0,01\text{ N}$, mostraron en general un semicírculo a altas frecuencias seguido de un semicírculo de menor diámetro a frecuencias bajas, dichos semicírculos disminuyeron de tamaño a medida que aumentó la temperatura tanto para el potencial de corrosión $-0,51\text{ V}$ vs. Ag/AgCl (Figura 10a) como para el sobrepotencial de $-0,21\text{ V}$ vs. Ag/AgCl (Figura 10b).

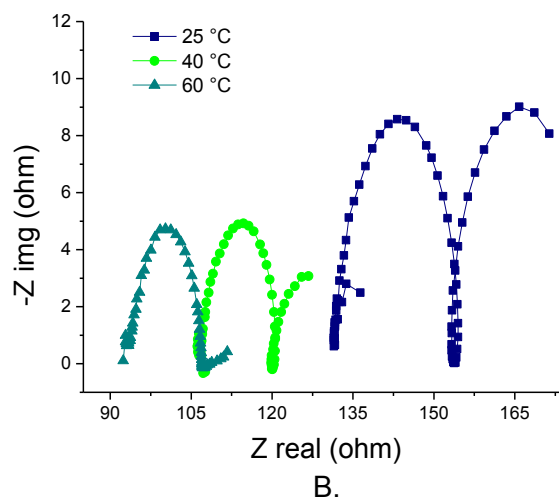
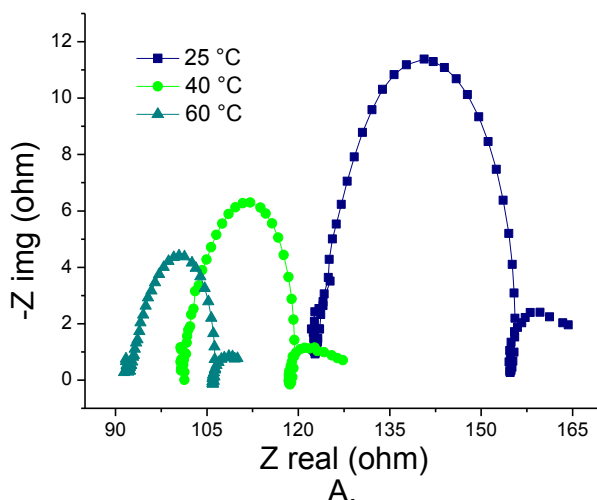


Figura 10. Diagramas de Nyquist de la solución de ácido nítrico 0,01 N, tres temperaturas: 25 °C, 40 °C y 60 °C, y (A) un potencial de equilibrio (-0,51 V vs. Ag/AgCl) (B) un sobrepotencial (-0,21 V vs. Ag/AgCl).

Los diagramas del potencial de corrosión indicaron una impedancia mayor que los diagramas obtenidos al sobrepotencial de -0,21 V vs. Ag/AgCl, mostrando que ésta última condición favoreció la disolución de hierro. Adicionalmente, los semicírculos de bajas frecuencias al potencial de corrosión fueron más pequeños

que los encontrados al aplicar un sobrepotencial, probablemente por tener una interfase con especies adsorbidas porque se produjo mayor formación de especies iónicas que impiden la transferencia de electrones.

El cambio de forma de los diagramas al aplicar un sobrepotencial se pudo deber a la ganancia en energía potencial por alterar el equilibrio en el proceso de corrosión, como consecuencia el proceso de electrodisolución se aceleró, lo que condujo a tener un aumento de la cantidad de especies adsorbidas, fomentando la formación de la doble capa, por lo cual se observó una capacitancia mayor a bajas frecuencias, por otro lado, cuando se aplicó el potencial de corrosión, la capacitancia de bajas frecuencias fue pequeña.

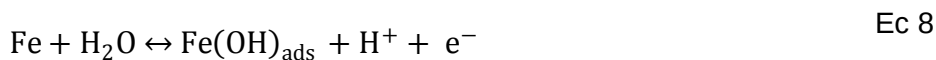
Por otro lado, se encontró una similitud en los semicírculos de altas frecuencias para las temperaturas de 40 ° y 60 °C (Figura 10b), lo cual mostró poco efecto de la temperatura a un sobrepotencial y una concentración de 0,01 N, es decir que el efecto de la energía cinética que aportan 40 °C fue similar al efecto causado por 60 °C en éste sistema.

La similitud entre los semicírculos de 60 °C a un potencial de corrosión y un sobrepotencial, se relacionó probablemente con la baja concentración de ácido nítrico (0,01 N) y con un efecto mayor de la temperatura respecto al potencial, lo cual en estas condiciones minimizó considerablemente el efecto de la energía potencial ganada por un sobrepotencial en comparación con la energía cinética aportada por una mayor temperatura.

El desplazamiento de los semicírculos hacia valores menores de impedancia al aumentar la temperatura, se debió a la influencia de la viscosidad de la solución, puesto que ella disminuyó con el aumento de temperatura, lo cual facilitó la movilidad de los iones y redujo la resistencia de la solución.

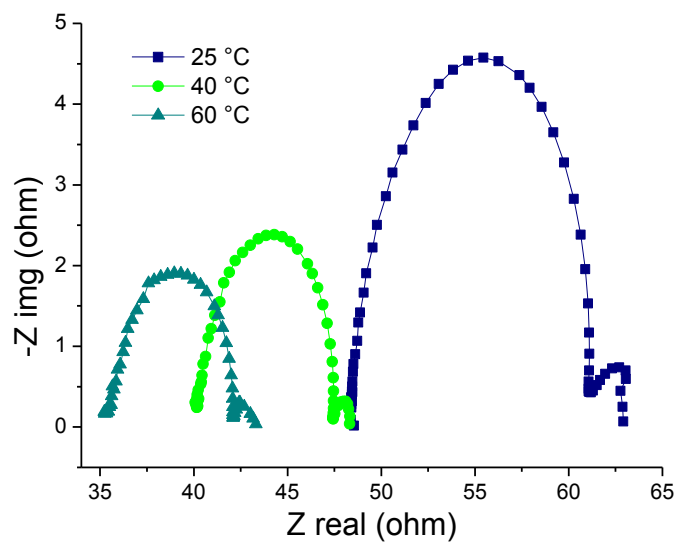
Igualmente, la disminución del tamaño de los diagramas por el aumento de la temperatura ha sido característico para el sistema de hierro en soluciones ácidas (36, 39); dicha disminución indicó que el transporte de electrones fue eficiente a mayor temperatura, por la disminución en la capacitancia de la doble capa ya que las especies formadas no alcanzaron una estabilidad y no permanecieron en la superficie por tanto no se formó una película pasivante fuerte que impidiera significativamente el transporte de cargas, como ha ocurrido en otros procesos de oxidación de hierro en ácido nítrico (39).

Maddala et al. (11), asociaron los dos semicírculos a un circuito de doble capacitancia, donde el primer semicírculo de alta frecuencia se asocia al proceso de transferencia de carga, mientras el segundo se debe a la presencia de especies intermedias, las cuales están presentes según el mecanismo de reacción presentado en las ecuaciones 8 y 9.

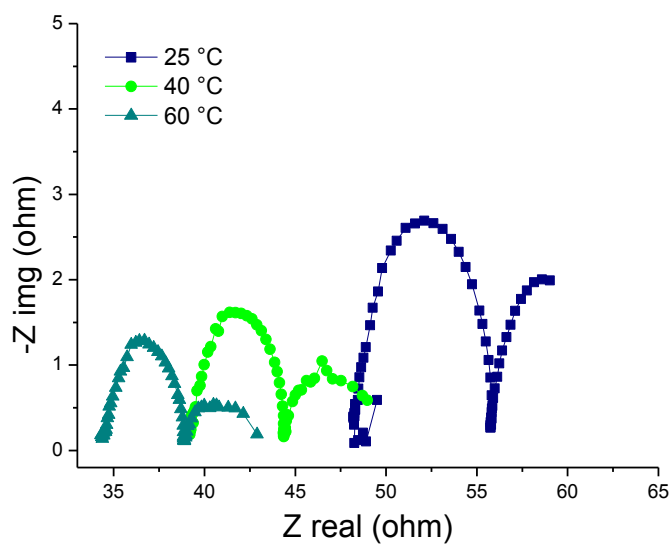


Los diagramas de Nyquist obtenidos a partir de una solución de ácido nítrico de 0,03 N, tres temperaturas y dos potenciales se presentan en la Figura 11. Estos mostraron la misma tendencia que se encontró para la menor concentración de ácido (Figura 10), es decir, el aumento de temperatura disminuyó la resistencia al transporte de las especies en la solución y la capacitancia de la doble capa, pues los semicírculos disminuyeron de diámetro y se desplazaron cuando se tuvo una mayor temperatura; no obstante se encontró que las resistencias del potencial de corrosión y las del sobrepotencial son similares, ya que los semicírculos no muestran diferencias significativas en su diámetro y desplazamiento (resistencia a la transferencia de carga y la solución), en comparación con los observados al

modificar la temperatura, por tanto no sobresale el efecto de incrementar el potencial a ésta concentración.



A.



B.

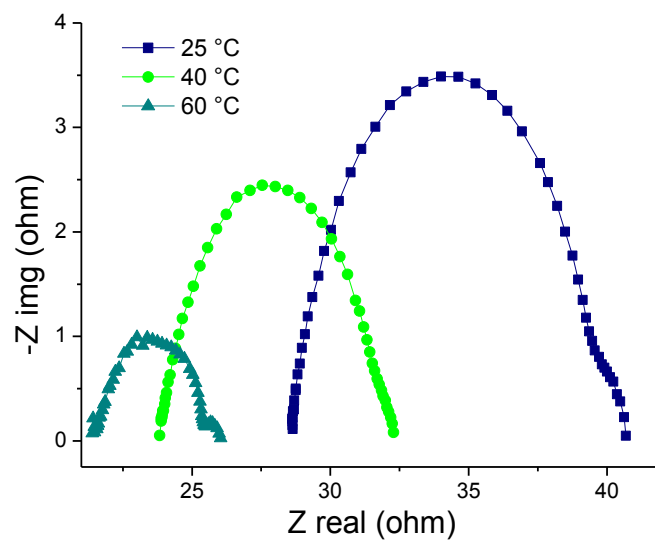
Figura 11. Diagramas de Nyquist de la solución de ácido nítrico 0.03N, Temperaturas: 25 °, 40 ° y 60 °C, A) Potencial de corrosión (-510 mV). B) Sobrepotencial (-210 mV).

Al comparar los diagramas de Nyquist de las Figuras 10 y 11, se encuentra una disminución en la resistencia de solución y en la capacitancia de la doble capa, pues los diagramas para la solución de 0,03 N se desplazan hacia valores de menor resistencia de la solución. Este fenómeno se puede relacionar con el aumento de la concentración de ácido en tres veces, lo que generó mayor cantidad de iones H^+ y NO_3^- en solución, y un aumento de la conductividad como se observa en la Tabla 1, consecuentemente se facilitó el transporte de electrones.

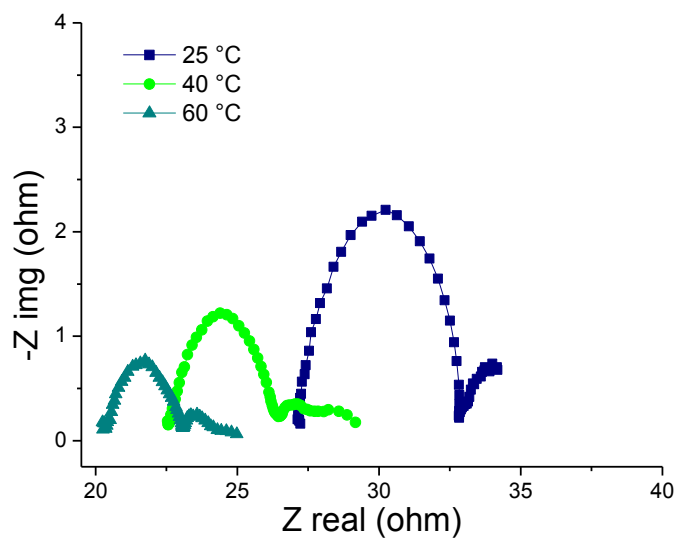
Los diagramas de Nyquist para la solución 0,05 N de HNO_3 , Figuras 12a y 12b, fueron similares a los encontrados en las dos concentraciones anteriores, es decir, una mayor temperatura disminuyó la resistencia de la solución y la capacitancia de la doble capa. Esta mayor concentración mostró un valor menor de impedancia, dado que la concentración aumentó cinco veces, lo cual incrementó la conductividad.

Los diagramas obtenidos con el sobrepotencial mostraron un segundo semicírculo mayor al observado en el potencial de corrosión, dado que a -0,21 V, el proceso se encuentra en disolución anódica activa (17), es decir se favorece la producción de iones de hierro, lo cual tiene implícito una mayor presencia de especies adsorbidas intermedias que dan lugar al ion en solución.

Guo et al, (4), atribuyeron las capacitancias de bajas frecuencias a la transferencia de electrones en dicha capa (segundo semicírculo a bajas frecuencias); esto puede justificar el cambio en la forma de los diagramas a un sobrepotencial, cuando la concentración fue de 0,05 N, pues se tuvo una mayor concentración y las especies adsorbidas formadas en el electrodo pasaron con menor limitación a la solución en comparación con las concentraciones menores.



A.



B.

Figura 12. Diagramas de Nyquist de la solución de ácido nítrico 0.05N, Temperaturas: 25 °, 40 ° y 60 °C, A) Potencial de corrosión (-0,51 V). B) Sobrepotencial (-0,21 V).

Por otra parte, los diagramas de Bode de las Figuras 13, 14 y 15, representan el comportamiento del ángulo de fase y la impedancia respecto a la variación de la frecuencia, para las tres concentraciones de ácido junto con la variación de la temperatura. Los diagramas mostraron que la temperatura afectó la capacitancia de la doble capa en la pared del electrodo, pues a mayor temperatura la pendiente de la impedancia (Z_{mod}) fue más cercana a cero, lo que indicó una disminución de dicha capacitancia, como consecuencia, el proceso de electrodisolución dependió únicamente de la transferencia de carga cuando la temperatura fue mayor.

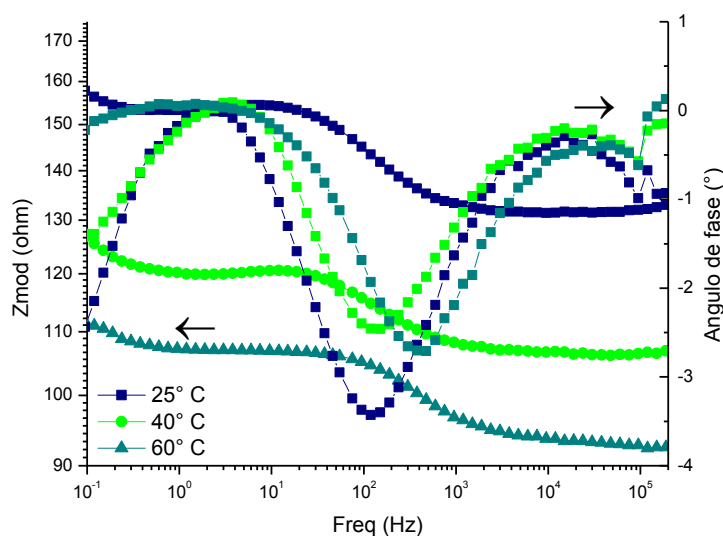


Figura 13. Diagrama de Bode de la solución de ácido nítrico 0,01 N, tres temperaturas: 25 °C, 40 °C y 60 °C, y un sobrepotencial (-0,21 V vs. Ag/AgCl).

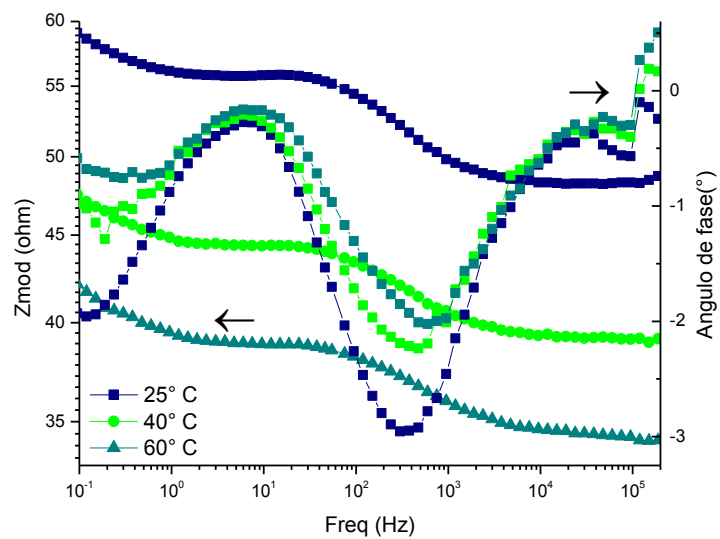


Figura 14. Diagrama de Bode de la solución de ácido nítrico 0,03 N, tres temperaturas: 25 °C, 40 °C y 60 °C, y un sobrepotencial (-0,21 V vs. Ag/AgCl).

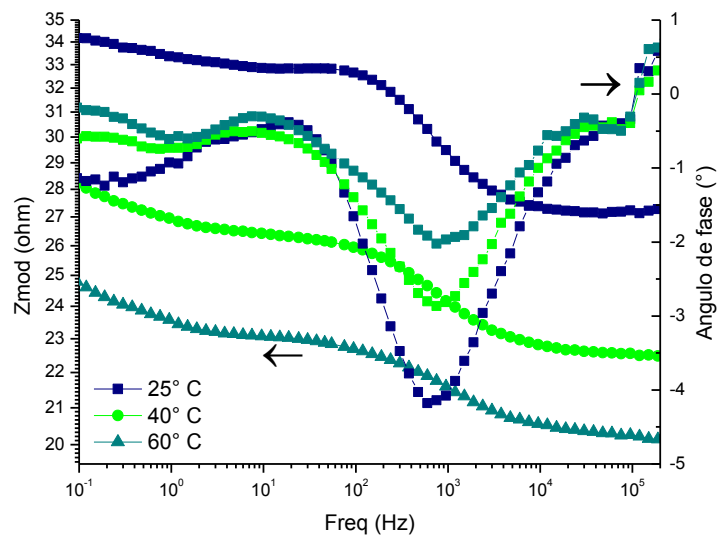
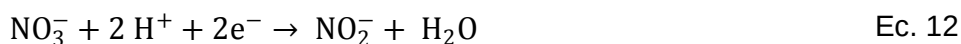


Figura 15. Diagrama de Bode de la solución de ácido nítrico 0,05 N, tres temperaturas: 25 °C, 40 °C y 60 °C, y un sobrepotencial (-0,21 V vs. Ag/AgCl).

Respecto a las curvas correspondientes al ángulo de fase, se encontró que los picos se desplazaron hacia valores mayores de frecuencia cuando se incrementó tanto la temperatura como la concentración, lo cual sugirió una disminución de la resistencia a la transferencia de carga, como consecuencia se produjo un aumento en la velocidad de disolución del hierro pues dicha resistencia a la transferencia de carga está relacionada directamente con la cinética del proceso (23); probablemente el aumento de los iones nitrato aceleró la transferencia de carga ya que éstos iones actúan como receptores de los electrones aportados por la disolución anódica, de acuerdo con la ecuación 12.



Adicionalmente, en los diagramas de Bode mencionados, se registraron dos picos para las curvas del ángulo de fase, pero a medida que se incrementó la concentración, desapareció el pico de las bajas frecuencias, lo cual mostró que en la menor concentración hubo mayor acumulación de las especies adsorbidas en la interfase metal|solución y como consecuencia se evidenció una mayor capacitancia; por otro lado en la concentración alta, se observó una disminución en la acumulación de especies adsorbidas por tener una menor resistencia a la transferencia de carga y por ende una velocidad de reacción mayor.

Lo anterior se relaciona con los diagramas de Nyquist, pues el semicírculo de bajas frecuencias, al aplicar un sobrepotencial, se hizo menor cuando aumentó la concentración de ácido nítrico, debido a la cinética de la transferencia de carga mostrada por los diagramas de Bode, pues hubo mayor velocidad de electrodisolución al tener mayor concentración de ácido nítrico, lo cual generó que la especie intermedia adsorbida se electrodisolviera con mayor velocidad, de manera que la acumulación de la especie adsorbida fue menor en comparación con la concentración más baja. Por este motivo en los diagramas de Nyquist a la concentración más baja y un sobrepotencial de -0,21 V vs. Ag/AgCl, se observó un

semicírculo mayor indicando que la velocidad de transferencia de carga fue lenta, por lo cual la especie adsorbida se acumuló en la pared del electrodo generando mayor resistencia al proceso de electrodisolución.

Los diagramas de Nyquist y Bode permitieron afirmar que un aumento en la concentración y en la temperatura, disminuyó la impedancia del sistema y se incrementó la cinética de la electrodisolución, por lo que se prefirieron los valores intermedios y los máximos, pues los valores mínimos generaron la mayor resistencia a la transferencia de carga y la oxidación fue lenta.

4.2.1 CIRCUITOS EQUIVALENTES

Existen varias configuraciones de circuitos que pueden corresponder a la celda electroquímica que se estudió y a los sistemas de hierro en soluciones ácidas, pero la mayoría coincide con el circuito mostrado en la figura 14 (38), en el cual R_{sol} es la resistencia de la solución, R es la resistencia debido a la transferencia de carga y C se refiere a la capacitancia de la doble capa.

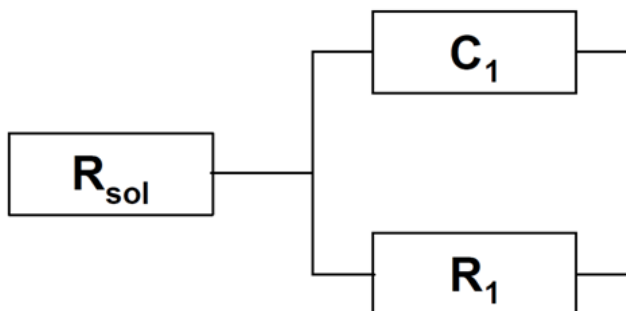


Figura 16. Circuito equivalente asociado a la electrodisolución de hierro en soluciones ácidas.

4.2.2 DIAGRAMA DE PARETO

Para determinar la influencia de las variables controladas (temperatura, concentración y potencial) sobre la resistencia a la transferencia de carga en la superficie del electrodo, se tuvo en cuenta el diámetro de los semicírculos obtenidos de los estudios de impedancia, con los cuales se realizó el análisis estadístico factorial obteniéndose así el diagrama de Pareto (figura 17). Este diagrama corroboró una mayor influencia de la concentración, al mostrar que la mayor concentración genere la menor resistencia a la transferencia de carga; respecto a la temperatura presentó un menor efecto sobre la resistencia en comparación con la concentración y finalmente el potencial tuvo una relevancia pequeña.

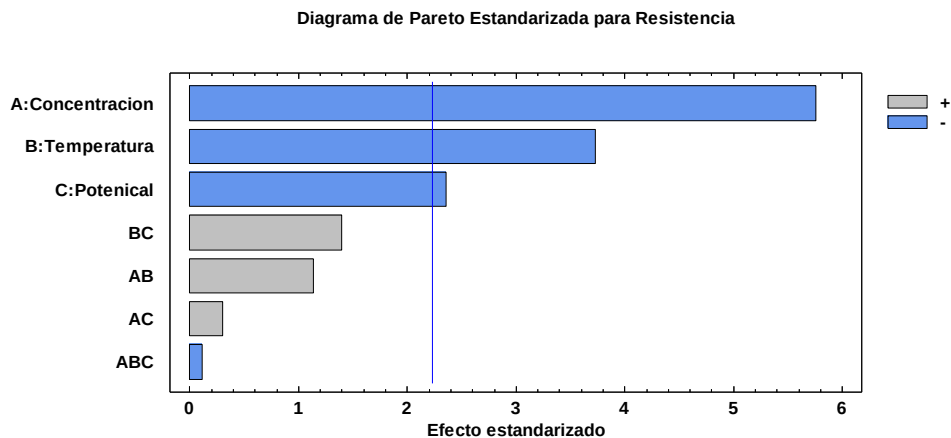


Figura 17. Diagrama de Pareto, evalúa la influencia de la concentración, la temperatura y el potencial, en la resistencia al paso de corriente en el proceso de electrodisolución.

4.3. ANÁLISIS CRONOAMPEROMÉTRICOS

En los siguientes cronoamperogramas presentados en la figura 18, se muestra el fenómeno de oxidación de hierro en las soluciones de ácido nítrico y la disminución de la corriente con el tiempo como consecuencia de la generación de una doble capa y de películas pasivantes que crean una resistencia en la electrodisolución del hierro. Las concentraciones evaluadas fueron 0,03 0,04 y 0,05 N, mientras que las temperaturas consideradas fueron 40 y 60 °C y se realizó a un sobrepotencial de -0.21 V vs Ag/AgCl.

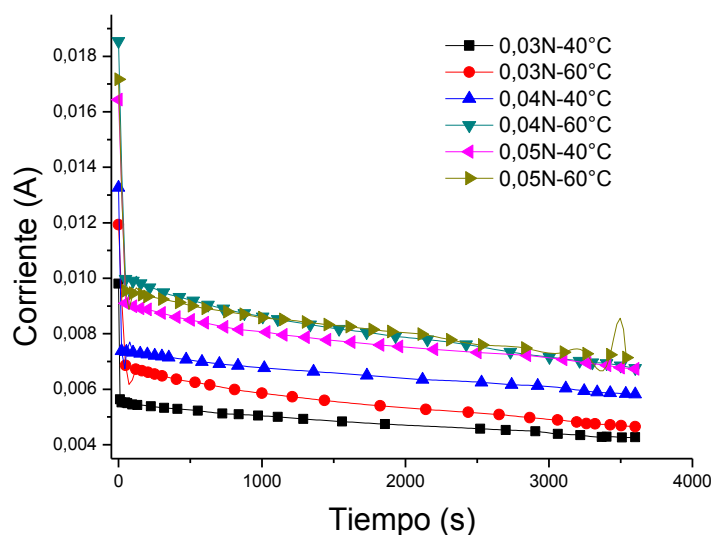


Figura 18. Comportamiento de la corriente durante 1 hora, en soluciones de ácido nítrico de: 0,03, 0,04 y 0,05 N, temperaturas de 40 ° y 60 °C, -0.21 V vs Ag/AgCl.

En la figura 18, se observó que la corriente inicial generada a 60 °C fue mayor que a 40 °C para todas las concentraciones; sin embargo, con el tiempo se visualizo una caída mayor en la corriente en la temperatura de 60 °C. Esa mayor cantidad de corriente generada a 60 °C ocasionó que se electrodisolviera más cantidad de hierro en menor tiempo y en ausencia de agitación mecánica, provocó

que el equilibrio de la Ecuación 11 se desplazara hacia la especie intermedia $(\text{Fe}^{2+})^*$ por acumulación en la interfase electrodo- solución de la especie $(\text{Fe}^{2+})_{\text{aq}}$ (ver ecuaciones 9, 10 y 11). Como consecuencia, el proceso se desaceleró y se disminuyó la corriente.

Adicionalmente, este proceso está influenciado por la disminución de temperatura en 3 grados centígrados mientras que el sistema de 40 °C en 2 grados centígrados. Esta disminución de temperatura se toma como un factor de error experimental en este proceso ya que no fue posible mantenerla constante. Por otra parte, a 40 °C la corriente generada inicialmente fue menor y con el tiempo la disminución fue más pequeña porque el sistema no se saturó tan rápido en la interfase electrodo-solución de la especie $(\text{Fe}^{2+})_{\text{aq}}$. Por tanto, se obtuvo un proceso de electrodisolución de hierro más uniforme con respecto al tiempo tal y como se puede observar en la figura 18 donde la pendiente de la gráfica a esta temperatura fue menor en comparación con la pendiente de la gráfica obtenida a 60 °C.

La corriente inicial a 60 °C fue mayor que a 40 °C posiblemente porque la mayor temperatura aceleró la cinética de la reacción de electrodisolución que generó en un principio una mayor movilidad de los iones y por ende una mayor cantidad de hierro disuelto. Adicional al comportamiento de la corriente, se midió la concentración de hierro total que se electrodisolvió.

En la Figura 19, se presentan los valores de la concentración de hierro obtenidos por corrosión química y electrodisolución durante una hora de acero al carbono en soluciones diluidas de ácido nítrico. En ella se observó que la diferencia entre la concentración de 0,03 N a 40 °C y la 0,04 N a la misma temperatura fue de 15 ppm, es decir que solo se incrementó un 7% la cantidad de hierro, mientras el aumento del ácido fue del 25%, por consiguiente no se justifica éste aumento en la

concentración de ácido para incrementar en tan solo 15 ppm el hierro electrodisuelto.

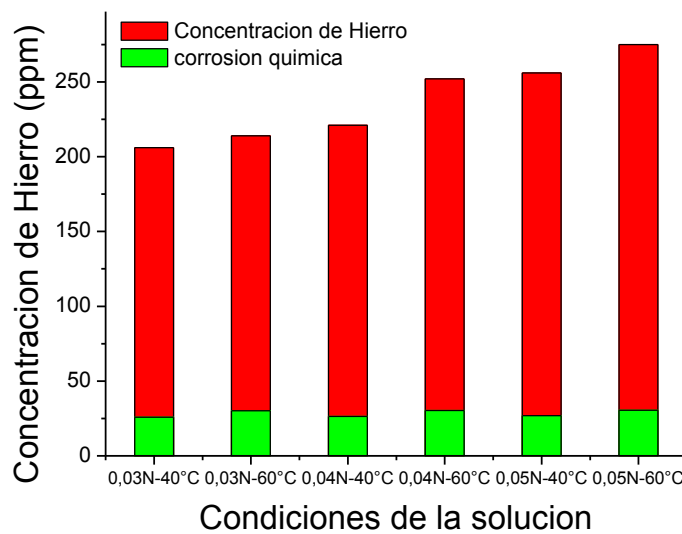


Figura 19. Concentración de hierro de cada solución sometida al sobrepotencial de -0,21 V vs. Ag/AgCl durante 1 h y a las temperaturas de 40 y 60 °C.

En las concentraciones de 0,03 N y de 0,05 N a 40 °C se obtuvieron concentraciones de hierro de 206 ppm y 256 ppm respectivamente, que equivale a un aumento en la concentración de hierro del 19,5%, al comparar esta ganancia, con el aumento en la cantidad de ácido que fue del 40%, no se encontró viable el uso de la mayor concentración de HNO_3 para una ganancia en hierro del 19,5%, y se decide que la concentración de 0,03 N es la adecuada para electrodisolver el hierro.

Respecto a la temperatura, se encontró que un incremento de 20 °C, en el proceso de electrodisolución del hierro para la concentración de 0,03 N, generó

un aumento en hierro del 3,7%, por tal motivo, se determinó que 40 °C centígrados es el valor apropiado para electrodisolver hierro porque 60 °C generó un efecto similar pero requiere mayor gasto de energía para alcanzar dicha temperatura. A esta condición se generó una densidad de corriente anódica de 13 mA/cm².

La corrosión química que se muestra en la Figura 19, tiene un mayor incremento con la temperatura, ya que la energía cinética aportada por un aumento en esta variable incrementó la movilidad de los iones que aceleraron el proceso de oxidación de la placa de acero al carbono. Por otro lado, no se observó diferencia representativa al incrementar la concentración.

4.4. SOSTENIBILIDAD Y EFECTO DE ULTRASONIDO

Los estudios de sostenibilidad realizados a densidad de corriente fija de 13 mA/cm² y 75 minutos de duración se muestran en la figura 20. Estos resultados no mostraron un efecto significativo del ultrasonido, pues el incremento de la concentración promedio de hierro en la solución fue de apenas 4,9%.

La concentración calculada a partir de la ley de Faraday (23) tiene una relación directamente proporcional al tiempo, sin embargo la concentración medida con la técnica analítica fue mayor debido a la corrosión química que se evidencio con mayor influencia en los primeros minutos del proceso.

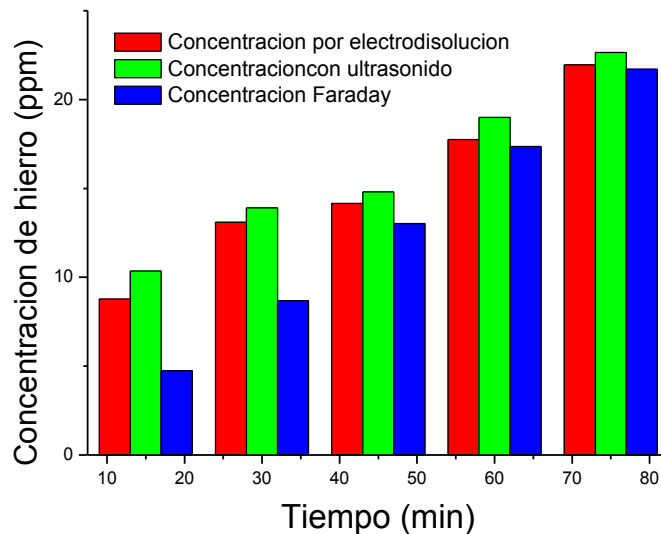


Figura 20. Concentración de hierro (ppm) electrodisuelto.

Comparando el comportamiento del proceso con el tiempo entre la cantidad de hierro estimada por la ley de Faraday y la obtenida por electrodisolución, se evidenció que con el transcurso del tiempo la diferencia entre ambas se hizo menor. Este comportamiento puede atribuirse al efecto dominante de la corrosión química en los primeros minutos de tiempo mientras el sistema alcanzaba la temperatura de trabajo. A medida que el proceso de electrodisolución avanzó en el tiempo, el hierro aportado por esta reacción fue mayor, minimizando el hierro aportado por la corrosión química y acercándose cada vez más a la concentración esperada según la ley de Faraday.

5. CONCLUSIONES

Las técnicas electroanalíticas permitieron determinar la influencia de la temperatura y concentración de HNO_3 en el proceso de electrodisolución de hierro, encontrándose que el proceso se favorece a la concentración de 0,03 N y una temperatura de 40 °C.

El aumento de la temperatura y la concentración disminuyeron las resistencias de la solución y de la transferencia de carga respectivamente, no obstante se encontró un comportamiento similar entre los valores intermedios (0,03 N y 40 °C) y los valores superiores (0,05 N y 60 °C).

El efecto del ultrasonido en las condiciones establecidas de operación, las cuales fueron, pH inicial de 2,07, densidad de corriente de 13 mA/cm² y un tiempo de operación de 75 minutos para electrodisolver hierro, no fue significativo.

La técnica analítica colorimétrica con ortofenantrolina se utilizó como herramienta para establecer la concentración de hierro electrodisuelto a las condiciones de trabajo, obteniéndose concentraciones de 22 ppm de hierro total sin evidenciar la pasivación del ánodo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Tecnología e infraestructura de Emcali. Disponible en línea: http://www.emcali.com.co/web/water_service/nuestro-acueducto/tecnologia-e-infraestructura#2. Consultado el 24 de noviembre de 2012.
2. **M.Y. A Mollah, R. Schennach, J. R. Parga, D. L Cocke.** Journal of Hazardous Materials. 2001 (84) 36.
3. **C. Feng, N. Sugiura, S. Shimada, T. Maekawa.** Journal of Hazardous Materials. 2003 (103) 68.
4. **X-P. Guo, Y. Tomoe, H. Imaizumi, K. Katoh.** Journal of Electroanalytical Chemistry. 1998 (445) 96.
5. **A. I. Marshakov, V.E. Ignatenko.** Journal of Applied Electrochemistry. 1999 (29) 202.
6. **D.Sazou, M.Pagitsas.** Electrochimica Acta. 2002 (47) 1577.
7. **A. S. Koparal, U. B. Ogutveren.** Journal of Hazardous Materials. 2002 (89) 84.
8. **Y.H.Huang, T. C. Zhang.** Water Research. 2004 (38) 2639.
9. **M.M. El-Naggar.** Applied Surface Science. 2006 (252) 6192.

10. **J. M. Triszczy, A. Porta, F.S.García Einschlag.** Chemical Engineering Journal. 2009 (150) 438.
11. **J. Maddala, K. Sambath, V. Kumar, S. Ramanathan.** Journal of Electroanalytical Chemistry. 2010 (683) 184-185.
12. **S. D. Zhu, A. Q. Fu, J. Miao, Z. F. Yin, G. S. Zhou, J. F. Wei.** Corrosion Science. 2011 (53) 3164.
13. **M. A. Amin, M. A. Ahmed, H. A. Arida, T. Arslan, M. Saracoglu, F. Kandemirli.** Corrosion Science. 2011 (53) 547.
14. **K. F. Khaled, S. S. Abdel-Rehim, G. B. Sakr.** Arabian Journal of Chemistry. 2012 (5) 214.
15. **D. Y. Lee, W.C. Kim, J.G. Kim.** Corrosion Science. 2012 (64) 105.
16. **C. E. Barrera, V. Lugo, B. Bilyeu.** Journal of Hazardous Materials. 2012 (223) 5.
17. **M. Pagitsas, A. Diamantopoulou, D. Sazou.** Chaos, Solitons and Fractals. 2003 (17) 264.
18. **F. Martínez,** Tratamiento de aguas residuales industriales mediante electrocoagulación y coagulación convencional. Tesis doctoral. Universidad Castilla de la Mancha, 2008.
19. **M.Y.A. Mollah, P. Morkovsky, J. A. G. Gomes, M. Kesmez, J. Parga, D. L. Cocke.** Journal of Hazardous Materials. 2004 (B114) 202.

20. **H.A. Moreno-Casillas, D.L. Cocke, J.A.G. Gomes, P. Morkovsky, J.R Parga, E. Peterson.** Separation and Purification Technology. 2007 (56) 205.
21. **N.T. Moshtev, R.V.Hristova.** Corrosion Science. 1967 (7) 262.
22. **M.B. Sasson, W. Calmano, A. Adin.** Journal of Hazardous Materials. 2009 (171) 707.
23. **Faulkner, A.J. Bard L.R.** Electrochemical methods. Fundamentals and applications. John Wiley & Sons, Inc, 1980.
24. **Bermudez, M.A.** Corrosión de las armaduras del hormigón armado en ambiente marino. Tesis doctoral. Universidad Politecnica de Madrid, 2007.
25. **L. Alfonta, O. Khersonsky, E. Katz, I. Willner.** Biosensors and Bioelectronics. 2001 (16) 275.
26. **B.G. Pollet, J.P. Corimer, J-H Hihn, S.S. Phull, T.J. Mason, D.J Walton.** Ultrasonics Sonochemistry. 2002 (9) 273.
27. **G.O.H Whillock, B.F. Harvey.** Ultrasonics Sonochemistry. 1996 (3) S117.
28. **D. P.Flitt, Schweinsberg H. J.,** Corrosion Science. 2005 (47) 3035.
29. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 2005.
30. **C.H. Huang, L. Chen, C-L. Yang.** Separation and Purification Technology. 2009 (65) 140.

31. **G.A. Ciorba, C. Radovan, I. Vlaicu, L. Pitulice.** *Electrochimica Acta*. 2000 (46) 299.
32. **G. Song.** *Corrosion Science*. 2005 (47) 1953.
33. **G.B. Ríos, F. Almeray, M.T.A. Herrera,** *Portugaliae Electrochimica Acta*. 2005 (23) 24.
34. **H. Luo, S. Jin, P.H. Fallgren, P.J.S. Colberg, P.A. Johnson.** *Chemical Engineering Journal*. 2010 (160) 186.
35. **H. Ma, G. Li, S. Chen, S. Zhao, X. Cheng.** *Corrosion Science*. 2002 (44) 1183.
36. **Z. Lu, D. Huang, W. Yang, J. Congleton,** *Corrosion Science*. 2003 (45) 2247.
37. **J.O'M. Bockris, A. K. N. Reddy,** *Modern Electrochemistry*, 2, Plenum, New York, 1970. Citado por: **D. P.Flitt, Schweinsberg H. J.,** *Corrosion Science*, 2005 (47) 1528.
38. **A.A. Hermas, M.S. Morad.** *Corrosion Science*. 2008 (50) 2712.
39. **S. Ningshen, U. Kamachi Mudali, S. Ramya, B. Raj.** *Corrosion Science*. 2011 (53) 65.