



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
INGENIERIA

FACULTAD DE QUÍMICA

**Determinación del mecanismo y cinética de
la reacción de desprendimiento de cloro
sobre el electrodo de acero DOX**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERIA QUÍMICA

INGENIERÍA QUÍMICA - POLÍMEROS

P R E S E N T A:

IGNACIO PÉREZ MENDOZA

TUTOR:

DR. FRANCISCO JAVIER GARFIAS VÁSQUEZ

2006





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dra. Martha Aguilar Martínez
Secretario: Dr. Pedro Roquero Tejeda
Vocal: Dr. Ignacio González Martínez
1er. Suplente: Dr. Juan Genescá Llongueras
2do. Suplente: Dr. Eliceo Sosa Hernández

Lugar donde se realizo la tesis:
Facultad de Química, U.N.A.M.

TUTOR DE TESIS:

DR. FRANCISCO JAVIER GARFIAS VÁSQUEZ

Índice

Introducción	1
Capítulo 1 “Aspectos generales”	
1.1	Antecedentes históricos 4
1.2	Conceptos básicos de electroquímica 5
1.3	Parámetros cinéticos (el factor de simetría β) 6
1.4	Electrocatalisis 11
1.4.1	Limitación de la rapidez de reacción por fenómenos de transporte 13
1.4.2	Factor de recubrimiento de la superficie 14
1.4.3	Determinación de la etapa controlante de la reacción 15
1.5	Determinación del mecanismo de reacción 16
1.6	Importancia del estudio de la reacción de cloro 20
1.7	Parámetros cinéticos y mecanismos de reacción para la reacción anódica del sistema Cl^-/Cl_2 21
1.7.1	Reacciones en electrodos metálicos 21
1.7.2	Materiales anódicos usados en la reacción de formación de cloro 26
1.7.2.1	Otras composiciones de ánodos y tendencias de materiales actuales 27
1.7.3	Características físicas y morfológicas de los electrodos ($\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$) 28
1.7.4	Electrodos DSA basados en óxido de estaño (SnO_2) 29
1.8	Transferencia de carga a través de las capas de óxido superficiales 30
1.9	Diseño de electrodos electrocatalíticos (estabilidad y degradación de materiales) 33
1.10	Descripción de las propiedades del “ACERO DOX™” 34
1.10	Objetivo principal 37
1.11	Objetivo particular 37
Capítulo 2 “Desarrollo experimental”	
2.1.1.1	Materiales y reactivos utilizados 38
2.2	Montaje del equipo 40
2.3	Descripción de los experimentos realizados 41
2.3.1	Variación de las condiciones de los experimentos 42
Capítulo 3 “Resultados y discusión”	
3.1	Caracterización electroquímica del comportamiento del Acero DOX™ 44
3.1.1	Electrodos nuevos 45
3.1.2	Influencia de la agitación 47
3.1.3	Influencia del pH 49
3.2	Determinación de la naturaleza de la capa formada en la superficie del electrodo 52
3.3	Determinación del mecanismo de reacción 57

Capítulo 4 “Conclusiones ”	68
<i>Bibliografía</i>	70
<i>Glosario</i>	74
<i>Apéndice</i>	
A.1 Electrólisis y polarización	76
A.2 Reacciones electroquímicas	78
A.3 La ecuación de Butler-Volmer	80
A.4 La ecuación de Tafel	82
A.5 Electrónica	82
A.5.1 Transferencia de carga	83
B.1 Métodos experimentales	85
B.1.1 Métodos electroquímicos	85
B.1.1.1 Sistema electrodo	85
B.2 Método de extrapolación de Tafel o de intersección	88

INTRODUCCIÓN

La electroquímica es un área de investigación relativamente nueva, que cada vez toma más importancia debido a que permite diseñar procesos generalmente no contaminantes, seguros de operar y fáciles de controlar en la mayoría de los casos. Es así, como se han podido crear procesos para fabricar sosa en grandes cantidades, procesos de purificación de agua, baterías, recubrimientos metálicos, procesos de electropolimerización, entre otros muchos que hacen de la electroquímica un área de gran interés en investigación.

El que un proceso electroquímico se pueda desarrollar más fácilmente que otro, está relacionado en gran medida con la naturaleza del electrodo que se utilice. De esto dependerá el consumo energético y la eficiencia en la producción que se obtenga. De ahí que muchas empresas gastan cuantiosas sumas de dinero en investigación y desarrollo de nuevos materiales que les permitan disminuir costos y eficientar sus procesos.

Concretamente para el proceso de producción de cloro, el cual es de gran interés económico a nivel mundial, se han probado infinidad de materiales desde grafito, pasando por electrodos metálicos como el platino, hasta recientemente los llamados electrodos dimensionalmente estables (DSA). Los metales nobles como el platino, oro y paladio, ya sea en su forma pura o dispersados en soportes adecuados, estos aunque presentan muchas de las cualidades que se desean en los materiales electródicos (estabilidad química, propiedades electrocatalíticas adecuadas, etc.) a nivel industrial, presentan el inconveniente de resultar muy caros para su uso. El grafito, aun cuando fue usado para este propósito por muchos años, tiene el inconveniente de requerir un alto valor de sobrevoltaje y no ser un material estable, éste tiende a irse consumiendo formando CO y CO_2 que además de ir erosionando la superficie del electrodo, contamina la producción de cloro generando costos adicionales de mantenimiento y purificación. Por último, los DSA han demostrado ser adecuados para este proceso, ya que se obtienen buenos rendimientos y su costo no es tan elevado como el de los metales nobles, sin embargo tienen el inconveniente de que con el tiempo se envenenan y disminuyen considerablemente su eficiencia, haciendo necesario ya

sea su reemplazo o cuando es posible su regeneración. Lo anterior pone de manifiesto que es necesario continuar investigando y desarrollando nuevos materiales que mejoren los procesos con los que se cuenta en la actualidad.

Dada la combinación de las fuertes condiciones de oxidación anódicas en la reacción de formación de cloro con adsorción de iones cloro, se presenta un fuerte efecto de despasivación en muchas interfaces metálicas, presentándose muchos problemas de corrosión, de ahí que no muchos materiales resultan adecuados para esta reacción en particular.

Un material recientemente desarrollado por el Dr. Luis Ximénez Caballero conocido como “Acero DOX” ha demostrado tener alta resistencia a ambientes corrosivos, lo que hace pensar que puede tener aplicación como material electrodo. Este material básicamente es acero recubierto de Níquel, Cobalto y Boro (Ni-Co-B).

Para poder hacer un uso eficiente de este material en aplicaciones de ingeniería electroquímica, es necesaria su completa caracterización, no sólo de sus propiedades mecánicas sino también de sus parámetros cinéticos, que resultan indispensables si se desea optimizar algún proceso en el que se use este material como electrodo. Este trabajo, tiene por objeto la caracterización electroquímica (parámetros cinéticos i_0 y coeficiente estequiométrico α) de dicho material, además de proponer el mecanismo más probable para la reacción de formación de cloro. Al final, la información recabada permitirá determinar si este material es o no, un candidato adecuado para su uso como ánodo en esta reacción.

La manera como se ha de proceder, básicamente es la siguiente: una vez que se cuente con los parámetros cinéticos (obtenidos experimentalmente), se debe plantear un posible mecanismo con base en la evidencia experimental con que se cuente. La variación de la corriente límite en función de las condiciones experimentales constituye un criterio para

aclarar el tipo de control que gobierna el proceso, es decir, si se trata de un sistema gobernado por transporte de materia (difusión) o por activación (transferencia de carga). Finalmente, para poder determinar si el mecanismo propuesto es el adecuado, se deben calcular los parámetros teóricos relacionados con dicho mecanismo (orden de reacción, coeficiente estequiométrico, coeficiente b de Tafel) y compararlos con los experimentales. El mecanismo aceptado como correcto, será aquel que mejor represente a la evidencia experimental.

CAPITULO 1 “Aspectos generales”

1.1 Antecedentes Históricos

Durante el siglo XX, la mayor preocupación de los electroquímicos fue cuantificar la rapidez de los procesos electródicos. El estudio de la rapidez de reacción, en términos generales se conoce como *cinética*, en el caso de la electroquímica, estos estudios constituyen la *cinética electroquímica* o cinética de los procesos de electrodo. Aunque los primeros estudios en este sentido fueron realizados por Tafel en 1905 [1], en general la investigación en este campo ha sido un proceso muy lento. Butler y Volmer realizaron contribuciones importantes a los estudios de *electrocinética*. El primero hizo una interpretación cinética de los *potenciales de Nernst* [1,2] y el segundo, formuló la relación existente entre la corriente y el potencial.

En la época contemporánea han sido muchos los científicos que han contribuido con su trabajo al desarrollo de la electroquímica, entre otros: Bockris, Conway, Delahay, Kortum, Pourbaix, Stern, etc. La preocupación actual de los electroquímicos la constituye el estudio de las interfases electrificadas que se encuentran presentes en prácticamente todos los fenómenos conocidos. Para algunos autores, la electroquímica debe dividirse en dos ramas: la *iónica* y la *electródica*. La primera trata de las propiedades de las partículas cargadas (iones, partículas coloidales, etc.) en el seno de las disoluciones, mientras que la segunda trata el equilibrio que se establece y los procesos que se dan en los electrodos. Ésta tiene que ver con la interfase que se forma siempre que dos fases son puestas en contacto, es decir aquella región que marca la transición entre una fase y otra, cuyas propiedades difieren marcadamente de las encontradas en cualquiera de las fases y que tienen que ver con el fenómeno eléctrico.

Los primeros pasos en el estudio de la cinética electroquímica, en ambientes controlados, fueron realizados por Frumkin en Moscú, pero una importante contribución fue la realizada por Jeroslav Heyrovsky quién, haciendo uso de mercurio, encontró que éste permitía manejar un electrodo con una superficie limpia y renovable, logrando con esto servir de

base de numerosas técnicas electroquímicas empleadas hoy en día [3,4,5]. Éstas y otras muchas aportaciones han servido de base a los actuales estudios en el área de cinética electroquímica.

1.2 Conceptos básicos de electroquímica

Para que exista un sistema electroquímico, éste debe reunir tres elementos: un electrodo en cuya superficie se lleva a cabo la oxidación de la o las especies electroactivas presentes en el sistema (ánodo), un electrolito y otro electrodo donde se producirá la reducción de dichas especies (cátodo). Una vez planteado el sistema electroquímico (cátodo-electrolito-ánodo) este puede seguir dos posibles caminos: una opción, es que dada la naturaleza de la combinación de los electrodos, el sistema tienda a generar energía (el caso de una pila) o que con la aplicación de una energía externa, éste produzca una reacción química, en este caso decimos que tendrá lugar una reacción de electrólisis.

Una vez que el sistema ha sido perturbado (se le ha sacado de su estado de equilibrio original), por la aplicación de una diferencia de potencial, se dice que se ha polarizado. Las reacciones electroquímicas son reacciones que se desarrollan en la interfase entre la superficie del electrodo y el electrolito; así la polarización trae consigo modificaciones importantes de dicha zona (orientación de cargas, procesos difusivos, etc.). Durante el curso de estas reacciones una de las especies perderá sus electrones mientras la otra los ganará. Este continuo intercambio de cargas produce una corriente eléctrica que fluye a través del sistema.

La rapidez de una reacción de electrodo, se puede definir en términos del número de moles de la especie electroactiva transformados por unidad de tiempo. Como la cantidad de sustancia transformada en el electrodo es proporcional a la carga transferida, resulta que la rapidez de la reacción es proporcional a la corriente. Dado que se trata de reacciones de superficie, comúnmente la rapidez de la reacción se define por unidad de área, dando origen al concepto de densidad de corriente i .

Cuando el sistema está en equilibrio, en cada uno de los electrodos se están desarrollando reacciones de oxidación y reducción, que dado que son de igual magnitud y de sentido contrario, no conducen a la formación real de algún producto en particular. Sin embargo, la magnitud en valor absoluto de dicha rapidez de transformación es importante por que nos indica que tan rápido o lento es dicho sistema, es decir, que capacidad de transformación de la sustancia electroactiva es capaz de producir. A dicho valor de rapidez, se le conoce como densidad de corriente de intercambio i_0 . Este es un parámetro cinético importante a considerar y que está relacionado con la naturaleza del material del que está hecho el electrodo. La adecuada selección de los materiales para algún sistema en particular, permite disminuir el consumo de energía necesario para que la reacción se desarrolle y en consecuencia su costo de operación. De la energía suministrada a un sistema, sólo una parte de esta es ocupada para activar la reacción de interés, esta fracción de energía útil está relacionada con otro parámetro cinético importante conocido como factor de simetría β .

El modelo que describe en términos generales la densidad de corriente neta para las reacciones electrolíticas, es la ecuación de Butler-Volmer, ésta puede ser simplificada a la ecuación de Tafel, cuando es aplicado un sobrepotencial grande ($|\eta| > \sim 75\text{mV}$) ya sea hacia la región anódica o catódica del sistema, haciendo que uno de los términos se haga despreciable con relación al otro. La importancia de la ecuación de Tafel, es que de esta expresión es posible obtener los parámetros cinéticos i_0 y β . Estos parámetros son necesarios para poder determinar el mecanismo de reacción de algún sistema, ya que permiten confirmar o descartar las hipótesis hechas sobre dicho mecanismo. En el *apéndice A* se describen con mayor detalle los conceptos básicos antes mencionados.

1.3 Parámetros cinéticos (el factor de simetría β)

Este factor aparece en la ecuación de Butler-Volmer. La importancia de esta expresión radica en el hecho de que permite establecer una relación directa entre la corriente de equilibrio (que representa la rapidez de transformación de las sustancias en la interface sin la influencia aceleradora del sobrepotencial) y los efectos eléctricos resultantes de aplicar un sobrepotencial. Es decir, abarca los aspectos eléctrico y químico de la transferencia.

El término β es el factor de simetría o coeficiente de transferencia de carga designado también como α . Comúnmente por convención se designa a β como el factor de simetría de la reacción y α como el coeficiente de transferencia de carga, en el caso de una reacción en un solo paso, o cuando el paso inicial es una transferencia de carga y al mismo tiempo es el paso limitante de la reacción, entonces $\beta \equiv \alpha$.

El significado físico del factor β , se puede entender como la fracción de energía suministrada que tiene influencia sobre la rapidez de reacción. Depende de la reacción que tiene lugar en la interfase y no de las manipulaciones hechas en el sistema. Los valores de β obtenidos experimentalmente para reacciones de intercambio electroquímico simple, de un solo electrón, oscilan generalmente alrededor de 0.5 (sólo si la transferencia de carga es de esfera externa) [74].

Si se considera lo que ocurre en una reacción simple de transferencia de carga, en la cual participa un donador y un metal que trabaja como aceptor, se encontrará que ocurren dos fenómenos:

- *El que corresponde a la ruptura del enlace entre la partícula que se va a transferir y la molécula o especie donadora en la que originalmente se encontraba.*
- *La formación del enlace entre la partícula intercambiada y el metal.*

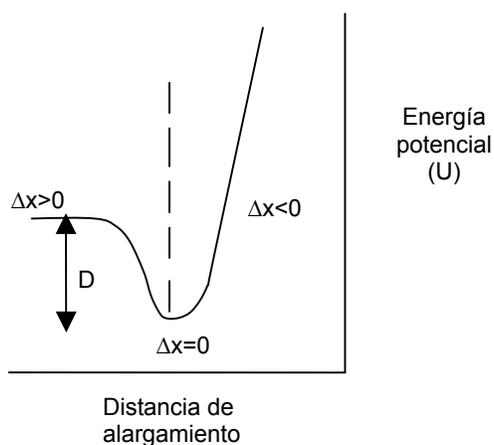


Figura 1. Relación energía potencial en función de la distancia de alargamiento, para la transferencia de carga de una partícula cargada y la superficie del electrodo.

En el primer caso cuando se alarga el enlace, aumenta la energía del sistema para finalmente romperse el enlace cuando el alargamiento es suficiente, como se muestra en la figura 1. Es relativamente complicado establecer una relación precisa entre la energía potencial y la distancia para sistemas de partículas en disolución, pero a partir de la espectroscopia se dispone de una relación simple para un proceso análogo de alargamiento y ruptura de una molécula diatómica, esto es por medio de la llamada ecuación de Morse.

$$U_x = D (1 - e^{-a \Delta x})^2 \quad (1)$$

Siendo U_x la energía potencial del sistema, Δx la distancia de alargamiento que llega a ser infinita cuando se rompe el enlace, en cuyo caso $e^{-a\Delta x}$ tiende a cero y $U = D$.

Por otra parte, cuando se estudia la formación del enlace entre el metal y la partícula intercambiada se tiene otra curva de Morse similar a la del caso anterior. Las dos curvas de Morse pueden asociarse para obtener un diagrama único, para lograrlo es necesario situar adecuadamente los mínimos de las dos curvas. Cuando las dos curvas se combinan se obtiene en la región intermedia de la curva de energía potencial-distancia, una región en forma de barrera que representa el salto de la partícula del donador al aceptor. Lo anterior se muestra en la figura 2.

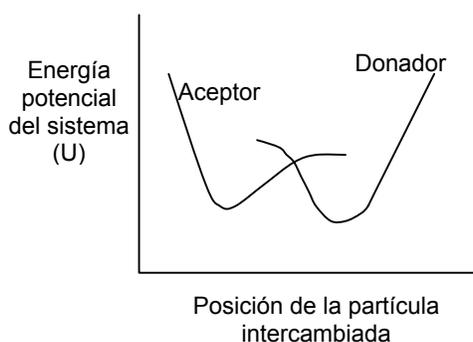


Figura 2. Superposición de las curvas de energía potencia para la transferencia de carga de un ion en la región de la doble capa

De esta forma la superposición de las curvas supone que la energía del sistema de tres cuerpos (donador, partícula intercambiada, aceptor) interaccionando entre si, se puede

obtener mediante la superposición apropiada de sistemas de dos cuerpos. Si se tomara en cuenta el efecto del tercer cuerpo, se vería que la energía del sistema tiende a bajar, generando una cresta redonda.

Si tomamos un punto sobre la curva energía-distancia del sistema y damos seguimiento a su trayectoria hasta la cresta de la barrera energética (estado activado) encontraremos, que una vez alcanzado este punto el progreso de la reacción se dará de forma garantizada. Sin embargo para que la partícula pueda alcanzar el estado activado es necesario realizar trabajo, el trabajo de activación química queda alterado por la presencia de un campo eléctrico. Al ascender la partícula hacia la cresta de la barrera en la presencia de un campo eléctrico se realiza mas trabajo, de ahí que se plantea la pregunta de cómo determinar el trabajo extra de activación.

Como primera aproximación al concepto del factor de simetría, se debe entender que el origen del trabajo eléctrico de activación nace a consecuencia de que durante el proceso de activación es necesario mover cargas a través de la diferencia de potencial que existe entre los estados inicial y activado. Por tanto será necesario saber que fracción de la distancia total del salto corresponde a la distancia entre el estado inicial y la cresta. A esta relación de distancias se le definió como *factor de simetría β* ,

$$\beta = \frac{\text{Distancia a lo largo de la coordenada de reacción entre el estado inicial y el activado}}{\text{Distancia a lo largo de la coordenada de reacción entre el estado inicial y final}}$$

De lo anterior se desprende el hecho de que en la reacción, sólo una parte de la diferencia de potencial a través de la doble capa y no la diferencia de potencial total es útil para que la reacción se lleve a cabo. Una segunda forma de entender el concepto del factor de simetría es el que lo relaciona con las pendientes de las curvas de energía potencial-distancia en lugar de una posición del vértice de la barrera de energía, como se muestra en la figura 3

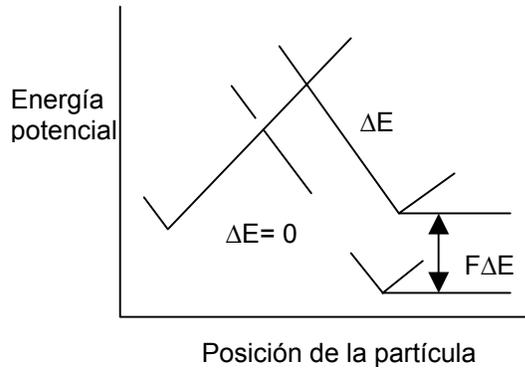


Figura 3. Curvas de Morse linealizadas.

El desplazamiento vertical procede de la aplicación de una diferencia de potencial absoluto ΔE a una interfase hipotética inicialmente a través de una diferencia de potencial nula $\Delta E=0$; pero el argumento es válido para cualquier cambio de potencial a través de la interfase. De esta forma, si el potencial de la doble capa inicialmente es ΔE_e (en el equilibrio) y después cambia en ΔE la curva se desplaza verticalmente en una energía F ,

$$F(\Delta E - \Delta E_e) = F\eta \quad (2)$$

Como consecuencia del desplazamiento, la energía de activación crítica (el factor del que depende su rapidez) se modifica desde E_e^\ddagger en el equilibrio a $E\eta^\ddagger$ para el sobrepotencial (véase figura 4). La diferencia ΔE^\ddagger entre las dos energías de activación se produce como consecuencia de la energía eléctrica $F\eta$ que se introdujo a la reacción.

$$\Delta E^\ddagger = \left(\frac{\tan \gamma}{\tan \gamma + \tan \theta} \right) F\eta \quad (3)$$

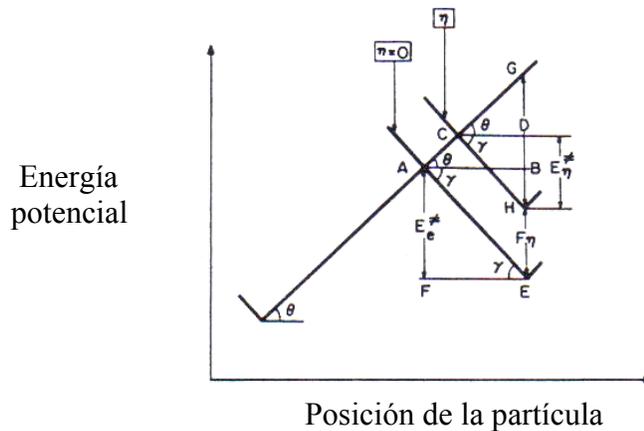


Figura 4. Diagrama de energía potencial de la partícula involucrada en la transferencia de carga en función de la posición de la partícula

Esta expresión describe el cambio de la energía de activación debido a un cambio en el campo eléctrico de la doble capa, que a su vez depende del aporte de energía eléctrica $F\eta$ y de una función trigonométrica cuyo valor no puede ser mayor que la unidad. Esta fracción determina la cantidad de la energía eléctrica suministrada que afecta a la energía de activación del sistema y por lo tanto a la energía neta de la reacción. De ahí que el factor de simetría se relaciona con la linealización de las curvas de Morse.

Redefiniendo β tenemos

$$\beta = \frac{\text{Cambio de la energía de activación } \Delta E^\ddagger}{\text{Cambio de la energía eléctrica } F\eta}$$

Tomando como referencia la figura 4 geoméricamente se puede definir el factor β como:

$$\beta = \left(\frac{\tan \gamma}{\tan \gamma + \tan \theta} \right) \quad (4)$$

1.4 Electrocatálisis

Electrocatálisis es una extensión de la palabra catálisis. Esta palabra se ha aplicado en la química para designar la alteración de la rapidez de una reacción química, producida por la presencia de una sustancia adicional, llamada catalizador, que no resulta químicamente alterada en el transcurso de la reacción. La palabra catálisis que se deriva del griego: *κατα* (abajo) y *λυσις* (aflojar, ayudar o facilitar) fue usada por primera vez por Berzelius [6] en 1835. Ya que la catálisis puede resultar de aditivos homogéneos y/o heterogéneos, según el sistema bajo estudio, se hace la distinción entre la catálisis homogénea y la catálisis heterogénea. El uso de este concepto se extendió a los sistemas que implican una interfase sólido/líquido. En esta interfase se llevan a cabo las reacciones electroquímicas. De ahí que la catálisis en sistemas electroquímicos se conozca con el nombre de *electrocatálisis*. Así este fenómeno puede definirse como, el estudio o la determinación de la cinética de una reacción, en función de parámetros macroscópicos como el potencial aplicado al electrodo, concentración, y temperatura. La electrocatálisis constituye una fuente de información de las reacciones heterogéneas multielectrónicas, que implican especies reactivas y productos que transfieren sus electrones en la interfase electrodo-electrolito.

Esto demuestra claramente que la electroquímica es un componente importante en la tecnología de muchas industrias. En especial, es de destacar el papel que desempeña la electroquímica en el desarrollo de nuevos materiales y la explotación de diferentes recursos químicos con el fin de proveer sistemas de alta densidad de energía necesarios para proteger el medio ambiente.

Otro sistema heterogéneo de importancia tecnológica, es aquel que forma una interfase sólido/gas. Cualquiera que sea el sistema heterogéneo, podemos definir nuevamente y en forma general que la electrocatálisis trata con reacciones entre las especies que se adsorben sobre la superficie de un catalizador. El papel de la superficie electrocatalítica, es el de proveer un camino energéticamente favorable para la reacción. Naturalmente, con el fin de encontrar una explicación acerca de la actividad catalítica de las sustancias, es esencial examinar las propiedades de la superficie y no tanto el seno del material [7]. La característica de un átomo en la superficie, es que éste tiene menos átomos vecinos que el átomo en el interior o en el seno del material. Esta coordinación no-saturada es la razón por la cual las propiedades electrónicas, vibracionales y algunas veces las posiciones cristalográficas de los átomos en la superficie, difieren de la de los átomos en el seno del material [8]. Por otro lado, las palabras activación y superficie de electrodo, son términos muy usuales e inexactos que involucran un trabajo experimental y teórico a nivel molecular y/o atómico. Es por eso que experimentos a nivel microscópico (en interfases sólido-gas o sólido-líquido) han recibido un impulso importante en la última década y nuevas ideas han surgido que dan una nueva visión de la problemática. La reacción con los sitios de superficie y su reactividad hacia el reactivo en la interfase, puede dar lugar a la formación de complejos de superficie. La oxidación del agua, la reducción del dióxido de carbono, la reducción del oxígeno molecular, la oxidación de alcoholes (por ejemplo metanol), etc., son algunos procesos relevantes de interés tecnológico para el desarrollo de sistemas de energías sustentables como generadores electroquímicos (celdas de combustible).

De igual manera que para reacciones químicas en fase homogénea, pueden emplearse diversos catalizadores para disminuir la energía de activación de la reacción, y así poder aumentar la velocidad de la misma en reacciones heterogéneas del tipo de las que suceden

en la interfase electrodo-solución. En electrocatálisis lo que se pretende es aumentar el valor de la i_o . Los catalizadores pueden estar adsorbidos sobre el electrodo o estar en solución [9]. Existen muchas reacciones que son importantes en la tecnología electroquímica y que son catalizadas por especies adsorbidas. Entre ellas se destacan la producción de hidrógeno, oxígeno y cloro.

Para que una reacción se lleve a cabo intervienen dos factores:

- *El factor termodinámico, el cual predice si la reacción se puede o no desarrollar de forma “espontánea” y,*
- *El factor cinético, el cual establece en términos reales si la reacción se realiza en un tiempo adecuado (de nada serviría una reacción que tardara meses en realizarse). Es decir es necesario conocer la rapidez con la que la reacción se desarrolla.*

1.4.1 Limitación de la rapidez de reacción por fenómenos de transporte

Cuando a un electrodo se le impone un potencial tal que se produzca una reacción electroquímica que consuma una sustancia disuelta poco concentrada, esta reacción se detendrá en cuanto la especie electrolizada desaparece de la superficie del electrodo, si no intervienen fenómenos de transporte que aseguren traer la sustancia electrolizada (reactivo) del seno de la solución hacia el electrodo [10,11].

Este transporte se produce en parte, por la agitación de la solución que se puede realizar mecánicamente por medio del electrodo mismo (electrodo giratorio o vibratorio). Este tipo de agitación ayuda a homogeneizar el sistema. Por otra parte también se produce transporte por difusión, debido al gradiente de concentración presente en la solución, generando un desplazamiento de las especies iónicas de las regiones de mayor concentración a las de menor concentración. En nuestro caso, la menor concentración está presente en la superficie del electrodo donde se están consumiendo las especies electroactivas, en tanto que los productos de reacción se difunden en sentido contrario. La difusión resulta de la

electrólisis y permite a la reacción electroquímica seguir su curso, aunque la solución y el electrodo estén totalmente inmóviles.

1.4.2 Factor de recubrimiento de la superficie θ

Originalmente, en la ecuación de Butler-Volmer se supuso que, salvo los factores correspondientes a la barrera de energía potencial, la densidad de corriente únicamente depende de las concentraciones de los reactivos en la región de la interfase formada por la disolución. La superficie del metal siempre se consideró vacía, es decir no bloqueada por ninguna especie. Sin embargo, el electrodo se encuentra casi completamente recubierto, por lo menos de moléculas de agua. Además de eso, también existe la posibilidad de que sobre él haya iones adsorbidos por contacto y moléculas orgánicas presentes en la región comprendida entre el electrodo y el electrolito.

El efecto que tienen las especies adsorbidas sobre la velocidad de la reacción superficial, depende de la especie involucrada y de la reacción misma. Por ejemplo, las moléculas de agua que cubrirán la mayor parte de la superficie metálica, no ejercerán ningún efecto directo sobre la reacción,



Por otro lado, para esta misma reacción, los átomos de hidrógeno adsorbido bloquearán la superficie. Si llamamos θ a la *fracción* de superficie cubierta (el área ocupada) con átomos de hidrógeno adsorbidos, de ahí que la reacción sólo puede desarrollarse sobre la superficie *libre* es decir, sobre $(1 - \theta)$ de la superficie del electrodo.

Así, al escribir la forma exponencial de la ecuación de Butler-Volmer es necesario introducir una corrección. De manera que en la expresión para la densidad de corriente de intercambio se debe tomar en cuenta el recubrimiento de equilibrio, θ_e .

$$i_0 = \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right) \exp\left(\frac{-\beta F \Delta \Phi}{RT}\right) c_{\text{H}_3\text{O}^+} (1 - \theta_e) \quad (5)$$

Cuando el sobrepotencial pasa a la región de dependencia exponencial de i en función de η , el recubrimiento de la superficie puede pasar de θ_e a θ , siendo θ el recubrimiento (dependiente del sobrepotencial) para η . Por lo tanto, se escribe,

$$i = \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right) \exp\left(\frac{-\beta F \Delta \Phi}{RT}\right) c_{H_3O^+} (1 - \theta) \exp\left(\frac{-\beta F \eta}{RT}\right) \quad (6)$$

$$= i_0 \frac{(1 - \theta)}{(1 - \theta_e)} \exp\left(\frac{-\beta F \eta}{RT}\right) \quad (7)$$

y en el caso especial en que $\theta_e \rightarrow 0$, la ecuación se reduce a:

$$i \approx i_0 (1 - \theta) \exp\left(\frac{-\beta F \eta}{RT}\right) \quad (8)$$

El procedimiento para corregir las ecuaciones, teniendo en cuenta el recubrimiento de superficie, cuando no es el de equilibrio, consiste en: (I) escribir la concentración real en la ecuación de Butler-Volmer o su caso especial destacado, y (II) transformar esta ecuación en una en la cual participe la i_0 , que contiene la concentración en el seno de la disolución.

Así, al reflexionar acerca de la concentración de los *productos intermedios adsorbidos* durante una reacción electroquímica, se obtiene una versión modificada de la ecuación de Butler-Volmer. La influencia de θ (la fracción de la superficie bloqueada) puede ser importante numéricamente, pues en algunas circunstancias, θ llega a aproximarse a la unidad. Entonces, $(1 - \theta)$ es muy pequeño y su variación con el potencial tiene un efecto importante sobre la densidad de corriente.

1.4.3 Determinación de la etapa controlante de la reacción

Para dilucidar el tipo de control de una reacción electroquímica, se dispone de distintos criterios. Por ejemplo, la variación de la corriente límite en función de las condiciones experimentales, constituye un criterio para aclarar el tipo de control del proceso. Así, la corriente límite en el electrodo de disco rotatorio varía con la raíz cuadrada de la velocidad de rotación, si la reacción está controlada por difusión, pero es independiente de esta velocidad, cuando está gobernada por transferencia de carga. El análisis de la variación de la corriente límite permite determinar el tipo de control de la reacción.

Los métodos experimentales no estacionarios suelen ofrecer también buenos criterios para discernir la naturaleza de los procesos de electrodo. Los métodos periódicos presentan diferencias características entre los distintos tipos de impedancias, en cuanto permiten distinguir las contribuciones de transferencia de carga, de difusión, de reacción y de cristalización, en función de la variación de la impedancia con la frecuencia.

1.5 Determinación del mecanismo de reacción

La formulación del mecanismo de un proceso de electrodo no es tarea sencilla, y requiere emplear a fondo toda la información disponible sobre el sistema en estudio y de cierta experiencia en este tipo de análisis.

La ecuación de Tafel permite el cálculo gráfico del coeficiente de transferencia y de la densidad de corriente de intercambio, de una manera gráfica por medio de la representación del sobrepotencial η , en función del logaritmo de la densidad de corriente, $\log(i)$. A su vez el coeficiente de transferencia contribuye a aclarar la etapa determinante de la velocidad, aunque hay que tener presente que mecanismos distintos pueden conducir a un mismo valor de este coeficiente. El estudio de la variación de la densidad de corriente de intercambio con la concentración de las especies que intervienen en la reacción, constituye también una buena ayuda para dilucidar el mecanismo del proceso.

El cálculo del orden de reacción p_i , se puede efectuar por medio de la ecuación,

$$\left(\frac{\partial \ln i}{\partial \ln c_j} \right)_E = p_j \quad (9)$$

tomando como datos los resultados de varios ensayos a distintas concentraciones de las especies que toman parte en la reacción. Al analizar los resultados hay que tener en cuenta los posibles efectos de la estructura de la doble capa sobre el orden de reacción, y también que este parámetro depende del recubrimiento del electrodo cuando la reacción viene acompañada por fenómenos de adsorción.

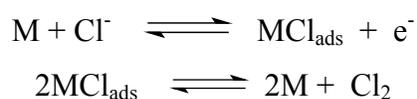
La metodología correspondiente, está basada en la experiencia y dado que no existen reglas definidas, hay que recurrir al criterio para establecer en base a la evidencia experimental, un

modelo hipotético, que será rechazado o validado después de haber evaluado los parámetros cinéticos correspondientes al mecanismo propuesto [9].

La gráfica experimental de la densidad de corriente en función del potencial, permite establecer las condiciones para efectuar las determinaciones coulombimétricas del número de electrones implicados en el proceso, el análisis de los productos de reacción y demás especies presentes en la disolución, permite establecer el modelo de la reacción global. El estudio de la corriente límite, obtenida de las curvas intensidad de corriente en función del potencial, permite fijar la naturaleza del proceso. Dado que a partir del estudio del comportamiento de la corriente límite se puede determinar la naturaleza del proceso electroquímico estudiado, y debido a que la corriente límite depende de la concentración de la especie reaccionante, es muy importante que en los datos obtenidos se corrija el efecto causado por la difusión. Y de esta manera, las curvas de intensidad-potencial generadas, proporcionen datos correctos a la hora de calcular los parámetros cinéticos (i_0 , α , coeficiente b de Tafel).

Esta información se complementa con la investigación de eventuales fenómenos de adsorción y la determinación de posibles compuestos intermediarios de reacción. El análisis de los datos obtenidos permite formular una serie de mecanismos que pueden explicar razonablemente el proceso. Los parámetros cinéticos calculados para cada uno de los mecanismos postulados se comparan con los determinados experimentalmente, y de esta comparación se obtiene el mecanismo aceptable.

A continuación se presenta un ejemplo de cómo se deben determinar los parámetros teóricos para un proceso electroquímico. En este caso particular, se trata de la reacción anódica de formación de cloro y según el mecanismo de Butler-Volmer,



A partir de este mecanismo propuesto, se deberán desarrollar las ecuaciones de intensidad de corriente (rapidez) correspondientes a cada etapa, procediendo de la siguiente manera:

a) Como primer criterio, se debe suponer a la primera etapa como la etapa que determina la rapidez de la reacción,

$$i_1 = Fk_1(1-\theta)C_{Cl^-} \exp\left(\frac{\beta_1 FE}{RT}\right) \quad (10)$$

si la primera etapa se considera la controlante, la segunda etapa se considera en estado de equilibrio. De ser así, se procede a calcular el coeficiente b , el cual por definición es,

$$b = \left(\frac{\partial E}{\partial \ln i}\right)_c \quad (11)$$

Tomando $\beta_1=0.5$ y bajo la hipótesis de que el sistema se ajusta a una isoterma de adsorción de tipo Langmuir ($\theta \rightarrow 0$), resulta,

$$b = 2.3 RT/\beta F \approx 120 \text{ mV/década} \quad (12)$$

El orden de reacción se determina a partir de la ecuación (12), y se obtiene,

$$p = \left(\frac{\partial \ln i}{\partial \ln c}\right)_E = 1 \quad (13)$$

b) Considerando ahora a la segunda etapa como la etapa controlante, a la primera le corresponde estar en estado de equilibrio y por lo tanto, desarrollando las expresiones correspondientes a i_1 e i_{-1} (las corrientes anódica y catódica de la primera etapa) se tiene,

$$i_1 = Fk_1(1-\theta)C_{Cl^-} \exp\left(\frac{\beta_1 FE}{RT}\right) \quad (14)$$

$$i_{-1} = Fk_{-1}\theta \exp\left(\frac{-[1-\beta_1]FE}{RT}\right) \quad (15)$$

Si están en equilibrio, entonces $i_1 = i_{-1}$

$$Fk_1(1-\theta)C_{Cl^-} \exp\left(\frac{\beta_1 FE}{RT}\right) = Fk_{-1}\theta \exp\left(\frac{-[1-\beta_1]FE}{RT}\right) \quad (16)$$

Simplificando y reagrupando términos en la ecuación

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = \frac{k_1 C_{Cl^-} \exp\left(\frac{\beta_1 FE}{RT}\right)}{k_{-1} \exp\left(\frac{-[1-\beta_1] FE}{RT}\right)} \quad (17)$$

Esta ecuación es del tipo de la isoterma de Langmuir.

Si $\theta \rightarrow 0$ de acuerdo a la isoterma de Langmuir y $K^* = k_1/k_{-1}$,

$$\theta = K^* C_{Cl^-} \exp\left(\frac{FE}{RT}\right) \quad (18)$$

Para i_2 (la densidad de corriente de la segunda etapa) se tiene una ecuación de la siguiente forma,

$$i_2 = Fk_2 \theta \exp\left(\frac{\beta_2 FE}{RT}\right) \quad (19)$$

sustituyendo el valor de θ , resulta

$$i_2 = Fk_2 \left[K^* C_{Cl^-} \exp\left(\frac{FE}{RT}\right) \right] \exp\left(\frac{\beta_2 FE}{RT}\right) \quad (20)$$

considerando $\beta_2 = 0.5$ y obteniendo el producto de los exponentes,

$$i_2 = Fk_2 K^* C_{Cl^-} \exp\left(\frac{3FE}{2RT}\right) \quad (21)$$

A partir de esta expresión se puede despejar E y derivar con respecto a i (ver ecuación 11), para de esta manera obtener el coeficiente b correspondiente para este caso, obteniéndose,

$$b = 2.3 \left(\frac{2}{3} \frac{RT}{F} \right) \approx 40mV / decada$$

mientras que para el orden de reacción p (ver ecuación 13) se obtiene un valor de uno con respecto al Cl^- .

Aunque un mecanismo sea aceptable, es conveniente su comprobación mediante distintos métodos experimentales, teniendo presente desde luego, el efecto de la alteración de las condiciones de trabajo sobre el proceso estudiado. Así se puede decidir no sólo si un mecanismo es razonable, sino también eliminar ciertos mecanismos considerados como probables. Este es uno de los puntos más delicados de la Electrónica, que requiere la combinación de la técnica con cierto arte y mucha reflexión.

1.6 Importancia del estudio de la reacción del cloro

El objetivo de estudiar esta reacción, además de su interés científico, radica en el hecho de que el cloro interviene, directamente o como intermediario, en más del 50% de la producción química industrial a nivel mundial [10].

Industrialmente el cloro se obtiene por medio de la reacción de electrólisis del cloruro de sodio (NaCl). Dicha reacción, además del cloro, permite obtener sosa cáustica (NaOH) e hidrógeno (H₂), ambos productos también resultan de un alto valor comercial. Por cada 1.7 toneladas de cloruro sódico se obtiene 311 m³ de cloro, 1.13 toneladas de sosa cáustica y 315 m³ de hidrógeno [11]. Básicamente, existen tres métodos electroquímicos de producción de cloro a partir de una disolución de NaCl (salmuera) estos son:

- *Celdas de mercurio*
- *Celdas de diafragma*
- *Celdas de Membrana*

De los tres métodos, el más eficiente sigue siendo el de celdas de mercurio, aunque por factores ecológicos se está sustituyendo por la producción en celdas de membrana.

Desde el punto de vista electroquímico, la reacción de formación de cloro tiene varios aspectos interesantes, entre los que se encuentran:

- *Estequiométricamente hablando es una de las pocas reacciones en las que se logra la formación de hidrógeno H₂ (en el cátodo) requiriendo para ello la descarga de dos iones Cl⁻ para la formación de una molécula diatómica de cloro gas, habiendo sido necesaria una etapa de recombinación química o electroquímica.*
- *Se desarrolla con un rendimiento coulombimétrico cercano al 96 %, excepto en soluciones diluidas donde algo de O₂ y oxiclóruos pueden ser generados*
- *Es una reacción anódica que sigue un mecanismo similar al de formación catódica de hidrógeno, del que se cuenta con mucha información*
- *Al igual que la reacción de hidrógeno, su cinética es sensible a las propiedades electrocatalíticas y adsorptivas del material del electrodo, tanto para el reactivo Cl⁻ y la especie intermedia Cl[•]*

- *Dado que se trata de una reacción anódica que procede generalmente en medio acuoso, la reacción se desarrolla muy comúnmente en una superficie que presenta formación de una capa de óxido, en tanto que en otros casos como en los electrodos dimensionalmente estables esa capa de óxido es inducida intencionalmente.*

Por último cabe señalar, que dada la combinación de las fuertes condiciones de oxidación anódicas en que la reacción de formación de cloro se desarrolla, se presenta un fuerte efecto de despasivación en muchas interfaces metálicas, presentándose muchos problemas de corrosión, de ahí que sean pocos los materiales que cumplen los requerimientos necesarios para ser usados en dicha reacción.

1.7 Parámetros cinéticos y mecanismos de reacción para la reacción anódica del sistema Cl⁻/Cl₂

1.7.1 Reacciones en electrodos metálicos

Desde el punto de vista puramente termodinámico, la reacción de formación de oxígeno está favorecida sobre la del cloro (recordemos que ambas son reacciones anódicas). Como puede verse por medio de las ecuaciones de potencial de equilibrio para cada sistema:

$$E_{O_2/H_2O} = 1.23 + K \log (a_{H^+} p_{O_2}^{1/4} / a_{H_2O}^{1/2}) \quad (22)$$

$$E_{Cl_2/Cl^-} = 1.36 + K \log (p_{Cl_2}^{1/2} / a_{Cl^-}) \quad (23)$$

donde $K = -RT/nF$.

Sin embargo, cinéticamente la reacción de cloro es la que está más favorecida, obteniéndose con altos rendimientos.

Se sabe que la cinética de oxidación anódica para el sistema Cl⁻/Cl₂ es fuertemente dependiente del rango de potencial aplicado. Littauer y Shreir [14] demostraron que al trabajar con electrodos de platino, esta reacción presenta dos regiones lineales, en las gráficas de E_a vs $\log(i)$. Una de ellas a valores de potencial $E_a < 1.6$ V (SHE) en tanto que la otra se presenta a valores de potencial $E_a > 2.0$ V (SHE). En este último rango, se cree que la presencia de oxígeno adsorbido sobre la superficie del electrodo juega un papel

importante en el comportamiento observado. Es posible que bajo estas condiciones, la reacción tenga lugar sobre una superficie completamente oxidada, que como es de entender posee propiedades diferentes a las que tendría de no estar oxidada y que cambia el comportamiento del material.

Existen tres mecanismos propuestos para esta reacción, como son:

a) Mecanismo de Volmer-Tafel: (24)



b) Mecanismo de Volmer-Heyrovsky; (25)



c) Mecanismo de Erenburg-Krishtalik (26)



De los cuales, en términos generales, se considera como el modelo más aceptado el de Volmer-Tafel.

Sin embargo, algo en lo que los autores no pueden ponerse de acuerdo, es en cual de las etapas del mecanismo se presenta la etapa controlante del proceso. Para Tedoradse [15] el mecanismo de Volmer-Tafel ajusta mejor, con la etapa uno como la etapa controlante, algo que ya anteriormente había afirmado Ershler [16].

Posteriormente, Fiata [17] estableció que para un electrodo de titanio recubierto electrolíticamente de platino, un mecanismo anódico del tipo Volmer-Heyrovsky debe descartarse porque los datos experimentales (la resistencia a la transferencia de carga y la corriente de intercambio) no ajustan con la ecuación de Vetter (27) [18], para el caso de un

mecanismo simétrico de dos etapas de transferencia de carga. Esto confirma la hipótesis de que el mecanismo mas aceptado es el de Volmer-Tafel. La ecuación que describe un comportamiento simétrico, es la siguiente

$$\left(\frac{\partial n}{\partial i}\right)_{i \rightarrow 0} = \frac{RT}{4F} \left(\frac{1}{i_{0,anodo}} + \frac{1}{i_{0,catodo}} \right) \quad (27)$$

Otras investigaciones, sugieren la posibilidad de que la segunda etapa del mecanismo de Volmer-Tafel sea la etapa controlante. Recientemente, dicho mecanismo con la segunda etapa como la controlante ha sido señalado como la única manera de explicar los bajos coeficientes b de Tafel (el valor de la pendiente de la ecuación de Tafel) con valores de 0.030 V / década a 30°C, obtenidos al trabajar con ánodos de titanio recubiertos de platino en soluciones saturadas 1 M de NaCl. Esta discordancia en cuanto a cual debe ser la etapa controlante puede tener su origen en la concentración de Cl⁻ y en los potenciales de electrodo, factores que afectan la rapidez de ambas etapas. La rapidez para la primera etapa de este mecanismo se expresa por medio de la ecuación:

$$v = (kT/h) a_{Cl^-} (1-\theta) \exp^{(-\Delta G_1^\ddagger/RT + (1-\alpha) FAE/RT)} \quad (28)$$

donde k es la constante de Boltzmann, h la constante de Planck, $(1-\theta)$ la superficie disponible, y ΔG_1^\ddagger la energía de activación química. En tanto que la rapidez para la segunda etapa está dada por:

$$v = \left(\frac{kT}{h}\right) K a_{Cl^-}^2 \exp\left(\frac{2F\Delta E}{RT}\right) \quad (29)$$

donde K es la constante de equilibrio para la primera etapa del mecanismo de Volmer-Tafel. Yokoyama y Enyo [19] demostraron que a potenciales de electrodo por encima de 1.42 V (SHE) la primera etapa es la controlante, sin embargo a potenciales por debajo de 1.3 V (SHE) el paso controlante se vuelve la segunda etapa.

Uno de los factores que podría explicar algunas de las diferencias encontradas entre los datos existentes, es el grado de oxidación de la superficie del electrodo, además del pretratamiento y las técnicas de medición usadas por cada autor.

La influencia de la capa del oxígeno adsorbido en los parámetros electroquímicos, está descrita en la literatura [14,15,20-25]. Uno de estos estudios fue realizado por Tedoradse [15] cuyo punto de partida se desarrolló a partir de la ecuación (28), quien encontró a partir de un estudio experimental, que la rapidez de reacción disminuye exponencialmente en función del *recubrimiento de oxígeno*. Tedoradse se apoyó en la hipótesis de que el oxígeno adsorbido está en equilibrio con respecto al H_{aq}^+ y al H_2O .

De esta manera, la expresión para la rapidez de esta etapa resulta:

$$v = \frac{kT}{h} a_{Cl^-} (1 - \theta) \exp\left(\frac{-\Delta G_1^\ddagger + (1-\alpha)F\Delta E}{RT}\right) \exp(-K a_{H^+}^{-2} \exp(2F\Delta E / RT)) \quad (30)$$

La ecuación anterior predice un aumento exponencial de corriente, con un aumento en el potencial de electrodo hasta un máximo, para después tener una disminución como realmente se observa, en mayor o menor grado dependiendo de la velocidad de barrido. De la ecuación (30) se puede obtener fácilmente la expresión para la corriente máxima i_{max} ,

$$i_{max} \approx a_{Cl^-} a_{H^+}^{1/2} \quad (31)$$

Esta es una expresión que ajusta bastante bien con los datos experimentales. Sin embargo, el procedimiento descrito no da un significado fisicoquímico de la reacción que ocurre en una superficie oxidada, y puede criticarse sobre todo por la hipótesis de adsorción de oxígeno en equilibrio con H_{aq}^+ y H_2O . Lo anterior no se verifica en la práctica, como se muestra claramente por la dependencia de i_{max} con la velocidad de barrido del potencial. Por tanto, la ecuación (30) sólo puede ser considerada como una expresión operacional.

La influencia de oxígeno adsorbido se puede explicar de forma cualitativa, teniendo en cuenta la disminución de área disponible para los iones Cl^- y las reacciones secundarias que generan especies intermedias con un consecuente aumento en la energía libre al ser adsorbidas estas especies (como pueden ser el oxígeno y los cloruros).

Experimentalmente se ha demostrado que la adsorción de cloruros, compite con la del oxígeno. A través del método de voltamperometría cíclica, se mostró que la adsorción de oxígeno se dificulta cada vez más por el incremento en la concentración de Cl^- . A concentraciones superiores a 0.01 M, la cresta característica que corresponde a la reducción de la superficie oxidada desaparece del voltamperograma. Al parecer la adsorción de cloro, disminuye su velocidad cuando se incrementa la concentración de Cl^- . Sin embargo, la adsorción de oxígeno en platino es típicamente irreversible, y entonces el oxígeno adsorbido no puede intercambiarse por Cl^- . El aumento de la capa de adsorción hace que los sitios activos queden cada vez más impedidos, afectando la superficie disponible y con esto, los parámetros cinéticos.

Por último, debe tenerse presente que el recubrimiento de oxígeno en la superficie del electrodo, también es función del *pH de la solución, temperatura, y potencial del electrodo*. Un ejemplo de esto se presenta cuando se trabaja con electrodos de platino en una solución de cloruros a $\text{pH} = 3$ donde se observa que la oxidación de la superficie es fuertemente afectada por las especies contenidas en el seno de la solución. De acuerdo a una explicación tentativa, los iones ClO^- formados por la hidrólisis de cloro molecular juegan un papel importante en la formación del oxígeno adsorbido. En resumen, a potenciales por encima de 2 V (SHE) la oxidación de la superficie de platino es muy rápida incluso en presencia de altas concentraciones de Cl^- .

Un comportamiento similar se observa en estudios realizados con otros materiales como en el caso de aleaciones de platino-iridio al 30 % en peso de iridio. En este caso el mecanismo de la reacción propuesto, es de nueva cuenta el de Volmer-Tafel. A potenciales superiores a 1.16 V (SHE), la primera etapa es la controlante, como se ha demostrado por un orden de reacción de 1/2 con respecto al Cl_2 . Sin embargo, en el intervalo de potencial entre 1.16 y 0.86 V (SHE) se alcanza un valor de corriente límite, en tanto que a potenciales por debajo de 0.86 V (SHE), el proceso obedece el mecanismo de Volmer-Heyrovsky.

Uno de los rasgos más interesantes en el comportamiento de los electrodos de platino e iridio se encuentra en las propiedades especiales de la quimisorción del oxígeno.

Contrariamente al caso del platino, el iridio muestra una conducta casi reversible con respecto al aumento y disminución de la capa de oxígeno. El rompimiento de la unión iridio-oxígeno se caracteriza por la ausencia de barreras de energía importantes, y así no ocurre una desactivación irreversible de la superficie. Experimentalmente a concentraciones cercanas a 1 M de una solución saturada de NaCl se han evidenciado que porcentajes muy bajos de iridio (0.5% en peso en aleaciones de platino-iridio) son eficaces para disminuir la irreversibilidad del recubrimiento de oxígeno.

Recientemente se demostró que los órdenes de reacción anódicos y catódicos (con respecto al cloro molecular y los iones Cl^-) son función del potencial del electrodo, de ahí que no sea tan fácil generalizar los mecanismos de las reacciones.

1.7.2 Materiales anódicos usados en la reacción de formación de cloro

Inicialmente el carbón vítreo y los ánodos de magnetita fueron los primeros materiales usados en la reacción de producción de cloro. Sin embargo desde 1900, el uso del grafito se extendió ampliamente hasta los años 60s en los que se dio paso al uso de ánodos metálicos. Las principales desventajas del grafito son:

- *Una vida útil corta (6-24 meses) debido a la oxidación del C a CO_2*
- *Contaminación del producto por hidrocarburos clorados*
- *Una influencia adversa en las características del funcionamiento de la apertura del diafragma, por la adherencia de partículas de grafito al separador*
- *Problemas asociados con la maquinabilidad e instalación de los electrodos en la celda*

La oxidación gradual de los ánodos de grafito resulta en un aumento de la separación entre los electrodos generando con ello un incremento en el consumo de energía, además de que la corriente de gas cloro, presenta un alto contenido de CO_2 (0.5-1 %), sin mencionar que también se generan altos costos de mantenimiento al tener que estar continuamente remplazando los electrodos.

El desarrollo de los modernos electrodos metálicos, comenzó con el desarrollo de electrodos de Pt recubiertos de tungsteno en 1913 desarrollados por Stevens estos estudios se extendieron a sustratos de titanio recubiertos con metales nobles, dichos estudios fueron realizados por Cotton y Beer [22,23] dando como resultado que alrededor de los años 50s se desarrollan mezclas de $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ sobre sustratos de Ti, los llamados electrodos dimensionalmente estables (DSA). Estos electrodos exhiben bajo sobrevoltaje resultando en un ahorro de alrededor de ~ 0.3 V y una vida útil de alrededor de 8 años cuando son usados en celdas de diafragma y alrededor de 2 años en celdas de mercurio. Estas ventajas han impulsado el cambio de los electrodos de grafito, por electrodos de tipo DSA.

Como ya se mencionó anteriormente los DSA, básicamente son electrodos cuyo sustrato es titanio recubiertos con una mezcla de $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$ conteniendo alrededor de 50 % mol de óxidos de metales preciosos, donde la carga de metal precioso varía de ~ 5 a 20 g/m^2 . Como es natural la composición exacta de estos electrodos en muchos casos se encuentra protegida bajo patentes. Estos electrodos generalmente se fabrican por el método térmico.

Los DSA tienen generalmente una vida comercial larga, sin embargo con el tiempo sufren envenenamiento y esto hace necesario un procedimiento de rejuvenecimiento de los electrodos, que consiste en un lavado con $\text{NaNO}_3 + \text{NaOH}$ (en relación 2:1 a 450°C) seguido de la remoción de material dañado y grabado en 20 % de HCl por 5 minutos a 100°C , seguido de un recubrimiento con una solución que contiene Ru.

1.7.2.1 Otras composiciones de ánodos y tendencias de materiales actuales

Los DSA se pueden describir esquemáticamente bajo la fórmula general Sub/VM+NM+NNM , donde los términos *Sub*, VM, NM y NNM representan el sustrato, metal precioso, un metal noble y un metal no noble, respectivamente. Por ejemplo:

- *Sub*: Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, W, Al, Bi, C, Fe_3O_4 , etc., solos o en combinación con otros elementos.

- VM+NM+NNM: pueden ser óxidos, carburos, boruros, nitruros, oxiclорuros, fluoruros, sílices, fosfuros, arseniuros, etc.

- Los VM pueden ser: Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, W, Al y Bi.

- En tanto que los metales nobles NM: Pt, Ir, Rh, Ru, Os y Pd.

- Los metales no nobles pueden ser algunos de los siguientes NNM: Cu, Ag, Au, Fe, Co, Ni, Sn, Si, Pb, Sb, As, Cr, Mn, etc.

1.7.3 Características físicas y morfológicas de los electrodos (RuO₂-TiO₂)

Este tipo de electrodos fabricados por el método de descomposición térmica, son de naturaleza policristalina y estructuralmente complejos. La capa catalítica es esencialmente una mezcla de TiO₂-RuO₂ existiendo como Ti_(1-n)Ru_nO₂ donde n puede variar de 0 a 2, formando una solución sólida de tipo rutilo.

El recubrimiento exhibe una cristalinidad con tamaños de alrededor de 100-500 Å en tanto que el área electroquímica oscila alrededor de los ~200 cm² por cm aparente.

En estudios por SEM se aprecian una superficie microagrietada compuesta por discretas islas, las cuales son función de las variables involucradas en la preparación de los electrodos. Este tipo de estructura es presumiblemente formada por contracción volumétrica causada por los diferentes coeficientes de expansión térmica de los elementos involucrados y es posible que sea la responsable de la gran área y la microcristalinidad de este tipo de recubrimientos.

El RuO₂ puro es un conductor metálico, con una conductividad de ~2-3 x 10⁴ Ω⁻¹ cm⁻¹ a temperatura ambiente. Mientras que el TiO₂ es un aislante con una conductividad a temperatura ambiente de 10⁻¹³ Ω⁻¹ cm⁻¹, sin embargo la mezcla de los dos óxidos da como resultado un material con propiedades conductoras

1.7.4 Electroodos DSA basados en óxido de estaño (SnO₂)

El dióxido de estaño cristaliza con una estructura tetragonal, tipo rutilo y su mineral se denomina casiterita. Este óxido es estable a elevadas temperaturas y resiste al ataque químico producido por los ácidos y bases comunes [30]. Es un semiconductor tipo “n” con una amplia separación entre la banda de conducción y la banda de valencia (3.5 – 4.0 eV). La conductividad del SnO₂ aumenta junto con la temperatura. Este es un comportamiento típico de los semiconductores.

La conductividad de este material también se puede aumentar considerablemente mediante la generación controlada de deficiencias de oxígeno en la estructura o mediante la introducción de un átomo dopante en la red cristalina. Algunos dopantes empleados son el arsénico, el cloro, el fósforo, pero sin duda los elementos más utilizados para aumentar la conductividad del dióxido de estaño a temperatura ambiente han sido el indio, el antimonio y el flúor [31].

Estos óxidos presentan algunos aspectos como su buena conductividad (de tipo metálico) y su estructura cristalina, estructura tipo rutilo. Esta estructura cristalina es adoptada por muchos dióxidos de un buen número de metales del bloque “p” (Sn ,Pb, Ge, Te, y Si) de la tabla periódica de los elementos químicos como metales de transición de las series 3d, 4d y 5d (Ti, Cr, Mn, Nb, Ru, Rh, Ta, Ir, Pt, etc.)

Los óxidos de estos metales pueden clasificarse como conductores metálicos, con excepción de los óxidos de Ge, Sn, Te, Si, Ti, V, Mn, Pb y Nb [33]. Sin embargo, algunos de estos dióxidos metálicos presentan una conductividad suficiente por sí mismos para poder ser usados como electrodos (por ejemplo PbO₂ y MnO₂) o pueden doparse apropiadamente para que aumenten su conductividad.

Al introducir un dopante adecuado se observa como la transferencia de carga mejora notablemente, y en el caso del dopado con Sb (composición nominal 13% en átomos) el comportamiento obtenido es parecido al de un metal, y de hecho tiene una respuesta al par Fe⁺² /Fe⁺³ más reversible que la del electrodo de platino.

Esta transición en las propiedades eléctricas del SnO₂ dopado ha sido comprobada por varios autores [34,35]. A niveles de dopado suficientemente altos se puede obtener un semiconductor degenerado que presenta propiedades metálicas, como por ejemplo, una dependencia muy débil de su conductividad eléctrica con la temperatura.

Un punto débil de los electrodos de SnO₂ para poder ser usado como electrodo DSA es su baja estabilidad en condiciones de polarización anódica. Un electrodo soporte/SnO₂-Sb usado como ánodo en la reacción de producción de oxígeno sufre, a las pocas horas de funcionamiento, muestra un brusco aumento de potencial, lo que es indicativo de que el electrodo presenta una elevada resistencia al paso de la corriente. En este momento se dice que el electrodo se encuentra "desactivado".

En general para todos los electrodos DSA existen varios posibles mecanismos de desactivación:

- *Pasivación del sustrato metálico.*
- *Disolución del depósito.*
- *Decapado del depósito.*

1.8 Transferencia de carga a través de las capas de óxido superficiales

a) Cuando una película de óxido es formada en una superficie metálica, la transferencia de electrones usualmente necesita: que la película continúe creciendo y que paralelo a este proceso se pueda desarrollar la reacción de Cl₂ u O₂ en la superficie, dependiendo del potencial de electrodo y la composición de la solución. La conductancia de la superficie es también importante para cada uno de los procesos antes mencionados, dado que el comportamiento óhmico y no óhmico de las películas de óxidos anódicos determinadas por sus propiedades como semiconductores, resultan de gran importancia en procesos en medio acuoso.

b) Transporte iónico y electrónico en películas

La transferencia de carga a través de películas de óxidos está determinada por tres factores:

- *Si la película es gruesa o delgada*

- *Si la película es homogénea y compacta y la estructura presenta variaciones importantes*
- *La electrónica y/o conductividad de la película*

Durante la formación del óxido en un metal, si no ocurre otra reacción paralela, ambos, electrón y ión, son transportados a través del espesor de la capa de óxido. En la interfase metal-película se forman cationes en un proceso interfacial de transferencia de electrones. Como consecuencia de la formación de éstas especies iónicas se presenta un cambio en el balance electrónico del sistema producto de la migración de los iones a través de la película. En el caso de películas gruesas, por lo general poseen una alta resistencia a la transferencia de carga, funcionando como una barrera, con el consecuente aumento en el potencial necesario para vencer dicha resistencia. Este potencial adicional se suma al que resulta de la doble capa:

$$\Delta V = \Delta V_{M/O} + \Delta V_O + \Delta V_{dl} \quad (32)$$

Si el espesor del óxido es pequeño, ΔV_O es pequeño, pero si la película sigue creciendo el valor de ΔV_O aumenta hasta alcanzar un valor mas o menos constante.

Cuando se desarrolla una reacción paralela a la formación del óxido, como puede ser la de Cl_2 o O_2 la corriente total se divide entre ambos procesos a régimen no estacionario.

La relación entre estas corrientes normalmente cambia con el tiempo conforme va creciendo la película y eventualmente ésta alcanza un espesor estacionario. En el caso de algunas películas, se llega a presentar un cambio en el estado de valencia de la película conforme ésta va creciendo o se aumenta el potencial, esto hace que la película se comporte como un semiconductor y entonces permita una mejor conducción ya sea que se trate de películas gruesas o delgadas. Este es el caso de los óxidos de metales preciosos.

Cuando la película tiene alta resistencia, esta tiene el efecto de afectar en el factor de simetría β y hace que se presente un aumento en la pendiente de Tafel del sistema.

El determinar el mecanismo de transferencia de carga a través de películas de óxidos, no es una tarea fácil dado que si ocurre un efecto túnel en la transferencia electrónica, la velocidad del proceso puede ser extremadamente dependiente del espesor de la película y llegará a ser despreciable después de 5 nm de espesor. Como la capa de óxido continua creciendo, debe haber una transición entre migración y efecto túnel como el proceso controlante.

Fromhold y Cook calcularon que el crecimiento del óxido está controlado por formación o migración de iones en el estado inicial de la formación de dicha película. Si la película de óxido continua creciendo el efecto túnel empieza a ser el controlante.

Además de la estabilidad química y actividad electrocatalítica, los recubrimientos de materiales usados como electrodos deben tener buena conductividad eléctrica para poder minimizar:

- *Las pérdidas de voltaje (potencial) asociadas con la caída óhmica a través del recubrimiento*
- *La formación de una capa aislante*
- *Impartir estabilidad química*

Para explicar los fenómenos de conducción existe un modelo conocido como teoría de bandas, el cual explica los fenómenos de conducción en función de la configuración electrónica de los materiales.

El que un material se comporte como metal (permita la conducción eléctrica) o como un aislante, está en función del rearrreglo de los niveles de energía que producto de la presencia de los diferentes átomos que constituyen un material se pueden presentar. Es decir, un átomo aislado tiene cierta configuración electrónica, en presencia de otros átomos se presentan interacciones de sus diferentes niveles de energía, cuando como producto de estas interacciones, se producen rearrreglos en los niveles de energía que dan como resultado niveles parcialmente llenos y un cierto traslape de los mismos. El material se comporta

como metal, caso contrario si los niveles están llenos y separados, en ese caso el material es un aislante.

Goodenough desarrolló un criterio empírico, basado en la naturaleza del enlace químico y la estructura cristalina del material, este modelo, permite predecir las propiedades magnéticas y eléctricas de materiales como óxidos, perrobsquitas, espinelas etc.

El modelo involucra un concepto de “distancia crítica” para el traslape de los orbitales de catión-catión (c-c) y catión-anión-catión (c-a-c) como un factor determinante para la estructura cristalina final.

1.9 Diseño de electrodos electrocatalíticos (estabilidad y degradación de materiales)

La estabilidad es uno de los más importantes criterios para la selección de materiales anódicos. Para los sistemas electroquímicos no siempre es fácil aplicar las reglas de estabilidad química que se usan para otros sistemas, debido a los efectos del medio en que se desarrollan las reacciones de electrólisis, a los efectos de polarización etc. Esto impone severas restricciones a la hora de escoger materiales anódicos adecuados, especialmente para la reacción de formación de cloro, debido a las condiciones altamente corrosivas y oxidantes del sistema. Además los materiales (sean metales u óxidos metálicos) usados deben no solo exhibir estabilidad al disolverse, si no también no formar capas superficiales aislantes.

Si el óxido metálico no está en su estado de valencia mas alto, la tendencia natural del material al ser usado como ánodo, es a oxidarse a su estado de valencia mas alto. De ahí que cuando se piensa en usar un óxido metálico como material anódico, se deba contemplar esta tendencia.

La degradación de materiales usados en la reacción de cloro, no sólo depende de la composición del recubrimiento catalítico, si no también de otros factores como son: la naturaleza del sustrato, la compatibilidad entre el sustrato y el recubrimiento y las características morfológicas del recubrimiento final.

En el caso de los electrodos que catalizan reacciones de gases, éstos deben presentar alta porosidad (gran área activa), ser selectivos, no requerir altos valores de sobrepotencial, permitir su adecuado maquinado y no ser demasiado caros.

En el diseño de electrodos electro catalíticos, se debe tomar en cuenta, entre otros factores:

- *Material de electrodo: los metales, aleaciones, semiconductores y complejos exhiben propiedades catalíticas, sin embargo la mayoría de los catalizadores empleados industrialmente utilizan metales de transición (relacionado esto con los niveles “d” incompletos que presentan en su configuración).*
- *La energía libre de adsorción: dado que los procesos catalíticos implican una etapa de adsorción sobre el catalizador, la mayor o menor energía con que esto suceda condicionará el rendimiento final de la reacción.*
- *Geometría de los centros catalíticos: cuando no se emplean metales masivos, se construyen materiales que presentan ciertos puntos donde ocurre la reacción de interés. En este caso es importante tener en cuenta el mecanismo de reacción puesto que requerirá que los centros catalíticos se encuentren distribuidos en una geometría adecuada.*

1.10 Descripción de las propiedades del “ACERO DOX™”

El éxito de las aplicaciones tecnológicas depende en gran medida de los materiales con los que se cuenta. En este sentido, se busca desarrollar materiales que tengan mejores propiedades mecánicas, buena resistencia a medios agresivos y cualidades sobresalientes para aplicaciones particulares. Recientemente, el Dr. Luis Ximénez Caballero [54] desarrolló una aleación de níquel-cobalto-boro (Ni-Co-B) que al ser aplicada como recubrimiento sobre superficies de acero, demostró mejorar de manera importante las propiedades del acero. Este material, conocido con el nombre de “Acero DOX™”, es el que da origen al trabajo que aquí se presenta.

El Acero DOX, ha encontrado diferentes aplicaciones entre las que se encuentran:

- *La fabricación de tensores de acero usados en la industria petrolera, debido a sus cualidades resulta ideal para trabajar en ambientes corrosivos y bajo grandes esfuerzos*
- *En la industria eléctrica se usa como material conductor en los devanados de los transformadores, donde el valor de corriente de salida se ve favorecido gracias a la alta conductividad del Acero DOX*
- *En el área electroquímica se ha utilizado como ánodo en reacciones de síntesis de diversas sustancias como H_2 , O_2 , Cl_2 , los cuales son de un alto interés comercial*
- *También se ha usado en la fabricación de instrumental de uso médico, concretamente en fresas dentales.*

Estas y otras muchas aplicaciones forman parte de la lista de sus numerosos usos.

Entre las cualidades que destacan de este material se encuentran sus propiedades mecánicas, su resistencia a cambios bruscos de temperatura, su alta conductividad eléctrica y su resistencia a la corrosión.

Originalmente los recubrimientos de Ni-Co-B se realizaban por el método de deposición de plasma, en presencia de un catalizador sólido, este proceso permite la formación de una capa uniforme y delgada sobre la superficie que se desee cubrir, sin embargo este proceso resulta inadecuado a la hora de trabajar con piezas grandes, además de que resulta caro si se desea implementar a gran escala. Es así, como se hizo necesario buscar otro método de elaboración de este tipo de recubrimientos, finalmente se encontró que este podía hacerse por un método electrolítico usando un catalizador líquido y no solo como en el caso del método de deposición de plasma. Eliminando así los inconvenientes del dicho método y reduciendo costos.

Entre otras peculiaridades, contrario a lo esperado la estructura resultante no es del todo amorfa, llegando a presentar cierto grado de cristalinidad debido a que no hay "segregación" de los elementos.

La composición resultante del procedimiento electrolítico, presenta la siguiente composición en peso: 49-82% níquel, 15.5% cobalto, y 1-5% boro. Por lo general, la relación de níquel a cobalto en la composición varía entre 1:1 y 4:1, según sea la aplicación final a la que ha de ser destinado el material.

Los análisis químicos y físicos de la deposición electrolítica de las aleaciones de DOX revelan una estructura cristalina homogénea compuesta de cristales de boruro de níquel y cobalto dentro de una matriz de níquel-cobalto. Los cristales parecen consistir esencialmente de 50-75% Ni_2B y 25-50% Co_2B . La matriz parece estar formada de una aleación de níquel y cobalto, la relación de níquel a cobalto es determinada por la composición a granel de la capa.

Su dureza, como es depositado, es comparable a la dureza del cromo y rodio, y cuando se realiza un tratamiento térmico, el recubrimiento de DOX los supera (1360 de dureza Vickers). No obstante, retiene suficiente ductilidad para ser altamente útil en aplicaciones que requieren estas características.

La aleación es depositada epitaxialmente en un sustrato y se difunde estructuralmente hacia dentro. Entre los diferentes sustratos sobre los que se deposita se encuentran: el acero inoxidable, latón, súper aleaciones basadas en níquel como el INCONEL-601, titanio, aluminio, estaño, zinc, platino, paladio, plata, tungsteno, o sustancias no metálicas como el vidrio, cerámica, o plástico sensibilizado como el cloruro de estaño y recubierto de paladio.

En cuanto al procedimiento de elaboración de los recubrimientos DOX. El arreglo típico de la celda consiste en un par de ánodos empaquetados hechos de níquel electrolítico, mientras que el cátodo es el sustrato a ser cubierto, el cual se conecta a una fuente de poder y se sumerge en el baño electrolítico para pasar corriente a través de él. La fuente de poder produce un pulso de corriente de onda cuadrada a una frecuencia de 10000 Hz a ciclos de 0.5 milisegundos encendido y 0.5 apagado.

La composición del baño electrolítico que se usa para realizar el recubrimiento, contiene por cada litro de solución: 1.25-1.31 moles de cloruro de níquel, 0.09-0.125 moles de sulfato de cobalto, aproximadamente 0.5 moles de ácido bórico, y aproximadamente 0.0125

equivalentes de dimetilaimino-borano; se usa un catalizador (comúnmente paladio) que es escogido del grupo de elementos del grupo VIII de la tabla periódica excepto níquel. El procedimiento en general se desarrolla a 150 ° F, el pH de la solución oscila entre 3.8 y 4; además se agregan agentes humectantes.

El sustrato es pretratado previo del enchapado por lavado del sustrato con una solución aniónica y se lava con alcohol. La superficie del sustrato a recubrir se activa para promover la vinculación de la aleación al sustrato. La activación del sustrato incluye limpieza anódica por inmersión de éste en una solución alcalina de NaOH, Na₂CO₃, NaSiO₃, y Na₅P₃O₁₀ y se pasa una corriente negativa de 0.08 A/cm² a través de la solución. El sustrato se lava entonces en un baño ácido de 1% de ácido sulfúrico y 0.1% de HCl. Esto se sumerge entonces en una solución de HCl y NiCl₂ y se limpia anódica y catódicamente pasando corriente negativa y después positiva a través de la solución.

1.11 Objetivo principal

La caracterización de las propiedades electrocatalíticas del material conocido como Acero DOX. Esta caracterización comprende el estudio de su comportamiento anódico en medios ácidos, utilizando la reacción de formación de cloro gas.

1.11.1 Objetivo particular

Determinar el mecanismo de reacción y los parámetros cinéticos densidad de corriente de intercambio y coeficiente de transferencia del sistema, para la reacción de formación de cloro gas.

CAPITULO 2 “Desarrollo experimental”

2.1 Materiales y reactivos utilizados.

Dadas las exigencias de los experimentos, los reactivos utilizados fueron grado analítico de los laboratorios J.T.Baker. Entre los reactivos usados se encuentran los siguientes: cloruro de sodio granular NaCl (pureza 100%), hidróxido de sodio NaOH (98.4%), ácido sulfúrico H₂SO₄ (96.4%), agua desionizada, nitrógeno comprimido (alta pureza).

A continuación se presentan los materiales utilizados en el trabajo experimental:

- *Electrodos de Acero DOX, se manejo el mismo material tanto para el electrodo de trabajo como para el auxiliar . Mientras que el de referencia fue el de calomel*
- *Reactivos: cloruro de sodio (NaCl), ácido sulfúrico (H₂SO₄), hidróxido de sodio (NaOH), agua desionizada*
- *Celda de cinco bocas de 250 mL, fabricada en cristal Pyrex*

Por lo que se refiere a los electrodos, se trabajó con un sistema de tres electrodos (electrodo de trabajo, contraelectrodo y electrodo de referencia) siendo de acero DOXTM tanto el electrodo de trabajo como el contraelectrodo, mientras que el electrodo de referencia fue el de calomel KCl.

Los electrodos de acero DOXTM, se elaboraron a partir de barras de lámina de acero al carbón API X52 las cuales fueron recubiertas de DOXTM por tratamiento electrolítico. El proceso de fabricación del Acero DOX, consiste básicamente de una operación en la que se aplica un recubrimiento de tres elementos Ni-Co-B sobre el acero [54]. Este recubrimiento da lugar a la formación de una capa de óxidos que protegen la superficie del acero.

Este proceso se hacía anteriormente por el método de deposición por plasma, en presencia de un catalizador sólido. Los resultados obtenidos por este método permitían la formación de una película delgada del recubrimiento, a una temperatura relativamente baja y a una presión subatmosférica. Sin embargo el método de deposición por plasma, tiene como

limitante de aplicación, el hecho de llevarse a cabo en estado gaseoso requiriéndose de una cámara de reacción especial, que limita el poder realizar recubrimientos de piezas grandes o en gran cantidad. Esto dio lugar a diferentes estudios encaminados a desarrollar un método alternativo que permitiera obtener el mismo resultado. Esto se logró por deposición electrolítica, usando un catalizador líquido del mismo grupo que el que se usa en el método de deposición por plasma.

Por este método, no es necesario usar un sistema de dos ánodos de níquel y cobalto, lo que elimina la necesidad de usar dos rectificadores. En la síntesis se emplea una onda cuadrada de corriente, a una frecuencia de 1000 Hz, en pulsos de 0.5 milisegundos de encendido y 0.5 milisegundos de apagado. Así se obtiene un material con una densidad superior al que se obtiene por el método de plasma. El peso específico teórico del Acero DOXTM es de 8.76 g/cm², y el obtenido por electrólisis es 8.72 g/cm², que es mayor al obtenido por el método de plasma. En la figura 5 se muestra una pieza de acero con recubrimiento de DOXTM, como se puede apreciar el resultado es un recubrimiento homogéneo y sin defectos visibles.

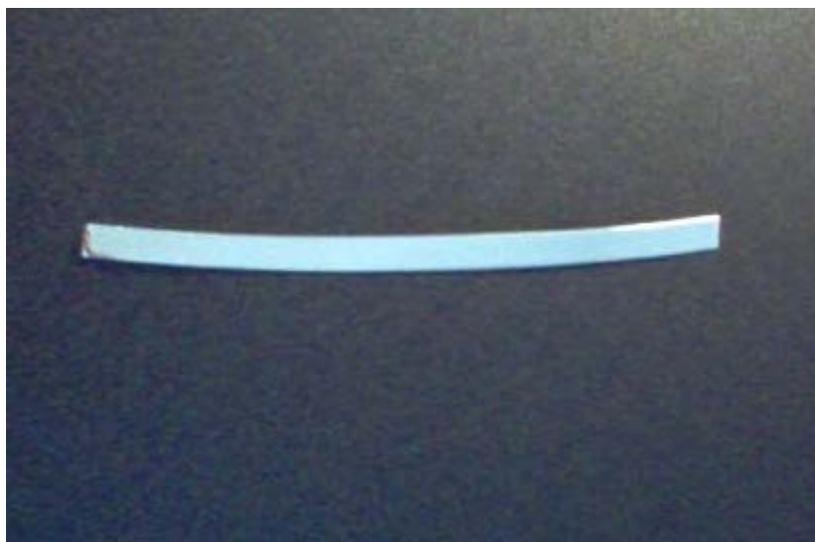


Figura 5. Lámina de acero al carbón, después de haber sido sometida a un tratamiento electrolítico para recubrirla con el DOX

En la tabla 2, se muestra la composición química de la solución a partir de la cual se realiza el recubrimiento electrolítico de los electrodos.

Tabla 2 Análisis de la solución electrolítica a partir de la cual se realiza el recubrimiento de las piezas de acero

Elemento	$\mu\text{g/mL}$ (ppm)
Niquel	53088.0
Cobalto	7271.66
Boro	2069.56

Las sales a partir de las cuales se preparó la solución electrolítica son NiSO_4 , Ni_2Cl , CoSO_4 , $(\text{CH}_3)_2\text{B}_4\text{O}_7$ y las concentraciones en las que se encuentran son: 300, 60, 35 y 0.35-0.5g/L respectivamente.

El análisis de estos elementos, fue hecho por la técnica de espectroscopía de masas y se uso un equipo Varian SpectrAA220. Las determinaciones para cada elemento se hicieron por triplicado.

2.2 Montaje del equipo

Se uso una celda de 250 mL de 5 bocas, con capacidad para ser conectada a un baño térmico. La boca número 2 corresponde al sitio en donde se coloca el contraelectrodo (terminal roja), mientras que en las bocas 3 y 4 se colocan el electrodo de trabajo (terminal verde) y el electrodo de referencia, respectivamente (terminal azul). La boca 1 corresponde al sitio en donde se coloca el termómetro y la purga del sistema y por último la boca 5 corresponde a la alimentación del nitrógeno. El montaje completo se ilustra en la figura 6.

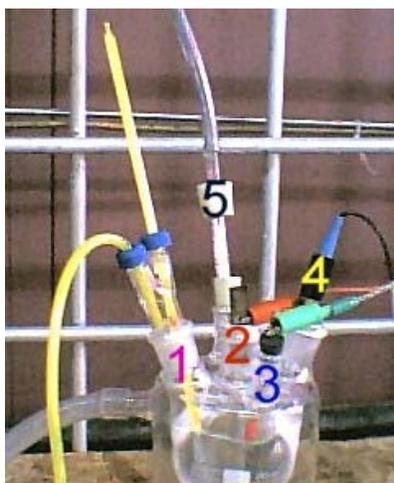


Figura 6. Montaje de la celda

La preparación de las soluciones siempre se hizo con agua desionizada, esto con el fin de no introducir iones extraños que puedan influir en las lecturas. Cuando fue necesario cambiar el pH de las soluciones, también se uso agua desionizada para preparar las soluciones de ácidos o bases necesarias.

En cuanto al equipo utilizado en la realización de las experiencias, se uso un potenciostato marca Princeton Applied Research, modelo 263A acoplado a un procesador Pentium 3 por medio de una tarjeta de comunicación GPIB. El Software utilizado para la adquisición de los datos fue el PowerSuit. Dicho equipo se muestra en la figura 7.



Figura 7. Equipo de análisis utilizado

2.3 Descripción de los experimentos realizados

Una vez montado el sistema, se burbujea nitrógeno durante 20 minutos para eliminar el oxígeno disuelto en la solución. Esto se realiza siempre que se cambie de solución, no así si únicamente se cambian los electrodos. Además de esto, si se desea trabajar a temperatura controlada, el sistema se coloca a la temperatura deseada por al menos una hora antes de realizar la primera lectura del experimento.

El rango de concentración de las soluciones de NaCl fue de entre 0.1 y 0.6 M. Generalmente, se trabajó a pH ácido pero en aquellas pruebas en las que se estudio el efecto del pH, el rango de prueba fue de entre 2 y 12. El área del electrodo de trabajo fue de 1 cm^2 , mientras que el área del contra electrodo (cátodo) tuvo un área de 10 cm^2 . En la mayoría de los casos se trabajó sin agitación, pero en algunos casos se uso agitación mecánica. No fue posible usar adecuadamente el electrodo rotatorio debido a que la formación de burbujas en la superficie del electrodo aislaba el área activa de la solución, dificultando las lecturas y en otros casos, dada la alta sensibilidad del equipo, detenía el experimento.

La temperatura se mantuvo a 25°C salvo en los casos en que se trabajó a temperaturas más elevadas.

Por último, en lo que se refiere a las condiciones de barrido, se realizó un barrido lineal de tipo Tafel en la región anódica en un rango de cero a 0.25V a circuito abierto (con respecto al potencial de equilibrio), con una velocidad de barrido de 0.166 mV/s , es decir 0.5 mV de aumento entre cada incremento y 3.012 s entre cada etapa. Teniendo con esto alrededor de 500 puntos por experiencia.

2.3.1 Variación en las condiciones de experimentación

Se desarrollaron dos grupos de experimentos:

- *A circuito abierto, en los que se realizaron las experiencias para determinar los parámetros cinéticos, y*
- *Las experiencias en las que no se tomó como condición el partir del potencial a circuito abierto. En estas experiencias lo que se buscaba era adquirir información del sistema a diferentes condiciones de operación y altas densidades de corriente.*

Entre las variaciones hechas al sistema en las diferentes corridas están: verificar si la respuesta del electrodo es la misma cuando se trata de un electrodo nuevo (superficie nunca usada como electrodo) que en el caso de cuando se utiliza el electrodo en más de una ocasión (algunos autores han reportado cambios en el comportamiento de los electrodos),

determinar que tanto afecta la agitación del sistema al momento en que se lleva a cabo la reacción, la influencia del pH y de la concentración iónica.

CAPITULO 3 “Resultados y discusión”

3.1 Caracterización electroquímica del comportamiento del Acero DOX

Con el propósito de investigar las características del Acero DOX al ser usado como ánodo (en la reacción de formación de cloro gas) y en una primera etapa de estudio, se efectuó una caracterización general del comportamiento de este material en diferentes condiciones de operación, entre las que se encuentran:

- *A un valor de pH de 2 y concentración 0.1 M de NaCl con ánodos nuevos y usados;*
- *Con y sin agitación a concentración y pH constante;*
- *A diferentes valores de pH y concentración constante de 0.1 M de NaCl; y*
- *A diferentes concentraciones de NaCl (de 0.1 a 1.5 M) y a pH constante e igual a 2.*

La temperatura de trabajo en todos los casos se manejó a 25°C por medio de un baño térmico. Es importante señalar que cada experimento se efectuó por triplicado con el fin de garantizar la reproducibilidad de los resultados, de donde las gráficas obtenidas corresponden a las experiencias que mostraron el mejor comportamiento. Las muestras de material utilizadas como ánodo, dado que se trata de un recubrimiento sobre placas de acero al carbón, no fueron objeto de mayor preparación que de una limpieza (con acetona y agua desionizada para posteriormente ser secadas durante una hora) para garantizar la ausencia de elementos externos en el estudio. No fue posible pulir la superficie como comúnmente se hace con otros materiales dada la naturaleza del material (un recubrimiento de poco espesor). Además de que se buscaba estudiar su comportamiento en condiciones de operación real, como las que se presentarían en la industria donde por lo general los materiales se usan como el proveedor los suministra.

En esta primera etapa no se trabajó a circuito abierto, esto con el fin de determinar el comportamiento del material en condiciones de operación reales, es decir alejadas del equilibrio.

3.1.1 Electrodo Nuevos

Como se mencionó en los antecedentes, varios autores [14-16] han observado un comportamiento electroquímico diferente para electrodos nuevos y para electrodos usados. Un ejemplo de esto es el platino, utilizado como ánodo, el cual cambia de manera importante debido a la presencia de oxígeno adsorbido en la superficie del material. Esto lo atribuyen los autores a que la adsorción de oxígeno sobre la superficie, es un fenómeno no reversible que disminuye de manera importante la superficie activa del electrodo. En nuestro caso es importante determinar si se presenta un fenómeno similar al del platino.

Las primeras pruebas realizadas se hicieron en un intervalo de potencial de 0 a 0.5 V dando como resultado una gráfica de polarización anódica como la que se muestra en la figura 8. Para estas experiencias se usó una solución 0.1 M de NaCl a 25°C con una velocidad de barrido de 10 mV/s. Como es posible apreciar, la curva presenta una región de comportamiento lineal hasta un valor de sobrepotencial ($E = 100$ mV), después de este sobrepotencial se observa un estado estacionario en donde el valor de la pendiente es muy pequeño. En la región lineal se presenta un típico comportamiento controlado por transferencia de carga donde interviene el sobrepotencial de activación.

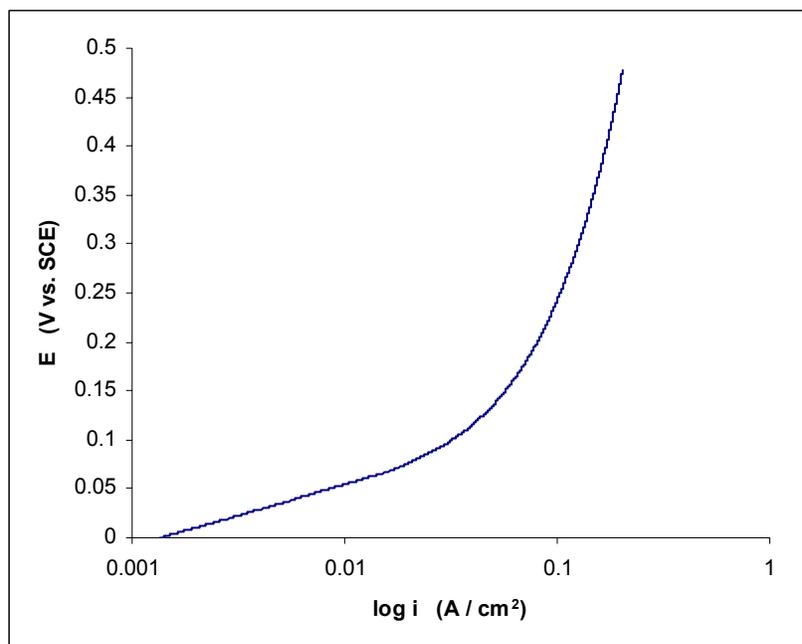


Figura 8. Gráfica de E en función de $\log i$ para un electrodo nuevo de Acero DOX, usando una solución de NaCl 0.1 M a un $pH = 2$.

Al momento de llevarse a cabo el barrido se observó visualmente la formación de una capa oscura en la superficie del ánodo, en tanto que en el contraelectrodo (cátodo), que también era de Acero DOX, no se observó alguna formación. Este comportamiento, aunque era de esperarse dada la naturaleza de la composición del recubrimiento (Ni-Co-B) y las condiciones altamente corrosivas del medio ($\text{pH} = 2$ y una solución de cloruros), no significa que el material debiera ser descartado de antemano como candidato en aplicaciones de electródica. Este material se escogió para su estudio por que ha demostrado tener gran resistencia a ambientes corrosivos, como los que se presentan en las plataformas marítimas. La oxidación de muchos materiales usados como electrodos no siempre conducen a resultados negativos, esto debido a que si el óxido formado es de naturaleza estable (adecuada adherencia al sustrato y un espesor que no varíe mucho con el tiempo) y tiene buenas propiedades catalíticas, su presencia permite proteger el material de la corrosión y aumentar el área activa, y en algunos casos aumentar la rapidez de la reacción en cuestión. De ahí que en esta parte del estudio no se descartara a este material como candidato a ser usado en aplicaciones de ingeniería electroquímica.

A fin de determinar si la formación de esta capa afectaba las propiedades electroquímicas del material, se decidió realizar varias experiencias subsecuentes con el mismo electrodo. Como se puede observar en la figura 9, de la primera a la segunda experiencia, se observó un cambio importante en la pendiente (sobrepotencial necesario para activar la reacción) de las curvas de polarización de E en función de $\log i$. Se puede apreciar, tanto para electrodos nuevos como viejos, que se llega a un estado estacionario. En el caso del electrodo nuevo, este estado estacionario se alcanza luego de que el electrodo es activado, siendo necesario un sobrepotencial de activación inicial para que esto ocurra.

Esta activación está asociada a la formación de una capa superficial de óxido en la superficie del electrodo. En el caso del electrodo viejo, es posible observar que casi de manera inmediata se alcanza el estado estacionario, sin requerir de un sobrepotencial inicial, llegando a una corriente límite la cual es similar para ambos electrodos.

Este tipo de comportamiento, resulta característico de los procesos en los que se presenta la pasivación del material de electrodo.

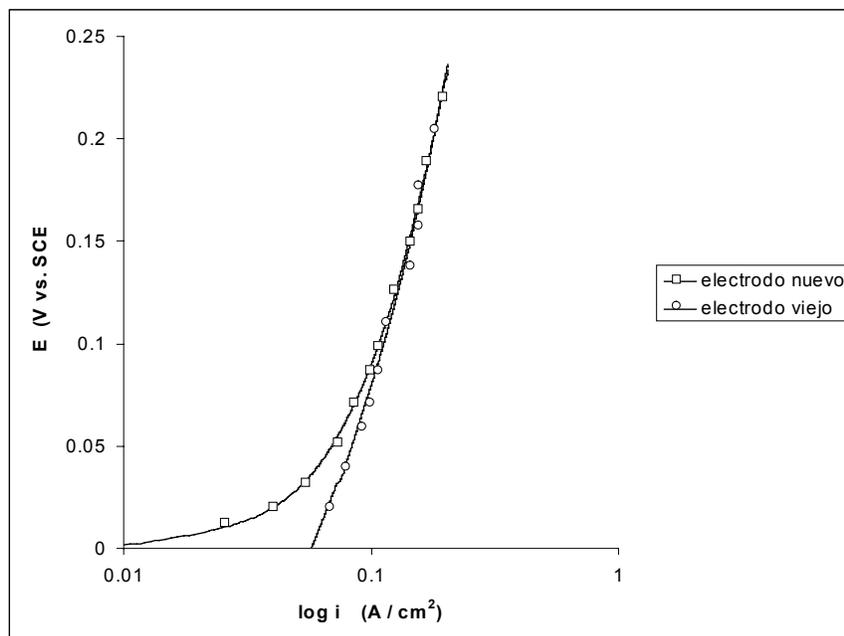


Figura 9. Diferentes corridas de un mismo electrodo, mostrando que el electrodo cambia su comportamiento después de la primera corrida (curva de la izquierda) para después mantener un comportamiento constante.

A partir de la segunda experiencia, las curvas se estabilizan, siendo casi idénticas una de la otra. Lo anterior hace suponer que la capa de lo que podría ser un óxido, modifica de manera importante el comportamiento del material.

3.1.2 Influencia de la agitación

A fin de determinar el efecto de la agitación sobre el espesor de la capa de difusión de Nernst, y consecuentemente determinar si el transporte de materia tiene algún efecto sobre el proceso de la reacción de desprendimiento de Cl_2 , se realizaron experiencias con agitación y sin agitación.

La agitación que se indujo al sistema se realizó de dos maneras: la primera de ellas usando un electrodo de disco rotatorio, con velocidades de entre 500 y 5000 rpm; en el otro caso se usó un agitador magnético. Cuando se usó el electrodo de disco rotatorio, en algunas experiencias, la cantidad de burbujas formadas ocasionaban que las lecturas fueran

incorrectas o fuera necesario detener las experiencias. Podemos inferir que las burbujas se comportan en la interfase electrodo electrolito como un aislante aumentando la resistencia de la solución, y por ende, es necesario aumentar considerablemente el potencial necesario para vencer la resistencia producida y que la reacción se desarrolle. Cuando se utilizó agitación magnética no se presentó este problema. Como se puede observar en la figura 10, el sistema prácticamente no sufre modificaciones significativas en su comportamiento.

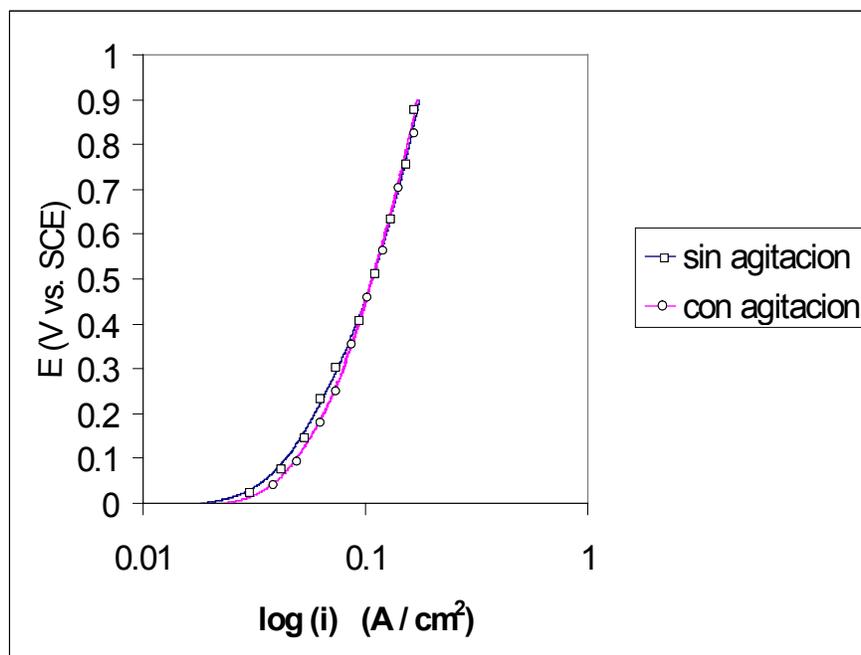


Figura 10. Influencia de la agitación para la reacción anódica Cl_2/Cl^- en electrodos de Acero DOX

De lo anterior se desprende que el proceso no está controlado por difusión, algo que ya se había sido observado por otros autores, pero que permite asegurar que la reacción es controlada por activación.

Independientemente de cómo se realice la agitación del sistema, lo que se persigue en los estudios de cinética electroquímica es trabajar en condiciones que permitan separar completamente el estudio que implica la transferencia de carga, del estudio que involucra a los efectos difusionales. Esto por lo general se logra, trabajando en un estado de difusión estacionario y en condiciones en las que la concentración de la especie electroactiva en la superficie del electrodo sea igual a la concentración presente en el seno de la solución. Cuando se habla de régimen de difusión estacionario se refiere a la condición en la cual el

flujo de las especies electroactivas al electrodo no cambia con el tiempo y consecuentemente la corriente se hace independiente del tiempo. Esta condición se cumple si se mantiene constante la capa de difusión de Nernst.

Por último se destaca que para determinar los parámetros cinéticos también se debe trabajar en condiciones en las que tanto la concentración en la superficie del electrodo y el seno de la solución, sean iguales o muy similares, esto para poder simplificar las ecuaciones que de otra manera deberían tomar en cuenta el gradiente de concentración que se pudiera presentar. La condición de igualdad entre dichas concentraciones se cumple de dos maneras:

- *Cuando el sobrepotencial impuesto es pequeño o*
- *Cuando aun trabajando a potenciales altos, su i_0 es pequeña*

Si la diferencia de concentraciones entre el electrodo y la solución es despreciable, a partir de la ecuación de Butler-Volmer y desplazando el sistema por la imposición de un sobrepotencial (mayor a 118 mV) hacia la región anódica o catódica (para nuestro caso la zona anódica) se obtiene un comportamiento lineal descrito por la ecuación de Tafel, que permite a su vez obtener de manera sencilla los parámetros cinéticos que se buscan. Esta simplificación es válida siempre que se trate de sistemas lentos (i_0 pequeña), sin embargo si por el contrario el valor de la i_0 es grande (sistemas rápidos) el sistema se complica ya que la corriente en el sentido opuesto al que interesa, es importante a bajos sobrepotenciales y la limitación por transferencia de masa se alcanza a potenciales relativamente bajos. Esto obliga a modificar la ecuación de Tafel para poder calcular los parámetros cinéticos de reacciones rápidas (i_0 grande) a bajos sobrepotenciales.

3.1.3 Influencia del pH

Se estudió la influencia del pH usando una solución 0.1 M de NaCl a 25°C y una velocidad de barrido de 2 mV/s. Esta velocidad de barrido permite que el sistema se acerque a condiciones de estado estacionario. Se observa en la figura 11, que para un mismo valor de sobrepotencial E, el valor de la densidad de corriente i es mayor para la curva de pH ácido igual a 2 y disminuye con los valores de pH igual a 5 y 11. Lo anterior permite suponer que

a pH más ácido se requiere menor energía para alcanzar valores más importantes de la rapidez de reacción o densidad de corriente i . Además como se puede observar, se presenta una disminución de la corriente límite conforme se aumenta el valor del pH de la solución (de pH= 2 a 11). Este comportamiento es explicable debido al cambio en las especies predominantes en la solución (productos de oxidación formados), que presentan diferentes propiedades difusionales.

También en la misma figura, se puede observar que las curvas no se sobreponen en la región limitada por la transferencia de carga, sino que la pendiente es diferente en cada caso. Esto pone de manifiesto que la cinética de la transferencia de carga se ve modificada por el pH de la solución, haciendo que la reacción sea más lenta cuando el pH aumenta.

Además de esto se observó, que la formación de la capa oscura que originalmente era muy intensa en las primeras experiencias a un valor de pH ácido, se inhibía considerablemente a medida que se modificaba el pH a valores más básicos.

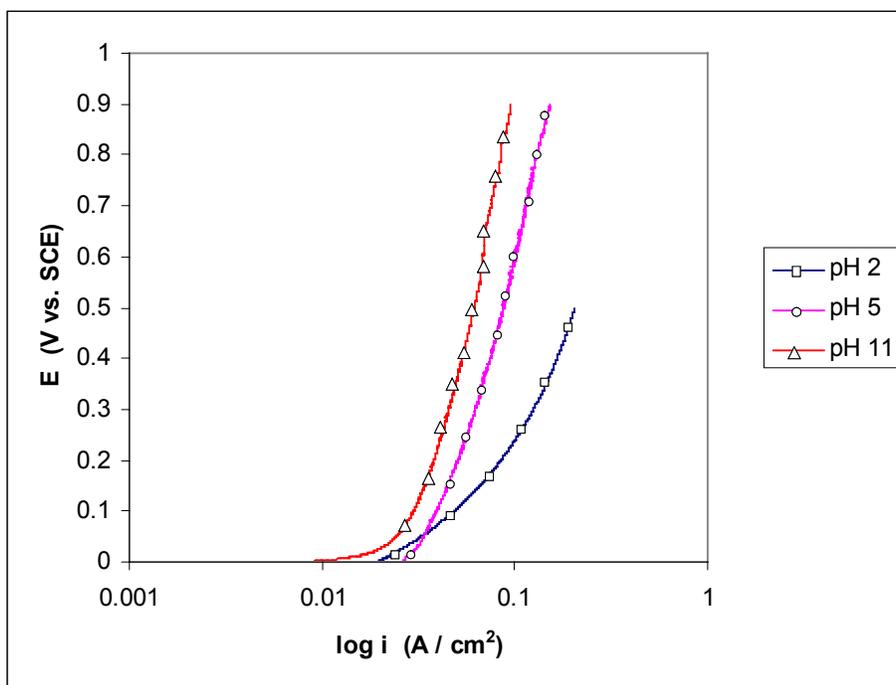


Figura 11. Curvas de E vs. $\log(i)$ para diferentes valores de pH, usando una solución de NaCl 0.1 M a 25 °C.

Del diagrama de Pourbaix, mostrado en la figura 12, se aprecia que en un intervalo de pH de entre 2 y 11 no se afecta la presencia de los iones cloro en solución por lo que el análisis realizado anteriormente cumple con la condición de no modificar la naturaleza de los iones en solución al modificar el pH, es decir en todo momento se cuenta con la presencia de iones cloro para realizar la reacción de electrólisis. Sin embargo, solo a $\text{pH} < 4$ la oxidación de Cl^- forma Cl_2 , mientras que a $\text{pH} > 4$ la oxidación de los iones Cl^- genera ClO^- para el rango de potencial estudiado.

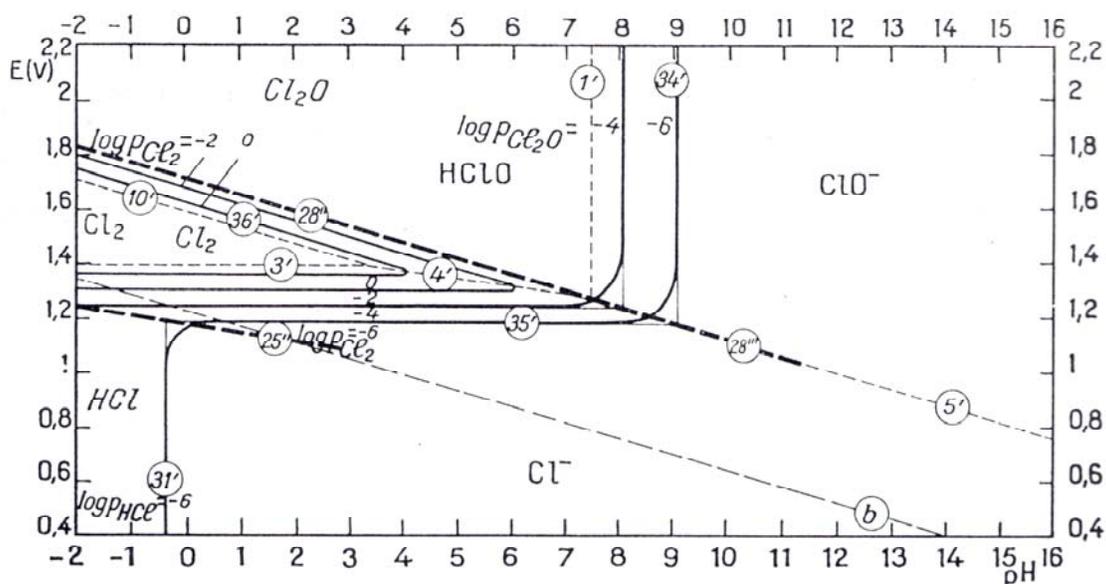


Figura 12. Diagrama de Pourbaix para el Cloro

En muchas ocasiones no se toma muy en cuenta el hecho de que ligeras variaciones en el pH de la solución de trabajo, conducen a la formación de especies que pueden o no participar en la reacción de interés, pero que modifican de manera importante al sistema, al variar la concentración de la especie que si nos interesa estudiar y en otros casos, compitiendo por los sitios activos en la superficie del electrodo o formando complejos. Las diferentes especies que se pueden generar en un sistema electroquímico, presentan diferentes características electrocinéticas. Por lo que resulta útil establecer las diferentes zonas de predominio de las especies que se puedan llegar a formar al momento de llevarse a cabo la reacción.

3.1.4 Determinación de la naturaleza de la capa formada en la superficie del electrodo

Las primeras pruebas para determinar la naturaleza de la capa de lo que se piensa es algún óxido, se hicieron por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Difracción de Rayos X. Haciendo uso de SEM, se estudiaron numerosas muestras que denotan cambios importantes en la superficie del electrodo, como se puede observar en la figura 13. En la superficie original, antes de ser usada como electrodo (Figura 13A), el recubrimiento es uniforme y aparenta tener buena adherencia con el sustrato de acero sobre el que fue depositado. Las imperfecciones presentes (pequeñas porosidades) se deben al desprendimiento de hidrógeno durante la fabricación del ánodo, es decir en el proceso de recubrimiento del material. Estas porosidades se logran disminuir haciendo uso de aditivos. La composición química del recubrimiento original, se muestra en la tabla 4. Como se puede observar, el recubrimiento se compone básicamente de níquel.

Tabla 4. Composición original del recubrimiento depositado sobre el Acero.

<i>Níquel</i> <i>% en peso</i>	<i>Cobalto</i> <i>% en peso</i>	<i>Boro</i> <i>% en peso</i>
71.28	26.66	1.96

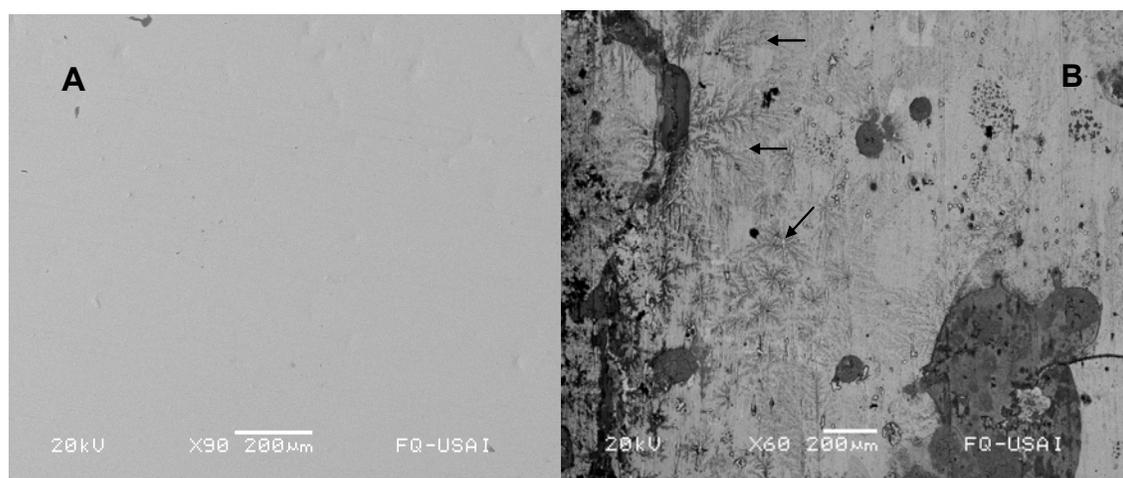


Figura 13. Superficie nueva de Acero DOX (A) y después de su uso como ánodo (B) en la que se puede ver formación de dendritas.

Por otra parte, para el material usado en repetidas ocasiones como ánodo (Figura 13B) y trabajando a altas densidades de corriente (con el fin de inducir la mayor cantidad de oxidación sobre la superficie), se puede apreciar claramente la formación de compuestos de oxidación con crecimiento de material en forma de dendritas. Las características morfológicas observadas se pueden relacionar a un tipo de ataque localizado por picado, que es más evidente en las zonas donde originalmente el material presentaba porosidades. Esto se explica debido a que este tipo de defectos en la superficie puede dar origen a zonas del sustrato no protegidas, susceptibles de ataque corrosivo. Además, en estos sitios se presenta un incremento en el valor del pH, el cual induce un mayor ataque corrosivo.

Tal como ha quedado de manifiesto en base a diferentes trabajos realizados por varios investigadores [48] los electrodos de óxidos de Ni-Co resultan de un creciente interés ya que se ha encontrado que éstos exhiben un comportamiento electroódico que les permite incluso competir con los DSA. En este tipo de materiales se sabe que su comportamiento electroquímico (pendientes de Tafel y reversibilidad de algunos equilibrios electroquímicos en el sistema de estudio) dependen de la cristalinidad de la estructura de la superficie y de la composición y la morfología de los óxidos presentes. De ahí que resulte de gran interés caracterizar este tipo de parámetros que comúnmente no son estudiados adecuadamente.

Después de utilizar el material como ánodo, el análisis elemental de éste por medio de la técnica de Dispersión de Energía (EDX), mostró la presencia de Fe, O, C, Na, Cl, Co, Ni, S. Los porcentajes para cada elemento se muestran en la tabla 5.

Tabla 5. Composición elemental de la capa formada durante la reacción anódica de formación de cloro, sobre la superficie del Acero DOX.

Elemento	Porcentaje presente
C	38.7
O	34.15
Na	3.60
S	1.54
Cl	0.31
Fe	12.40
Co	4.81
Ni	4.48

Como se puede apreciar, la composición del material en la superficie cambió de manera importante. Esto permite afirmar que no se trata de un material inerte, siendo la cantidad de

níquel la que presenta la mayor pérdida en cuanto a la composición original, llegando a ser de alrededor del 93 % mientras que para el cobalto es del 82 %. Estos porcentajes reflejan gran pérdida de dichos componentes, pero se deben tomar con reserva dado que en el material pasivado están presentes elementos que al inicio no se tenían.

En cuanto a la composición de este material ya oxidado, el azufre y el carbono son considerados como contaminantes del sistema, asociados al sustrato (acero). En el caso del níquel y el cobalto, estos son elementos que originalmente constituyen la estructura del recubrimiento original, por lo que su presencia está justificada. El cloro y el sodio son los iones de la solución de trabajo, que al parecer alcanzan a ser retenidos en la estructura de los productos de oxidación formados. Por medio de la técnica EDX no es factible determinar la presencia de boro, pero es muy probable que forme parte del material original en forma de boruros de níquel y cobalto.

Cabe señalar que la oxidación excesiva a la que fue sometido el material, objeto de estas pruebas, dio como resultado que también se destruyera parcialmente el recubrimiento. Esta es la razón de que en el análisis se observara la presencia de hierro, presente únicamente en el sustrato de acero. El uso del acero como sustrato obedece a que es un material altamente conductor y de bajo costo, sin embargo es posible que la diferencia en los coeficientes de expansión térmica entre el sustrato y el recubrimiento den lugar a fracturas de la superficie del recubrimiento. Sin embargo y como ya se mostró anteriormente, a bajas densidades de corriente y trabajando a pH menos ácidos, se disminuye la formación de productos de oxidación.

Por último, en condiciones normales de operación, la pasivación del material da como resultado una superficie de naturaleza protectora ante la corrosión. Este material ha demostrado dar buenos resultados para evitar la corrosión del acero en plataformas petroleras.

Por lo que se refiere a los análisis realizados por la técnica de Difracción de Rayos X, en la figura 14 se muestra el espectro del material original antes de ser usado como ánodo. En las

figuras 15 a 17 se presentan los espectros de una muestra ya usada como electrodo, mostrando los posibles compuestos formados después de haberse llevado a cabo la reacción de formación de Cl_2 .

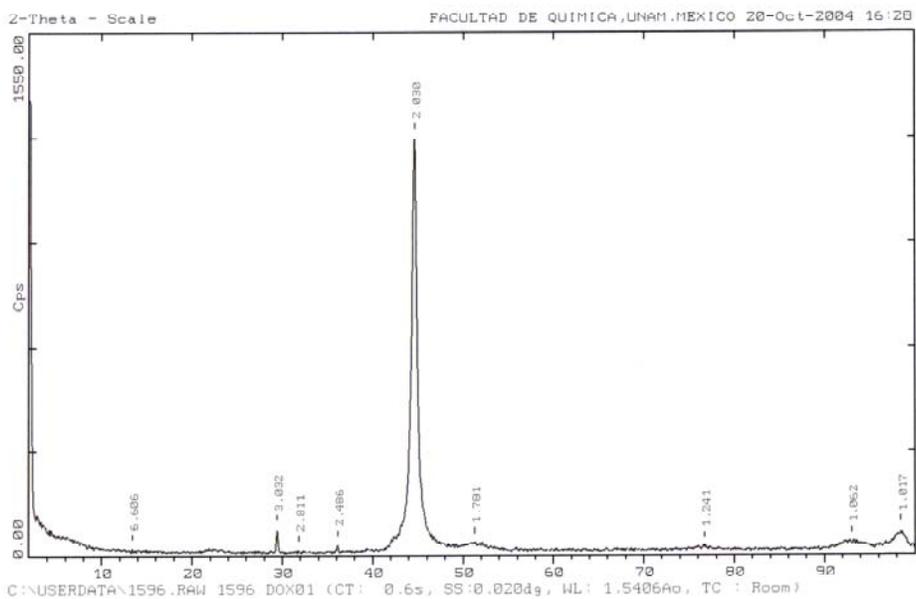


Figura 14. Espectro de difracción de rayos X para una muestra original de Acero con recubrimiento del DOX.

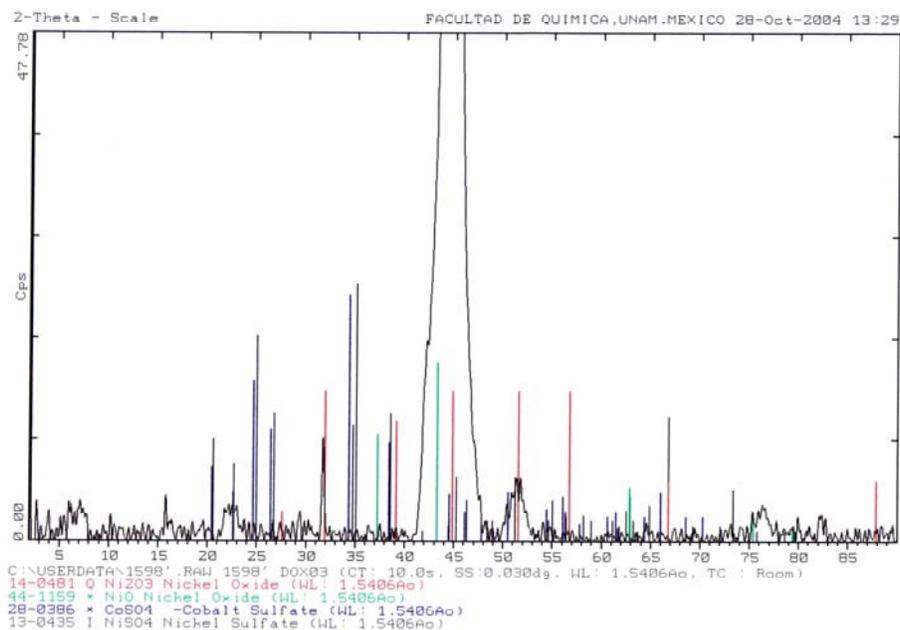


Figura 15. Espectro de difracción de rayos X de un electrodo oxidado, denotando la posible presencia de: Ni_2O_3 , NiO , CoSO_4 , NiSO_4

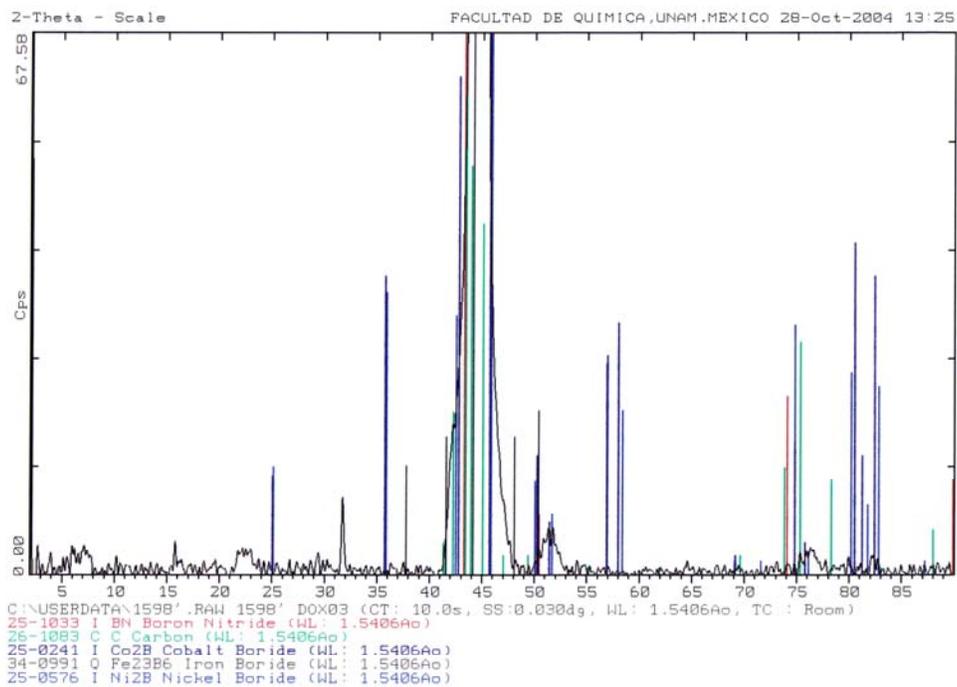


Figura 16. Espectro de difracción de rayos X de un electrodo oxidado, denotando la posible presencia de: Co_2B , Ni_2B

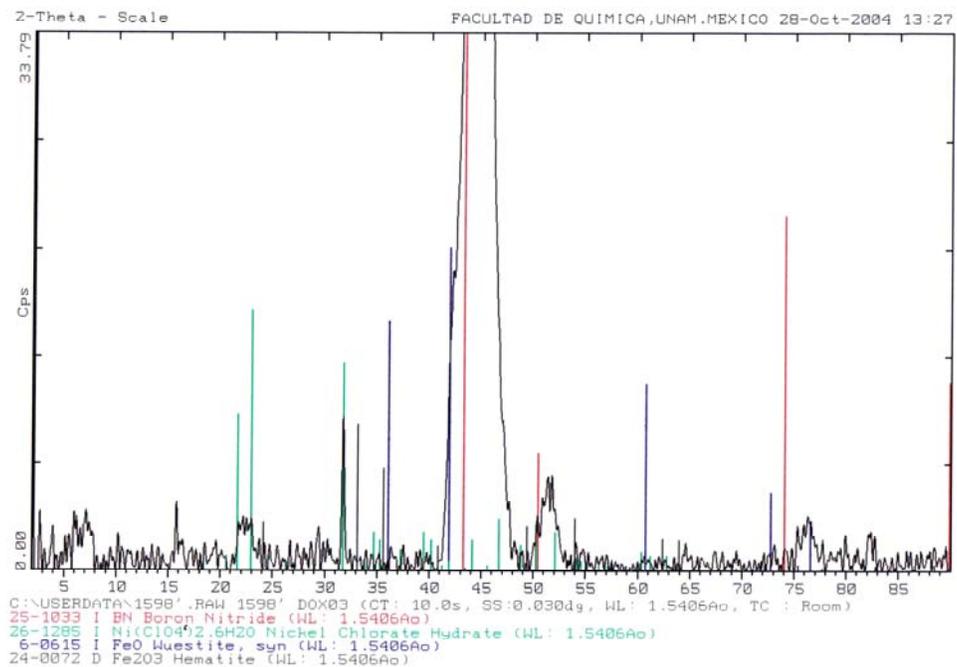


Figura 17. Espectro de difracción de rayos X de un electrodo oxidado, denotando la posible presencia de: FeO , Fe_2O_3

Los compuestos que de acuerdo a la posición de los espectros pueden estar presentes en la superficie del material, se muestran en la tabla 6.

Tabla 6. *Compuestos encontrados en la muestra, determinados por la técnica de DRX*

Compuesto
Fe ₂ O ₃
Ni ₂ O ₃
NiO
CoSO ₄
Co ₂ B
NiSO ₄
Ni ₂ B
CoCl ₂

Del análisis realizado, se tiene que la composición mas probable del material tomando en consideración la composición original del material y la oxidación que sufre su superficie, en su mayoría deben ser óxidos de níquel Ni₂O₃, NiO, y en menos proporción Ni₂B, Fe₂O₃. Los otros componentes mostrados en la tabla, se puede considerar que corresponden a débiles traslapamientos de las señales que llega a ser posible observarlos dada la gran sensibilidad de la técnica de Difracción de rayos X, de ahí su presencia.

3.2 Determinación del mecanismo de reacción

Dado que se trata de una reacción conocida, no fue necesario determinar de manera experimental el modelo de la reacción de electrólisis para el sistema Cl⁻/Cl₂. De ahí que como punto de partida se establece la siguiente reacción global:



Para este estudio básicamente se realizaron experimentos de voltamperometria lineal y con una velocidad de barrido de 2 mV/s para de esta manera asegurar trabajar a régimen estacionario.

Con el fin de poder comparar los resultados obtenidos experimentalmente con los encontrados por otros autores, en las tablas 7, 8, 9 se muestran algunos valores obtenidos para los parámetros cinéticos α , b , i_0 , v , n_{Cl_2} , n_{Cl^-} . reportados en la literatura, para el proceso

anódico de formación de cloro. La diversidad de valores reportados, es una manifestación de la variabilidad de dichos parámetros, según sean las condiciones bajo las que se desarrollaron los experimentos.

Desafortunadamente, no en todos los estudios cinéticos se reporta el coeficiente de transferencia de carga; en muchas ocasiones se reporta únicamente la corriente de intercambio.

Tabla 7. Valores encontrados en la literatura para la i_0

$10^3 i_0$ (A/cm ²)	Condiciones	Ref
5.7	Pt pulido 2.2 M HClO ₄ + 0.012 HCl (catodico)	[59]
8	Pt pulido 2.2 M HClO ₄ + 0.021 HCl	[59]
13	Pt pulido 2.2 M HClO ₄ + 0.037 HCl	[59]
16	Pt pulido 2.2 M HClO ₄ + 0.063 HCl	[59]
5	Pt pulido 1 M HCl	[58]
1.85	Pt pulido 0.5 M NaCl pH= 5.2	[58]
1.7	Pt pulido 0.5 M NaCl pH= 0.75	[58]
4.45	Pt pulido 2 M NaCl pH= 5.2	[58]
0.17	Pt pulido 0.5 M NaCl pH= 5.2	[58]
0.27 ±0.03	Grafito 4 M NaCl + 1 M HCl	[67]
0.008	PbO ₂ 0.5 M NaCl pH=5.2	[68]

Tabla 8. Parámetros cinéticos coeficiente estequiométrico ν , y orden de reacción para la reacción anódica de formación de cloro

ν	n_{Cl_2}	n_{Cl^-}	Condiciones	Ref
-	-	1.1	Pt pulido 0.8 a 3.3 M KCl	[61]
1	0	2	Pt pulido 1M H ₂ SO ₄ + 0.006-0.2 M HCl	[65]
2	0	1	Pt pulido 1M H ₂ SO ₄ + 0.006-0.2 M HCl	[65]
1	0	1	Ir pulido 1M H ₂ SO ₄ + 0.006-0.2 M HCl	[65]
1.9-2	0	-	Pt y (PtIr) al 30% soportado en Ti 1 M NaClO ₄ + 0.02 NaCl	[71]

Tabla 9. Valores reportados en la literatura para los parámetros α y b para la reacción anódica de formación de cloro

α	b	Solución	Ref
0.41	0.143	1 M H ₂ SO ₄ + 0.1 a 0.2 M HCl	[57]
0.205	-	0.5 M NaCl a pH = 5.2	[58]
0.235	-	0.5 M NaCl a pH= 0.75	[58]
0.4	-	2 M NaCl a pH = 5.2	[58]
0.143	-	0.5 M NaCl a pH = 5.2	[58]
0.130	-	0.5 M NaCl a pH = 0.75	[58]
0.102	-	2 M NaCl a pH = 5.2	[58]
0.48	-	1 M HCl	[58]
-	0.04	0.1 M KCl	[60]
-	0.45	0.8 a 3.3 M KCl	[61]
0.72	-	1 M H ₂ SO ₄ + 0.05 M HCl	[62]
0.72-0.74	-	1 M H ₂ SO ₄ + 0.05 M HCl	[63]
-	0.12	1M NaClO ₄ + 1 %Cl ₂ + 0.02-0.14 NaCl	[64]
-	0.6	1M NaClO ₄ + 1% Cl ₂ + 0.02 a 0.14 M NaCl	[64]
-	0.03	1M a NaCl _(saturada) + 1% de Cl ₂	[71]
-	0.15 a 0.2	1 M NaClO ₄ + 1 % de Cl ₂ + 0.02 a 0.14 M NaCl	[71]
-	0.6	1M NaClO ₄ + 1% de Cl ₂ +0.02 a 0.14 M NaCl	[72]
1.0	0.06	1.5 M HCl + 2.9 M NaCl	[71]
0.5	0.12	1.5 M HCl + 2.9 M NaCl	[71]
0.38	0.151	1 M HCl + 4 M NaCl	[66]
0.46	0.127	1M HCl + 4 M NaCl	[66]
0.49	0.123	1M HCl + 4 M NaCl	[67]
0.61	0.102	1M HCl + 4 M NaCl	[67]
0.63	0.101	1 M HCl + 4 M NaCl	[67]
0.372	-	NaCl _(saturada)	[69]
0.462	-	NaCl _(saturada)	[69]
0.659	-	NaCl _(saturada)	[69]
0.712	-	NaCl _(saturada)	[69]
-	0.040	1 M NaCl + 1% Cl ₂	[73]
-	0.032	4 M NaCl + 1% Cl ₂	[73]
0.174	-	0.5 M NaCl	[68]
0.27	-	2 M NaCl	[68]
0.69	-	1 M H ₂ SO ₄ + 0.05 M HCl	[70]

Originalmente, para este sistema se pensó en hacer uso de la técnica de extrapolación de Tafel, para el cálculo de los parámetros cinéticos α e i_0 , de ahí que se efectuaron diferentes

pruebas a circuito abierto (partiendo del potencial de estado estacionario). A continuación se presentan las curvas de polarización obtenidas para la reacción de formación de Cl_2 .

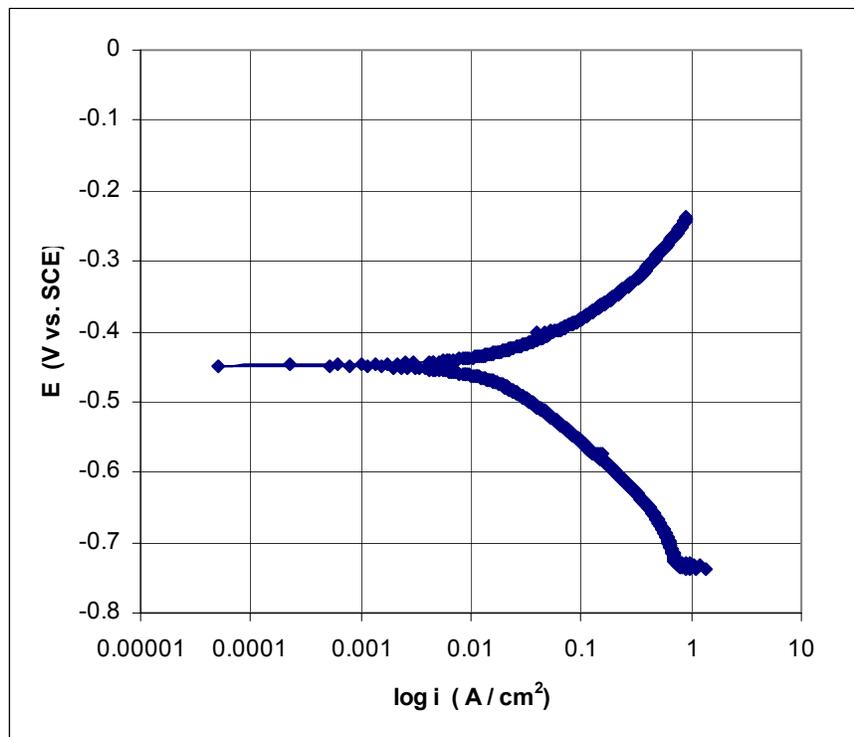


Figura 18. Curvas de polarización de E en función de $\log(i)$ para un electrodo nuevo

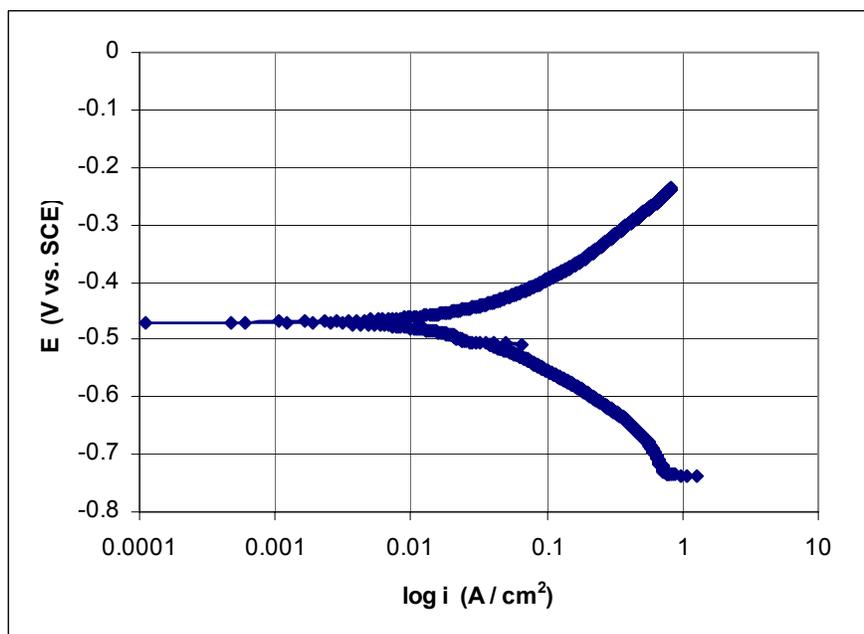


Figura 19. Curvas de polarización de E en función de $\log(i)$ para un electrodo viejo

La figura 18 corresponde a una superficie nueva que no había sido utilizada anteriormente como electrodo. Mientras que la figura 19 corresponde al material ya usado al menos una vez como ánodo. Como se puede apreciar, el comportamiento de las curvas va cambiando, haciéndose las curvas cada vez más simétricas a medida que el material va sufriendo el fenómeno de la pasivación de su superficie.

Para nuestro caso (solo se tienen iones Cl^- en solución) el método de Tafel tal como se usa normalmente, no es aplicable, ya que este método para que sea válido requiere estén presentes tanto los iones Cl^- como el Cl_2 , para de este modo se cumpla que el potencial de estado estacionario sea el potencial de equilibrio. De haber sido posible el aplicar dicho método, de las gráficas anteriores, se obtienen los parámetros experimentales i_0 y α . El valor de la i_0 se obtiene de la intersección de las líneas correspondientes a las pendientes de la región anódica y catódica de las curvas de polarización. De la pendiente de la curva correspondiente a la región anódica se obtiene el valor del coeficiente de transferencia α , despejando su valor de la siguiente relación:

$$b = 2.3 \frac{RT}{\alpha F}$$

En cuanto a la determinación del orden de reacción con respecto al Cl^- , para la reacción de desprendimiento de cloro, se tiene que por definición el orden de reacción es:

$$\left(\frac{\partial \log i}{\partial \log \text{Cl}^-} \right)_E = p$$

Esto implica que en cada experiencia se debe modificar únicamente la concentración de uno de los reactivos, manteniendo constantes las demás especies presentes en la solución problema. De la forma como se hicieron las experiencias se obtuvieron las diferentes curvas mostradas en la figura 20, para las concentraciones de 0.1, 0.2, 0.4 y 0.6 M NaCl.

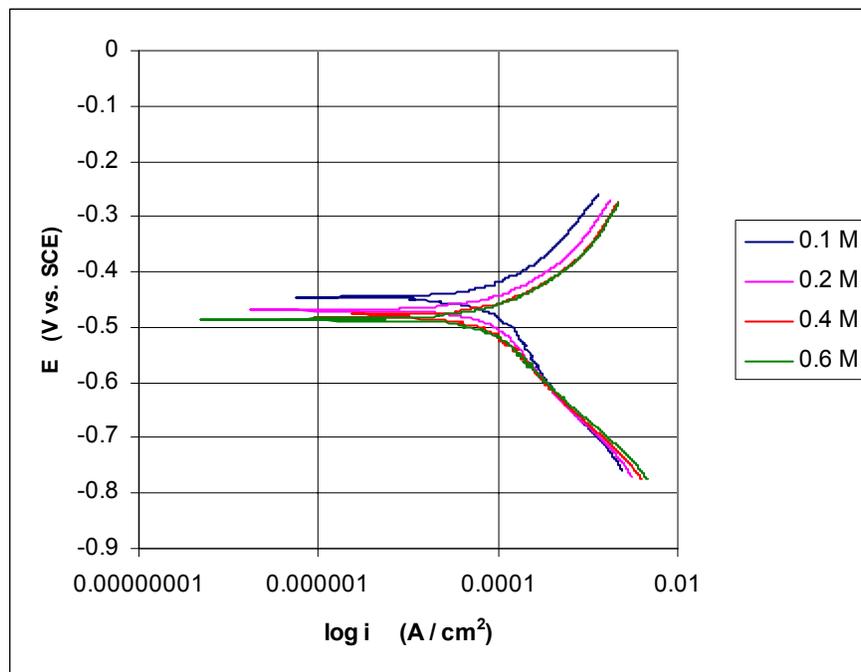


Figura 20. Curvas de polarización para diferentes concentraciones de NaCl.

Tal como se puede apreciar en la figura 20 en la región anódica de las curvas de polarización se aprecia un claro desplazamiento de las mismas, indicando de inmediato que el orden de reacción no es cero con respecto a los iones Cl^- .

Con el fin de verificar si las experiencias se estaban llevando a cabo en condiciones de estado estacionario se decidió construir gráficas tipo Tafel a partir de valores obtenidos de forma potencioestática, manejando las mismas condiciones de experimentación a excepción de la concentración, que como se verá se decidió trabajar a concentraciones mayores.

Las pruebas se realizaron únicamente en la región anódica, esto con el fin de no producir alteraciones al sistema que se presentan cuando un mismo material se usa como ánodo y cátodo simultáneamente. Además, a fin de verificar que la concentración de cloruros en la solución, no presente cambios, producto del desarrollo de la reacción (recordemos que el orden de reacción es función de la concentración) se trabajó a concentraciones mayores (1 a 3 M de NaCl) y con volúmenes de solución mayores (500 mL) que en las experiencias correspondientes a la figura 20. Además, para verificar que esto se cumpla, se montó un sistema con un electrodo adicional de plata como electrodo indicador además de un

voltímetro de alta impedancia, todo esto con el fin de verificar si se presentaba o no una variación de la concentración de cloruros en el sistema.

Tomando como base una concentración (1,2 o 3 M), y realizando experiencias de tipo potenciostático, se obtienen las curvas mostradas en la figura 21. En dicha figura, cada curva corresponde a un potencial impuesto, de éstas se tomó el valor de la corriente en condiciones estacionarias (aproximadamente después de 50 segundos), cuando el sistema ha alcanzado un estado estacionario. Con estos valores de corriente y su correspondiente valor de potencial, se construyen las curvas corriente-potencial de la figura 22. Esto garantiza que las gráficas de tipo Tafel que se construyan a partir de estos valores, corresponderán a condiciones de estado estacionario real.

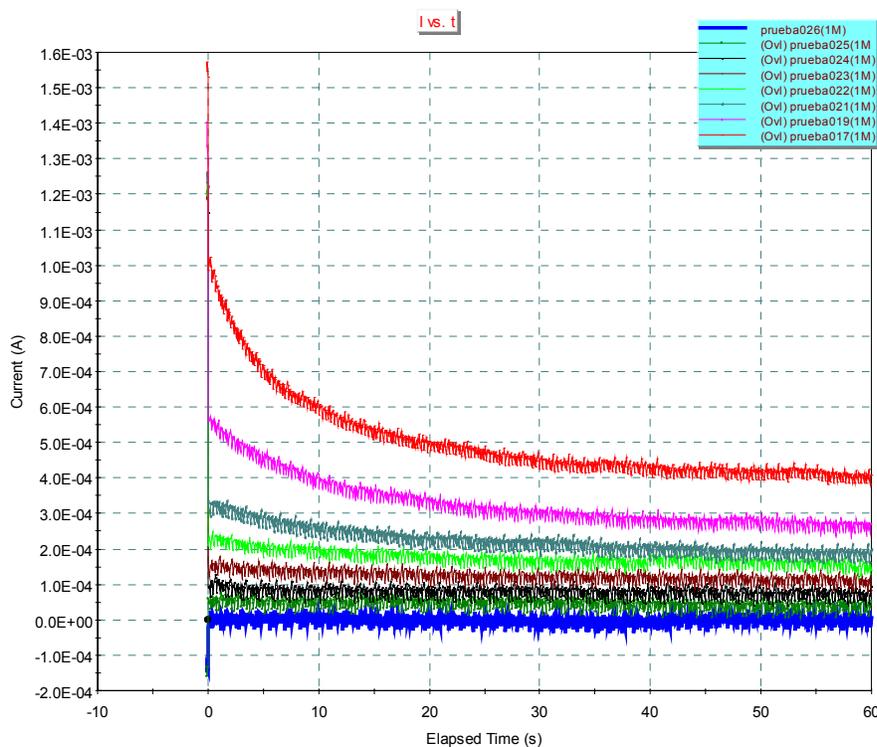


Figura 21 Gráficas cronoamperométricas para el sistema Cl_2/Cl^- para una concentración 1 M de NaCl

De la misma manera como se procedió para la concentración 1 M de NaCl, se realizaron experiencias a concentraciones de 2 y 3 M. Dando como resultado las curvas potenciostáticas mostradas en la figura 22, que a su vez servirán de base a la determinación del orden de reacción anódico de la reacción de cloro

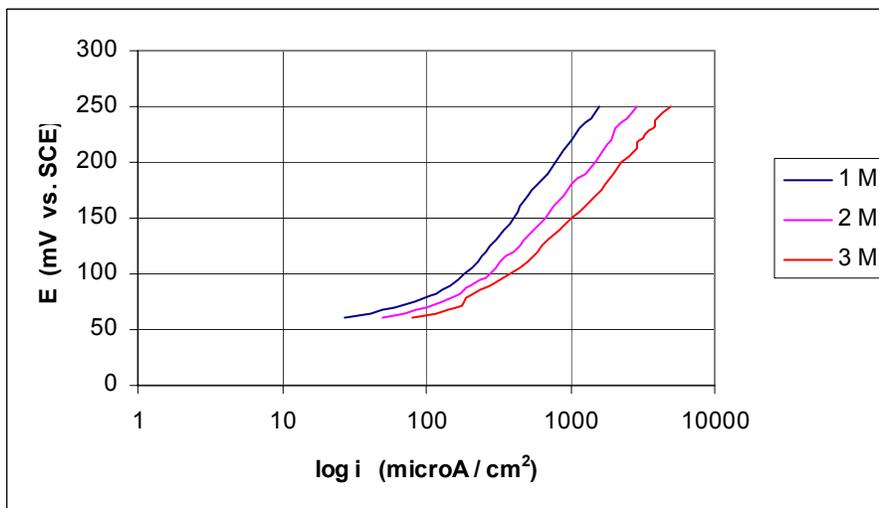


Figura 22. Obtención de la relación de E vs $\log i$ construidas a partir de los valores de las curvas cronoamperométricas

De la gráfica 22 se determinan, a diferentes valores de potencial, los valores de la i correspondientes a cada concentración para de esta manera graficar $\log i$ en función del $\log (Cl^-)$, tal como se muestra en la figura 23. Del valor de la pendiente se obtiene el orden de reacción. Al final se toma un valor promedio de los valores obtenidos.

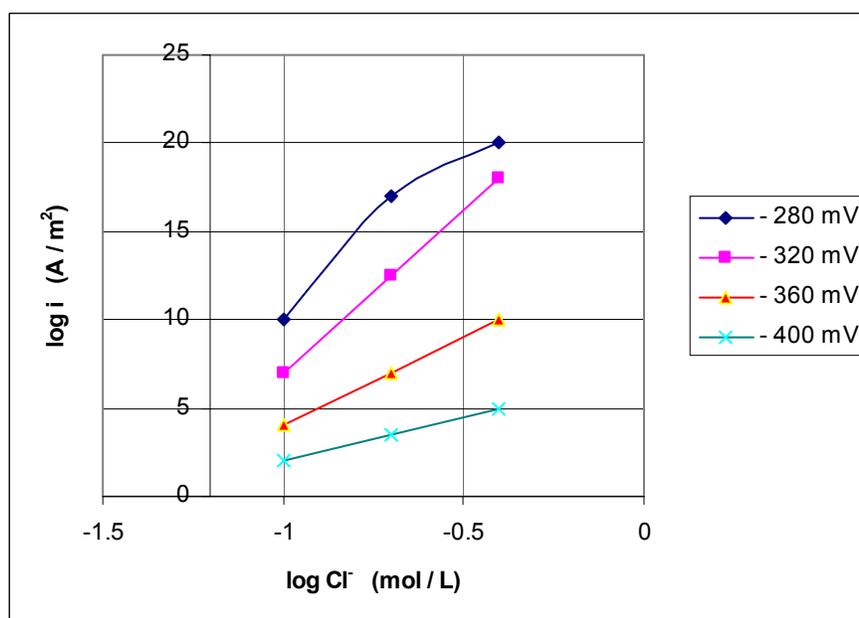


Figura 23. Gráficas de $\log i$ en función de $\log (Cl^-)$. Determinación del orden de reacción para el desprendimiento de cloro en electrodos de acero DOX

El valor promedio de los diferentes órdenes de reacción tiene un valor de 0.8, lo que en términos prácticos corresponde a un orden de reacción de 1, estos resultados concuerdan con la mayoría de los resultados obtenidos para otros materiales, que han sido reportados con anterioridad por otros autores [61,65,71]

Dado que no fue posible aplicar el método de Tafel tal cual para este sistema se hizo uso de otra ruta para calcular dichos parámetros, la cual consiste en hacer uso de la siguiente relación:

$$i \left[\frac{(1 + \theta_0 \exp h\eta)}{1 + \theta_0} \right]^2 = i_0 (\exp 2h\eta - 1)$$

donde $\theta_0 = \theta_{\text{rev}}/1-\theta_{\text{rev}}$, θ_{rev} = cubrimiento de Cl^- en la superficie del material, extrapolando a $\eta = 0$ y con $h = F/RT$.

De este modo es posible calcular el valor de i_0 de manera analítica y no gráfica como se hace por la técnica de extrapolación de Tafel. De esta manera las graficas que se obtienen corresponden a las figuras 24 y 25.

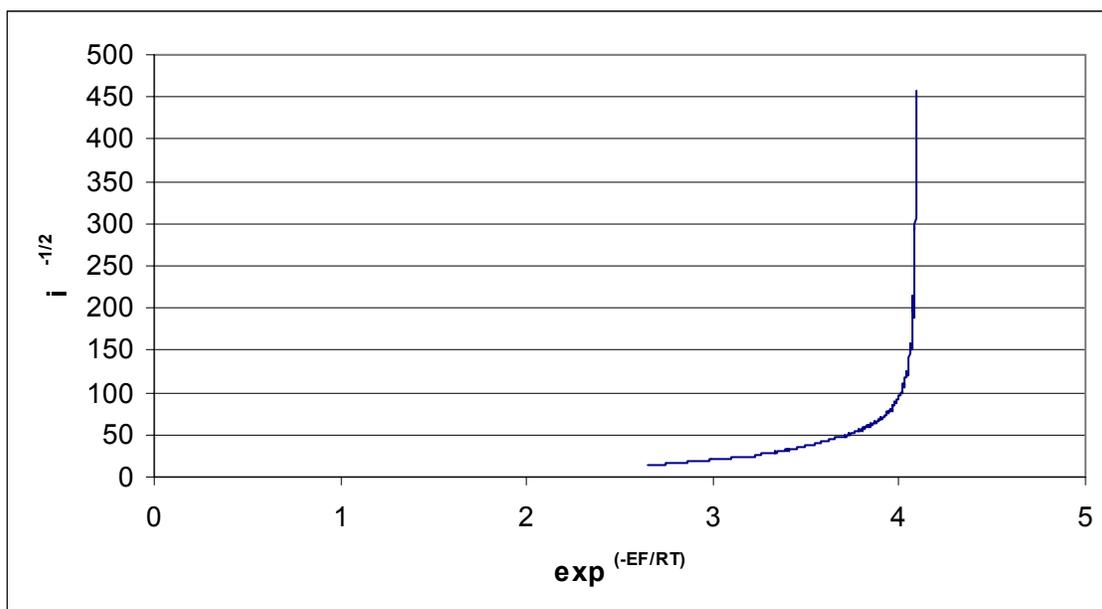


Figura 24 Relación de i en función de $\exp(-EF/RT)$

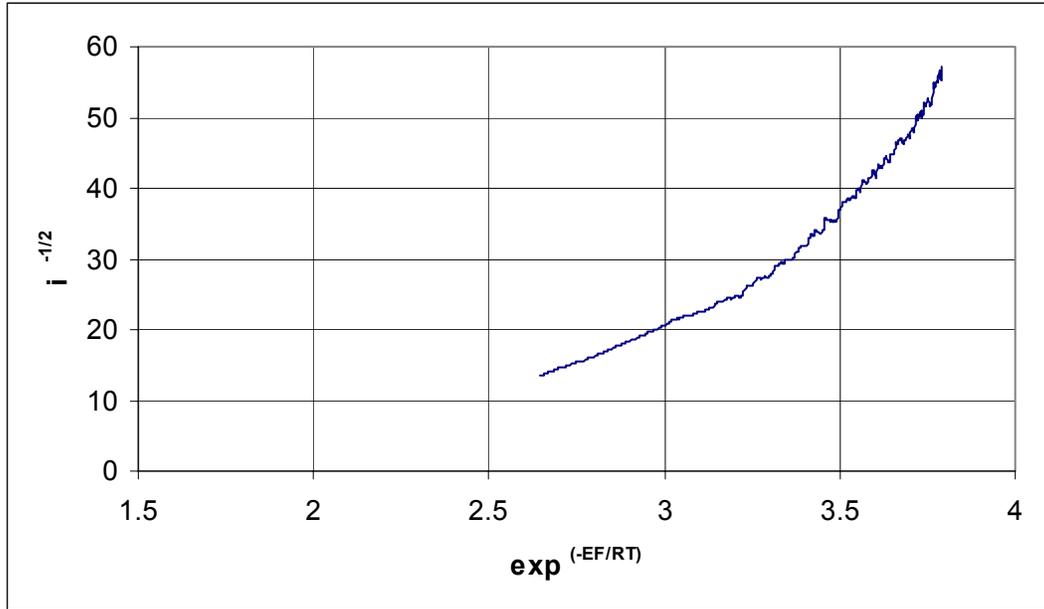


Figura 25. Ampliación de la región de interés de la gráfica 24

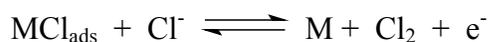
Siguiendo el procedimiento anterior, se obtienen los siguientes resultados; para una solución 1 M NaCl y 1 M H₂SO₄ a 25°C y usando un electrodo nuevo, la densidad de corriente de intercambio tiene un valor $i_0 = 2.64 \pm 0.05 \text{ mA/cm}^2$ y el coeficiente de transferencia tiene un valor $\alpha = 0.49$; mientras que para electrodos viejos la densidad de corriente de intercambio tiene un valor $i_0 = 4.3 \pm 0.05 \text{ mA/cm}^2$ y su $\alpha = 0.33$. Se obtuvo que el coeficiente b de Tafel para el caso de electrodos nuevos es del orden de 120 mV/década. En tanto que para electrodos viejos el valor es del orden de 150 mV/década.

Una vez que se cuenta con los parámetros experimentales y a fin de determinar el mecanismo de la reacción electroquímica, se deben comparar con los parámetros teóricos presentados en los modelos propuestos. En el caso de la reacción de desprendimiento de cloro, básicamente se manejan dos modelos:

a) Mecanismo de Volmer-Tafel:



b) Mecanismo de Volmer-Heyrovsky



A cada modelo le corresponden ciertos parámetros teóricos, los cuales se muestran en la tabla 10.

Tabla 10. Coeficientes teóricos para el sistema Cl/Cl₂

<i>Mecanismo</i>	<i>Etapas controlante (RDS)</i>	<i>Coefficiente estequiométrico</i>	<i>Orden de reacción con respecto al Cl⁻</i>	<i>Coefficiente b de Tafel</i>
Volmer-Heyrovsky	primera	1	1	RT/αF
	segunda	1	2	RT/(α+1)F
Volmer-Tafel	primera	2	1	RT/αF
	segunda	1	2	RT/2F

Comparando los resultados experimentales con los teóricos para cada uno de los modelos propuestos, se tiene que el valor de 120 mV/década correspondiente al material nuevo, está idealmente relacionado con el modelo que corresponde al mecanismo de Volmer-Heyrovsky, con la etapa de transferencia de carga como la etapa controlante de la reacción, y un orden de reacción igual a la unidad con respecto al Cl⁻.

En el caso del material viejo, el valor del coeficiente *b* de Tafel es de 150 mV/década que aunque se aparta del valor de 120 mV/década hace suponer que la reacción también sigue dicho mecanismo.

Pese a que la información obtenida al estudiar este nuevo material, dio como resultado que este material no es un buen candidato a ser usado como ánodo en la reacción de formación de cloro, es posible que una segunda línea de investigación, sea el ver la posibilidad de: ya sea modificar la composición original con algún otro material que mejore su resistencia, al formar óxidos más estables en el medio de reacción o bien limitar su uso sólo a reacciones catódicas en donde este material no sufre alteraciones.

CAPITULO 4 “Conclusiones”

Como ha quedado de manifiesto en los antecedentes de este trabajo, la reacción de cloro a nivel mundial es de gran interés, de ahí que su estudio sea importante. En este trabajo se estudió un nuevo material, el cual se pensó en un inicio que podría servir de manera adecuada como material anódico, para esta reacción en particular. Pese a que los resultados no fueron los esperados, este trabajo permite conocer las posibilidades y limitaciones de un material como este (Acero DOXTM) haciendo posible que se corrijan sus fallas o de manera definitiva se deseche como candidato en aplicaciones electrónicas.

A partir del trabajo desarrollado aquí, se llegó a las siguientes conclusiones:

- Se encontró que el material conocido como *Acero DOX* y que es motivo del presente trabajo de investigación, no es un material inerte desde el punto de vista electroquímico; esto debido a que en la región anódica sufre la pasivación de su superficie.
- El comportamiento electroquímico (curvas de polarización) del material cambia de manera importante, según se trate de un electrodo nuevo (no pasivado) o un material ya usado con anterioridad (pasivado).
- La capa de pasivación formada en la superficie del electrodo, es estable y rápidamente confiere al nuevo material un comportamiento estable.
- Cuando el material se utiliza como cátodo, bajo las condiciones de operación estudiadas (medio ácido), el material se comporta de manera estable no siendo objeto de cambios apreciables en su superficie.
- El pH juega un papel importante en la pasivación que sufre el material, siendo ésta más rápida a valores de pH ácidos y menos (aunque no es posible evitar que se produzca) a valores de pH básicos.
- En las experiencias realizadas, se encontró que la agitación no es un factor que tenga alguna influencia en la velocidad de la reacción, es decir el proceso no está gobernado por difusión, si no por activación.

- El recubrimiento hecho de DOX presenta una buena afinidad con el sustrato sobre el que fue depositado, tal y como lo demuestran las imágenes obtenidas por la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM). En dichas imágenes del material, se observa una estructura uniforme y con poca porosidad, siendo la porosidad una consecuencia del tipo de proceso (recubrimiento catódico) que se llevó a cabo al momento de recubrir el material.
- Por los estudios realizados de DRX y SEM; efectuados para determinar la naturaleza de la capa de óxido formada en la superficie del material, se encontró que se trata de la combinación de diferentes compuestos, siendo los más probables: Ni_2B , Ni_2O_3 , NiO ,
- Los compuestos de Fe encontrados, son obtenidos como consecuencia de la degradación de la superficie, originada por las fuertes condiciones de oxidación a las que fue sometida la muestra de estudio; esto con el fin de determinar la naturaleza de la capa de óxido formada en condiciones menos severas. Del mismo modo los compuestos de azufre y cloro presentes, se consideran contaminantes y compuestos de reacción secundarios menos importantes.
- En cuanto al mecanismo de reacción, los parámetros cinéticos experimentales i_0 y α , obtenidos para una solución 1 M NaCl y 1 M de H_2SO_4 a 25°C , son: para electrodos nuevos $i_0 = 2.64 \pm 0.05 \text{ mA/cm}^2$ y $\alpha = 0.49$; mientras que para electrodos viejos la $i_0 = 4.3 \pm 0.05 \text{ mA/cm}^2$ y $\alpha = 0.33$.
- El valor experimental del coeficiente b de Tafel para el caso de electrodos nuevos es del orden de 120 mV/década. En tanto que, para electrodos viejos es del orden de 150 mV/década.
- Para la reacción de desprendimiento de cloro usando como ánodo el electrodo de acero DOX, la reacción es de primer orden con respecto al Cl^- . Este resultado concuerda con la mayoría de los antecedentes teóricos presentes en la literatura.
- Finalmente el mecanismo que se propone, para la reacción anódica de formación de cloro, de acuerdo a la evidencia experimental obtenida corresponde a un mecanismo del tipo Volmer-Heyrovsky.

Bibliografía

1. M. Diaz y A. Roig, *Química Física*, Alhambra, Vol. I y II, (1972).
- 2.- I.N. Levine, *Fisicoquímica*, Cuarta edición, McGaw Hill, (1996).
- 3.- P.W. Atkins, *Physical Chemistry*, Sexta Edición, Oxford University Press, (1999).
- 4.- K. J. Laidler, J. M. Meiser, *Physical Chemistry*, Houghton Mifflin, (1999).
- 5.- D. A. McQuarrie, J. D. Simon, *Physical Chemistry. A Molecular Approach*, University Science Books, (1997).
- 6.- B. Oldham, J.C. Mayland. “*Fundamentals of the electrochemical science*” Academic Press. New York. (1994).
- 7.- Mantell . “*Ingeniería electroquímica*”. Reverte. (1980).
- 8.-Alonso Vante, Nicolás, *Electroquímica y electrocatálisis*, Vol. 1. Materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones, Edit. E-libro.net, Buenos Aires, 1ª edición, (2003).
- 9.- J.M. Costa. “*Fundamentos de electródica: cinética electroquímica y sus aplicaciones*” Alhambra. Madrid. (1981).
- 10.-Published for the Society of Chemical Industry by E. Horwood , *Modern chloralkali technology*, (1980).
- 11.- International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds *Physical, chemical, and thermal technologies : remediation of chlorinated and recalcitrant compounds*, U.S.A (1998).
- 12.- E. Gileadi, *Electrode Kinetics for Chemists, Chemical Engineers and Materials Scientists*, VHC Publishers . U.S.A (1993).
- 13.- J.O`M Bockris, A.K.N. Reddy, and M. Gamboa-Aldeco, *Modern Electrochemistry Second Edition 2A: Fundamentals of Electrodictics*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (1998).
14. E.L Littauer and L.L. Shrer, *Electrochim. Acta.*,11, 527 (1966).
- 15.- G. A. Tedoradse, *Zhur. Fiz. Khim.*, 33, 129 (1959).
- 16.- G. Faita, G. Fiori and J. V. Augustynski, *J. Electrochem. Soc.* , 116, 928 (1969).
- 17.- K. J. Vetter, *Electrochemical Kinetics*, Academic, New York, 155, (1967).

- 18.- T. Yokoyama and M. Enyo, *Electrochim Acta*, 15, 1921 (1970).
- 19.- B. M. Blavatnik and G. A. Tsiganov, *Corrosion*, 19, 421 (1963).
- 20.- M. Takahashi and T. Odashirna, *Denki Kagaku*, 35, 80.5 (1967).
- 21.- V. I. Lyubushkin and K. G. Ilyin, Tr. *Xovoчерk. Politekhn. Inst.* , 141, 79 (1964).
- 22.- Chiou-Cheng Lu, S. Asakura, and T. Mukaibo, *Denki Kagaku*, 35, 796 (1967).
- 23.- G. Raspi, F. Pérgola, and D. Cozzi, *J. Electroanal. Chem.*, 15, 35 (1967).
- 24.- G. Faita, G. Fiori, and A. Xidola, *ibid.* , 117, 1333 (1970).
- 25.- L.I. Kristalik and Z.A. Rothenberg, *Zhur. Fiz. Khim.*, 39, 328 (1965)
- 26.- L.I. Kristalik and Z.A. Rothenberg, *ibid.*, 39,907 (1965)
- 27.- R.G. Ehrenburg and L.I. Kristalik, *Elektrokhimiya*, 4, 923 (1968)
- 28.- L. J. J. Janssen and J. G. Hoogland, *ibid.* , 15, 941 (1970)
- 29.- E. E. Littauerañil L. L. Shroir, *ibid.* 12, 465 (1967).
- 30.- N. Frumkin and G. A. Tedoradse, *Z. Elektrochem*, 62, 251, (1958).
- 31.- L. I. Krishtalik, *Electrochim. Acta*,_13, 1045, (1968).
- 32.- G. Faita, G. Fiori, and J. W. Augustynski, *J. Electrochem. Soc*, 116, 928, (1969).
- 33.- A. N. Frumkin and G. A. Tedoradse, *Z elektrochem*, 62, 251, (1958).
- 34.- T. Yokoyama and M. Enyo, *Electrochim. Acta* , 15, 1921, (1970).
- 35.- L. I. Krishtalik, *Electrochim. Acta*,_13, 1045, (1968).
- 36.- G. Faita, G. Fiori, and J. W. Augustynski, *J. Electrochem. Soc* , 116, 928, (1969).
- 37.- Mario H.P Santana, *Electrochimica Acta* 49, 1925-1935, (2004).
- 38.- Leonardo M. Da Silva. *Electrochimica Acta* 49 ,3977-3988, (2004)
- 39.- Guohua Chen, Xueming Chen and Po Lock Yue. *J. Phys. Chem. B*. Vol 106, No 17, (2002).
- 40.- G.C. Silva, C.S. Fugivara. *Electrochimica Acta* 47 ,1875-1883, (2002).

- 41.- Chi-Chang Hu, Yuh-Shu Lee, Ten-Chin Wen. *Materials Chemistry and Physics*, 48, 246-254, (1997).
- 42.- W. Tomassi. *Electrochimica Acta*. 7 (1), 91,(1962).
- 43.- L.J.J. Janssen. *Electrochimica Acta*. Volume 19, Issue 6, 257-265, June (1974).
- 44.- W.E. Triaca, C. Solomons and J. O`M. Bockris. *Electrochimica Acta*. Volume 13, Issue 9, 1949-1964, September (1968).
- 45.- K. Scott. *Electrochimica Acta*. 32 (1), 47, (1987).
- 46.- Feng-Bin Li, A. Robert Hillman, Steven D. Lubetkin and David J. Roberts. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Volume 335, Issue 1-2, 345-362, September (1992).
- 47.- Ahmet Cakir , *Electrochimica Acta*. Volume 30, Issue 4, 551-557, April (1985).
- 48.- V.C. Kieling. *Surface and Coatings Technology*. Volume 96, Issue 2-3, 135-139, November (1997)
- 49.- Allen J. Bard and L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamental and Applications*, John Wiley and Sons, New York, (1980).
- 50.- J. Genescá-Llongueras (editor), *Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión*, Primera Edición, ISBN: UNAM 970-32-0540-2, UNAM, México D.F., (2002)
- 51.- Gaston Charlot “Curso de química analítica general” tomo 2, Toray-masson Barcelona España, 1977
- 52.- John Wiley and Sons. “Modern Electroplating”
- 53.- A. Talaat El-Mallah and M. Hassib, Deposition of electroless Ni-P-B alloys, *Met. Finishing*, 12, 87, (1989).
- 54.- L.X. Caballero (propietario de la patente de fabricación del Acero DOX, trabajos no publicados).
- 55.- ASTM G-1. Practice for preparing, cleaning and evaluating corrosion test specimen, American Standards of Testing Materials, Vol. 03.02, Philadelphia, PA, USA, (1993).
- 56.- Chi-Chang Hu, Yuh-Shu Lee, Ten-Chin Wen, *Materials Chemistry and Physics*, 48 246-254. (1997)
- 57.- J. S . Mayell and S. H. Langer , *Electrochim. Acta.*, 9, 1411 (1964)

- 58.- E. L. Littauer and L.L. Shreir, *Electrochim. Acta.*, 11, 527 (1966)
- 59.- A. N. Frumkin and G.A. Teodoradse, *Z. Electrochem.*, 62, 251, (1958)
- 60.- S. F. Belevskii and S.V. Gorbachev, *ibid.*, 36, 742, (1962)
- 61.- B. M. Blavatnik and G. A. Tsiganov, *Corrosion*, 19, 421t, (1963)
- 62.- S. Toshima and H. Okaniwa, *Denki Kagaku*, 34, 641, (1966)
- 63.- S. Toshima and H. Okaniwa, *Denki Kagaku*, 35, 23, (1967)
- 64.- M. Takahashi and T. Odashima, *Denki Kagaku*, 35, 805, (1967)
- 65.- T. Yokoyama and M. Enyo, *Electrochim. Acta*, 15, 1921, (1970)
- 66.- L. I. Kristalik, *Electrochim. Acta.*, 13, 1045, (1968)
- 67.- L. J. J. Janssen and J. G. Hoogland, *Electrochim. Acta.*, 15, 941, (1970)
- 68.- E. E. Littauer and L. L. Shreir, *Electrochim. Acta.*, 12, 465, (1967)
- 69.- K. Schwabe and Cl. D. Seiler, *Chem. Ing.-Tech.*, 33, 366, (1961)
- 70.- S. Toshima and H. Okinawa, *Denki Kagaku*, 35, 647, (1967)
- 71.- G. Fiata, G. Fiori, and J. W. Augustynski, *J. Electrochem. Soc.*, 116, 928, (1969)
- 72.- G. Fiata, G. Fiori, and A. Nidola, *J. Electrochem. Soc.*, 117, 1333, (1970)
- 73.- G. Fiata, G. Fiori, *J. Appl. Electrochem.*, 2, 31, (1972)
- 74.- L. M. Torres, A. F. Gil, L. Galicia, y I. González, *Journal of Chemical Education.*, 73, 808, (1996).
- 74.- J. O'M. Bockris, R. J. Mannan y A. Damjanovic, *J. Chem. Phys.* 48, 1898, (1963).

GLOSARIO

α	<i>Coeficiente de transferencia</i>
β	<i>Factor de simetría</i>
γ	<i>Etapa iesima de una reacción electroquímica</i>
η	<i>Sobrepotencial</i>
θ	<i>Fracción de superficie ocupada</i>
λ_A	<i>Conductividad equivalente</i>
μ	<i>Potencial químico</i>
μ^*	<i>Potencial electroquímico</i>
ν	<i>Número estequiométrico</i>
τ	<i>Número de transporte</i>
ν	<i>Rapidez de una reacción electroquímica</i>
ν_c	<i>Rapidez a campo cero</i>
φ	<i>Coeficiente de actividad</i>
A, B	<i>Coeficientes de la ecuación de Debye-Huckel</i>
C_j	<i>Concentración de la especie j</i>
C_{red}	<i>Concentración de especies reducidas</i>
C_{ox}	<i>Concentración de especies oxidadas</i>
F	<i>Constante de Faraday (96497 C/mol)</i>
I	<i>Corriente eléctrica</i>
I	<i>Fuerza iónica</i>
E	<i>Potencial eléctrico</i>
$E_{aplicado}$	<i>Potencial aplicado</i>
$E_{equilibrio}$	<i>Potencial de equilibrio</i>
E_0	<i>Potencial normal de la ecuación de Nernst</i>
E_{redox}	<i>Potencial redox</i>
E_T	<i>Potencial del electrodo de trabajo</i>
E_A	<i>Potencial del electrodo auxiliar</i>
E_R	<i>Potencial del electrodo de referencia</i>
K	<i>Constante de equilibrio de reacción</i>
R	<i>Constante universal de los gases (8.314 J/mol K)</i>
R	<i>Resistencia eléctrica</i>
T	<i>Temperatura (en Kelvin)</i>
U	<i>Energía potencial de la ecuación de Morse (J)</i>
a_i	<i>Parámetro semiempírico por tamaño de partícula en la ecuación de Debye-Huckel</i>
a_j	<i>Actividad de la especie iónica</i>
b	<i>Coeficiente b de Tafel</i>
h	<i>Constante de Planck (6.626176x10⁻³² J s)</i>
i	<i>Densidad de corriente</i>
i_+	<i>Densidad de corriente anódica</i>
i_-	<i>Densidad de corriente catódica</i>
i_0	<i>Densidad de corriente de intercambio</i>
k	<i>Constante de Boltzmann (1.38066x10⁻²³ J K⁻¹)</i>
k_c	<i>Constante de rapidez de reacción (kT/h)exp^{-ΔG/RT}</i>
k_r	<i>Constante de velocidad por unidad de área de la ecuación de Butler-Volmer</i>

n *Número de cargas*
p_j *Orden de reacción*
t *Tiempo*
z *Carga del ion*
 Δx *Distancia de alargamiento*
 $\Delta G^{\circ} = \Delta G_c + \beta F \Delta E$
 ΔG^* *Energía libre de Gibbs de activación*
 ΔV *Diferencia de potencial exterior que da lugar al paso de una corriente*

APENDICE

A.1 Electrólisis y polarización

Con el fin de dar a entender los fundamentos de la electroquímica, como primera aproximación a este estudio, se plantea el hecho de que el paso de una corriente suministrada a un sistema en el que se encuentren especies electroactivas y en presencia de un electrodo, da origen a una transformación química de las especies presentes. Mas adelante se profundizará sobre los detalles de cómo se desarrollan estas reacciones. A esta transformación producida por la corriente suministrada al sistema, se le conoce como *electrólisis*.

La extensión de esta reacción, se puede establecer a partir de la carga transferida. Las *leyes de Faraday* dan la equivalencia cuantitativa entre la cantidad de materia transformada y la carga que ha pasado a través de la interfase. La transformación electroquímica de un mol de especie electroactiva requiere el paso de nF culombios, donde n es el número de cargas intercambiadas y F es la *constante de Faraday*. Esta constante es igual a 96497 C/mol es decir, la carga necesaria para transformar 1 mol de especie electroactiva con transferencia de un número de carga unidad. Si en el curso de un proceso circula una corriente I durante un tiempo t , la carga transferida es It , y la relación It/nF da el número de moles transformados durante el tiempo considerado.

De este modo, el avance de la reacción viene relacionada con la corriente eléctrica que circula por el electrodo. La corriente implicada en una reacción de electrodo se llama *corriente faradaica*, para diferenciarla de la *corriente no-faradaica* correspondiente a la carga o descarga de la doble capa electroquímica.

La rapidez de una reacción de electrodo se puede definir en términos del número de moles de especie electroactiva transformados por unidad de tiempo.

Como la cantidad de sustancia transformada en el electrodo es proporcional a la carga transferida, resulta que la rapidez de la reacción es proporcional a la corriente. Así se puede escribir:

$$v = \text{rapidez} = \frac{I}{nF} \quad (33)$$

de acuerdo con las leyes de Faraday.

Puesto que las reacciones de electrodo tienen lugar en la interfase metal-disolución, su rapidez depende del área de dicha interfase, y en consecuencia, comúnmente esta rapidez de transformación se refiere a la unidad de superficie, dando origen al concepto de *densidad de corriente* i , que no es otra cosa que la corriente que pasa al momento de la reacción por la superficie del electrodo.

Cuando un sistema electroquímico es perturbado de su estado original de equilibrio, producto de haber aplicado una corriente para que se desarrollara una reacción, se dice que el sistema se *polariza*. La polarización es el cambio del potencial de un electrodo respecto a su potencial de equilibrio, necesario para generar un flujo de electrones a través del circuito. Cuanto mayor sea esta diferencia para obtener un flujo dado de electrones, tanto más polarizable es el electrodo y viceversa. En general, como medida de la polarización se define un parámetro llamado *sobretensión* o *sobrepotencial*. La sobretensión, η viene dada por la diferencia entre el potencial del electrodo a una corriente determinada, E_{aplicado} y el potencial del electrodo en condiciones de equilibrio, $E_{\text{equilibrio}}$.

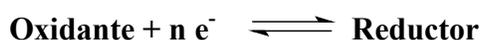
$$\eta = E_{\text{aplicado}} - E_{\text{equilibrio}} \quad (34)$$

Corresponde pues, a la desviación del potencial del electrodo de su valor de equilibrio para que pase una corriente determinada a través del mismo. La sobretensión aparece como consecuencia de los fenómenos de polarización, y es debida a la baja velocidad de alguna de las etapas de la reacción de electrodo, que conduce a un retraso del proceso global, y el potencial se aparta de su valor de equilibrio. Esta etapa lenta controla la reacción de electrodo y constituye la etapa determinante de la velocidad de reacción.

La etapa determinante de la velocidad, es la responsable de la polarización, y de ella depende la sobretensión. Así si el proceso total tiene retraso debido a la etapa de transferencia de carga, se tiene un *sobrepotencial de transferencia de carga*. La variación de la concentración de especie electroactiva junto al electrodo, respecto a su valor en el seno de la disolución, origina un transporte de materia que puede constituir la etapa lenta del proceso y dar lugar a un *sobrepotencial de difusión*. Cuando existe una reacción química acoplada a la reacción electródica y que retrasa el proceso global, de modo que su velocidad viene controlada por la reacción química, se origina un *sobrepotencial de reacción*. Los sobrepotenciales de difusión y de reacción, a veces se tratan juntas, y se habla de *sobrepotencial de concentración*, pues ambas están relacionadas con la concentración en la interfase. Sí en el proceso hay una etapa de formación de una nueva fase puede conducir a un sobrepotencial de fase, llamada comúnmente *sobrepotencial de cristalización*. Por último, cabe considerar que la resistencia de la disolución durante el paso de corriente, origina una caída óhmica de potencial, que puede dar lugar a un *sobrepotencial de resistencia*, el cual suele presentarse cuando existe una capa poco conductora entre el metal del electrodo y la disolución.

A.2 Reacciones Electroquímicas

Cuando se realiza una reacción de electrólisis, una de las especies que funge como agente oxidante fija los electrones y es reducida,



Cuando introducimos un electrodo en una solución, el sistema tiende a establecer un equilibrio entre las especies en solución y el electrodo. Si se aplica un potencial se rompe el equilibrio y el sistema tiende a tratar de restablecer el equilibrio intercambiando electrones entre la disolución y el electrodo, generando consecuentemente una transformación química, por ejemplo:



este fenómeno continuará hasta alcanzar de nuevo una condición de equilibrio. Esto puede verse reflejado en la Ecuación de Nernst,

$$E_{eq} = E_o + (RT/nF) \log (Ox/Red) \quad (35)$$

donde E_o es una constante característica del sistema redox considerado (el potencial normal).

El potencial de electrodo es una expresión que nos permite prever las reacciones. Como puede verse en la ecuación anterior, el potencial de equilibrio varía con la concentración, disminuirá si el oxidante es el que desaparece durante la reacción y aumentará si se trata de un reductor. Para un sistema con un par de electrodos, si se desea que se produzca una oxidación en el ánodo es necesario que el potencial impuesto sea superior al potencial de equilibrio a las condiciones iniciales (a potencial impuesto cero) y para que haya reducción en el cátodo es necesario un potencial inferior.

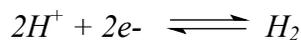
En términos generales se pueden establecer las siguientes reglas:

- *Toda sustancia capaz de ser oxidada puede reaccionar en el ánodo; toda sustancia capaz de ser reducida puede reaccionar en el cátodo. Debe indicarse que la carga no es de suma importancia pues aniones, cationes o moléculas pueden reaccionar en el ánodo o en el cátodo según sean las condiciones impuestas al sistema.*

en medio alcalino



en medio ácido



- *De entre las sustancias oxidables, aquella cuyo potencial redox sea mas bajo, se oxidará primero, mientras que de las sustancias reducibles la que tenga el potencial de oxidación mas alto, se reducirá primero.*

- *Las sustancias que se forman pueden pasar a la disolución, desprenderse como gases o precipitar recubriendo el electrodo.*

- *Las sustancias formadas en el ánodo por oxidación pueden pasar a la disolución y ser reducidas en el cátodo y a la inversa.*

A.3 La ecuación de Butler-Volmer

Para poder entender de manera mas clara la electroquímica, es necesario conocer las ecuaciones básicas que gobiernan el comportamiento de las soluciones iónicas, una de las ecuaciones fundamentales en electroquímica es la ecuación de Butler-Volmer. Partiendo de la definición de densidad de corriente. Según se trate de la parte correspondiente al proceso anódico o catódico, se tiene:

$$i_{+} = z F k_f c_{red} \quad \text{Parte anódica} \quad (36)$$

$$i_{-} = -z F k_r c_{ox} \quad \text{Parte catódica} \quad (37)$$

En donde k_f y k_r son las constantes de velocidad por unidad de área, para la reacción anódica y catódica respectivamente; c_{red} es la concentración de las especies presentes en estado reducido y c_{ox} la concentración de las especies oxidadas. A su vez las constantes k_f y k_r están definidas como:

$$k_f = \left(\frac{kT}{h} \right) e^{-\frac{\Delta G^*_{+}}{RT}} \quad (38)$$

$$k_r = \left(\frac{kT}{h} \right) e^{-\frac{\Delta G^*_{-}}{RT}} \quad (39)$$

Sustituyendo el valor de cada constante en la ecuación que le corresponde y haciendo uso de la definición de la energía libre de Gibbs de activación,

$$\Delta G^*_{+} = \Delta G^*_{f} - \alpha z F E \quad (40)$$

$$\Delta G^*_{-} = \Delta G^*_{r} + (1-\alpha) z F E \quad (41)$$

Se tiene:

$$i_{+} = z F c_{red} \left(\frac{kT}{h} \right) e^{-\frac{(\Delta G^*_{f} - \alpha F z E)}{RT}} \quad (42)$$

$$i_{-} = -z F c_{ox} \left(\frac{kT}{h} \right) e^{-\frac{(\Delta G^*_{r} + (1-\alpha) F z E)}{RT}} \quad (43)$$

Estas ecuaciones pueden simplificarse, agrupando todos aquellos factores que no dependen del potencial, de la siguiente forma:

$$k_{+} = z F \left(\frac{kT}{h} \right) e^{-\frac{\Delta G^*_{f}}{RT}} \quad (44)$$

$$k_{-} = z F \left(\frac{kT}{h} \right) e^{-\frac{\Delta G^*_{r}}{RT}} \quad (45)$$

Resultando en una ecuación de la siguiente forma:

$$i_{+} = k_{+} c_{red} e^{\alpha z F E / R T} \quad (46)$$

$$i_{-} = -k_{-} c_{ox} e^{-(1-\alpha) z F E / R T} \quad (47)$$

Estas ecuaciones resultan muy útiles cuando se necesita describir la densidad de corriente neta del sistema, de donde resulta:

$$i = i_{+} + i_{-} \quad (48)$$

$$i = k_{+} c_{red} e^{\alpha z F E / R T} - k_{-} c_{ox} e^{-(1-\alpha) z F E / R T} \quad (49)$$

Cuando la reacción se encuentra en equilibrio, la velocidad de la reacción anódica $(i_{+})_0$ es igual a la catódica $(i_{-})_0$, teniendo por lo tanto una densidad de corriente neta igual a cero:

$$(i_{+})_0 = -(i_{-})_0 = i_0 \quad (50)$$

$$i_0 = k_{+} (c_{red})_0 e^{\alpha z F E_0 / R T} = k_{-} (c_{ox})_0 e^{-(1-\alpha) z F E_0 / R T} \quad (51)$$

La i_0 se conoce con el nombre de densidad de corriente de intercambio, y representa el valor de la corriente de un sistema en el equilibrio, E_0 es el valor del potencial cuando el sistema está en equilibrio, $(C_{red})_0$ y $(C_{ox})_0$ corresponden al valor de la concentración de las especies reducida y oxidada en el equilibrio, respectivamente.

Con el fin de simplificar la ecuación general de la densidad de corriente, se pueden eliminar las constantes individuales k_{+} y k_{-} , dividiendo cada término de la ecuación (49) por i_0 y recordando que $E - E_0 = \eta$. La densidad de corriente se puede escribir en términos de la densidad de corriente de intercambio y del sobrepotencial,

$$\frac{i}{i_0} = \frac{c_{red}}{(c_{red})_0} e^{\alpha F z (E - E_0) / R T} - \frac{c_{ox}}{(c_{ox})_0} e^{-(1-\alpha) z F (E - E_0) / R T} \quad (52)$$

$$i = i_0 \left[\frac{c_{red}}{(c_{red})_0} e^{\alpha F z \eta / R T} - \frac{c_{ox}}{(c_{ox})_0} e^{-(1-\alpha) z F \eta / R T} \right] \quad (53)$$

En algunos casos donde la concentración de las especies permanece constante $C_{red} = (C_{red})_0$ (como puede ser en la disolución de un electrodo metálico con agitación adecuada) se puede simplificar aun mas la ecuación resultando que la densidad de corriente tiene la siguiente forma:

$$i = i_0 (e^{\alpha z F \eta / R T} - e^{-(1-\alpha) z F \eta / R T}) \quad (54)$$

Esta expresión se conoce como la ecuación de Butler-Volmer.

A.4 La ecuación de Tafel

La densidad de corriente neta está dada por la ecuación (54), de donde cuando es aplicado un sobrepotencial grande ($|\eta| > \sim 75\text{mV}$) ya sea hacia la región anódica o catódica del sistema, uno de los términos se hace despreciable con relación al otro, de tal manera que la ecuación (54) se puede simplificar y tomar solo uno de los términos de la ecuación. Resultando así para la región anódica:

$$i = i_o e^{\alpha z F \eta / RT} \quad (55)$$

dividiendo por i_o y aplicando logaritmo resulta

$$\log i - \log i_o = \alpha z F \eta / RT \quad (56)$$

De donde si se despeja η resulta:

$$\eta = (RT/\alpha z F) \log i - (RT/\alpha z F) \log i_o \quad (57)$$

Por último cabe destacar que al término entre paréntesis de la ecuación anterior muchos autores lo conocen como el factor b de la ecuación de Tafel. Este valor corresponde a la pendiente de la gráfica de η en función de $\log i$.

Un tratamiento matemático similar se debe realizar si se desea obtener la expresión equivalente para la región catódica, despreciando el término anódico de la ecuación de Butler-Volmer, haciendo uso solamente del término catódico.

A.5 Electrónica

Un sistema en el que se encuentren presentes especies iónicas, se comporta como un modelo dinámico en el que se presentan multitud de fenómenos como son: interacción de los iones con las moléculas del disolvente que las rodean, interacción entre los mismos iones, etc. Estas interacciones asociadas a un continuo desplazamiento de los iones en el seno de la solución, conducen a un desplazamiento de cargas al azar que por su naturaleza no genera un desplazamiento neto en función del tiempo. Sin embargo, cuando se aplica un campo eléctrico el desplazamiento de los iones adquiere un sentido que dependerá del valor de la carga del ion y que se reflejará en un movimiento a favor o en contra del campo aplicado.

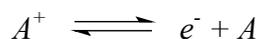
Este desplazamiento conduce a los iones hacia la superficie de los electrodos. En la interfase entre el electrodo y la solución, se produce debido a la anisotropía de las fuerzas, un ordenamiento de los iones que se conoce con el nombre de *doble capa*. Esta región tiene características especiales, como son: separación de cargas, gradiente de potencial, orientación de los dipolos, etc. Es en esta región donde tienen lugar los fenómenos electroquímicos.

Si la interfase se polariza (de forma ideal), las cargas presentes no pueden cruzarla, sin embargo en la mayoría de los casos esto no ocurre y sí se presenta el fenómeno de transferencia de carga. La transferencia de carga se da por un intercambio de electrones entre el electrodo y las partículas (generalmente iónicas) situadas en el lado de la interfase formada por la disolución.

Esta transferencia de carga, genera fenómenos de oxido-reducción que dan lugar a transformaciones químicas de las diferentes especies involucradas. Si se controla el sentido, extensión y rapidez de la transferencia de electrones a través de la interfase, es posible controlar las reacciones químicas que se generen. La transferencia de carga, implica necesariamente una corriente eléctrica a través de la interfase.

A.5.1 Transferencia de carga

Cuando se introduce un metal en una disolución que contiene especies capaces de aceptar o donar electrones (generalmente iones) según:



Al tiempo cero $t = 0$, la interfase metal-disolución es eléctricamente neutra y por tanto no existen diferencias de potencial ni campos eléctricos en la interfase. Sin embargo, es posible que esta interfase metal-disolución no se encuentre en un estado de equilibrio ($\mu_{A+Disolucion} \neq \mu_{A+Electrodo}$) y de acuerdo a la termodinámica sea posible que el sistema permita un reacción de transferencia de electrones. De ser así, la diferencia en los potenciales químicos funciona como la fuerza motriz, para que la reacción se lleve a cabo.

$$\Delta^s \mu_{A^+}^* = \Delta^s \mu_{A^+} + F\Delta^s \mu E \quad (58)$$

Si el campo es cero, $\Delta^s \mu \Phi$ se hace cero y por lo tanto

$$\Delta^s \mu_{A^+}^* = \Delta^s \mu_{A^+} \quad (59)$$

el potencial electroquímico $\mu_{A^+}^*$, se hace igual al potencial químico μ_{A^+} . Bajo estas circunstancias, si la reacción ocurre, queda por definir con que rapidez tiene lugar. Para esto, es necesario plantear como es que se produce la transferencia de carga. Pensemos en un ion que tiene que desplazarse a través de la distancia que va de su posición en la doble capa a la superficie del electrodo, en algún momento de este proceso se producirá la transferencia de carga. Pero para que esto ocurra es necesario que se alcance la energía de activación necesaria, como se muestra en la figura 26.

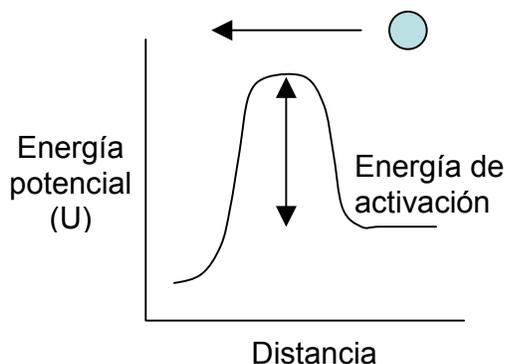


Figura 26. Relación de la energía potencial para una partícula cargada con la distancia del seno de la solución a la superficie del electrodo.

Matemáticamente esto se puede representar como:

$$v_c = \frac{KT}{h} C_A e^{-\Delta G_c / RT} \quad (60)$$

agrupando términos se tiene

$$v_c = K_c C_A \quad (61)$$

en donde v_c representa la rapidez a campo cero, mientras que K_c es una constante que agrupa los términos independientes de la concentración, este término se conoce como la *constante de rapidez* y representa la frecuencia de saltos de la partícula que logran superar

la barrera de energía potencial para que se lleve a cabo la reacción de transferencia de carga a campo eléctrico nulo.

Por último, la condición inicial de electro neutralidad, deja de existir y ahora en la interfase se presenta una separación de cargas y con esto una diferencia de potencial que consecuentemente afecta la velocidad de las reacciones subsecuentes.

B.1 Métodos experimentales.

B.1.1 Métodos electroquímicos

La determinación experimental de las relaciones corriente-sobrepotencial, así como los parámetros cinéticos que de ella se deducen, se realiza por medio de los métodos electroquímicos. Este tipo de métodos experimentales se basan en la imposición de una perturbación al sistema de estudio, para posteriormente medir la respuesta obtenida. Cada método se diferencia por sus características de operación.

En general, los métodos electroquímicos experimentales suministran información sobre las relaciones entre la densidad de corriente y el potencial, tiempo transcurrido desde el comienzo del proceso y, algunas veces, sobre la carga transferida. La selección del método a emplear para un estudio determinado requiere la elección previa de la variable eléctrica a controlar y considerar las posibilidades de obtención de la variable a medir. En relación con el método seleccionado, hay que pensar en la facilidad para minimizar la caída óhmica de potencial y para la preparación del electrodo previa al experimento.

B.1.1.1 Sistema electródico

El dispositivo experimental usado para obtener las curvas intensidad-potencial, está constituido por un sistema de electrodos y un circuito eléctrico exterior que incluye el equipo de medición. El sistema de electrodos básicamente se compone de dos electrodos, dispuestos en una *celda* y conectados al circuito exterior de polarización. El electrodo donde tiene lugar la reacción de estudio se llama *electrodo de trabajo* y está acoplado a un electrodo *auxiliar*, que actúa como electrodo de referencia. Sin embargo, a densidades de corriente altas aparece un sobrepotencial que no permite el empleo del electrodo auxiliar

como electrodo de referencia. Por esta razón y con objeto de que las medidas no sean alteradas por otros fenómenos, es conveniente utilizar como *electrodo de referencia* un tercer electrodo, situado en un compartimiento separado y conectado a la celda mediante un puente salino. La figura 27 muestra en (a) el sistema de tres electrodos y en (b) el circuito equivalente simplificado. El electrodo de referencia debe tener un potencial estable y reproducible, además de que durante el experimento no ha de pasar corriente a través de él, para que su potencial permanezca constante.

En el curso del proceso electrolítico, es decir, con el paso de corriente, la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar comprende la caída de potencial debida al paso de corriente por la disolución, de acuerdo con la ley de Ohm, tal como viene representado en el gráfico (c) de la figura 27. Esta caída óhmica de potencial depende de la resistencia R de la disolución entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar. Si se representa por ΔV la diferencia de potencial exterior que da lugar al paso de una corriente I , se puede escribir

$$\Delta V = E_T - E_A - IR \quad (62)$$

donde E_T y E_A son los potenciales de los electrodos de trabajo y auxiliar, respectivamente, e IR es la caída óhmica de potencial entre ambos electrodos.

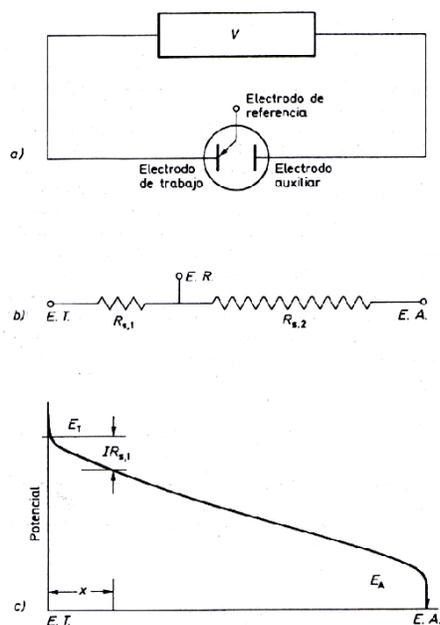


Figura 27. Sistema electrolítico: a) esquema fundamental; b) circuito equivalente c) caída óhmica de potencial

En la determinación de la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, la caída óhmica de potencial $IR_{S,I}$ está incluida en la medida. Cuando no hay paso de corriente, el electrodo de trabajo está en equilibrio y su potencial con relación al electrodo de referencia viene dado por:

$$E_e = E_{T,e} - E_R \quad (63)$$

donde $E_{T,e}$ incluye la diferencia de potencial del contacto metal-metal y E_R es el potencial del electrodo de referencia. Si pasa una corriente I entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar, el potencial de equilibrio del electrodo de trabajo cambia, mientras que la diferencia de potencial de contacto permanece invariable y el potencial del electrodo de referencia no altera su valor de equilibrio. Por lo tanto se obtiene que:

$$E = E_T + E_R - IR_{S,I} \quad (64)$$

donde $IR_{S,I}$ es la caída óhmica de potencial a través de la disolución por la que fluye la corriente. A partir de las ecuaciones (63) y (64), se puede escribir

$$\eta = E_T - E_{T,e} \quad (65)$$

$$\eta = E - E_e + IR_{S,I} \quad (66)$$

para el sobrepotencial, donde está incluida la caída óhmica del sistema. Para eliminar en lo posible esta caída de potencial, el electrodo de referencia se sitúa muy próximo al electrodo de trabajo, tal como viene indicado por la distancia x en la figura 27, pero esto tiene el inconveniente de originar efectos de pantalla, además de que puede existir contaminación de la disolución de especies extrañas al proceso en estudio. Con objeto de evitar estos inconvenientes, para conectar el electrodo de referencia con la disolución se emplea un puente salino, conteniendo generalmente la misma disolución que el sistema a investigar, cuyo extremo es un capilar de Luggin, que se coloca junto al electrodo de trabajo.

Existen diferentes tipos de arreglos para la colocación del capilar de Luggin. Los más utilizados son los que sitúan el capilar frente al electrodo, a una distancia de unas dos veces el diámetro del capilar. Cuando interesa que el extremo del tubo esté junto a la superficie del metal, se suelen emplear capilares de apertura lateral o de pico oblicuo. A veces el

capilar se introduce por la cara posterior del electrodo, con lo cual el orificio del capilar queda en la misma superficie del metal.

La caída óhmica de potencial se puede también corregir mediante procedimientos instrumentales, consistentes en compensar la caída de potencial enviando al circuito polarizante un potencial adicional numéricamente igual a dicha caída. En estos casos hay que conocer la resistencia, la cual puede determinarse por medidas antes y después del experimento o durante el curso del mismo.

B.2 Método de extrapolación de Tafel o de intersección

Este método se basa en la relación lineal existente entre el sobrepotencial (η) y la densidad de corriente (i). Esta relación está determinada por la ecuación de Tafel. Dicho método comúnmente se usa para determinar, velocidades de corrosión, mediante las curvas de polarización anódicas o catódicas. Autores como Wagner y Traud utilizaron este método para verificar la teoría del potencial mixto.

Este método es usado para polarizaciones mayores de 0.05V y hasta valores de potencial de 0.5 V ya sea en dirección anódica o catódica. El método no es mas que la extrapolación de la región lineal (zona Tafeliana) encontrada en las regiones anódicas y catódicas de una curva de polarización experimental, hasta el valor de sobrepotencial de corrosión E_{cor} .

Se recomienda que la zona en la cual se pretenda realizar la extrapolación, tenga por lo menos una década de corriente de linealidad. Posteriormente se analiza la intersección con el eje correspondiente a la densidad de corriente, en este punto se obtiene el valor de la i_0 que para el caso de experiencias de corrosión corresponde a la i_{cor} . Dicho procedimiento se muestra en la figura 28.

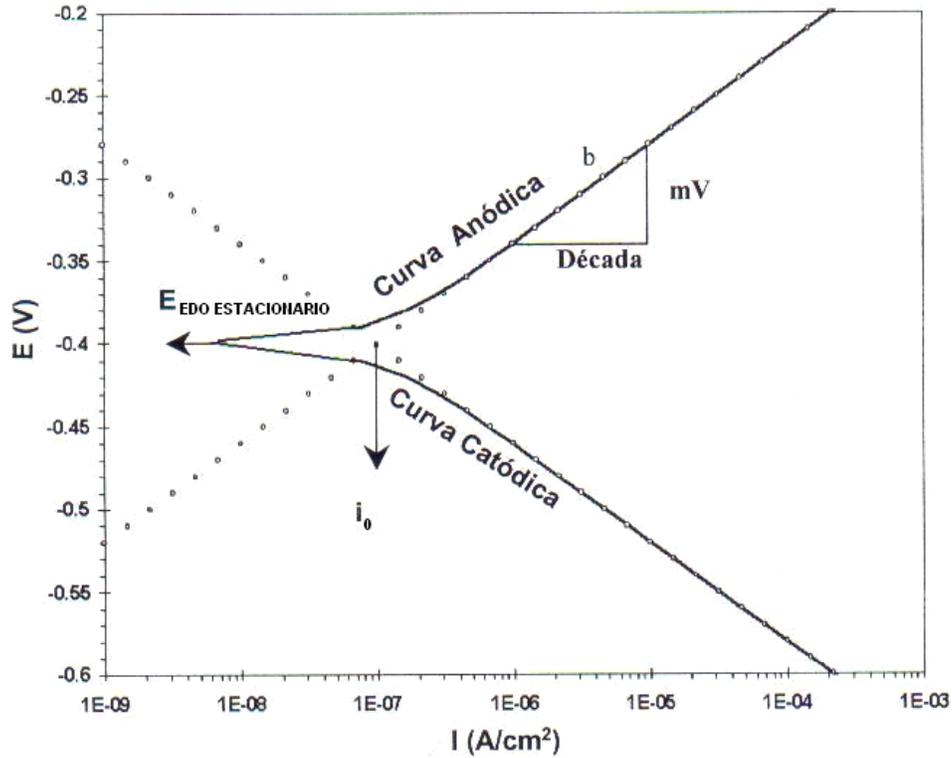


Figura 28. Método de extrapolación de Tafel

Cuando la concentración de los reactivos y productos es uniforme en el electrolito, la ecuación de Butler-Volmer adquiere la forma:

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\eta_a}{\beta_a}\right) - i_0 \exp\left(\frac{\eta_c}{\beta_c}\right) \quad (67)$$

Donde a β_a y β_c se les conoce como los coeficientes de Tafel anódico y catódico respectivamente:

$$\beta_a = \frac{RT}{anF} \quad (68)$$

$$\beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \quad (69)$$

esta ecuación es aplicable a las reacciones electrónicas en las que la velocidad está controlada por el proceso de transferencia de carga en la interfase electrodo-electrolito. Esta situación, comúnmente se conoce como *control por activación* y el sobrepotencial correspondiente a este tipo de procesos, se le llama *sobrepotencial de activación* η_A .

El valor de los coeficientes de Tafel, depende del mecanismo que siga la reacción de estudio, los cuales comúnmente involucran varias etapas.

Por definición los coeficientes de Tafel matemáticamente son:

$$\beta_a = \frac{dE}{d \ln i_a} \quad (70)$$

$$\beta_c = \frac{dE}{d \ln |i_c|} \quad (71)$$

Por otra parte, cuando se desea determinar experimentalmente los parámetros cinéticos i_0 , β_a y β_c por lo general se recurre a una representación gráfica en la que la densidad de corriente se maneja en una escala logarítmica, con el fin de destacar la relación lineal de la relación lineal que existe entre $\log i$ y el sobrepotencial η .

Se denomina región o dominio de Tafel anódico (zona Tafelina) a aquella región en la cual el potencial que corresponde a $(\eta/\beta_a) \gg 1$. Cuando esto ocurre la ecuación de Butler-Volmer se convierte en:

$$i = i_a = i_0 \exp\left(\frac{\eta_a}{\beta_a}\right) \quad (72)$$

sacando logaritmo se obtiene:

$$\eta = -\beta_a \ln i_0 + \beta_a \ln i \quad (73)$$

pasando a logaritmo base diez y definiendo las constantes de Tafel anódicas como a_a y b_a se obtiene una ecuación de la forma:

$$\eta = a_a + b_a \log i \quad (74)$$

$$a_a = -2.303\beta_a \ln i_0 \quad (75)$$

$$b_a = 2.303\beta_a \quad (76)$$

Esta expresión se conoce como *recta de Tafel anódica*.

El mismo procedimiento aplica a la hora de obtener la ecuación para la región catódica, cuando $(\eta/\beta_c) \ll 1$, obteniéndose una ecuación del tipo:

$$i = i_c = i_0 \left(\frac{-\eta_c}{\beta_c}\right) \quad (77)$$

$$\eta = \beta_c \ln i_0 - \beta_c \ln |i| \quad (78)$$

que a su vez de manera análoga a la región anódica dan como resultado una ecuación del siguiente tipo:

$$\eta = a_a + b_b \log i \quad (79)$$

$$a_c = -2.303 \beta_c \ln i_0 \quad (80)$$

$$b_c = -2.303 \beta_c \quad (81)$$

La ecuación de Tafel describe los límites anódico y catódico de la ecuación de Butler-Volmer. Cuando se obtiene una curva de polarización experimental, la extrapolación de la recta que aparece el dominio Tafeliano al valor del potencial de equilibrio, permite determinar la densidad de corriente de intercambio i_0 . Mientras que el inverso del valor de la pendiente de esta recta proporciona el valor de los coeficientes de Tafel β_a y β_c .