

ESTUDIOS EN ESTADO NO ESTACIONARIO
I. DIFERENCIACION DE SOBREPOTENCIALES
Y ANALISIS DEL CIRCUITO A UTILIZAR*

Dr. Vicente F. Vetere**
Lic. Marfa I. Florit

SERIE II, N° 382

- * CIDEPINT, Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (LEMIT-CONICET-CIC). Trabajo realizado con la contribución económica de los organismos patrocinantes del Centro.
- ** Responsable del Area Estudios Electroquímicos aplicados a problemas de corrosión y anticorrosión; Profesor de Química Analítica, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata.

INTRODUCCION

En este estudio se pretende interpretar el comportamiento en servicio de los recubrimientos metálicos y orgánicos (pinturas) a partir del estudio del mecanismo de las reacciones que intervienen en los distintos procesos de electrodo.

El número de variables que deben considerarse en los casos de interés práctico es muy grande y por lo tanto se hace necesario realizar un cuidadoso examen de cada problema en particular para conseguir esquematizar un ensayo de laboratorio, que, siendo lo más simple posible, no pierda la representatividad del caso real.

Los factores generales a tener en cuenta son los que provienen de la *composición del medio* (oxígeno, sales disueltas, humedad, etc.) y los *inherentes a la cubierta y al sustrato*, que están directamente vinculados por sus características fisicoquímicas.

En base a estas consideraciones se elabora un modelo de laboratorio cuyo comportamiento electroquímico sea representativo del de la cubierta en servicio.

En el caso de las cubiertas orgánicas, la alta resistencia origina caídas óhmicas apreciables frente al pasaje de corriente.

Para las superficies metálicas la caída óhmica puede ser despreciable, pero en cambio, como generalmente muestran una corriente de intercambio alta, se debe esperar un sobrepotencial de transferencia bajo, que resulta fácilmente enmascarado por altos sobrepotenciales de difusión-convección, según sea el sistema de trabajo que se emplee.

Debe considerarse también que las sustancias que contiene el medio en el que está expuesta la probeta pueden generar reacciones químicas anteriores o posteriores a la transferencia de carga, que se manifiestan a través de un sobrepotencial de reacción. Por otra parte la interacción entre la cubierta y los componentes del medio (y del sustrato, en el caso de cubiertas orgánicas) da lugar a fenómenos de difusión-convección vinculados a un sobrepotencial de transferencia de materia.

Además, y debido a las numerosas variables del medio que se presentan en cada caso real para las distintas cubiertas, se hace necesario establecer un sistema de referencia para cada tipo de recubrimiento, de manera de poseer un patrón de comparación para las diferentes situaciones posibles.

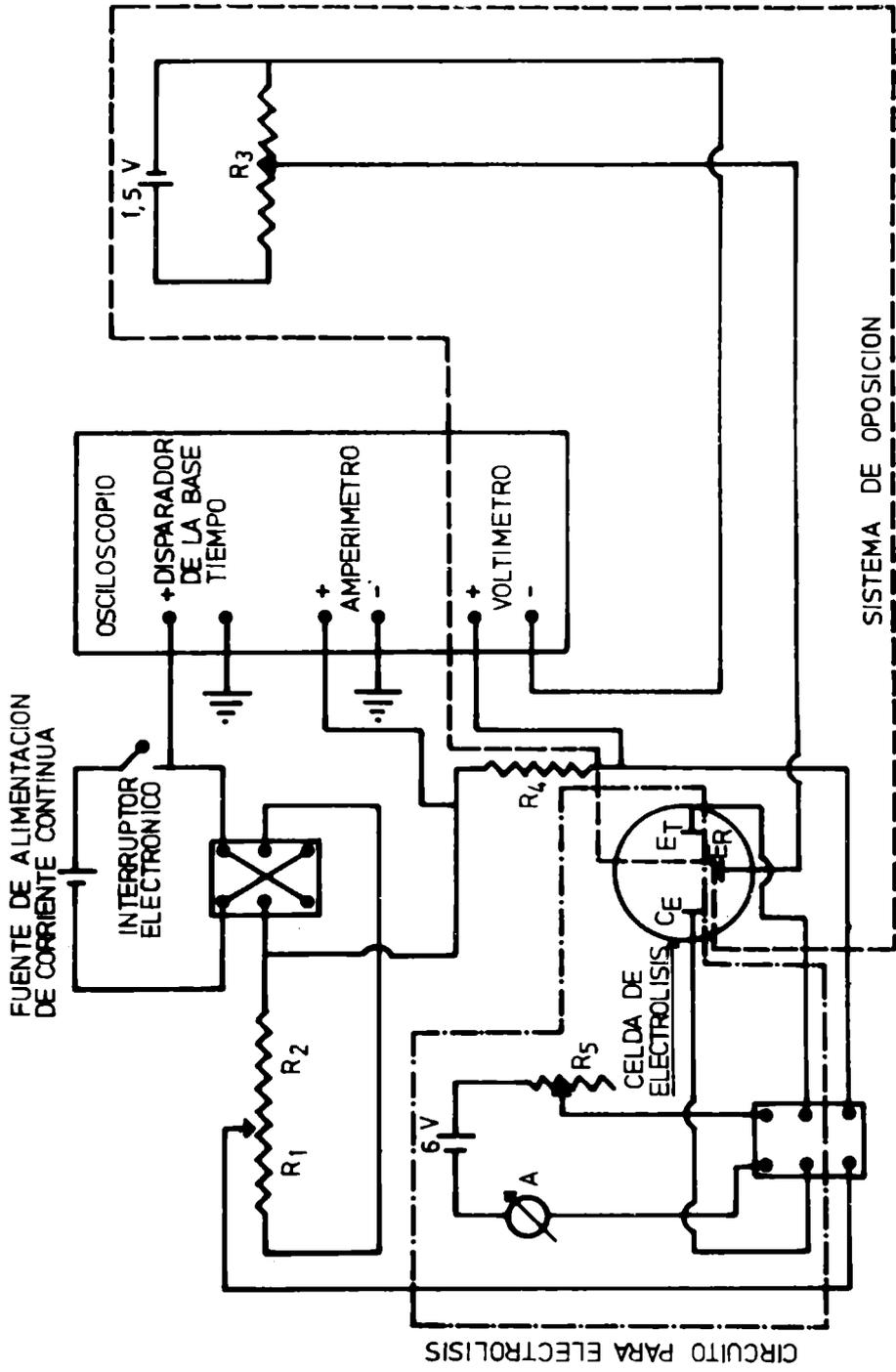


FIGURA 1

FUNDAMENTO DE LA MEDIDA DE LOS DISTINTOS SOBREPOTENCIALES

Cubiertas conductoras

Como es sabido, si a un electrodo se le hace pasar corriente (1), aparece un sobrepotencial total que es la sumatoria de los sobrepotenciales involucrados en la reacción electroquímica.

Los más comunes son: *transferencia de carga* (η_t), *reacciones químicas* (η_r), *caída óhmica* (η_Ω) y *transferencia de masa* (η_d).

El sobrepotencial total (η_T) está dado por la ecuación siguiente:

$$\eta_T = \eta_t + \eta_r + \eta_\Omega + \eta_d \quad (1)$$

Cuando se trabaja con cubiertas metálicas de gran conductividad y en medio de fuerza iónica relativamente alta (0,5 M), la caída óhmica puede despreciarse o bien determinarse por los métodos convencionales (2, 3). De esta forma la ecuación (1) se transforma en:

$$\eta_T = \eta_t + \eta_r + \eta_d \quad (2)$$

Si se realizan medidas en estado estacionario, como en general el sobrepotencial de transferencia de carga de los metales es bajo frente al sobrepotencial de difusión, resulta que este último es el determinante del sobrepotencial total y para conocer el η_T es necesario recurrir a sistemas de trabajo y de cálculo complicados, no siempre con resultados satisfactorios.

En cambio, cuando las medidas se hacen en estado no estacionario, se pueden determinar las constantes de tiempo de cada uno de los procesos asociados y la ecuación (2) se reduce a:

$$\eta_T = \eta_t + \eta_r \quad (3)$$

Es necesario señalar la importancia fundamental del sobrepotencial de reacción (η_r) ya que será en definitiva, el que indique el comportamiento relativo de una misma superficie en diferentes condiciones, es decir las reacciones químicas, anteriores o posteriores a la transferencia de carga. Por consiguiente se debe eliminar (o uniformar) el η_r para poder estudiar las reacciones de transferencia y cristalización y luego de conocidas éstas, ir introduciendo las sustancias que componen el medio en estudio para ver cómo se modifica

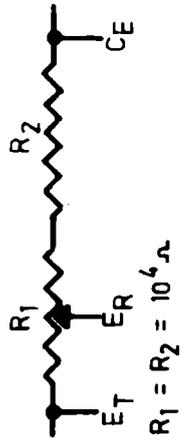


FIGURA 2

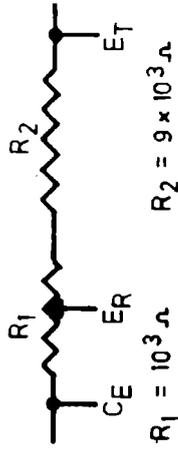


FIGURA 3

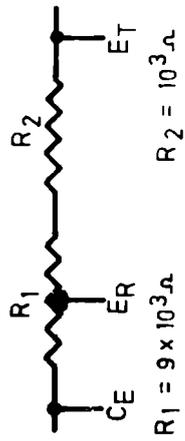


FIGURA 4

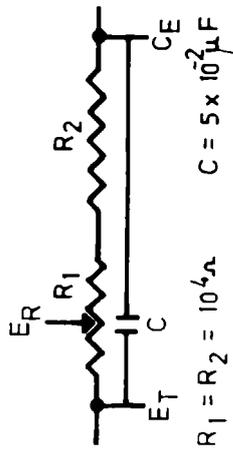


FIGURA 5

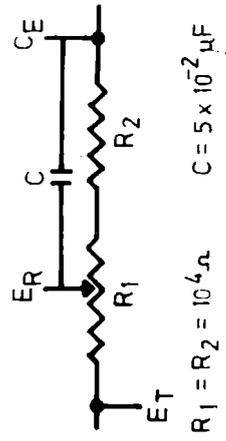


FIGURA 6

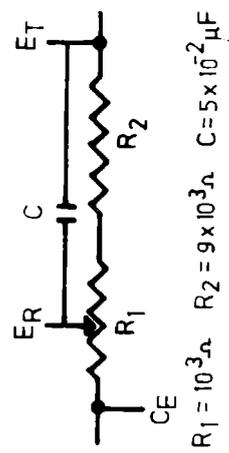
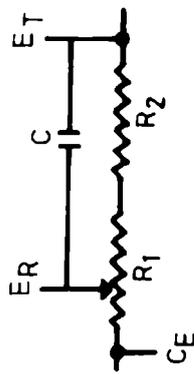
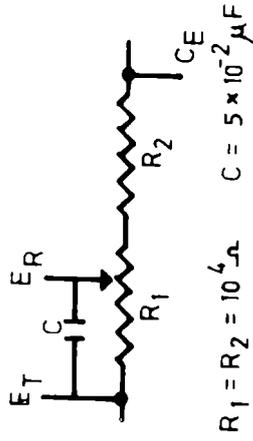


FIGURA 7



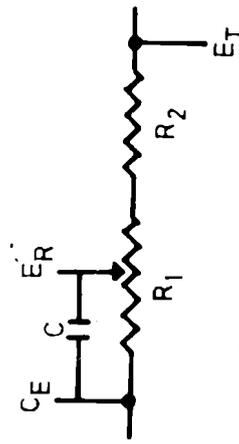
$R_1 = 9 \times 10^3 \Omega$ $R_2 = 10^3 \Omega$ $C = 5 \times 10^{-2} \mu\text{F}$

FIGURA 8



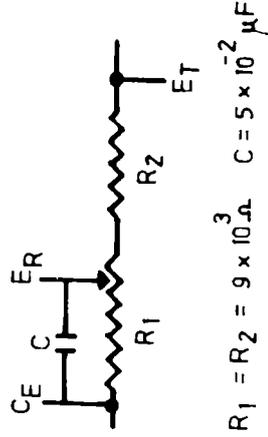
$R_1 = R_2 = 10^4 \Omega$ $C = 5 \times 10^{-2} \mu\text{F}$

FIGURA 9



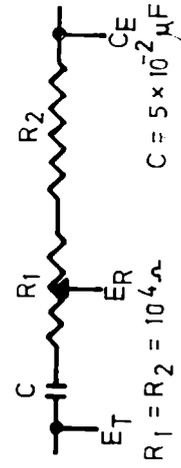
$R_1 = 10^3 \Omega$ $R_2 = 9 \times 10^3 \Omega$ $C = 5 \times 10^{-2} \mu\text{F}$

FIGURA 10



$R_1 = R_2 = 9 \times 10^3 \Omega$ $C = 5 \times 10^{-2} \mu\text{F}$

FIGURA 11



$R_1 = R_2 = 10^4 \Omega$ $C = 5 \times 10^{-2} \mu\text{F}$

FIGURA 12

el η_r y tratar se encontrar así las reacciones químicas representativas de cada caso.

Para lograr ésto se debe seleccionar un sistema patrón, donde el electrodo sea perfectamente reproducible y el medio no contenga sustancias que den lugar a reacciones químicas que participen en el control del proceso ($\eta_r = 0$). Así se obtiene la ecuación:

$$\eta_T = \eta_t$$

En las condiciones indicadas y efectuando las medidas de sobrepotencial-tiempo (técnicas de pulsos galvanostáticos) y corriente-tiempo (técnica de pulsos pseudopotenciostáticos) en estado no estacionario, se compone la correspondiente curva de polarización.

Cubiertas no conductoras

En este caso, la aplicación del sistema de medida, ya sea en estado estacionario o transitorio, conduce a la obtención de un alto sobrepotencial óhmico. Por lo tanto se recurre al método de medida de curvas de descenso (1), que consiste en determinar el sobrepotencial, sin pasaje de corriente por el electrodo de trabajo. El método se basa en la baja constante de tiempo vinculada al η_Ω ($\approx 10^{-6}$ seg) y por lo tanto haciendo las medidas en tiempos suficientemente pequeños y extrapolando a tiempo cero, se obtiene el sobrepotencial, libre de la caída óhmica. Esto se logra mediante el uso de un interruptor electrónico (4) que conecta el electrodo de trabajo con el de referencia al mismo tiempo que desconecta aquél del contraelectrodo. El criterio seguido para las demás medidas es similar al de las cubiertas de alta conductividad.

MODO OPERATORIO

Se emplea un circuito con baterías en el que se deben determinar simultáneamente las variaciones de corriente y potencial en función del tiempo. Para ello se hace uso de un osciloscopio de doble canal, Tektronix, modelo 5103 N/D13.

El circuito diseñado puede verse en la Figura 1 y consta fundamentalmente de:

- Una fuente de alimentación de corriente continua (B).
- Dos resistores R_1 y R_2 de $10^3 \Omega$ cada uno, de modo de obtener tensiones variables.

Un sistema de oposición (F), que lleva a cero la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo (E_T) y el electrodo de referencia (E_R), de manera de asegurar que no fluya corriente entre ellos. Se debe tener en cuenta esto debido a que la impedancia del osciloscópio, que es de $1\text{ M}\Omega$, resulta insuficiente. En estas condiciones, siendo nula la diferencia de potencial entre ambos electrodos, se consigue que el potencial del E_R sea igual al potencial de equilibrio del E_T en el electrolito correspondiente. Esto se logra mediante el sistema de oposición, constituido por una pila seca de 1,5 V, un resistor R_3 de $10^3\ \Omega$ y una celda de electrólisis (C), con tres electrodos adecuados al tipo de trabajo.

Un circuito auxiliar para electrólisis (E) está constituido por una batería de 6 V y un resistor R_5 de $10^4\ \Omega$, que permite obtener un electrodepósito sobre el E_T cuando esto sea necesario.

Luego, para cada valor de tensión aplicado, la diferencia de potencial que se establece entre ambos electrodos se mide en el canal del osciloscopio, que se utiliza como voltímetro. Se determina así en qué medida se aparta el potencial del E_T de su valor de equilibrio correspondiente al estado inicial. El pasaje de corriente entre el E_T y el contraelectrodo (CE), para cada valor de tensión, se registra en el segundo canal del osciloscopio, que mediante la incorporación de un resistor R_4 de $10^3\ \Omega$ funciona como amperímetro.

El sistema de medida fue ensayado mediante distintos circuitos equivalentes constituidos por varias combinaciones de resistores y capacitores.

CIRCUITOS ENSAYADOS

Para probar la respuesta del sistema de medida se armaron, haciendo uso de capacitores y resistores convencionales, once circuitos equivalentes, representativos de los diferentes casos posibles que se pueden plantear en una celda electroquímica y cuyo comportamiento teórico es perfectamente conocido (5).

Los esquemas correspondientes se muestran en las figuras 2 a 12. En ellas los electrodos se indican: E_T , electrodo de trabajo; E_R , electrodo de referencia; y C_E , contraelectrodo.

Las curvas características que se obtuvieron para diferentes valores de tensión se representan en los gráficos de las figuras 3 a 23, respectivamente.

El análisis de las curvas experimentales potencial-tiempo y

corriente-tiempo indica el grado de aproximación cuali y cuantitativo de la medida.

En el caso del circuito de la figura 11, la impedancia ya mencionada del osciloscopio permite que el capacitor se descargue a través de él, obteniéndose las curvas de la figura 22.

Los resultados obtenidos concuerdan satisfactoriamente con el comportamiento teórico que deben manifestar dichos sistemas.

Las aplicaciones de este sistema de medida a diferentes casos particulares se verán en otros trabajos de esta serie.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Erdey-Grúz, T.- Kinetics of Electrode Processes. Hungary, Wiley Interscience, London (1972).
- (2) Azzam, A. M., Bockris, J. O. M.- Nature, 165, 403 (1950).
- (3) Breiter, M., Guggenberg, T. H.- Z. Elektrochem, 60, 594 (1956).
- (4) Staicopoulos, D. S., Yeager, E., Hovorka, F.- Journal Electrochemical Society, 98, 68 (1951).
- (5) Lyon, W. V.- Transient Analysis of Alternating Current Machinery. Chapman & Hall, Ltd. London (1954).

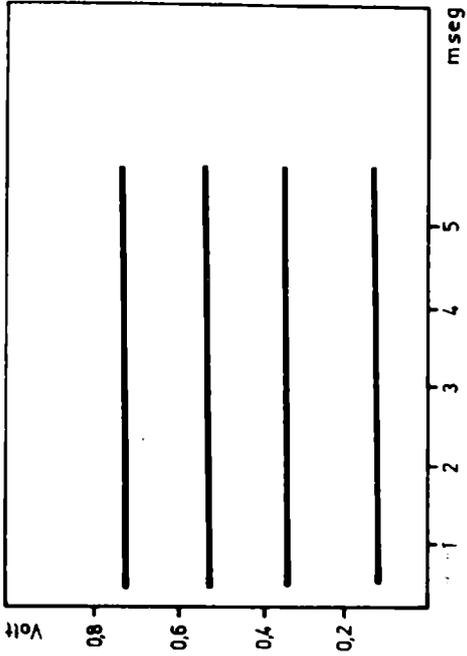


FIGURA 14

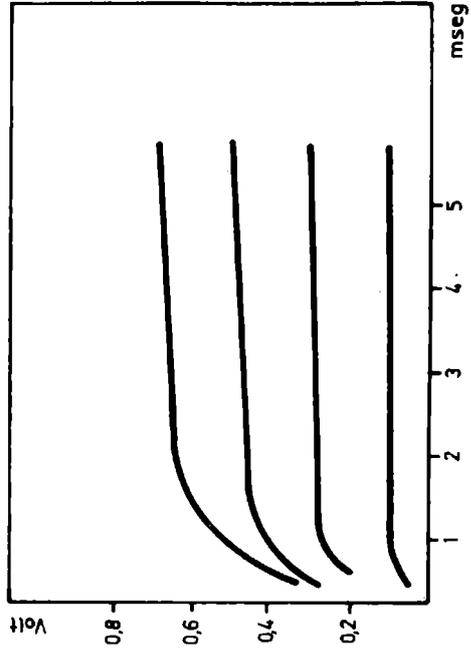


FIGURA 16

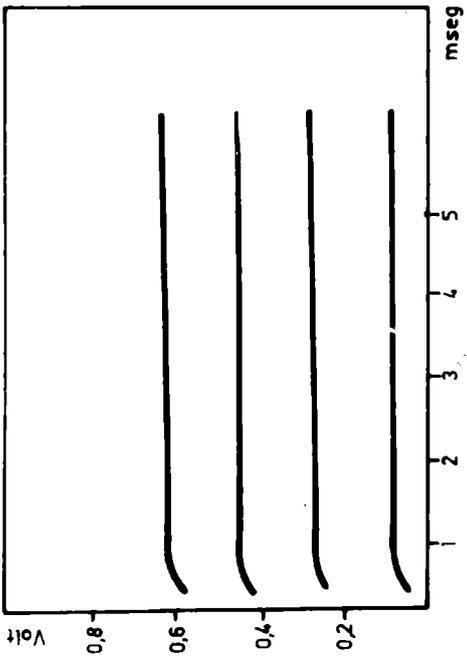


FIGURA 13

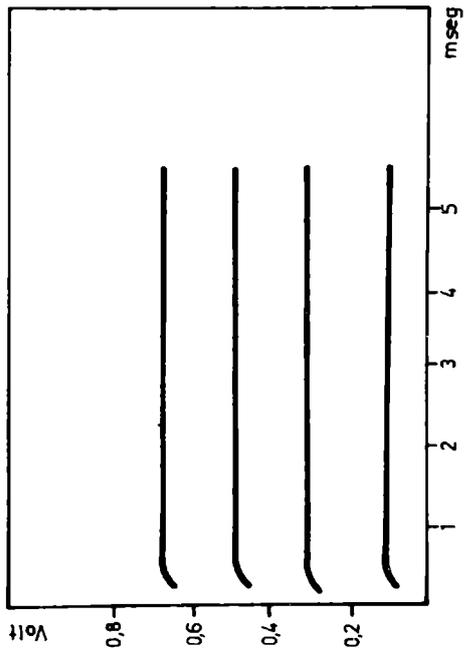


FIGURA 15

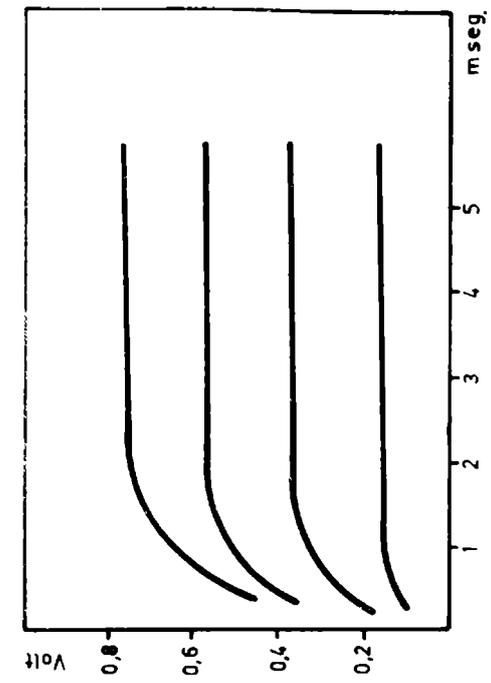


FIGURA 18

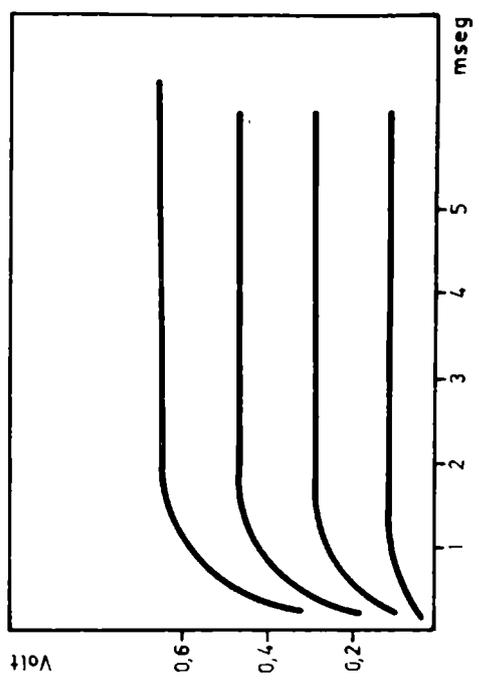


FIGURA 20

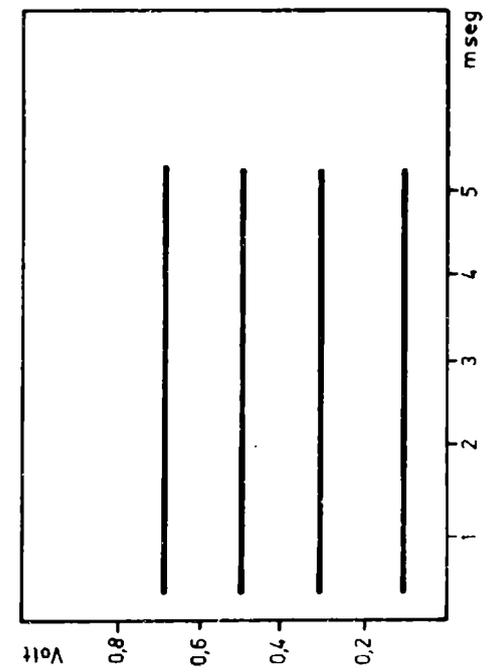


FIGURA 17

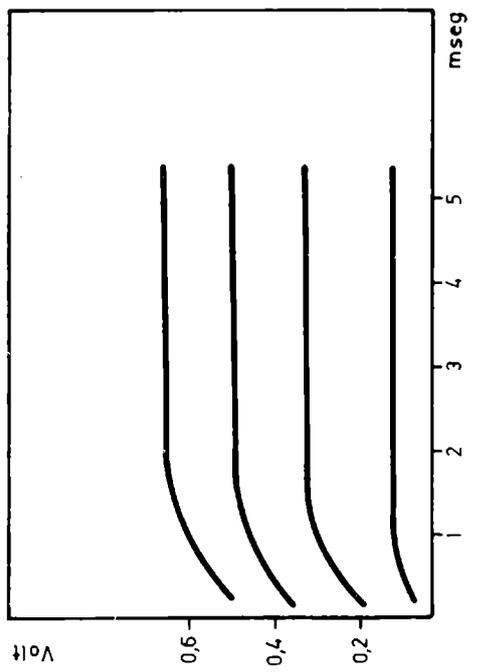


FIGURA 19

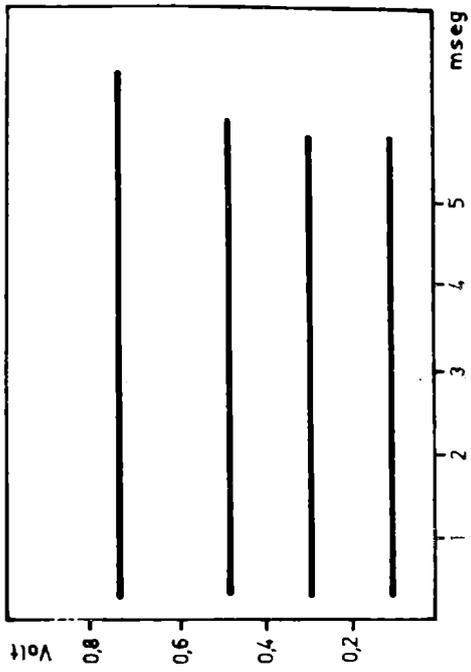


FIGURA 22

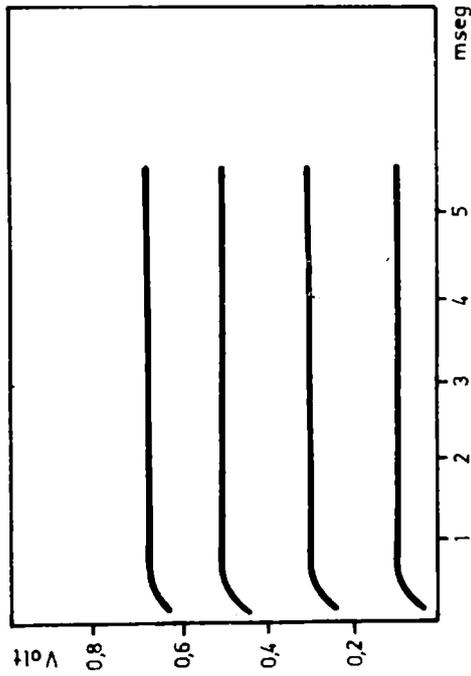


FIGURA 21

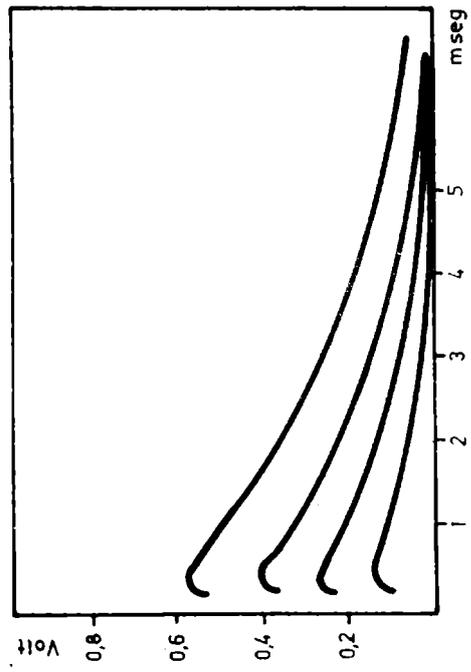


FIGURA 23