

Análisis de la evolución del potencial de circuito abierto del cobalto en medio levemente alcalino

Jorge Andrés Calderón^{a,}, Óscar Rossa Mattos^b, Oswaldo Esteves Barcia^b*

^aGrupo de Corrosión y Protección, Universidad de Antioquia, SIU, Calle 62 N.º 52-59, Torre 2, Lab. 330, Medellín, Colombia.

^bLaboratório de Corrosão Professor Manoel de Castro, PEMM/COPPE/UFRJ, Cx. Postal 68.505, CEP 21945-970, Rio de Janeiro, R. J., Brasil.

(Recibido el 19 de octubre de 2005. Aceptado el 15 de mayo de 2006)

Resumen

El análisis de los transientes de potencial de circuito abierto (PCA) constituye una herramienta útil para la comprensión de la disolución de un metal en medio dado. Sin embargo, su utilidad está supeditada a un conocimiento previo del sistema metal/solución en estudio. La evolución del potencial de circuito abierto en el tiempo del cobalto inmerso en una solución de carbonato/bicarbonato fue analizada teniendo en cuenta el efecto del transporte de masa, mediante un electrodo de disco rotatorio y las reacciones que explican la disolución del metal en dicho medio. Se observó que el tiempo necesario para alcanzar el valor estacionario del PCA es función del transporte de masa y que el PCA evoluciona hacia valores más positivos a medida que se incrementa la rotación de electrodo. Se verificó que el proceso de corrosión del metal es inicialmente controlado por la reacción catódica de reducción de oxígeno; sin embargo, pasado un tiempo de exposición, el necesario para aparecer los primeros productos de corrosión, la disolución del metal pasa a ser controlada anódicamente por la formación de una película no pasiva de CoO sobre la superficie, la cual a su vez es igualmente controlada por la difusión del complejo $\text{Co}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ desde el metal hasta el seno de la solución.

----- *Palabras clave:* cobalto, potencial de circuito abierto, corrosión, polarización.

* Autor de correspondencia. Teléfono: 57+4+210 66 16, fax: 57+4+210 64 02, correo electrónico: jacalder@udea.edu.co.

Analysis of the of cobalt open-circuit-potential behavior in a slightly alkaline media

Abstract

The analysis of the transients of the Open Circuit Potential (OCP) constitutes a useful tool for the understanding of the dissolution processes of a metal. Nevertheless, its usefulness depends on a previous knowledge of the system metal/media in study. In this work, the evolution of the OCP of cobalt immersed in a carbonate/bicarbonate solution was analyzed by means of a rotatory disc electrode (RDE); the effect of mass transport, and the reactions that can explain the dissolution of the metal in this media were considered. It was observed that the time necessary to reach the stationary value of the OCP is a function of the mass transport. Also, the OCP evolves towards more positive values as the rotation of the electrode is increased. It was confirmed that the corrosion process of the metal is controlled initially by oxygen reduction (cathodic reaction). However, after some time of exposure, i.e. the necessary for the first corrosion products to appear, the formation of a non-passive film of CoO on the surface makes the dissolution of the metal to switch to be anodically-controlled; this process is also controlled by the diffusion of the $\text{Co}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ complex from the metal surface to the bulk of the solution.

----- *Key words:* Cobalt, Open Circuit Potential, Corrosion, Polarization.

Introducción

La naturaleza electroquímica de los procesos de corrosión de un metal en medio acuoso permite que se relacionen las cantidades eléctricas de potencial (E), corriente (I) y resistencia (R) con los procesos químicos y de transporte de materia que se dan lugar durante la corrosión metálica. El potencial de electrodo se relaciona directamente con las variables termodinámicas que determinan la espontaneidad del proceso. Por otro lado, la corriente eléctrica generada por el transporte de carga eléctrica de los iones en solución y por los electrones en el metal, da una idea de la velocidad de las reacciones o procesos involucrados.

En todo proceso corrosivo existen, necesariamente, dos tipos de reacciones electródicas, unas anódicas y otras catódicas. Dichas reacciones se dan simultáneamente en áreas diferentes de la superficie del metal. Normalmente las reacciones no son reversibles, pues no corresponden a procesos en equilibrio e involucran especies reactivas diferentes. En las áreas anódicas suceden reacciones de disolución u oxidación metálica, generalmente del tipo:



En las áreas catódicas, se pueden presentar diferentes reacciones de reducción dependiendo de la naturaleza y concentración de las especies presentes en el medio, y pueden ser:



El potencial en las áreas anódicas estará definido por la relación metal/ión metálico (ecuación (1)), mientras que el potencial en las áreas catódicas lo definirá el tipo de reacción o reacciones que predominen en el proceso catódico. Teniendo en cuenta el principio de que toda la superficie electródica es equipotencial, es decir, posee el mismo potencial eléctrico en toda la superficie, el metal que sufre corrosión tiende a asumir un único potencial de electrodo, haciendo que todas

las áreas anódicas y catódicas se polaricen entre sí para alcanzar un solo valor de potencial, el cual se conoce como potencial de circuito abierto (PCA) o potencial de corrosión (E_{corr}). El análisis de los transientes de PCA es en la actualidad una técnica útil para la estimación de la velocidad de corrosión de un metal inmerso en un medio específico [1].

La corriente relacionada con las fluctuaciones de potencial eléctrico de un metal inmerso en un medio conductor, puede escribirse de manera simple de acuerdo con la ley de Ohm como:

$$I = \frac{E_c - E_a}{\Sigma R} \quad (5)$$

Donde E_c y E_a son los potenciales de las áreas catódicas y anódicas. ΣR es la sumatoria de todas las resistencias encontradas durante el paso de la corriente en el sistema metal-medio. El potencial de las áreas anódicas depende esencialmente de la interacción del metal con sus iones en solución en la superficie del metal. Este potencial (E_c) está dado por la ecuación de Nernst en el momento en que se establezca un equilibrio:

$$E_c = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln [Mn+] \quad (6)$$

Donde E_0 es el potencial de electrodo cuando todas las especies están en estado estándar, R es la constante de los gases, T es la temperatura, n es el número de cargas involucradas y F es la constante de Faraday. Si en la superficie del metal se forma un producto insoluble involucrando los iones metálicos liberados durante la oxidación, el potencial estará determinado por el producto de solubilidad del precipitado [2]. Por otro lado, existe una energía de activación asociada a la transferencia de carga y a la remoción de los iones metálicos desde la superficie del electrodo que pasan a la solución. Cuanto mayor sean dichas energías de activación, mayor será la polarización de las áreas anódicas. Esto último tiene un efecto directo en el potencial de electrodo. Por ejemplo, para el cobalto en medio de KOH aireado, se halló una energía de activación en la disolución metálica

de $15,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ [3]. Dicha energía de activación se considera baja ($< 40 \text{ kJ mol}^{-1}$) lo que indica que la disolución del metal está controlada por una etapa de transferencia de carga de $1e^-$ [3].

Cuando todas las reacciones electródicas involucran especies disueltas en el electrolito, el potencial estará determinado por el transporte de dichas especies hasta la interfase metal-medio. Esta situación se presenta frecuentemente en reacciones catódicas ligadas a procesos corrosivos, como por ejemplo, la reducción de oxígeno en un medio neutro o alcalino aireado o también en la reducción de iones H^+ en medios ácidos. En tales casos, el potencial evoluciona de acuerdo a las variaciones de concentración y a la adsorción de dichas especies en la interfase metal-medio [4, 5]. Existen casos en los cuales es la cinética de las reacciones catódicas la que determina la velocidad del proceso corrosivo, como la oxidación del hierro en medio aireado, donde la velocidad de corrosión se encuentra determinada esencialmente por el transporte de oxígeno hasta el metal.

Las reacciones anódicas y catódicas en un proceso corrosivo ocurren simultáneamente en la superficie metálica. Por el principio de conservación de la carga, la velocidad de reacción anódica, expresada como corriente eléctrica, es igual a la velocidad de la reacción catódica. Sin embargo, ambos procesos se dan en áreas diferentes del metal, esto hace que las densidades de corriente anódica y catódica ($I/\text{área}$) normalmente sean diferentes.

Despreciando el efecto del transporte de masa en la reacción catódica, esto es, considerando una concentración suficiente de la especie que se reduce en las cercanías del metal, el potencial de electrodo estaría dado por:

$$E_{corr} = E_c - E_a \quad (7)$$

Esta ecuación puede asociarse directamente con la ecuación (5) para determinar la corriente involucrada en el proceso corrosivo. Similarmente, el potencial estará definido por la suma de las resistencias asociadas al paso de la corriente entre

las zonas anódicas y catódicas, que se define como:

$$\Sigma R = R_m + R_e + R_a + R_c \quad (8)$$

Donde R_m es la resistencia del metal, R_e es la resistencia del electrolito, R_a es la resistencia de las áreas anódicas y R_c es la resistencia de las áreas catódicas. La corriente que pasa entre las áreas anódicas y catódicas es establecida en el metal mediante el flujo electrónico. Por otro lado, la misma corriente es establecida en el medio electrolítico mediante el flujo de los iones presentes. Considerando que la mayoría de los metales y sus aleaciones son buenos conductores eléctricos, la resistencia R_m asociada al metal puede considerarse despreciable en un proceso corrosivo. Del mismo modo, si el electrolito en cuestión es suficientemente conductor gracias a una buena cantidad de iones disueltos, la resistencia R_e podría despreciarse. Consecuentemente, el potencial del metal dependerá esencialmente de las resistencias de las áreas anódicas y catódicas que se establezcan. El potencial del metal podrá ser medido mediante un electrodo de referencia (con un potencial conocido y estable en el tiempo) ubicado en el electrolito donde se establece el flujo de corriente iónica entre las áreas anódicas y catódicas.

El potencial del metal medido por el electrodo de referencia siempre estará entre los potenciales de las áreas anódicas y catódicas. Cuando las resistencias de las áreas anódicas y catódicas R_a y R_c sean de similar magnitud y la resistencia del electrolito sea comparativamente pequeña, el potencial de corrosión del metal estará en un valor de potencial intermedio entre el potencial de las áreas anódicas **A** y catódicas **C** no polarizadas, como se muestra en la figura 1. En este caso, debido a que la resistencia del electrolito es pequeña, el potencial del metal es independiente de la ubicación del electrodo de referencia **B**. Sin embargo, cuando la resistencia del electrolito es alta, el potencial de circuito abierto del metal dependerá de la distancia de separación entre los dos electrodos.

Cuando la resistencia asociada a las áreas anódicas es mayor que la de las áreas catódicas, la polari-

zación en las áreas anódicas es mayor que en las catódicas. Esto se evidencia por la mayor pendiente que presentan las curvas de polarización anódica respecto a la catódica en medidas experimentales. En estos casos el potencial de corrosión del metal estará más cercano al potencial de las áreas catódicas no polarizadas. Es decir, será más positivo, como se muestra en la figura 1(a). En la práctica, esto se presenta en procesos de corrosión localizada y en procesos en los cuales sucede la precipitación de productos de corrosión sobre las áreas anódicas, donde el área de reacción es pequeña o se da la precipitación de productos de alta resistividad. En estos casos, el aumento de la polarización anódica y la evolución hacia valores más positivos están acompañados por una disminución de la velocidad de corrosión. En estas circunstancias se dice que el proceso corrosivo está bajo control anódico, al ser la velocidad de disolución metálica la que controla el proceso global. La despolarización anódica puede ocurrir por la presencia de especies que aumenten la conductividad de los productos de corrosión formados o propicien el rompimiento de capas pasivas, una especie de este tipo es el ión cloruro (Cl^-) [3, 6]. Con ello, el PCA del metal evolucionará a valores más negativos con un aumento de la velocidad de corrosión.

Por otro lado, la reacción catódica pocas veces está limitada por el tamaño del área de reacción y sí por la cinética de las reacciones catódicas involucradas. Cuando la energía de activación para las reacciones catódicas es alta, la velocidad de reacción disminuye y la polarización catódica aumenta, causando una acumulación de cargas negativas en la superficie electrodo. De este modo, el potencial de electrodo tiende a valores más negativos, figura 1(b). La velocidad de corrosión del metal disminuye al encontrarse limitada la corriente neta debido a la baja velocidad de reacción catódica. Cuando esto sucede, se dice que el proceso corrosivo está bajo control catódico. Una situación de este tipo se presenta cuando el hierro se sumerge en una solución ácida en ausencia de oxígeno. Debido al alto sobrepotencial de evolución de hidrógeno sobre la superficie de hierro, la reacción catódica de reducción hidrógeno es limitada, causando una disminución del potencial de corrosión del metal [7]. A pesar de que el potencial de electrodo evoluciona hacia valores más negativos, la velocidad de corrosión es pequeña debido a que la velocidad de reacción catódica es pequeña y se constituye como la etapa limitante del proceso.

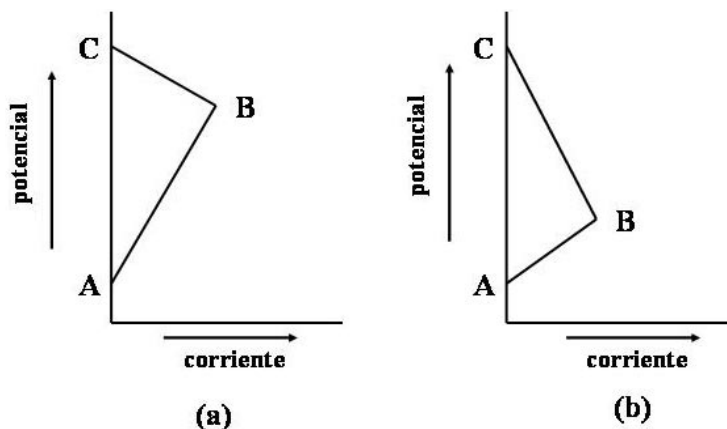


Figura 1 Esquema de curvas típicas de polarización en electrolitos de baja resistividad. (a) Alta polarización anódica, (b) alta polarización catódica

Cuando se tiene un control catódico del proceso corrosivo, la despolarización catódica puede

ocurrir con la presencia de una reacción catódica simultánea con una mayor tasa de reacción, como

es el caso cuando hay oxígeno presente en un medio ácido. En esta situación la reducción de oxígeno sobre el metal es más rápida que la de hidrógeno, causando la despolarización catódica. Consecuentemente, el potencial de electrodo evoluciona hacia valores más positivos y la velocidad de corrosión aumenta [8].

Como puede ser inferido, no siempre que ocurre un aumento del potencial de electrodo hacia valores más positivos, implica una disminución en la velocidad de corrosión del metal. Por otro lado, no puede decirse a priori que cuando ocurre una disminución del referido potencial, significa un aumento de la velocidad de corrosión. La medida de la evolución del potencial de electrodo en el tiempo es con frecuencia útil para la comprensión de un proceso corrosivo. Sin embargo, es necesario tener un conocimiento previo del sistema para llegar a conclusiones útiles y válidas [1, 2].

K. M. Ismail y W. A. Badawy analizaron la evolución del PCA del cobalto en soluciones aireadas de KOH, encontrando una dependencia de éste con la concentración de KOH [3]. A bajas concentraciones de KOH el PCA del cobalto evolucionó a valores más positivos, indicando un control anódico del proceso por la formación de productos de corrosión en la superficie del metal. Para altas concentraciones de KOH, el PCA evolucionó hacia valores más negativos indicando un control catódico. Sin embargo, los autores no explican el cambio de comportamiento. A concentraciones intermedias el PCA evoluciona hacia valores más negativos durante los primeros minutos de exposición, para luego ir hacia valores más positivos y estabilizarse. Este comportamiento tampoco fue explicado por los autores.

En el presente trabajo se discuten las medidas de potencial de circuito abierto y su evolución en el tiempo, para el cobalto puro inmerso en un medio de carbonato/bicarbonato. La interpretación de los resultados se hace a la luz del conocimiento previo de las reacciones electroquímicas y de la hidrodinámica involucrada en el proceso de disolución metálica.

Procedimiento experimental

Las medidas electroquímicas se realizaron en una celda clásica de 3 electrodos. Como electrodo de trabajo se usó una barra de cobalto puro (Johnson Matthey Chem. Ltd.) de 5 mm de diámetro, la cual fue embebida en resina epóxica para aislar el área lateral y obtener un electrodo de disco rotatorio (EDR). Como electrodo de referencia se usó un electrodo de sulfato de mercurio saturado (ESS) y como electrodo auxiliar una red de platino de gran área. El electrolito fue una solución de 0,75 M KHCO_3 + 0,05 M K_2CO_3 , preparada con agua bidestilada y reactivos de grado analítico P. A. (Merck). Antes de preparar la solución, el agua bidestilada fue hervida durante 15 minutos, para retirar el CO_2 remanente. El pH de la solución fue siempre de 8,9. Todas las medidas fueron realizadas bajo desaireación con nitrógeno puro.

Antes de dar inicio a las medidas electroquímicas, el electrodo de trabajo fue sometido a un pretratamiento para limpieza de la superficie. El pretratamiento consistió de un pulido mecánico con lija 600, inmersión en ácido sulfúrico diluido por un minuto y polarización catódica a $-1,6 V_{\text{ESS}}$ con desprendimiento de H_2 ($-0,2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) en la solución de trabajo durante un minuto. Luego del pretratamiento el metal fue despolarizado y sometido a una alta velocidad de rotación (2.000 r. p. m.) para liberar las burbujas de H_2 adheridas a la superficie. Una vez garantizada la limpieza de la superficie, el electrodo fue posicionado a una velocidad de rotación específica y el potencial de circuito abierto fue monitoreado hasta alcanzar un valor estacionario.

Las curvas de polarización potencioestática fueron realizadas mediante un barrido de valores discretos de potencial. Después de cada valor de potencial se monitoreó la corriente en función del tiempo hasta alcanzar su valor estacionario. Una vez alcanzado el máximo valor de potencial anódico, se procedió a realizar el retorno de potencial hasta el potencial de circuito abierto. Todos los potenciales aquí indicados se tomaron respecto al ESS.

Resultados y discusión

La evolución del potencial de circuito abierto fue acompañada en el tiempo, y en la mayoría de los casos, presentó una curva típica mostrando una caída rápida en el período inicial para luego disminuir su pendiente hasta estabilizarse. Una vez alcanzado el PCA, se verificó que la superficie del el electrodo estaba cubierta por una película fina, de color negro no adherente, que podía ser fácilmente removido. Medidas de espectroscopia *Raman* indicaron que dicha película estaba constituida por CoO (figura 2). Lo anterior indica que el metal presenta una importante actividad en

el potencial de circuito abierto, actividad que se traduce en la formación de especies no solubles que se adhieren levemente a la superficie. En la figura 3 se presentan las curvas de evolución del PCA del cobalto sumergido en solución 0,75 M $\text{KHCO}_3 + 0,05 \text{ M K}_2\text{CO}_3$ a diferentes velocidades de rotación de electrodo. La estabilidad del PCA del metal sólo se consigue una vez que las especies formadas alcanzan un determinado grado de uniformidad en la superficie. La rápida oxidación del cobalto en medio alcalino, con la formación de óxidos sobre la superficie, ya ha sido reportada por otros autores [9, 10].

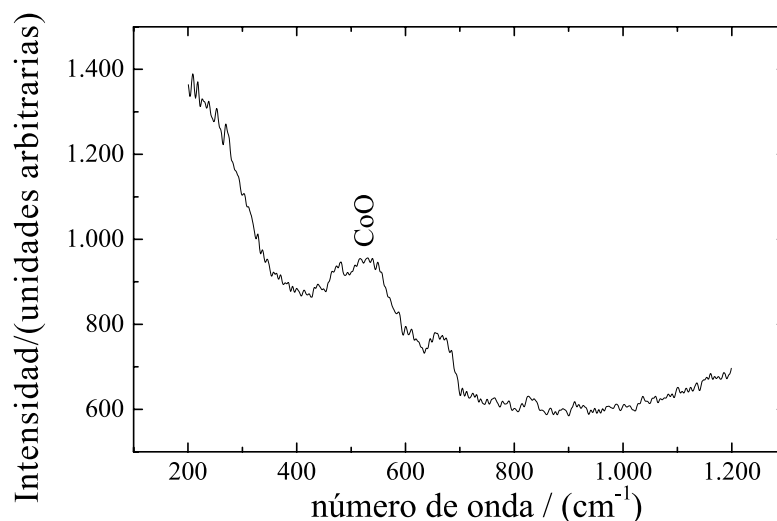
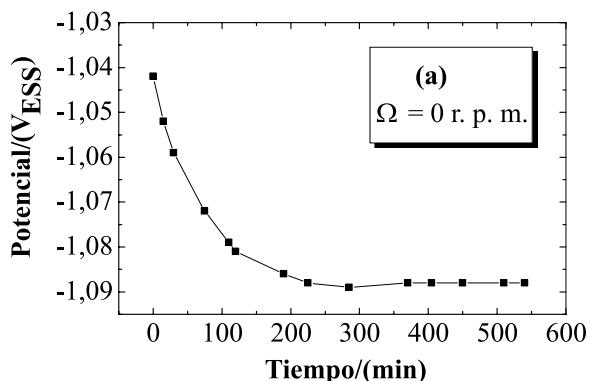


Figura 2 Espectro Raman ex situ del Co después de 18 horas de inmersión en solución 0,75 M $\text{KHCO}_3 + 0,05 \text{ M K}_2\text{CO}_3$, PCA = -1.070 V, $\Omega = 100 \text{ r. p. m.}$



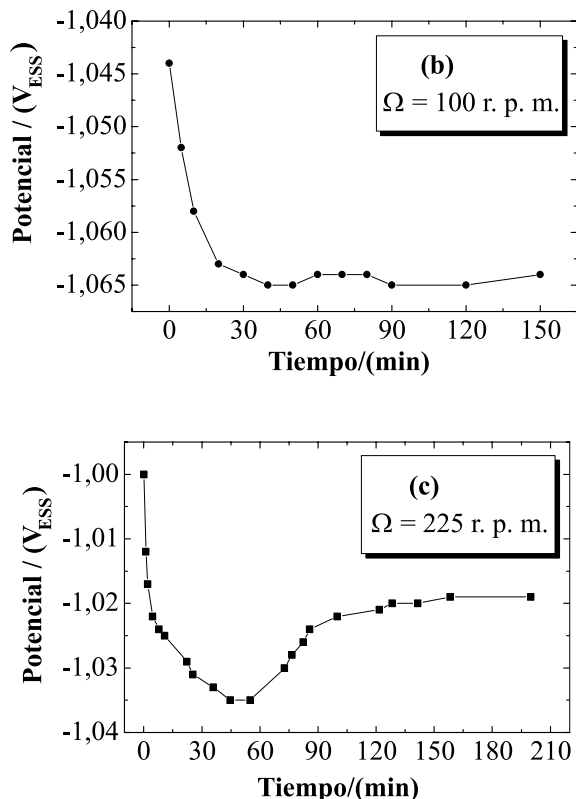


Figura 3 Evolución del potencial de circuito abierto en el tiempo del cobalto en una solución 0,75 M KHCO_3 + 0,05 M K_2CO_3 desaireada, a diferentes velocidades de rotación de electrodo

En todos los casos se observó una evolución del PCA hacia valores más negativos indicando un control catódico en el proceso de disolución metálica. El control catódico puede atribuirse a la baja velocidad de reacción catódica, la cual puede asumirse como la reducción de oxígeno, dado que el pH de la solución fue mantenido constante a un valor de 8,9 y los valores de potencial de electrodo siempre estuvieron dentro del rango de potencial de estabilidad del agua [11]. Debido a que todos los experimentos se realizaron en condiciones desaireadas, la reacción de reducción de oxígeno se encuentra grandemente limitada por el transporte de dicha especie hasta la superficie del metal. Por otro lado, el transporte de masa tiene también una influencia importante en la cinética del proceso de disolución del cobalto a circuito abierto, pues como

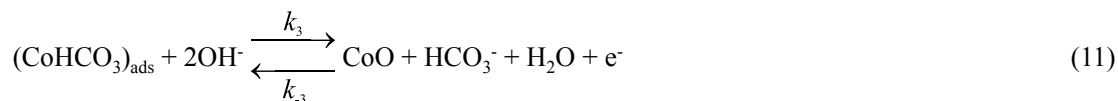
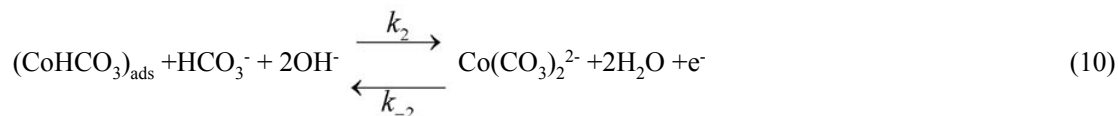
se observa en las curvas de la figura 3, el aumento de la velocidad de rotación del electrodo induce a una disminución en el tiempo necesario para alcanzar el estado estacionario del sistema. El efecto del transporte de masa se ve igualmente reflejado en los valores de PCA estacionario, es así como para velocidades de rotación de electrodo de 0, 100 y 225 r.p.m. se obtuvieron potenciales de -1,090, -1,065 y -1,020 V, respectivamente.

El aumento de los valores de PCA estacionario hacia valores menos negativos podría deberse a una despolarización catódica del metal o a un incremento de la polarización anódica por la formación de productos de corrosión resistivos sobre la superficie. Puesto que las condiciones de la reacción catódica no cambian con la rotación

del electrodo, al estar el sistema en todo momento desaireado, es claro que el aumento del PCA solo podría ser atribuido a la presencia de la película de CoO que se forma en el metal durante la inmersión en el electrolito. Pourbaix [11] reporta la formación de una capa hidratada de CoO, escrita como $\text{Co}(\text{OH})_2$, sobre la superficie del cobalto en los valores de potencial y pH medidos en este estudio. De acuerdo a lo reportado por Pourbaix, la ocurrencia de valores de PCA más positivos

indica la obtención de películas de $\text{Co}(\text{OH})_2$ más estables. Puede decirse entonces que el aumento de la velocidad de rotación de electrodo contribuye a formación de una película de productos de corrosión más estables.

En un trabajo anterior [12] se mostró cómo el proceso de electrodisolución del cobalto en medio de carbonato/bicarbonato podría ser explicado por el siguiente mecanismo reaccional:



De acuerdo al mecanismo de reacción propuesto, el cobalto puro en solución de carbonato/bicarbonato puede disolverse por dos caminos, el primero mediante la reacción con el ión bicarbonato (ecuación (9)) y el segundo mediante disolución directa a través del óxido de cobalto (CoO) formado sobre la superficie del metal (ecuación (12)). La formación de la película de óxido de cobalto se da mediante la oxidación del intermediario adsorbido $(\text{CoHCO}_3)_{\text{ads}}$ (ecuación (11)), el cual, a su vez, puede oxidarse también mediante la formación del complejo $\text{Co}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ (ecuación (10)). La especie compleja formada en la reacción (10) determina la influencia del transporte de masa en la cinética de reacción, pues dicha especie tiene que difundirse desde la interfase metal/solución hasta el seno de la solución [10, 12]. Como puede deducirse del mecanismo reaccional propuesto, cuanto mayor sea la difusión del complejo $\text{Co}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, mayor será la formación del adsorbido $(\text{CoHCO}_3)_{\text{ads}}$, pues no habrá bloqueo de la superficie, conse-

cientemente mayor será la formación del óxido de cobalto a través de la reacción (11).

Los resultados experimentales de evolución del PCA concuerdan adecuadamente con lo previsto por el mecanismo de reacción propuesto. El aumento del PCA hacia valores más positivos y la disminución del tiempo necesario para alcanzar su estado estacionario conforme aumenta la velocidad de rotación del electrodo, se debe a que el transporte del complejo $\text{Co}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, desde la interfase metal/solución hacia el seno de la solución, facilita la formación y estabilidad de la capa de CoO en la superficie del metal. La formación del óxido sobre el metal hace que el PCA aumente hacia valores más positivos debido a que la capa de óxido aumenta la resistencia a la transferencia de carga de las reacciones anódicas y por ende la polarización en los sitios anódicos.

A pesar de que la capa de óxido CoO se constituye en un obstáculo a la transferencia de carga de las reacciones anódicas involucradas en el proceso de

disolución del metal, la capa de óxido formada no es una barrera perfecta, permitiendo que a través de ella igualmente se prosiga la disolución de metal mediante la reacción (12). Es por ello que el potencial de electrodo, aunque más positivo, se estabiliza y no aumenta significativamente.

En la figura 4 se presentan las curvas de polarización anódica y catódica estacionarias del cobalto en solución 0,75 M KHCO_3 + 0,05 M K_2CO_3 . Como se muestra en la figura, no se observó ciclo de histéresis durante la polarización

catódica de retorno al PCA. Lo anterior indica reversibilidad en las reacciones que dan origen a las especies formadas durante la polarización anódica. Podría decirse entonces que, en el rango de potenciales aquí mostrados, las reacciones que mayor influencia en la disolución del cobalto, son las reacciones dadas por las ecuaciones (10) y (11), cuyo componente de reversibilidad es explícito en el mecanismo propuesto para explicar la disolución del cobalto puro en medio de carbonato/bicarbonato.

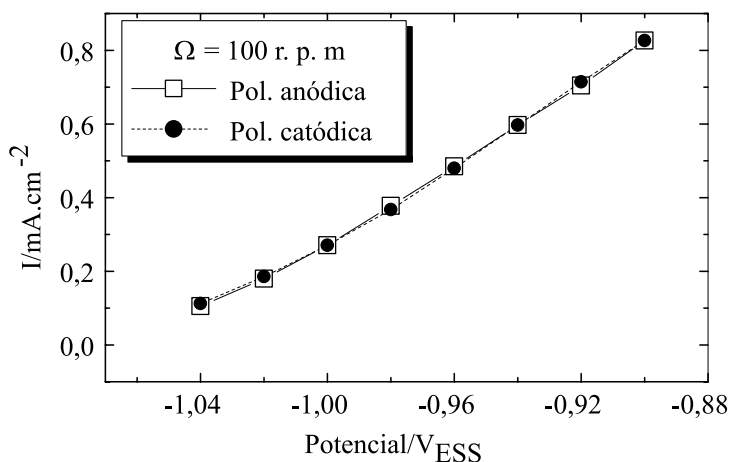


Figura 4 Polarización anódica y catódica de retorno estacionarias del cobalto en una solución 0,75 M KHCO_3 + 0,05 M K_2CO_3 desaireada. Rotación de electrodo 100 r. p. m.

Conclusiones

La disolución del cobalto en medio de carbonato/bicarbonato presenta un control catódico durante los primeros instantes de exposición, ocasionado por la baja difusión del oxígeno hasta la interfase metal/solución. Pasado un tiempo de exposición, el necesario para aparecer los primeros productos de corrosión, la corrosión del metal pasa a ser controlada anódicamente por la formación de una película no pasiva de CoO sobre el sustrato metálico. El transporte de masa, originado por la difusión de la especie $\text{Co}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ desde el metal hasta el seno de la solución, juega un papel importante en la formación y estabilidad de la película de CoO formada. Los transientes del PCA del cobalto en medio de carbonato/bicarbonato pueden

explicarse en función de la relativa estabilidad de la capa de óxido formado sobre la superficie del metal y la difusión de especies hacia y desde la interfase metal solución.

Referencias

1. A. G. Zelinsky, B. Ya. Pirogov, O. A. Yurjev. "Open circuit potential transients and electrochemical quartz crystal microgravimetry measurements of dissolution of copper in acidic sulfate solutions". *Corros. Sci.* Vol. 46. 2004. pp. 1083-1093.
2. M. Cohen, "Interpretation and significance of potential of metal in aqueous solutions". *Corrosion*. Vol. 9. 1953. pp. 372-376.
3. K. M. Ismael, W. A. Badawy. "Electrochemical behaviour of cobalt in aqueous solutions of different pH". *J. Appl. Electrochem.* Vol. 30. 2000. pp. 1303-1311.

4. M. Cohen-Atiya, D. Mandler. "Studying thiol adsorption on Au, Ag and Hg surfaces by potentiometric measurements". *J. Electroanal. Chem.* Vol. 550. 2003. pp. 267-276.
5. P. Wilburn, M. Ciobanu and D. A. Lowy. "Characterization of acrylic hydrogels by open circuit potential monitoring". *J. Appl. Electrochem.* Vol. 34. 2004. pp. 729-734.
6. S. Zein El Abedin, F. Endres. "Electrochemical behaviour of Al, Al-In and Al-Ga-In alloys in chloride solutions containing zinc ions". *J. Appl. Electrochem.* Vol. 34. 2004. pp. 1071-1080.
7. M. Keddam, O. R. Mattos and H. Takenouti. "Reaction model for iron dissolution studied by impedance electrode". *J. Electrochem. Soc.* Vol. 128. 1981. pp. 257-266.
8. H. J. Flitt, D. P. Schweinsberg. "A guide to polarisation curve interpretation: deconstruction of experimental curves typical of the Fe/H₂O/H⁺/O₂ corrosion system". *Corros. Sci.* Vol. 47. 2005. pp. 2125-2156.
9. N. Sato, T. Ohtsuka. "Anodic oxidation of cobalt in neutral and basic solution" *J. Electrochem. Soc.* Vol. 125. 1978. p. 1735.
10. D. H. Davies, G. T. Burstein. "The electrochemical behaviour of cobalt in bicarbonate and carbonate electrolytes". *Corros. Sci.* Vol. 20. 1980. p. 973.
11. M. Pourbaix. "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions". NACE. Houston. 1974. pp. 322-329.
12. J. A. Calderón, O. R. Mattos, O. E. Barcia, S. I. Córdoba de Torresi, J. E. Pereira da Silva. "Electrodissolution of cobalt in carbonate/bicarbonate media". *Electrochim. Acta.* Vo. 47. 2002. pp. 4531-4541.