



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

**PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
INGENIERIA**

FACULTAD DE QUIMICA

NOMBRE DE LA TESIS

**Evaluación de acero inoxidable para la rehabilitación de
estructuras de concreto reforzado**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERIA

MATERIALES CORROSION

P R E S E N T A

JOSE TRINIDAD PEREZ QUIROZ

TUTOR:

Dr. JUAN GENESCA LLONGUERAS

2009





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: Dr. González Rodríguez José Gonzalo

Secretario: Dr. Pérez López Tezozomoc

Vocal: Dr. Uruchurtu Chavarin Jorge

1^{er}. Suplente: Dr. Valdez Salas Benjamin

2^{do}. Suplente: Dr. Genescá Llongueras Juan

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:

Universidad Autónoma de Baja California
Instituto Mexicano del Transporte

TUTOR DE TESIS:

Dr. Juan Genescá Llongueras

FIRMA

Índice.

	Pagina
Dedicatorias	i
Agradecimientos	ii
Researcher prayer	iv
Contribuciones	v
Resumen	vi
Abstract	vii
Justificación	viii
Hipótesis	xi
Objetivos	xi
Capítulo 1	1
1 Antecedentes	2
1.1 Aceros inoxidable	10
1.2 Corrosión Galvánica	17
1.2.1 Termodinámica y reacciones de electrodo	17
1.2.2 Cinética de las reacciones de electrodo	18
1.2.3 Teoría de potencial mixto sobre un metal	20
1.2.4 Teoría de potencial mixto sobre dos metales	22
1.2.5 El parámetro de Wagner	25
1.2.6 Ecuaciones de Laplace y Poisson´s	25
1.2.7 Factores que afectan la corrosión galvánica	26
1.2.8 Reacciones anódicas y catódicas en corrosión galvánica	29
1.2.9 Reacciones de formación de Hidrógeno	35
1.3 Técnicas electroquímicas para determinar de parámetros cinéticos	38
1.3.1 Técnicas analíticas en ciencia y tecnología del concreto	38
1.3.2 Técnicas sobre evaluación de corrosión	41
1.3.3 El método coulóstático	43
1.3.3.1 Reacción controlada por transferencia de carga	50
1.3.3.2 Control por difusión y la reacción por transferencia de carga	54
1.3.3.3 Condición para el Control de Difusión pura.	58
1.3.4 Modelos de Doble Capa Electroquímica	60
Capitulo 2	75
2 Desarrollo Experimental	76
Capitulo 3	82
3 Resultados experimentales	83
3.1 Procedimiento de medición de potenciales	83
3.2 Ensayos de par galvánico en barras	89
3.3 Resultados de la técnica Coulóstática.	93
3.4 Cálculo de C_{dl} , R_p o R_{ct} , y Pendientes de Tafel a partir de datos experimentales.	96
3.4.1 Resultados experimentales de la aplicación del método coulóstático en este trabajo	97
3.5 Reducción de Oxígeno	102
3.6 Isotermas de absorción	108

3.7 Aplicación de la isoterma de Langmuir para predecir la pendiente de Tafel	111
3.8 Aplicación de la isoterma de Frumkin para predecir la pendiente de Tafel	112
Capítulo 4	122
4 Conclusiones	122
Capítulo 5	125
5 Bibliografía	126
Anexos	141

Dedicatorias

Este trabajo lo dedico a las personas que contribuyeron a la culminación de este trabajo y forman parte importante de mi vida

A la Señora Esperanza Quiroz Estrada por las palabras de aliento que me ha brindado y el ejemplo de perseverancia.

A mis hermanos: Catalina, Gloria, Rocío, Luz, David y José

A mis sobrinos: Leilani, Juan, Daira, Marisol, Javier, Itzel, Janet, Luis Antonio, Damaris, Angel, Aldair, Luis, Diego, Gael, Jesús, Gabriel.

A mis cuñados: Juan, Miguel, Jesús, Lucina y Juana.

Agradecimientos

A la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México por permitirme ser parte de ella.

Al Dr. Juan Genescá Llongueras por su invaluable amistad, apoyo, tiempo, dirección, entusiasmo, paciencia y conocimientos brindados para la culminación de este trabajo.

Al Doctor Benjamín Valdez Salas por su amistad y el apoyo brindado para cumplir con los objetivos de esta tesis.

Al Doctor Roumen Slatev por su gran disposición para la fabricación del circuito electrónico parte fundamental de este trabajo.

Al Doctor Tezozomoc Pérez López por todo el apoyo brindado y sus valiosos comentarios

Al Doctor Francisco Javier Rodríguez Gómez por sus comentarios y observaciones hechas durante la realización de este proyecto

Al Doctor Carlos González Rivera por sus comentarios y observaciones hechas durante la realización de este proyecto

A los integrantes del jurado por sus valiosos comentarios y observaciones

A las personas que considero mis amigos y pido me disculpen si no menciono su título nobiliario pues considero que entre amigos los títulos sobran, de antemano ofrezco una disculpa si olvido mencionar a alguien:

Jorge Terán, Jessica Herrera, Mariela Rendón, Juan Carlos Joers, Vladimir Alemán, Antonio Arroyo, Aurora Moreno, Jorge Jerónimo, Salvador Hernández, Socorro Álvarez, Juan Quintana, Robert wilts, Luis Eduardo Ariza, Esteban López.....

A ti Maga por llegar en el momento más oportuno

Soy vecino de este mundo por un rato
Y hoy coincide que también tu estas aquí
coincidencias tan extrañas de la vida
tantos siglos, tantos mundos, tanto espacio y coincidir.

Si la vida se sostiene por instantes
y un instante es el momento de existir
si tu vida es otro instante no comprendo
tantos siglos, tantos mundos, tanto
espacio y coincidir.

Researcher' Prayer

Grant, oh God, thy benedictions,
On my theory's predictions,
Lest the facts, when verified,
show Thy servant to have lied.
May they make me B.Sc.,
A Ph.D. and then
A D.Sc., and F.R.S.,
A Times obit. Amen.
Oh, Lord, I pray, forgive me please,
My unsuccessful syntheses,
Thou know'st of course - in Thy position,
I'm up against such competition.
Let not the hardened Editor,
With referee to quote,
Cut all my explanation out,
And print it as a Note.

(Proceedings of the Chemical Society; January 1963, page 8)

Contribuciones:

Este trabajo cuenta con las siguientes contribuciones:

- a) Propone un mecanismo para la reacción de reducción del oxígeno sobre acero inoxidable en medio alcalino, que se sustenta con cálculos analíticos, teóricos y resultados experimentales que permiten entender el comportamiento del par galvánico acero al carbono-acero inoxidable y están de acuerdo con los resultados reportados por otros investigadores.
- b) Con la fabricación de un dispositivo electrónico que aporta información muy importante para la determinación de mecanismos de reacción, la información que se obtiene de la aplicación del pulso coulombiano es válida y confiable ya que se demuestra que los cálculos teóricos son coherentes con los datos experimentales obtenidos. De acuerdo con los resultados la aplicación de esta técnica tanto en campo como laboratorio parece ser muy prometedora además de económica, comparada con otras técnicas electroquímicas. Esta técnica ha permitido obtener parámetros cinéticos como la pendiente de Tafel sin aplicar ningún tipo de perturbación externa que modifique la condición superficial del espécimen como las técnicas potencioestáticas y/o potenciodinámicas.
- c) La construcción de un diagrama de Evans a partir de datos experimentales que sustentan la hipótesis de que la velocidad de reacción de reducción del oxígeno sobre acero inoxidable es más lenta que la reacción de reducción del oxígeno sobre acero al carbono

Resumen

En este trabajo se estudia el comportamiento galvánico de la unión de acero al carbono y acero inoxidable en medio alcalino, simulando las condiciones de una estructura reparada con acero inoxidable. Investigaciones realizadas en diferentes partes del mundo acerca del tema, coinciden en que los aceros inoxidables AISI 304 y 316 embebidos en concreto ofrecen una alta resistencia a la corrosión en ambientes agresivos para estructuras nuevas, pero no se ha dado una explicación del comportamiento cuando el acero inoxidable está en contacto con el acero al carbono. Por la diferencia de potencial existente entre ambos materiales debería formarse un par galvánico que incrementaría el proceso de corrosión del acero al carbono, pero este fenómeno no sucede. Los resultados de potencial muestran que el acero inoxidable y el acero al carbono tienden a la pasivación, y el par galvánico sigue el comportamiento del material más anódico, y los valores de corriente galvánica medidos entre acero al carbono y acero inoxidable son insignificantes. Así mismo las pruebas realizadas por medio de la técnica coulométrica, permiten conocer las pendientes de Tafel de manera indirecta, dichas pendientes de Tafel muestran que un fenómeno electroquímico ocurre sobre la superficie de ambos aceros. Los valores de las pendientes muestran que el proceso está controlado por la reducción del oxígeno en el medio en el cual se colocaron las muestras, y se propone que el proceso de corrosión está controlado por la difusión del O_2 , a través de la película de óxido y además, por la supuesta formación de una película de óxido, lo cual indicaría que la reacción catódica sobre el acero inoxidable (reducción del oxígeno) está depolarizada. Además, dichos parámetros cinéticos muestran que la velocidad de reacción de reducción del oxígeno es lenta sobre acero inoxidable y ésta se asocia a la película pasiva sobre la superficie del acero inoxidable. Dicha velocidad de reacción (reducción del oxígeno) es el proceso controlante y así se minimiza el riesgo de daño por corrosión galvánica, lo cual demuestra la factibilidad del uso de acero inoxidable en la reparación de estructuras de concreto.

Palabras clave: par galvánico, potencial de corrosión, acero inoxidable, corrosión

Abstract

In this work studies the galvanic behavior of carbon steel and stainless steel in alkaline environment, simulating the conditions of a repaired structure with stainless steel. Research conducted in different parts of the world on the subject, agree that stainless steel AISI 304 and 316 embedded in concrete offers high corrosion resistance in aggressive environments for new structures, but no explanation has been given of the behavior when stainless steel is in contact with carbon steel. For the potential difference between both materials should form a galvanic coupling which increase the corrosion process of carbon steel, but this phenomenon does not occur. The results show the potential of stainless steel and carbon steel have a passive tendency, and the galvanic coupling follows the more anodic material behavior, and the galvanic current values measured between carbon and stainless steel are negligible. In the same way, tests realized by means of the coulostatic technique, permit the obtaining of Tafel slopes from indirect way. The Tafel show an electrochemical phenomenon occurring on the surface of both steels. The slope values show that the process is controlled by the reduction of oxygen in the environment where the samples were placed.

It is proposed that the corrosion process is controlled by the diffusion of oxygen through the oxide film, and due to the formation of an oxide film, which indicated that the cathodic reaction on stainless steel (oxygen reduction) is depolarized. Furthermore the kinetic parameters show that the rate of oxygen reduction reaction is slow over the stainless steel, this is linked to the passive film on the surface of the stainless steel.

The rate reaction (oxygen reduction) controlled the process, and minimizes the risk of damage by galvanic corrosion, demonstrating the feasibility of using stainless steel in the repairing of concrete structures.

Keywords: Galvanic coupling, Corrosion potential, stainless steel, corrosion

Justificación

El reporte Hoar del año de 1971, calculó las pérdidas por corrosión en el Reino Unido en 250 millones de libras esterlinas en el sector de la construcción. La NACE, en 1985 estimó que en los Estados Unidos de Norteamérica existían 300,000 puentes que requieren protección catódica. Y necesitan aproximadamente \$23.1 billones de dólares, tanto para reparaciones como para protección catódica; con lo anterior se rescatarán \$89 billones de dólares.⁽¹⁾

Así mismo, el Reino Unido tiene pérdidas por más de \$620 millones de libras esterlinas por problemas de corrosión en los puentes de las grandes autopistas. En el caso de España hay 844 casos, de los cuales el 22% son por deformaciones en las estructuras de construcción, 15% son por corrosión y el 2% es por fisuras en las estructuras.

Con relación a Iberoamérica, no se disponen de cifras definidas. Sólo se estima que el 4% del Producto Interno Bruto se utiliza para problemas de corrosión¹.

Estudios recientes realizados en USA en 1999 - 2001 y publicados en 2002⁽⁸⁾ se reporta que las pérdidas asociados a daños por corrosión en el sector de infraestructura carretero son de 8,3 billones de dólares. En la actualidad Estados Unidos de Norteamérica cuenta con aproximadamente 575,000 puentes, de los cuales 280,000 de ellos muestran en mayor o menor medida daño por corrosión. Los costos por mantenimiento para estructuras de concreto reforzado en puentes se estiman en aproximadamente 1.4% a 1.6% del costo de su inversión inicial.

Los altos costos involucrados y/o relacionados al mantenimiento de la infraestructura de concreto reforzado merman la economía de los países, lo cual sugiere que deben buscarse y aplicarse nuevas tecnologías para frenar el fenómeno de corrosión y/o mejorar las existentes para extender la vida en servicio de las estructuras. En México se ha llevado a cabo una cuantificación del número de puentes que existen en el país, y se ha reportado que hay aproximadamente 12,500⁽²⁾, de los cuales realizando una inspección y discriminación se ha concluido que una cantidad considerable de puentes (330) requieren de una inspección en detalle asociado a la susceptibilidad de estos a

¹ O. Trocónis, A. Romero, C. Andrade, P. Helene e I. Díaz, "Manual de Inspección, Evaluación y Diagnóstico de Corrosión en Estructuras de Hormigón Armado" (Manual DURAR), 2ª. Edición, 1998, pp. 12-13.

sufrir daño por corrosión y solo una cantidad pequeña (65) requieren de una evaluación urgente.^(3 - 5)

Los costos relacionados con la reparación y mantenimiento de infraestructura carretera varían de un puente a otro, y dependen de la dimensión así como de la subestructura, superestructura, ubicación, tráfico promedio diario e historial de mantenimientos. Como ejemplo, los costos de un puente que inició operaciones en 1982 y que requirió mantenimiento solo 4 años después de haber entrado en operación ascienden hasta 5 millones de dólares para su rehabilitación, y prácticamente cada 4 años desde 1982 hasta 2004 ha sido necesario darle mantenimiento a dicho puente.⁽⁶⁾ Esta situación no debería haberse presentado en un puente diseñado en teoría para una vida útil de 50 años. Diferentes propuestas se han desarrollado dirigidas a la solución de este problema, tanto para nuevas estructuras como para rehabilitación de estructuras existentes dañadas por corrosión.

Hasta el momento, las investigaciones realizadas alrededor del mundo acerca del tema, coinciden en que los aceros inoxidable (específicamente 304 y 316) ofrecen una alta resistencia a la corrosión en ambientes considerablemente agresivos, pero no se ha investigado, ni reportado de manera extensa, el comportamiento de estructuras de concreto rehabilitadas cuando el acero inoxidable está en contacto con el acero al carbono. En principio debería formarse un par galvánico que incrementaría el proceso de corrosión del acero al carbón, pero este fenómeno no sucede.

Así, aún cuando algunos grupos de trabajo han investigado y reportado mecanismos de corrosión acerca del comportamiento del par galvánico acero inoxidable/acero al carbón en soluciones alcalinas, neutras y ácidas, aun no se ha reportado un mecanismo de corrosión en estructuras de concreto rehabilitadas con acero inoxidable, por lo que se considera importante profundizar en el estudio del uso de estos.

El uso del acero inoxidable en algunos países se ha incrementado, tanto para construir obras nuevas como para hacer reparaciones, surge así la necesidad de determinar cual es la causa de que dicho acero sea tan resistente a la corrosión, incluso en ambientes muy agresivos o contaminados con iones cloruro y/o formando par galvánico entre acero al carbono/acero inoxidable.

En este trabajo se considera importante estudiar el comportamiento electroquímico de los aceros inoxidable en la reparación de estructuras hechas de acero al carbón y determinar aquellos parámetros electroquímicos relevantes que permitan obtener información sobre el mecanismo y la cinética del proceso de corrosión prevaleciente y con ello obtener información sobre la etapa controlante del proceso, en el par galvánico formado entre ellos ver figuras 1 y 2,



Figura 1 Muestra el daño por corrosión que presenta una estructura de concreto.

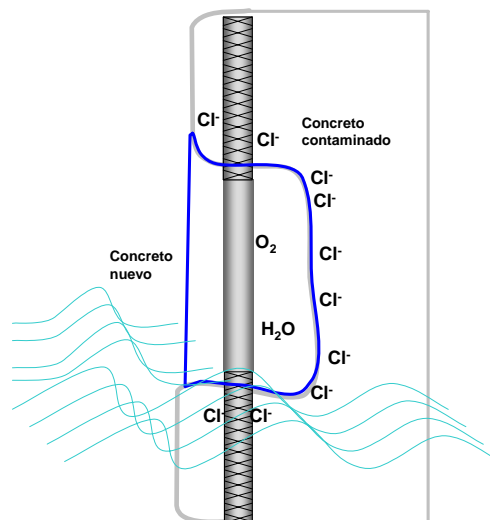


Figura 2. Representación de la propuesta de reparación con acero inoxidable de una estructura de concreto dañada por corrosión.

Hipótesis

Se puede utilizar el acero inoxidable para reparar estructuras de acero al carbón, aun cuando se forme un par galvánico, considerando que la reducción del oxígeno sobre la superficie del acero inoxidable es una reacción con una cinética muy lenta en medio alcalino.

Objetivos

- Implementar la técnica de pulso coulométrico para determinar parámetros cinéticos electroquímicos
- Evaluar el comportamiento electroquímico del par galvánico acero al carbón/acero inoxidable en soluciones alcalinas
- Determinar el mecanismo de reacción del proceso de reducción de oxígeno en el sistema $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{Acero al carbono}/\text{Acero Inoxidable}$

Capítulo 1

1 ANTECEDENTES

La corrosión es la causa principal del deterioro de las estructuras de concreto reforzadas con acero convencional. Es necesario desarrollar una estrategia para diseñar estructuras más resistentes a la corrosión en ambientes agresivos, ya que la preservación de la infraestructura involucra costos elevados de mantenimiento.

Teóricamente, cuando las barras de acero al carbón están embebidas en concreto son inmunes a la corrosión debido a la alta alcalinidad originada por el mismo. Desafortunadamente, en la realidad, éste no siempre es el caso por las condiciones que se presentan en el medio circundante. A menudo, la pasividad de la barra embebida se pierde debido a una determinada acumulación de iones cloruro (Cl^-) y oxígeno disuelto provenientes de los alrededores. Estas condiciones son típicas de ambientes marinos, donde hay exposición al agua de mar, y en las áreas donde se emplean grandes cantidades de sales de deshielo para prevenir problemas de manejo en el invierno. La concentración de cloruros crítica con la cual se favorece el inicio de la corrosión es conocida como “umbral de cloruros”, que normalmente se expresa en peso por volumen de concreto (kg/m^3), o como una relación cloruro-ión hidróxido (Cl^-/OH^-) en solución poro.⁽⁷⁾

Actualmente el número de estructuras de concreto armado dañadas por corrosión y problemas estructurales es innumerable. Con base en el elevado costo de mantenimiento se ha planteado la necesidad de diseñar estructuras altamente resistentes a ambientes agresivos.

En un estudio realizado en Estados Unidos entre 1999 a 2001 y publicado en 2002⁽⁸⁾, se reporta que las pérdidas asociados a daños por corrosión en el sector de infraestructura carretero, es de 8.3 billones de dólares, de los cuales:

- 3,8 billones de dólares se invierten en reparaciones y reemplazo de estructuras para los siguientes 10 años.
- 2 billones de dólares para el mantenimiento de losas de rodamiento de concreto en puentes.
- 2 billones de dólares para el mantenimiento de subestructuras y superestructuras.
- 0,50 billones de dólares para el costo del mantenimiento de la pintura de puentes de acero.

En México se ha llevado a cabo una cuantificación del número de puentes que existen en el país, y se ha reportado que hay más de 12,500 puentes de los cuales realizando una inspección y discriminación se ha llegado a la siguiente información

- a) 330 puentes requieren de una inspección detallada debido a que son susceptibles a sufrir daño por corrosión figura 3
- b) 65 puentes requieren de una inspección inmediata ⁽³⁻⁵⁾

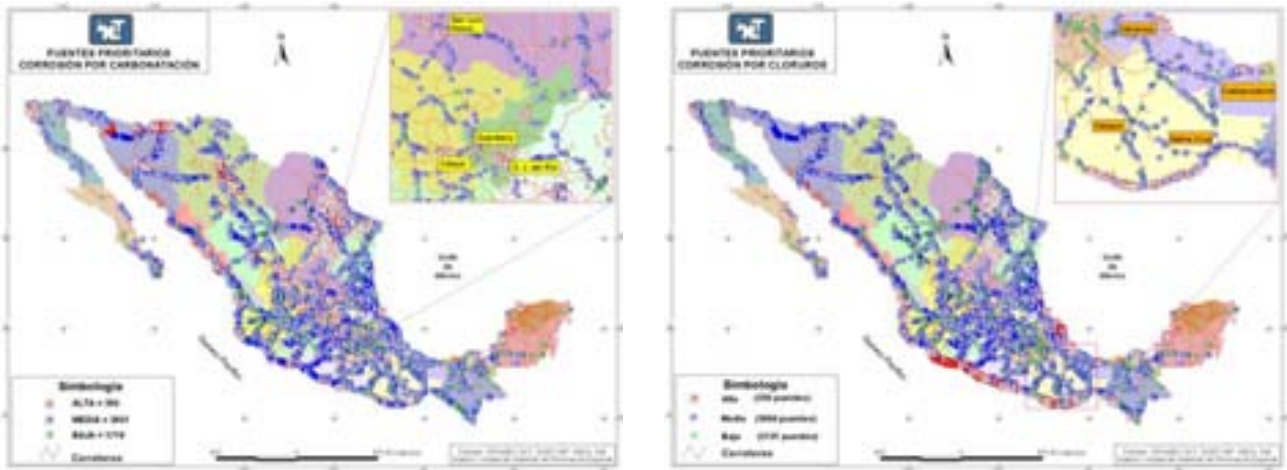


Figura 3 Ubicación de puentes susceptibles a sufrir corrosión por la presencia de ión cloruro y dióxido de carbono. ⁽³⁻⁵⁾

Los análisis de ciclo de vida calculan que los costos indirectos para el usuario, debidos a retrasos en el tráfico y pérdidas de productividad, son más de una decena de veces el costo directo de mantenimiento, reparación y rehabilitación.

En Puerto Progreso, localizado en La Península de Yucatán, México, se encuentra un muelle construido entre 1937 y 1941 que es un caso de estudio interesante, debido al hecho de haberse empleado barras de refuerzo de acero inoxidable 304. Hasta ahora no se han requerido rehabilitaciones, caso contrario a otro muelle construido en 1960 en la misma zona, aunque con barras de refuerzo de acero al carbón, el cual está totalmente destruido, figura 4. ⁽⁹⁾



Figura 4. Muestra una foto del muelle construido con acero inoxidable y con acero al carbón

Un ejemplo de costos relacionados con la reparación y mantenimiento de infraestructura carretera tabla 1, es el puente la Unidad que en el tiempo que tiene en servicio se le han realizado reparaciones con un costo de varios millones de pesos.

Tabla 1. Inversión para rehabilitación del puente la Unidad⁽⁶⁾

Año	Costo reparación
Operación 1982	N/R
Nov 1986 – Dic 1988	8,515,800.00
May 1993-may 1994	13,999,701.00
1996	2,043,850.97
1999-2000	8,700,000.00
2002	16,713,533.00
2003-2004	6,751,190.32
Total	56,724,075.39

De la tabla 1, se puede apreciar que a los 4 años de haber iniciado la operación del puente, éste ya presentaba daño en su infraestructura y requirió de poco más de 8 millones de pesos para su rehabilitación. Esta situación no debería haberse presentado en un puente diseñado en teoría para una vida útil de 50 años.

Se han desarrollado diferentes propuestas dirigidas a la solución de este problema, tanto para nuevas estructuras como para rehabilitación de estructuras existentes dañadas por corrosión. Dentro de las cuales existen diversas propuestas como las que se describen a continuación

- Protección catódica de estructuras rehabilitadas
- Rehabilitación de estructuras con acero al carbón
- Rehabilitación de estructuras con acero galvanizado
- Rehabilitación de estructuras con acero al carbón + inhibidor
- Rehabilitación de estructuras con acero al carbón + recubrimientos
- **Rehabilitación de estructuras con acero inoxidable**

Sin embargo, algunas de estas propuestas dependen del grado de modificación o de variación del concreto y sus alrededores del acero. Desde el punto de vista de la ingeniería de corrosión, la mejor opción es la elección de un material adecuado para la barra de refuerzo. Un material que es intrínsecamente resistente a la corrosión en un cierto ambiente de exposición parece ser una solución ingenieril inteligente. En este sentido, las barras de refuerzo de acero inoxidable (varillas) se presentan como una alternativa interesante. Las barras de acero inoxidable pueden proveer resistencia a la corrosión a largo plazo por períodos largos cuando el concreto está expuesto a un medio agresivo, tal como un ambiente con cloruros. En los últimos 20 años se han empleado exitosamente barras de acero inoxidable como barras de refuerzo para minimizar los problemas de corrosión en diversas estructuras, especialmente en puentes carreteros.^(10,11)

Actualmente, las entidades encargadas de las estructuras están tomando en cuenta los costos y la responsabilidad de extender la vida en servicio de las estructuras de concreto, en particular puentes y muelles. Esto ha renovado el interés de usar acero inoxidable como refuerzo para estructuras nuevas o existentes, y minimizar así el riesgo de corrosión.

Algunas instituciones en México han llevado a cabo gran cantidad de pruebas de corrosión.⁽¹²⁾ Para encontrar materiales de refuerzo que puedan prolongar de 75 a 100 años el tiempo de vida del concreto reforzado, cuando éste se encuentre contaminado con cloruros⁽⁸⁾. Estudios realizados en México⁽¹³⁾ demuestran la influencia de un medio rico en cloruros en la corrosión de los refuerzos. Carpio et al⁽¹³⁾, encontraron una concentración de cloruros en el rango de 0.4 a 2.9% en peso. En el muelle de Progreso⁽⁹⁾ a una profundidad de 7.8 cm, se encontró que la concentración de cloruros era del

orden de 1.2%, mientras que en la zona inmediata a los refuerzos, la concentración tenía un valor entre 0.6 y 0.8% (en peso).⁽¹⁴⁾

En años recientes se han realizado diversos proyectos de investigación para comparar las propiedades de corrosión entre el acero inoxidable y el acero inoxidable “*cladding*”, con acero al carbón. Se han publicado pocos estudios y los resultados y las conclusiones son controversiales.

A continuación se sintetizan algunos reportes del uso de acero inoxidable como barras de refuerzo en estructuras de concreto. Treadaway et al.⁽¹⁵⁾ realizaron algunos estudios con varillas de acero inoxidable (304 y 316) en concreto de media y alta porosidad, contaminado con cloruros. Después de 10 años de exposición, no se observó corrosión cuando los cloruros alcanzaron concentraciones tan altas como el 1%. Esta concentración de Cl⁻ es similar a la reportada por Carpio et al.⁽¹⁶⁾ y Castro et al. en México.⁽¹⁴⁾

Sorensen et al.⁽¹⁷⁾ comparan el desarrollo de la corrosión en aceros inoxidables 304 y 316 con el de acero al carbón. En el análisis electroquímico se encontró que el contenido de Cl⁻ que ocasionaba la corrosión de barras de refuerzo embebidas en mortero, el cual tenía adiciones de cloruro, era más de 10 veces mayor para acero inoxidable que para acero convencional. Para acero convencional, la concentración crítica de Cl⁻ por peso de cemento era menor al 0.5% del cloruro adicionado, mientras que los valores críticos de Cl⁻ para acero inoxidable 304 fue de 5-8%, y para acero inoxidable 316 fue mayor a 8%.

La mayor desventaja en el uso de barras de acero inoxidable en aplicaciones de construcción, es el incremento sobre los costos que implica el uso de acero inoxidable respecto al del acero al carbón. El incremento en los costos para barras de refuerzo de acero inoxidable respecto al acero al carbón es de 4 a 8 veces, aproximadamente, según el grado del acero inoxidable.⁽¹⁸⁾ Sin embargo, es muy probable que empleando acero inoxidable los costos estimados por vida útil sean menores que empleando acero al carbono, ya que las estructuras tendrían un ciclo de vida extendido, y no serían necesarias las reparaciones y rehabilitaciones.⁽¹⁸⁾ No obstante, para lograr que esto se ponga en práctica, es necesario establecer el grado real de extensión en vida útil y las propiedades de referencia a aplicar.

En 1998, McDonald et al.⁽¹⁹⁾ reportaron los resultados de 5 años de estudio sobre la corrosión de aceros inoxidable 304 y 316. En este trabajo, para las barras de acero inoxidable 304, se obtuvieron las velocidades de corrosión más bajas cuando dicho acero actuaba tanto como ánodo y como cátodo. Los resultados de las pruebas indicaron que las muestras de acero inoxidable 304 fueron casi 1500 veces menos corroídas que las muestras de acero convencional. Sin embargo, cuando el cátodo de acero inoxidable se remplazaba con un cátodo de acero convencional, 5 de las 10 barras de acero inoxidable 304 mostraban corrientes de corrosión moderadas y altas. La inspección visual reveló que 2 de las barras de acero inoxidable que tuvieron cátodos de acero convencional y que estuvieron cerca de una zona preagrietada del concreto, manifestaron corrosión moderada con óxido rojo. En cambio, cuando se usaron cátodos de acero inoxidable, no se observaron manchas rojas de corrosión. Las barras de acero 316 se corroyeron casi 800 veces menos que el acero convencional, y fueron muy poco influenciadas por efectos galvánicos cuando se usaron en acoplamiento con cátodos de acero convencional.

A partir de experimentos sobre especímenes de concreto, Bertolini et al.⁽²⁰⁻²²⁾ concluyeron que el uso de acero inoxidable acoplado con acero al carbono no incrementaba el riesgo de corrosión del acero al carbono pasivo. El par galvánico con acero inoxidable puede incrementar la velocidad de corrosión de refuerzos activos de acero al carbón en concreto contaminado de cloruros, aunque el efecto no es peor que en el acoplamiento con acero al carbón pasivo. Knudsen et al.^(23,24) y Klinghoffer et al.⁽²⁵⁾ sugieren que el uso de acero al carbón con acero inoxidable no incrementa el riesgo de corrosión para el acero al carbón, siempre que ambos metales se encuentren en un estado pasivo. Cochrane⁽²⁶⁾ llegó a una conclusión similar. Hope determinó en su estudio⁽²⁷⁾ que se desarrollarían velocidades de corrosión altas y potencialmente dañinas en acero al carbón acoplado con acero inoxidable grado 316 ó 2205, si el concreto que rodea al acero al carbón se contamina con cloruros o si este sufre carbonatación. Estas velocidades de corrosión son aproximadamente iguales, o poco menores, a las velocidades de corrosión empleando únicamente acero al carbón.

Por consiguiente, el acoplamiento entre acero inoxidable pasivo y acero al carbón activo parece menos problemático que el acoplamiento entre acero al carbón pasivo y acero al

carbón activo para aplicaciones de refuerzo ordinarias. De cualquier manera, se encontró que la eficiencia catódica del acero inoxidable depende fuertemente de la condición superficial.⁽²⁸⁾

Por otro lado, Webster⁽²⁹⁾ se dio a la tarea de estudiar este problema y determinó que la corrosión podría tener lugar si dos metales distintos se conectan eléctricamente. También sugirió que sería necesario aislar el conducto por el que se transfieren los electrones entre el cátodo y el ánodo para prevenir daños por corrosión del par galvánico. Seibert⁽³⁰⁾ estableció que el acoplamiento de acero al carbón con refuerzos de acero inoxidable no es recomendable porque este par galvánico podría ocasionar que el acero al carbono se corroiera.

El empleo prudente de las barras de acero inoxidable en construcciones nuevas como en la rehabilitación de las ya edificadas, se presenta como una opción viable y rentable para extender la vida de servicio, y para reducir los costos de mantenimiento.

El propósito de este estudio es evaluar el posible uso de barras de acero inoxidable 304 para rehabilitar puentes dañados en México, tomando en cuenta la posibilidad de incrementar la corrosión por efectos galvánicos. Este trabajo presenta una investigación del comportamiento del par galvánico formado entre acero al carbón y aleaciones del tipo acero inoxidable 304. Las pruebas se desarrollaron en celdas electroquímicas que contenían hidróxido de calcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, saturado, simulando la solución de los poros de concreto.

La figura 1 muestra el daño típico producido por corrosión en un puente inmediatamente después de haberse construido. El concreto de algunas de las pilas exhibieron grietas de hasta 4 m. de longitud por sobre el nivel del mar (nivel de la marea), y con más de 1 cm. de ancho en algunos casos, requería de reparaciones mayores. El método de reparación consistió de rellenar las grietas con resina, y del encamisado de las pilas con concreto reforzado con malla de acero protegido por moldes de fibra de vidrio. Tiempo después, el agua se elevó dentro del concreto a causa de la capilaridad, y las reparaciones provocaron corrosión por la formación de celdas de concentración de oxígeno en un ambiente muy húmedo y rico en cloruros. Probablemente este método de reparación no fue el más adecuado.

La propuesta de reparación presentada en la figura 2, concuerda con los lineamientos técnicos⁽³¹⁾ propuestos por la International Concrete Repair Institute, ICRI, que involucra la remoción tanto del concreto antiguo como de las barras de refuerzo que no cumplan con las especificaciones, y el reemplazo de las barras con refuerzos nuevos sería con acero inoxidable embebidos en un concreto nuevo. Para reproducir este procedimiento de reparación, se llevaron a cabo experimentos en soluciones de hidróxido de calcio saturado, simulando el ambiente o el pH de la solución presente en los poros del concreto. Cabe mencionar que en este trabajo, no se consideró la presencia de cloruros.

1.1 Aceros Inoxidables

Los aceros inoxidables son de bajo carbono (< 1%), y contienen cromo al menos en un 10,5 % peso. El contenido de cromo permite que se forme una película de óxido de cromo sobre la superficie de la barra, ocasionando que el material se “pasive” y sea resistente a la corrosión, incluso aún cuando la concentración de oxígeno presente sea pequeña. La resistencia a la corrosión y otras propiedades de los aceros inoxidables se incrementan con una cantidad mayor de cromo, molibdeno, níquel, y nitrógeno, que es lo que afecta los costos de los aceros inoxidables.⁽³²⁾ En la tabla 2 se muestran los efectos que tiene cada uno de los elementos aleantes sobre el acero inoxidable

Tabla 2. Efecto de los elementos aleantes en los aceros inoxidables.⁽³³⁾

Elemento	Característica
Cromo	Proporciona Resistencia a la corrosión
Níquel	Formador de austenita, incrementa la resistencia a los ácidos minerales, genera una fuerte adherencia de óxidos a alta temperatura
Molibdeno	Incrementa la resistencia contra los iones cloruro
Cobre	Proporciona resistencia al ácido sulfúrico y es un endurecedor por precipitación junto con Al y Ti.
Manganeso	Formador de austenita, combinado con azufre aumenta la solubilidad de nitrógeno
Azufre	Formador de austenita, mejora la resistencia mejora la soldabilidad de algunos aceros inoxidables austeníticos, mejora el maquinado de algunos aceros austeníticos inoxidables
Titanio	Estabiliza los carburos, y previene la formación de carburos de cromo, favorece el endurecimiento por precipitación
Niobio	Estabilizador de carburos, favorece el endurecimiento por precipitación
Aluminio	Desoxidante, favorece el endurecimiento por precipitación
Carbono	Generador de resistencia y formador de carburos

Es importante mencionar que los aceros inoxidables se producen en la industria siderúrgica en estado de recocido, con buena ductilidad. Solamente después de templados serán duros y poco dúctiles. Pero es precisamente en esta condición (templados), que son resistentes a la corrosión. Algunas designaciones comunes son 304 (el de mayor uso), 310 (usado para altas temperaturas), 316 (tiene buena resistencia a la corrosión), y el 317 (tienen mejor resistencia de corrosión). Sin embargo, los aceros inoxidables austeníticos tienen algunas limitaciones en su uso. En

la tabla 3 y 4 se presentan las características y propiedades mecánicas de los tipos de acero que existen.

Tabla 3. Clasificación de los aceros inoxidables. (33)

Tipo acero	Propiedades	Ejemplo
Austeníticos	<p>No magnéticos No endurecibles por tratamiento térmico Una sola fase de 0°K al punto de fusión Forma cristalográfica cúbica centrada en las caras Muy Fácil de soldar</p>	<p>Tipo 304, 304L, 304H, 304LN, 321, 327 Tipo 316, 316L, 316H, 316N, 316LN, 316Ti Tipo 317, 317L, 317LM, 904L, AL6XN, 254 SMO, 25-6Mo, 1925hMo Tipo 308, 309, 310 Tipo 405, 409 Tipo 430, 430Ti, 439 Tipo 444, E-Brite 26-1 SEA-CUREStainless, 29-4, 29-4C, 29-4-2</p>
Ferríticos	<p>Magnéticos Alta resistencia a temperatura ambiente No endurecibles por tratamiento térmico Forma cristalográfica cúbica centrada en el cuerpo Bajo carbono. Fácil de soldar</p>	
Duplex	<p>Magnéticos No endurecibles por tratamiento térmico Contiene austenita y ferrita Alta resistencia Fácil de soldar</p>	<p>Tipo aleación 2205 Carpenter 7-Mo plus Ferraium 255, 2507</p>
Martensíticos	<p>Magnéticos Tratados térmicamente para altos niveles de dureza Aceros de herramienta Forma cristalográfica tetragonal distorsionada Difícil de soldar</p>	<p>Tipo 410, 420 Tipo 440A, 440B, 440C</p>
Endurecibles por precipitación	<p>Magnéticos Resistencia extremadamente alta después de precipitación por T. T. Dúctiles en condición de recocido de solución Forma cristalográfica martensítica con micro precipitados Resistencia a la corrosión semejante al 304 Se puede soldar</p>	<p>Tipo 17-7PH, 17-4PH, 13-5PH, 15-8PH Tipo Custom 450, Custom 455, AM 350, AM 355</p>

Tabla 4. Propiedades mecánicas de aceros inoxidable⁽³³⁾

Aleación	Número UNS	Resistencia Última	Esfuerzo de cedencia	% elongación	Modulo elástico	Dureza
Aceros Austeníticos						
Tipo 304	S30400	75,000	30,000	35	29,000,000	80 RB
Tipo 304L	S30403	70,000	25,000	35	29,000,000	75 RB
Tipo 316	S31600	75,000	30,000	30	28,000,000	80 RB
Tipo 316L	S31603	70,000	25,000	35	28,000,000	80 RB
AL-6XN	N06367	112,000	53,000	50	27,000,000	90 RB
Aceros Ferríticos						
Tipo 430	S43000	60,000	30,000	20	29,000,000	85 RB
Tipo 439	S43035	60,000	30,000	20	29,000,000	90 RB
Tipo 409	S40900	55,000	30,000	20	29,000,000	85 RB
SEA	S44660	90,000	75,000	25	31,500,000	95 RB
Aceros Duplex						
Aleación 2205	S31803	90,000	65,000	25	29,000,000	30RC
7Mo Plus	S32950	90,000	70,000	20	29,000,000	30RC
Alloy 255	S32550	110,000	80,000	15	30,500,000	32RC
Aceros martensíticos de máxima resistencia						
Tipo 410	S41000	190,000	150,000	15	29,000,000	41RC
Tipo 420	S42000	240,000	200,000	5	29,000,000	55RC
Tipo 440C	S44050	280,000	270,000	2	29,000,000	60RC
Aceros endurecidos por precipitación						
17-7 PH	S17700	210,000	190,000	5	32,500,000	48 RC
17-4 PH	S17400	190,000	170,000	8	28,500,000	45 RC
Custom 455	S45500	230,000	220,000	10	29,000,000	48 RC

Como se mencionó anteriormente, algunas de las propuestas sólo dependen del grado de modificación o de variación del concreto y sus alrededores, y no el hacer una adecuada selección de refuerzo que sea inherentemente resistente a la corrosión en un medio dado.

Los estudios sobre el uso de acero inoxidable en estructuras de concretos se remontan a la década de los 70's, con Browne⁽³⁴⁾ y Treadaway⁽³⁵⁾ que realizaron estudios a barras de acero inoxidable en bloques de concreto de media y alta porosidad y contaminado con cloruros. Después de 10 años de exposición, los aceros inoxidables (304 y 316), no sufrieron daños por corrosión, mostrando buen comportamiento con contenidos de cloruros arriba del 1%. Sorensen et. al.⁽³⁶⁾, realizaron ensayos en prismas de mortero

con adiciones de Cl^- de 0 - 8 %, con acero inoxidable 304 y 316 (soldado y sin soldar) embebido y sumergidas en una solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + 1M de NaCl y realizando polarización de 0 a + 200 mV, Sorensen reporta valores de corriente pasiva de 10^{-1} a 10^{-2} mA/m² para aceros sin soldar, y la gran susceptibilidad a corrosión del acero soldado se atribuye a los huecos de aire que quedan atrapados en el perfil irregular de soldadura y en los óxidos de superficie. Nurnberger et. al.⁽³⁷⁾ proponen mejorar la rugosidad de la superficie soldada, ya que puede ser un factor benéfico para evitar la corrosión. McDonald et. al.⁽³⁸⁾ también experimentaron con prismas de concreto usando doble malla de acero, en bloques de concreto con una variedad de refuerzos que incluía SS 304 y 316. Midiendo la corriente entre malla superior e inferior en los bloques control, los valores fueron 27.6 mA/cm². La corriente medida en bloques con fractura y sin fractura con acero 304 fue de 0.016-0.039 mA/cm². Sin embargo, para bloques sanos con acero al carbón en la malla inferior fue de 8.8 mA/cm² y para bloques fracturados con acero al carbón en la malla inferior fue aun mas alta de 20.8 mA/cm². Pedferri⁽³⁹⁾ reporta cuando ambos aceros, al carbón e inoxidable, están pasivos, el “macropar” generalmente no genera efectos apreciables sobre el acero al carbón, entonces presentan valores comparables al potencial de corrosión libre, aunque normalmente el acero inoxidable muestra potenciales ligeramente mas bajos. Pedferri concluye que el efecto del par galvánico es despreciable bajo la mayoría de situaciones encontradas en estructuras reales. En 1998, Bertolini et. al.⁽⁴⁰⁾ estudiaron los efectos de los diferentes factores de corrosión del acero inoxidable. Las pruebas se llevaron a cabo en barras de acero inoxidable (304 y 316). El concreto utilizado era mixto con 400 Kg/cm³ de Caliza-Pórtland con relación a/c de 0.55. Reportaron que la velocidad de corrosión era despreciable en ambos aceros 304 y 316 en concreto contaminado con cloruro, incluso bajo condiciones de exposición de ambientes muy agresivos. Hope⁽⁴¹⁾ desarrolló un compartimiento dual en sus ensayos del par galvánico, acero inoxidable/acero al carbono y concluye que estos dos tipos de refuerzo pueden estar unidos, solo si el concreto en los alrededores del acero al carbono permanece libre de iones cloruro, pero si los cloruros estuvieran presentes, el acero negro debería corroerse y suministrar protección galvánica al acero inoxidable. Un trabajo de investigación realizado por Le Bozec et. al.⁽⁴²⁾, en el cual realizaron experimentos de

acero inoxidable en agua de mar utilizando electrodo de disco rotatorio, trabajaron con cuatro diferentes superficies del mismo acero, prerreducida, pulida, pasivada y tratada químicamente. De estos experimentos concluyen que la reducción de oxígeno esta controlada por las propiedades de la superficie, y a la vez éstas dependen de la composición química de la aleación y del estado de la superficie. En superficies prerreducidas y pulidas la reducción del oxígeno está controlada por la difusión de oxígeno en la solución, en superficies pasivas el acceso limitado del oxígeno esta controlado por la conductividad de la película de óxido. Debido al estado de la superficie el mecanismo de reducción se ve afectado. En superficies prerreducidas se presenta un intercambio de 4 electrones, sobre la superficie pulida y la prerreducida existe un intercambio de 2 y 4 electrones y sus reacciones involucran la formación de un 10 y 20% de peróxido de hidrógeno, en cambio en una superficie pasivada la reducción de O_2 es función del tiempo y del potencial de polarización, pero aun no ha sido identificado el mecanismo de reacción por el cual el O_2 y el Fe^{3+} son reducidos simultáneamente y la reacción de reducción del oxígeno en la superficie tratada químicamente esta inhibida por la modificación que sufre.

Darwin et. al.⁽⁴³⁾ emplearon una celda galvánica con dos compartimentos, simulando la solución poro y trozos de mortero en ambos compartimentos con $[NaCl]= 1.6$ molal en uno y sin $[Cl^-]$ en otro. Reportan resultados en función de velocidad de corrosión que van desde 3, 4 hasta 6 $\mu m/año$. Los cuales predicen que con los materiales y bajo las condiciones experimentales que reportan no serán necesarias reparaciones hasta los 30 años de servicio, comparado con acero convencional que requiere reparaciones en el intervalo de 10 a 25 años.

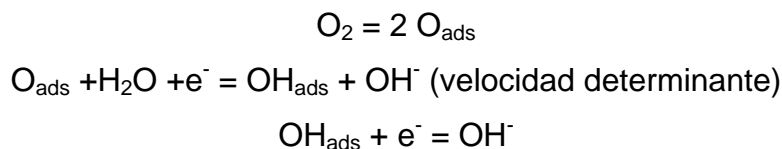
Un reporte publicado por la “British Stainless Steel Association” (BSSA)⁽⁴⁴⁾ en 2003, muestra un conjunto de trabajos realizados a lo largo de toda Europa, donde destacan los trabajos realizados por Pedeferri en Italia y en UK por el “Building Research Establishment” (BRE).^(45,46) El trabajo de Italia proporciona una comprensión detallada de la resistencia a la corrosión del acero inoxidable a pH altos, con un elevado contenido de cloruros, este trabajo muestra que los grados de acero inoxidable que se

utilizan normalmente son 304(1.4301) y 316 (1.4436/1.4429), los cuales conservan la pasividad a valores de pH alcalinos.

Otro trabajo que BSSA considera valioso es el realizado por el “Building Research Establishment” BRE, el cual se inició a principios de los años 70 y se realizó a lo largo de 20 años. Dicho trabajo consistió en colocar especímenes en diferentes sitios, donde se esperaba que el acero al carbono presentara corrosión, de esta manera al abrir los especímenes se encontró que el acero inoxidable no presentaba ningún síntoma de corrosión. La conclusión llevó a la BRE a elaborar un documento que sirve actualmente como manual para la construcción de carreteras y puentes de estructuras de concreto

En estudios recientes, como los de Gojkovic et. al.⁽⁴⁷⁾, reportan que después de trabajar con superficies prereducidas, preanodizadas y precorroidas de acero inoxidable duplex, la velocidad de reducción del oxígeno es más elevada en las muestras con superficie prereducida que en las otras dos superficies; reportando así que existe un intercambio de 2.9 y 3.5 electrones en soluciones sin cloruro y soluciones con cloruro respectivamente, proponen que la cinética de la reducción de O₂ sobre acero duplex y acero al carbono es semejante y que la concentración de OH⁻ no afecta la velocidad de reacción, probablemente debido a la alta estabilidad del acero inoxidable comparado con el acero al carbono, y a una lenta reacción de disolución que no está afectada por la cinética de la reacción catódica.

En el trabajo realizado por Miyata y Asakura⁽⁴⁸⁾ donde evalúan acero libre de herrumbre en soluciones de NaCl a pH = 4, 7 y 10, proponen el siguiente mecanismo de reacción que ocurre en la superficie del metal:



Estos investigadores concluyen que el número de electrones que está presente en la reacción de reducción es de 4, siempre y cuando el O₂ se reduzca completamente a OH⁻.

En el trabajo más reciente reportado por Davydov, et. al.⁽⁴⁹⁾, evalúan la cinética de la reducción de oxígeno y de hidrógeno, sobre la aleación 22 en soluciones 5M NaCl+ XHCl +yNaOH, en la cual encuentran que la evolución del hidrógeno se lleva a cabo

básicamente por dos mecanismos, la reducción de H^+ a $pH < 4$ y la reducción de agua a valores elevados de pH ; también estudian la reducción de O_2 en la cual consideran que el mecanismo de reacción es complicado por la formación de H_2O_2 como intermediario en el intercambio de 2 electrones. Concluyen que la reacción de reducción del oxígeno a $pH \geq 4$ está gobernada por el transporte de oxígeno a la superficie del metal.

Sagues et al⁽⁵⁰⁾, trabajaron con películas de óxido pasivas y “maduradas” con tiempos de 10^6 s, en soluciones de $Ca(OH)_2$ deareadas y sin carbonatar, en acero semejantes a la aleación Fe-9%Cr y Fe-22% Cr y dos tipos de acero inoxidable austenítico. Reportan que se está incrementando el uso de aleaciones ricas en cromo en vez de acero al carbono en estructuras de concreto sometidas a condiciones agresivas ya que brindan el beneficio de tener una baja velocidad de reacción catódica y consecuentemente una baja velocidad de corrosión en la etapa de propagación de ésta. Reportan un cambio en el valor de la capacitancia interfacial con respecto al tiempo, esto sugiere un reacomodo iónico influenciado por el espesor en la zona de agotamiento o la configuración del estado superficial

1.2 Corrosión galvánica

Teoría electroquímica de la corrosión galvánica ⁽⁵¹⁾

La corrosión galvánica puede definirse simplemente como la corrosión que ocurre como resultado de colocar un metal en contacto con otro en un medio ambiente corrosivo. El proceso de corrosión se estimula por la diferencia de potencial que existe entre los dos metales, el metal más noble actúa como cátodo donde algunas especies oxidantes son reducidas, por otro lado el metal más activo, el cual se corroe actúa como ánodo.

La reacción anódica, por definición, es una forma de disolución del metal; la reacción catódica es en la mayoría de situaciones prácticas la reducción de oxígeno o la reducción de hidrógeno o una combinación de ambas, sin embargo existen situaciones donde otras especies pueden participar en partes, por ejemplo: cloruro en sistemas clorados, la presencia de iones ferrosos en solución.

1.2.1 Termodinámica y reacciones de electrodo

Si se considera una simple reacción de electrodo bajo condiciones de equilibrio



Donde O es la especie oxidada, y R es la especie reducida y n el número de electrones asociado con la reacción. Si todos los componentes de la reacción están en el estado estándar, esto es, todos los iones presentes en el electrolito, tienen actividad unitaria que determinan los potenciales electroquímicos y los gases tienen una presión de una atmósfera, entonces el potencial estándar del electrodo se define por ⁽⁵²⁾

$$E^{\circ} = -\frac{\Delta G^{\circ}}{nF} \quad (2)$$

Donde ΔG° es la energía libre de Gibbs para la reacción.

El potencial de electrodo bajo condiciones no estándar está dado por

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C(R)}{C(O)} \quad (3)$$

Donde C(R) y C(O) representan las actividades de R y O, respectivamente. La ecuación 3 es la ecuación de Nernst empleada para describir la variación del potencial de las reacciones de electrodo al equilibrio.

1.2.2 Cinética de las reacciones de electrodo

Si se considera nuevamente la reacción 1, pero en esta ocasión bajo condiciones de no equilibrio, cuando una corriente de reacción fluye en un electrodo, existen dos corrientes, una anódica i_a y una catódica i_c de la cual i_t es la corriente neta, así:

$$i_t = i_c - i_a \quad (4)$$

Y al equilibrio no hay flujo de corriente

$$i_t = i_c = i_a \quad (5)$$

La relación entre la corriente y el potencial para la reacción 1 en ausencia de efectos de transferencia de masa está dada por:

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{-\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha)n F \eta}{RT}\right) \right] \quad (6)$$

Donde i_0 se denomina la corriente de intercambio, α es el coeficiente de transferencia, η es el sobrepotencial y F, R tienen su significado usual.

La densidad de corriente de intercambio está dada por

$$i_0 = n F k_0 C(O)_s^\alpha C(R)_s^{1-\alpha} \quad (7)$$

Donde $C(O)_s$ y $C(R)_s$ representan las actividades de O y de R en la superficie del electrodo al equilibrio y donde k_0 es la constante de velocidad de reacción en m/s. La variación de sobrepotencial vs corriente descrita por la ecuación 6 se ilustra gráficamente en la figura 1 por la relación de los parámetros i/i_0 respecto de $\alpha n F \eta / RT$. La ecuación 6 generalmente se simplifica a sobrepotenciales elevados, donde la corriente de la reacción en sentido inverso puede desprejarse y obtener la bien conocida y llamada ecuación de Tafel.

$$\log i = \log i_0 + \frac{\alpha n F \eta}{2.3 RT} \quad (8)$$

A sobrepotenciales pequeños o bajos la expansión lineal de los términos exponenciales pueden arrojar

$$i = i_0 \frac{n F \eta}{RT} \quad (9)$$

Donde se asume que $2\alpha = 1$.

El rango de validez de esta expresión se ilustra también en la figura 1 donde la ecuación 8 (Tafel) y 9 (aproximación lineal) se dibujan y comparan con la ecuación 6 (Butler-Volmer). La aproximación lineal desestima la corriente entre un 4 y 15% para valores de $\alpha nF\eta/RT$ de 0.5 y 1 respectivamente. La aproximación de Tafel sobreestima la corriente entre 5 y 16 % para valores de $\alpha nF\eta/RT$ de 1.5 y 1 respectivamente.

La influencia de la transferencia de masa puede introducirse en la ecuación 6, la cual tomará la forma:⁽⁵³⁾

$$i = i_0 \left[\frac{i_1(a)}{i_1(a) - 1} \exp\left(\frac{-\alpha nF\eta}{RT}\right) - \frac{i_1(c)}{i_1(c) - 1} \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right) \right] \quad (10)$$

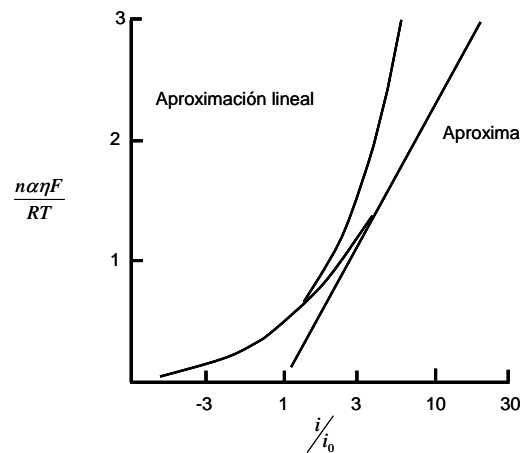


Figura 1 representación grafica de la ecuación de Butler-Volmer junto con Tafel y la aproximación por expansión lineal

Donde el término de concentración de i_0 se refiere ahora a la concentración en el seno de la solución “bulk” más que a la de la superficie del electrodo y donde $i_1(a)$ e $i_1(c)$ son las corrientes de difusión límite anódica y catódica respectivamente descritas por:

$$i_1(a) = \frac{nFD(R)}{\delta} (C(R)_B - C(R)_s) \quad (11)$$

$$i_1(c) = \frac{nFD(R)}{\delta} (C(O)_B - C(O)_s) \quad (12)$$

Donde el término B se refiere a la concentración en el seno de la solución “bulk”, D(R) y D(O) son los coeficientes de difusión de R y O respectivamente y δ es el espesor de la capa difusa o de difusión. A sobrepotenciales elevados, la ecuación 10 generalmente se simplifica ignorando la reacción en el sentido de regreso, así la reacción catódica llega a describirse como:

$$i = \frac{i_0 \exp \frac{-cnF\eta}{RT}}{1 + \frac{i_0}{i_1(a)} \exp \frac{-cnF\eta}{RT}} \quad (13)$$

La influencia de la transferencia de masa se puede ver en la figura 2 donde la ecuación 13 se compara con la ecuación (8) de Tafel

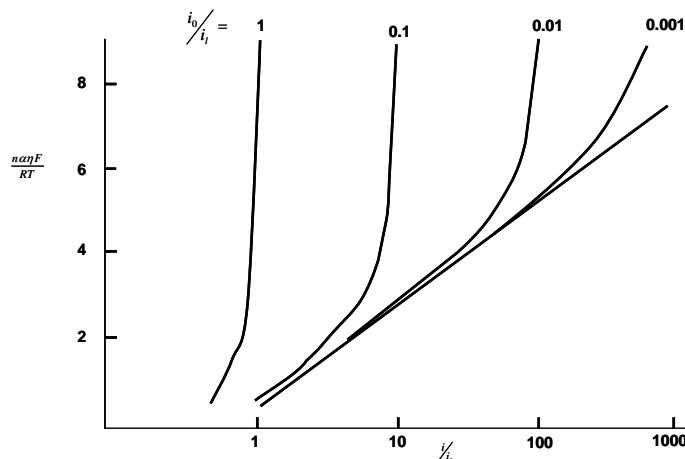


Figura 2. Influencia de la transferencia de masa sobre la ecuación de Butler – Volmer

Las ecuaciones 6 y 10 y la versión simplificada de éstas, sirven como una expresión general para la velocidad de reacción de un electrodo en términos de una constante de velocidad de reacción, concentración de las especies reaccionantes y el sobrepotencial del electrodo

1.2.3 Teoría del potencial mixto sobre un metal

En el fenómeno de corrosión, aun en la situación más simple, ocurren al menos dos diferentes reacciones, una anódica y otra catódica, que normalmente se llevan a cabo a la misma velocidad. En algunos casos la ecuación 6 se puede usar para representar ambas reacciones y así permitir un análisis simple de la situación, lo cual resulta en un potencial mixto. Como un ejemplo se puede considerar la situación descrita en la figura

3, que corresponde la disolución de un metal en un medio ácido reductor. Si la aproximación de Tafel puede hacerse en la rama catódica del proceso de evolución de hidrógeno y la rama anódica del proceso de disolución del metal, entonces puede aplicarse la siguiente ecuación.

$$i\left(c, H^+ / H_2\right) = i_{corr} \exp \frac{-\eta_{corr}}{\beta_c} \quad (14)$$

Donde
$$i_{corr} = i_0 \exp \frac{E^0 - E_{corr}}{\beta_c}$$

$$\eta_{corr} = E - E_{corr}$$

$$\beta_c = \frac{RT}{\alpha n F}$$

De forma similar para el proceso de disolución del metal

$$i(aM / M^{2+}) = i_{corr} \exp \frac{-\eta_{corr}}{\beta_a} \quad (15)$$

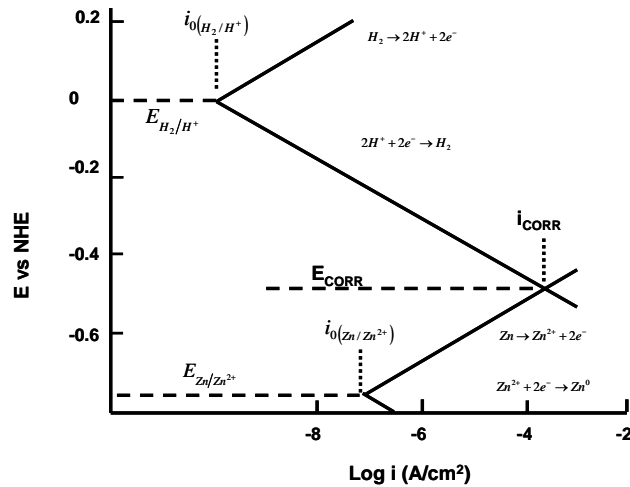


Figura 3. Comportamiento cinético de un metal en un ácido reductor, por ejemplo: Zinc en ácido clorhídrico

La corriente resultante de cualquier desplazamiento del E_{corr} está dada simplemente por:

$$i = i_{corr} \left[\exp \frac{-\eta_{corr}}{\beta_c} - \exp \frac{\eta_{corr}}{\beta_a} \right] \quad (16)$$

Bajo desplazamientos pequeños desde el E_{corr} el término exponencial puede expandirse para dar:

$$i = i_{corr} \eta_{corr} \left(\frac{1}{\beta_c} + \frac{1}{\beta_a} \right) \quad (16)$$

La ecuación anterior es la base del método de resistencia a la polarización lineal para determinar velocidad de corrosión. Esto ilustra en términos electroquímicos simples la teoría del potencial mixto usada para manejar velocidades de reacción y potenciales de corrosión cuando sólo están involucradas dos reacciones. Situaciones más complejas involucran reacciones adicionales que pueden manejarse de manera similar. Por ejemplo, la figura 4 ilustra la situación de un metal corroyéndose en un ácido reductor cuando están presentes en el sistema iones férricos.

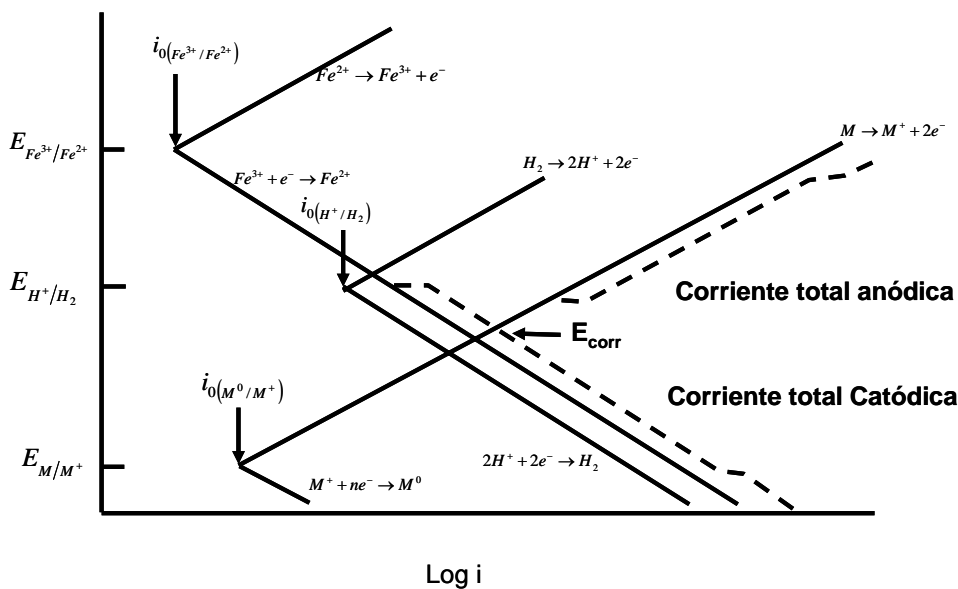


Figura 4. Comportamiento cinético de un metal en un ácido reductor con sales férricas

1.2.4 Teoría del potencial mixto sobre dos metales. ⁽⁵¹⁾

Cuando dos metales se encuentran conectados entre sí como en un par galvánico, los principios involucrados se basan nuevamente en la teoría del potencial mixto. ⁽⁵⁴⁾ La situación ilustrada en la figura 3, ahora solo representa la mitad de la imagen, el segundo metal o aleación en el par tiene asociadas reacciones catódicas y anódicas y éstas deben considerarse. Este muestra al menos 4 reacciones, como se ilustra en la figura 5.

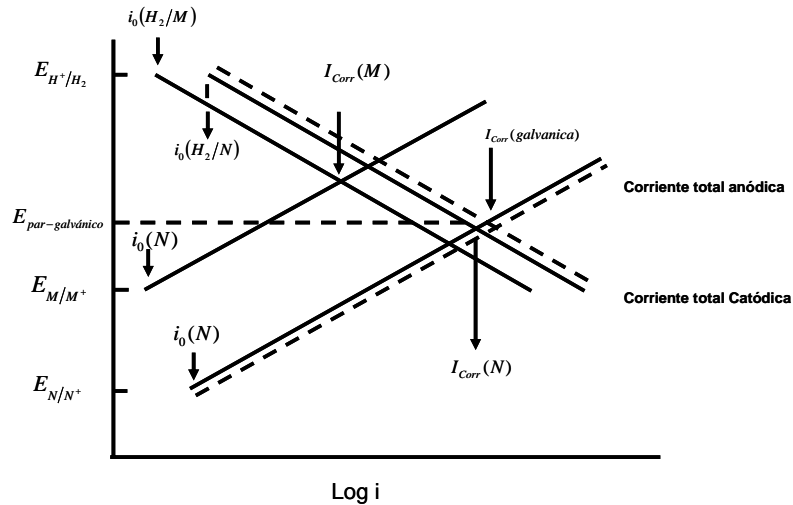


Figura 5. Par galvánico entre dos metales que se corroen.

La posición de estas curvas para una dada situación depende de la relación de áreas, distribución de área, conductividad de la solución, transporte de masa, etc. Para obtener predicciones cuantitativas de corrientes galvánicas es necesario considerar estos factores, sin embargo en algunos casos la información cualitativa sirve para el propósito usado, y curvas simples como las mostradas en la figura 6a, 6b y 6c, son usadas a menudo para describir el potencial mixto descrito anteriormente. ⁽⁵⁵⁾

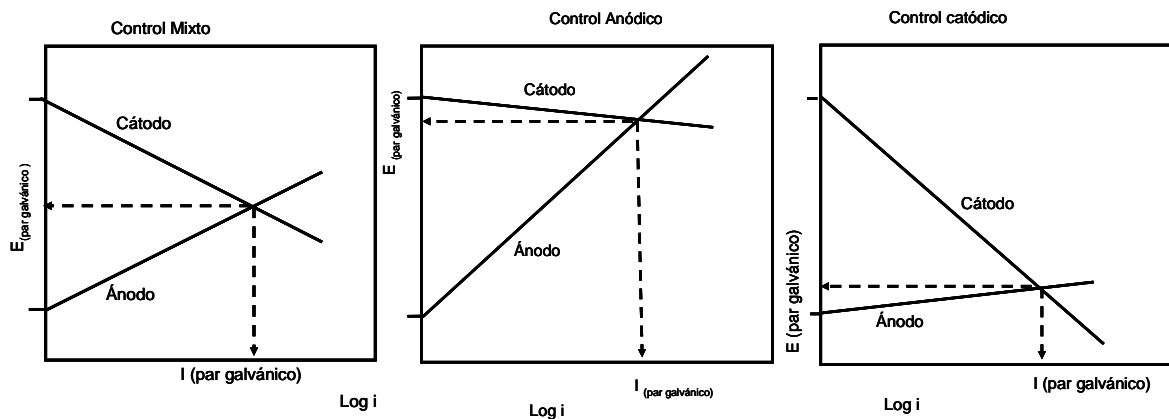


Figura 6. Teoría del potencial Mixto aplicada a corrosión galvánica

Algunas otras definiciones del potencial mixto se pueden encontrar en la literatura tales como:

Teoría del Potencial Mixto es una teoría utilizada en electroquímica que relaciona el potencial y las corrientes de diferentes componentes que tienen una "contribución" en el potencial a una corriente neta cero. En otras palabras, es un potencial de electrodo resultante de una acción simultánea de más de un par redox, mientras que la corriente neta del electrodo es cero.⁽⁵⁶⁾

Potencial Mixto: El valor del potencial de un electrodo dado respecto a un adecuado electrodo de referencia, cuando apreciables contribuciones de las corrientes anódica y/o catódica total y/o parcial, son realizados por las especies pertenecientes a dos o más pares galvánicos diferentes, pero la corriente total es cero, esto es:

$$I = \sum_i I_i = 0; (I_i \neq 0)$$

Donde I_i , es la corriente parcial de la reacción n_i

$$I_i = I_{i,a} + I_{i,c}$$

La teoría del potencial mixto incluye tanto la polarización anódica y catódica, en la cual la difusión de especies se relaciona con la corriente que fluye en el electrólito. Los principios de la teoría del potencial mixto permiten la caracterización de la corrosión electroquímica de sistemas mediante el desarrollo de un diagrama de Evans si las pendientes de Tafel y las densidades de corriente de intercambio y al menos un agente oxidante son conocidos.

Los parámetros cinéticos que se determinan a partir de un diagrama de Evans son: el potencial de corrosión y las densidades de corriente de corrosión. Curvas de polarización potenciodinámicas, conocidas también como diagramas de Stern, pueden obtenerse fácilmente y tienen diferentes características que son útiles en la caracterización del comportamiento electroquímico de electrodos.

Además, un desplazamiento del equilibrio electroquímico conduce a un estado de polarización, debido al desarrollo de un sobrepotencial $\eta > 0$, para polarización anódica y $\eta < 0$, para polarización catódica. Si el flujo de corriente y sobrepotencial son $i, \eta \neq 0$, producen efectos irreversibles en la superficie de los electrodos durante la polarización, que a su vez provoca cambios localizados de potencial, hasta alcanzar un estado de equilibrio.

La caracterización de la corrosión galvánica en un ambiente que simula la atmósfera debe hacerse con precaución. Como se mencionó anteriormente, el potencial de corrosión galvánica es sensible a cambios de temperatura, en concentración iónica y relación de áreas ánodo/cátodo.⁽⁵⁷⁾

1.2.5 El parámetro de Wagner.

En este punto vale la pena mencionar el parámetro de Wagner o de polarización como a menudo se le llama, el cual fue definido por Wagner⁽⁵⁸⁾ como:

$$\left[\rho \frac{di}{dE} \right]^{-1} = \sigma R_p \quad (18)$$

y tiene unidades de longitud, donde ρ es la resistividad de la solución, y dE/di es la pendiente de la curva de polarización en estado estable, conocida comúnmente como la resistencia a la polarización, y σ es la conductividad de la solución.

Este parámetro tiene un significado importante en los estudios de corrosión galvánica y en cualquier operación de escalamiento práctico o de modelo, la relación del parámetro de Wagner da la característica de longitud del sistema que es el número de Wagner y esta deberá mantenerse constante.

El valor del número de Wagner determina el comportamiento de la celda galvánica. A valores pequeños Waber⁽⁵⁹⁾ llama a este un comportamiento macroscópico, esto significa que la densidad de corriente varía significativamente sobre la superficie del electrodo. De manera alterna, valores grandes del número de Wagner resultan en un comportamiento microscópico donde la densidad de corriente es bastante uniforme sobre cada electrodo.

1.2.6 Ecuaciones de Laplace y Poisson's.

La velocidad de corrosión en cualquier punto de la superficie de un metal sumergido en un electrólito puede predecirse exactamente si el potencial electroquímico en el electrólito adyacente a ese punto es conocido. La ecuación que gobierna la distribución de potencial en un sistema galvánico se puede derivar de los primeros principios.⁽⁶⁰⁾ La ecuación de continuidad (conservación de la carga) requiere que la corriente por unidad de volumen "i" relacione la densidad de carga q por la ecuación:

$$-\nabla i = \frac{\partial q}{\partial t} \quad (19)$$

Donde $\nabla = \left(\frac{\partial i}{\partial x} + \frac{\partial i}{\partial y} + \frac{\partial i}{\partial z} \right)$ Para un sistema en estado estable $\frac{\partial q}{\partial t} = 0$

Involucrando la relación que define la intensidad del campo eléctrico

$$E = -\nabla \phi \quad (20)$$

y por la definición de la ley de Ohm

$$i = \sigma E \quad (21)$$

La ecuación de continuidad se transforma a

$$\nabla \sigma \nabla \phi = 0 \quad (22)$$

y para una conductividad isotrópica uniforme

$$\nabla^2 \phi = 0 \quad \text{o} \quad \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = 0 \quad (23)$$

La ecuación anterior se conoce como la ecuación de Laplace.

En puntos donde la corriente de polarización i_p entra o sale, la ecuación de continuidad se convierte en la ecuación de Poisson

$$\nabla \sigma \nabla \phi + i_p = 0 \quad (24)$$

La solución de esta ecuación con las condiciones de frontera adecuadas y las expresiones de polarización catódica y anódica apropiadas, genera la distribución de potencial a través del electrolito, así como la velocidad de corrosión del metal constituyente en el sistema.

1.2.7 Factores que afectan la corrosión galvánica

Algunos factores, como los discutidos anteriormente deben contemplarse para predecir si la corrosión galvánica se llevará a cabo o no en un caso en particular y a que velocidad sucederá. Los factores de la figura 7 son importantes cuando se pretende evaluar el fenómeno de corrosión galvánica, debiendo estar conscientes de estos factores ilustrados en la figura 7.

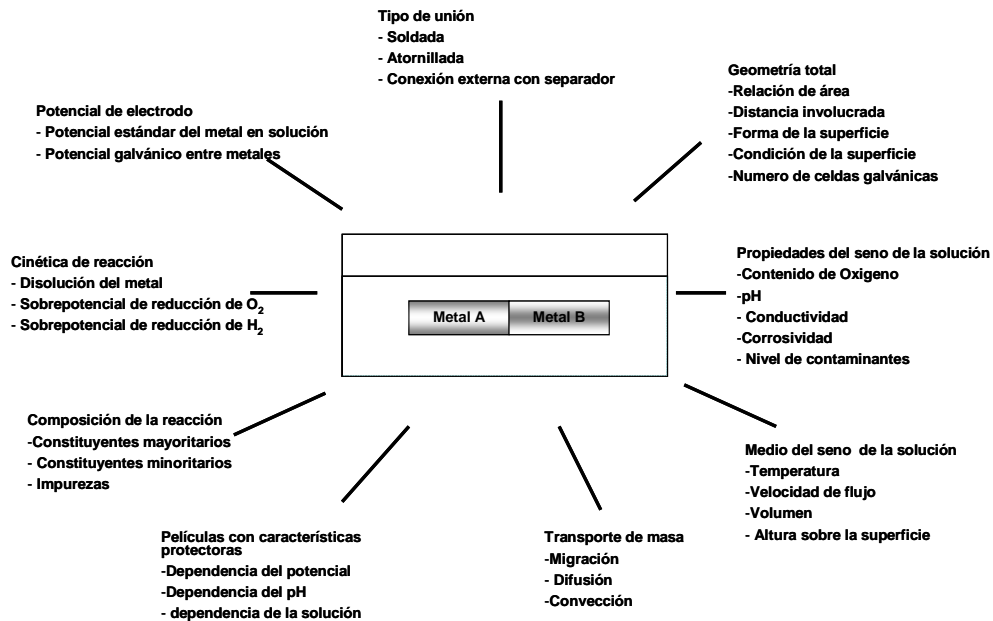


Figura 7. Factores que afectan la corrosión galvánica

Potenciales de electrodo

El potencial estándar de electrodo de un metal en una solución de sus propios iones dará una guía de la posición de ese metal en una serie galvánica. Sin embargo, en la práctica, se trabaja más con aleaciones que con metales puros y en ambientes que no contienen iones de ese metal. A la fecha el mejor método para obtener una “serie galvánica” de potenciales es medir estos potenciales en el medio bajo consideración.

Cinética de la reacción

Datos de potencial de electrodo indicarán si ocurre o no la corrosión galvánica. Los datos cinéticos de la reacción indican qué tan rápido se puede llevar a cabo ésta. La cinética de la disolución del metal da información de la velocidad de la reacción anódica en la celda de corrosión; los sobrepotenciales de la reducción de oxígeno o evolución de hidrógeno sobre el metal o aleaciones involucradas o ambas, dan información sobre la velocidad de reacción catódica y si ésta ocurrirá en uno o en ambos materiales.

Composición química de la aleación

La composición química de la aleación afecta directamente la resistencia a la corrosión de la aleación. En resumen los constituyentes afectan el potencial de corrosión y la cinética del proceso de corrosión involucrado, los constituyentes en menor proporción y las impurezas pueden jugar un papel importante en este aspecto.

Características de las películas protectoras

Estas películas están presentes en la mayoría de las aleaciones y metales y son importantes para determinar si la corrosión galvánica se llevará a cabo o no y qué forma tomará, por ejemplo general o localizada, en un medio en particular, dependencia de un potencial en particular, dependencia del pH y resistencia a varios constituyentes de la solución.

Transporte de masa

Dependiendo del sistema en particular que sea considerado, uno, dos o los tres fenómenos de transporte de masa, (migración, difusión, convección), juegan un papel muy importante en la corrosión galvánica

Medio de la solución

Este grupo incluye factores que son la temperatura, volumen, altura por encima del par galvánico, y la velocidad de flujo a través de la superficie, todos estos parámetros pueden afectar a la corrosión galvánica, su avance y también su grado de ataque.

Propiedades de la solución

Este grupo de factores es uno de los más importantes: el nivel de oxígeno y el pH determinan si la reacción catódica es posible para un sistema en específico. La corrosividad de la solución determina si el fenómeno de corrosión puede existir y la conductividad determina la extensión geométrica a la cual puede ocurrir. El nivel de contaminación puede afectar a estos factores.

Geometría

Uno de los parámetros más importantes en corrosión galvánica es la relación de áreas. Una mayor relación de área cátodo – ánodo, generalmente resulta en una rápida corrosión del ánodo; por el contrario si hay una menor relación ánodo – cátodo la corrosión es lenta o no se presenta. Obviamente la distribución de área es importante así como la forma y condición de la superficie. El número de celdas galvánicas en un sistema también es importante.

Tipo de unión

La forma en la cual dos aleaciones que conformen un par galvánico están unidas es importante. Por ejemplo, las uniones soldadas presentan una transición de un material a otro, esto podría dar diferentes propiedades de corrosión a un sistema donde los dos materiales están aislados, pero eléctricamente conectados en otro sitio en el sistema. Otro tipo de unión es con tornillos.

Es claro ver que de la lista arriba mencionada, esta forma de corrosión es extremadamente compleja, ya que involucra la combinación de muchos factores, que pueden dividirse convenientemente en grupos bajo los siguientes títulos:

1. Cinética de reacción y potenciales de electrodo
2. Películas protectoras características y composición de la aleación
3. Propiedades del electrólito y del ambiente
4. Geometría y tipo de unión

Si uno se refiere a la interpretación de datos de exposición natural o hacer predicciones relacionadas con la corrosión galvánica, es necesario conocer, hasta donde sea posible la interrelación entre los diferentes factores asociados con cada grupo tal interrelación puede determinarse empíricamente o por modelado matemático.

1.2.8 Reacciones anódica y catódica en corrosión galvánica

Reacción anódica

La reacción anódica en un par galvánico es una de las formas de disolución del metal ya sea general o localizada. Una indicación de la tendencia de un metal a corroerse en un par galvánico es su potencial estándar de reducción. La tabla 1 lista un número de

potenciales estándar de reducción de metales.⁽⁶¹⁾ Desde el punto de vista práctico estos son de poca utilidad, ya que la mayoría de materiales en ingeniería son aleaciones.

Una predicción más precisa de las relaciones galvánicas puede obtenerse midiendo el potencial de corrosión de un material en el medio de interés. La tabla 2 muestra una serie galvánica típica para algunos materiales en agua de mar a temperatura ambiente.⁽⁵⁵⁾

Las tablas 1 y 2 relacionan las condiciones de equilibrio respecto a las condiciones de corrosión. Estas dan información sobre las diferencias de potencial que hay disponibles para que el par galvánico se forme, pero ninguna de ellas dice nada de la velocidad a la cual ocurre la corrosión, ya que está dentro de la cinética de las reacciones involucradas. La cinética de las reacciones, específicamente anódicas son un poco más difíciles de considerar, ya que cada metal o aleación tiene sus propias características de disolución.

Sin embargo, la corrosión activa de la mayoría de los metales puede representarse por alguna forma de cinética lineal o de Tafel y tal suposición se hace generalmente cuando se modelan sistemas galvánicos. La corrosión localizada de algunos materiales ocurre en varios casos prácticos, y son más difíciles de cuantificar electroquímicamente. Debido a que la tendencia de corrosión de la mayoría de los metales en un medio dado está en función de los potenciales, por ejemplo, la región de potenciales activos de un acero inoxidable en ácido sulfúrico, la reacción catódica es la menos definida.

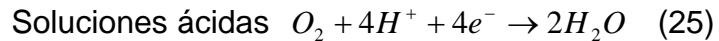
Reacciones catódicas.

En la vasta mayoría de casos prácticos la reacción catódica que ocurre en corrosión galvánica es la reducción de oxígeno o evolución de hidrógeno o ambos. Los aspectos electroquímicos de estas reacciones se describen en esta sección.

Reacción de reducción de oxígeno: debido a algunas complejidades asociadas con la reducción total de oxígeno el modelado de sistemas de corrosión galvánica donde esté es el proceso catódico, generalmente se adopta una aproximación empírica por la obtención de la curva de polarización de la reacción bajo las condiciones requeridas.

Estos datos experimentales se introducen dentro del modelo matemático apropiado o son usados para interpretar datos prácticos.

La reducción de oxígeno se lleva a cabo de la siguiente manera



A 25 °C y 1 atm de presión de oxígeno E^0 en soluciones ácidas (pH=0) el valor de 1.229 V vs electrodo normal de hidrógeno (NHE); y en soluciones alcalinas (pH=14) de 0.401 V vs Electrodo Normal de Hidrógeno (NHE).

Una característica particular de la reacción electroquímica del oxígeno es que el potencial de equilibrio calculado por un procedimiento termodinámico nunca se establece en la práctica,⁽⁶²⁾ cuando un electrodo inerte como platino o carbón se sumerge en un electrólito en contacto con gas oxígeno un potencial de 0.8 y 1.1 V se establece esto es, 0.1 a 0.4 V menos positivo que el valor termodinámico. Esta dificultad de alcanzar el potencial de equilibrio del electrodo de oxígeno se basa en la sensibilidad de la condición superficial del electrodo. Los efectos que miden los diferentes mecanismos de reacción se discuten abajo y se comparan uno contra otro.

El peróxido de hidrógeno se puede formar como un producto intermedio en la reacción total donde se intercambian electrones, reacciones 25 y 26.

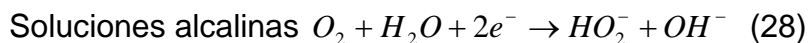
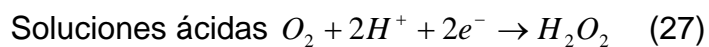


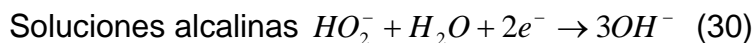
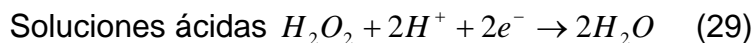
Tabla 1 Potenciales estándar de metales. ⁽⁶³⁾

Tabla 1 Potenciales estándar de algunos metales		
Rango	Equilibrio metal – ión (actividad unitaria)	Potencial de electrodo de reducción vs ENH a 25 °C (V)
Noble	Au – Au ³⁺	1.498
	Pt – Pt ²⁺	1.2
	Pd – Pd ²⁺	0.987
	Ag – Ag ⁺	0.799
	Hg – Hg ²⁺	0.788
	Cu – Cu ²⁺	0.337
	H ₂ – H ⁺	0.00
	Pb – Pb ²⁺	- 0.126
	Sn – Sn ²⁺	- 0.136
	Ni – Ni ²⁺	-0.250
	Co – Co ²⁺	-0.277
	Cd – Cd ²⁺	-0.403
	Fe – Fe ²⁺	-0.440
	Cr – Cr ³⁺	-0.744
	Zn – Zn ²⁺	-0.763
	Al – Al ³⁺	-1.662
	Mg – Mg ²⁺	-2.363
Activo	Na – Na ⁺	-2.714
	K – K ⁺	-2.925

Tabla 2 Serie galvánica de metales comerciales y aleaciones en agua de mar.⁽⁶³⁾

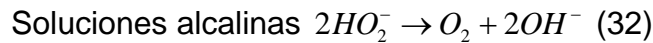
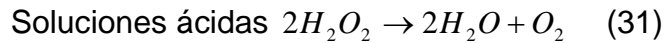
Tabla 2. Serie galvánica de algunos metales comerciales y aleaciones en agua de mar	
Rango	Metales
Noble	Grafito
	Platino
	Aleaciones C, Ni – Cr – Mo
	Titanio
	Aleación 20 de acero inoxidable
	Acero inoxidable tipo 316, 317
	Aleaciones Níquel – Cobre 400, k – 500
	Plata
	Níquel
	Ni aluminio bronce
	Cobre – Níquel 70 – 30
	Plomo
	Acero inoxidable 430
	Cobre – Níquel 90 – 10
	Acero inoxidable tipo 410
	Bronce Manganeseo
	Latón admiralty, Latón aluminio
	Cobre
	Latón naval
	Bronce Aluminio
Fundición de níquel austenítico	
Aceros de baja aleación	
Cadmio	
Aleaciones de aluminio	
Zinc	
Activo	Magnesio

Más reacciones electroquímicas de reducción de peróxido de hidrogeno suceden de acuerdo a las reacciones



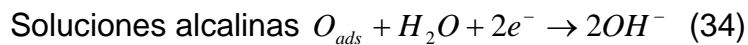
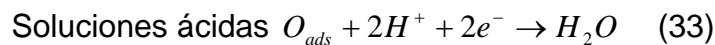
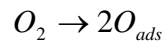
El potencial normal de equilibrio de las reacciones 27 y 29 calculado de datos termodinámicos es de 0.723 V y 1.744 V respecto al electrodo normal de hidrógeno, respectivamente. Así, la formación de peróxido de hidrógeno es inestable termodinámicamente y puede aparecer y acumularse como un intermediario causado solo por factores cinéticos. Como resultado de factores cinéticos el peróxido de hidrógeno aparece bajo ciertas condiciones mientras que en otras no puede ser detectado.

Cualquier peróxido de hidrógeno formado puede desaparecer no solo como resultado de otras reducciones electroquímicas, sino también como resultado de la descomposición catalizada por el material mismo



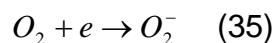
Esta descomposición catalítica a menudo es la razón para la baja eficiencia electroquímica de la reacción de reducción de oxígeno que es la corriente esperada de un cambio de 4 electrones que es muy raro observarla.

Las reacciones 25 y 26 se pueden llevar a cabo vía un mecanismo que no involucra peróxido de hidrógeno, pero involucra la disociación de moléculas de oxígeno dentro de átomos que se adsorben sobre la superficie



La determinación de la trayectoria de la reacción actual se dificulta a menos que se detecte la presencia de peróxido de hidrógeno. Las reacciones individuales 27, 28, 29, 32, 33 y 34 son por sí mismas, complejas y pueden involucrar un número de etapas intermedias en cada una de las cuales se agrega una especie, ya sea protón o electrón. En la práctica la situación se agrava debido a que la reducción de oxígeno ocurre a potenciales a los cuales las capas de óxido están presentes en algunos metales. La variación de la naturaleza y propiedades de estas capas con el potencial y con las condiciones específicas, incluyendo la historia previa de la superficie, tiene efectos diferentes sobre las etapas y reacciones individuales posibles.

Mucho se ha escrito sobre la reacción de reducción del oxígeno sobre la mayoría de los materiales. El paso controlante que determina la velocidad es la adición del primer electrón para formar el radical peróxido.



Esta reacción genera una pendiente de Tafel de 120 mV, suponiendo un valor del coeficiente de transferencia de 0.5, por ejemplo la pendiente de Tafel asociada a la reacción del mercurio, platino, plata y oro está reportada como 110 mV.⁽⁶⁴⁾

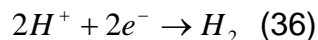
Bianchi et. al.⁽⁶⁵⁾ ha estudiado el proceso sobre platino, paladio, iridio, oro, plata, cobre, níquel, cobalto, cromo, acero inoxidable, grafito, magnetita, aluminio, zirconio, titanio y tántalo, en medio ácido, ligeramente ácido, neutro y soluciones alcalinas, concluyendo que la reacción ocurre a diferentes velocidades dependiendo de la naturaleza del material del cátodo. Las velocidades son altas en medio alcalino, pero varían en solución ácida.

De los metales nobles, el paladio es el más eficiente, pero es el más susceptible a contaminarse por sustancias oxidantes o iones que pueden ser fácilmente adsorbidos, por ejemplo Cl^- y Br^- . El cromo y sus aleaciones muestran velocidades de reacción lentas tanto en soluciones ácidas como neutras.

En algunas situaciones prácticas de corrosión galvánica, el potencial del sistema es tal que la reacción de reducción de oxígeno ocurre bajo algunas formas de control de transporte de masa. Esta puede ser difusión simple a través del electrólito o puede ser difusión a través de algunas capas en la superficie, como ocurre en agua de mar natural. Bajo estas condiciones, es el medio y no la cinética de la reacción la que determina la velocidad de reacción

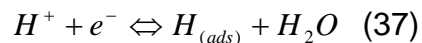
1.2.9 Reacciones de formación de Hidrógeno.

La reacción de evolución de hidrógeno está representada por

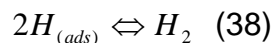


El potencial estándar de esta reacción a 25 °C y 1 atm de presión de hidrogeno es 0.0 V sobre la escala normal de hidrógeno.

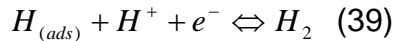
El mecanismo principal de la ionización y evolución del hidrógeno se basa en 3 reacciones, la primera es la etapa de la reacción de Volmer:



El átomo de hidrógeno adsorbido puede participar en dos órdenes de reacción mientras una molécula de hidrógeno se forma, la reacción de Tafel es la recombinación de dos átomos de hidrógeno.



La otra es la reacción de Heyrovsky, y está descrita por la desorción del $H_{(ads)}$, como sigue.



Las velocidades relativas de estos procesos dependen de la energía libre de Gibbs de la adsorción de un átomo de hidrógeno, la cual es función del material del electrodo y su estructura.

En soluciones ácidas la reacción de descarga es el paso lento y sobre hierro esta sigue la reacción de Tafel a sobrepotenciales bajos y la desorción electroquímica a sobrepotenciales elevados.⁽⁶⁶⁾

La densidad de corriente de intercambio da una idea general de la velocidad de reacción al equilibrio en el estado estándar, y permite la clasificación del sustrato en términos de una buena o mala electrocatálisis para la reacción. Algunos valores de la densidad de corriente de intercambio junto con valores de pendientes de Tafel sobre diferentes metales se muestran en la tabla 3

Tabla 3 y 4 Corrientes de intercambio y pendientes de Tafel para la evolución de hidrógeno sobre varios metales.^(63,67,68)

Tabla 3 corrientes de intercambio y pendientes de Tafel para evolución de hidrógeno sobre varios metales

Metal	Log i_0 (A/m ²)	Pendiente Tafel (V)	Solución
Platino	3.2	0.130	1 N HCl
Cobalto	- 0.4	0.140	1 N HCl
Hierro	- 1.6	0.125	1 N HCl
Níquel	-2.4	0.100	0.1 N NaOH
Cobre	-3.0	0.115	1 N H ₂ SO ₄
Plata	-4.2	0.116	1 N HCl
Estaño	-6.7	0.116	1 N HCl
Zinc	-6.5	0.118	1 N H ₂ SO ₄
Cadmio	-7.7	0.120	1.3 N H ₂ SO ₄
Mercúrio	-8.7	0.113	1 N H ₂ SO ₄
Plomo	-10.7	0.110	1 N H ₂ SO ₄

Tabla 4 corrientes de intercambio y pendientes de Tafel para evolución de hidrógeno sobre varias aleaciones

Metal	Log i_0 (A/m ²)	Pendiente Tafel (V)	Solución
Acero inoxidable tipo 304	- 1.1 a 1.7	0.91 a 0.125	1 N H ₂ SO ₄
Acero inoxidable tipo 303	- 1.4 a 1.6	0.115 a 0.142	1 N H ₂ SO ₄
Acero inoxidable tipo 316	- 1.2 a 1.7	0.110 a 0.127	1 N H ₂ SO ₄
Acero inoxidable tipo 304	-1.4	0.134	0.1 N NaOH
Acero inoxidable tipo 304	-1.1	0.133	1 N NaOH
Acero inoxidable tipo 304	-1.4	0.105	10 N NaOH

La evolución de hidrógeno ha sido estudiada más extensamente que la reacción de reducción del oxígeno. Hay datos disponibles sobre aleaciones, la tabla 4 muestra el

rango de valores de corriente de intercambio y pendientes de Tafel obtenidas por Wilde⁽⁶⁷⁾, sobre algunos aceros inoxidable en soluciones ácidas. Datos similares en soluciones alcalinas también se muestran en la tabla 4.⁽⁶⁸⁾

La reducción catódica de H₂ sobre metales y aleaciones puede producir un incremento en el material y causar fragilización por hidrógeno, la extensión a la cual esta ocurre está afectada por otras especies presentes. La cantidad de hidrógeno que se introduce al material comparado con la cual evoluciona, depende de varios elementos. La efectividad de elementos que promueven la introducción del hidrógeno atómico, al acero es como sigue:⁽⁶⁹⁾



1.3 Técnicas electroquímicas para determinar de parámetros cinéticos.⁽⁷⁰⁾

El daño por corrosión del concreto reforzado es un problema que involucra miles de millones de dólares, en Estados Unidos y otros países y el principal factor que contribuye al deterioro de la infraestructura carretera de un país.⁽⁷¹⁻⁷⁴⁾

Un informe del Departamento de Transporte de los Estados Unidos de America (USA) estima que hasta el año de 1982 había más de 200 000 puentes deteriorados y que los costos de reparación exceden los \$ 40 000 millones de dólares, y de \$ 50 000 millones en 1986.⁽⁷⁵⁾ El gasto anual para la reparación y rehabilitación de estructuras de concreto reforzado en los años 90 supero el 50% del total de costos de construcción⁽⁷⁶⁾, y se esperaba que esta tendencia continúe así hasta el año 2000. La detección temprana de la corrosión se ha convertido en una tarea de suma importancia para los ingenieros en construcción, los profesionales de rehabilitación y los propietarios de los edificios y puentes, ya que la detección de ésta permite la acción preventiva y evita los elevados costos de reparación

1.3.1 Técnicas analíticas en ciencia y tecnología del concreto

Algunas técnicas se han empleado en estudios de corrosión de concreto reforzado. La mayoría de las técnicas electroquímicas son rápidas, no destructivas y fáciles de realizar, dichas técnicas son útiles para determinar la resistencia a la polarización R_p , de la cual se obtiene la velocidad de corrosión.

Las técnicas electroquímicas para medir la velocidad de corrosión pueden clasificarse en 2 grupos:

- 1.- Métodos en estado estacionario
- 2.- Métodos de transientes.

Técnicas tales como extrapolación de las pendientes de Tafel, polarización lineal y polarización cíclica, son ejemplos de métodos en estado estacionario. El término “estado estacionario” implica que la medición se realice en condiciones de equilibrio del sistema en estudio esto implica que las corrientes anódicas y catódicas del espécimen en estudio se igualen. En las técnicas de estado estacionario el potencial se varía normalmente y se permite que la corriente alcance el estado estacionario antes de que esta sea registrada.

El segundo grupo comprende los métodos transitorios, que incluyen pulsos de voltaje y corriente, voltametría cíclica de pequeña y grande amplitud, y la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica. Estos métodos involucran la aplicación de un cambio rápido de potencial o corriente y la respuesta correspondiente en corriente o potencial se registra, y la resistencia a la corrosión se obtiene junto con la capacitancia de la doble capa de la interfase.

Las técnicas de monitoreo de corrosión han jugado un importante papel en estudios de corrosión en concreto, por ejemplo las técnicas de medición: macro celda, ruido electroquímico y potencial a circuito abierto, a menudo son usadas en campo para monitorear estructuras de concreto reforzado. Estas técnicas son particularmente útiles ya que proporcionan una evaluación de la corrosión “in situ”.

En teoría, el diagnóstico de la corrosión del acero de refuerzo debería ser relativamente fácil, ya que uno podría aplicar cualquier técnica electroquímica al acero de refuerzo en concreto y determinar la resistencia a la corrosión así como su velocidad de corrosión. Sin embargo en la realidad, la determinación de la velocidad de corrosión del acero de refuerzo en concreto es mucho más difícil de obtener comparada con evaluaciones hechas en solución acuosa, esto se asocia con los factores que se enuncian abajo, y que hacen que la velocidad de corrosión en concreto reforzado sea única y difícil.

a) Requerimiento no destructivo:

Para mantener la integridad de la intercara acero/concreto, la técnica empleada para medir la velocidad de corrosión deberá ser no destructiva, si hubiera alguna distorsión esta deberá ser pequeña, la medición no deberá disminuir la resistencia de enlace acero/concreto

b) Micro clima:

La ubicación y la velocidad de corrosión dependen principalmente de las condiciones micro ambientales en la intercara acero/concreto, por ejemplo valor de pH, contenido de Cl^- , contenido de humedad, disponibilidad de oxígeno, etc.

c) Resistividad del concreto:

La elevada resistividad del concreto (electrolito), requiere de la corrección de la caída óhmica IR (caída de voltaje a través del electrolito), aún en la medición de resistencia a la polarización lineal. Esta última normalmente no se requiere cuando se llevan a cabo mediciones en una solución.

d) Transporte de masa:

El proceso de deterioro por corrosión del acero de refuerzo en concreto está definitivamente influenciado por el mecanismo de transporte de los reactantes (tales como O_2 , CO_2 , y Cl^-) y/o productos (óxidos de hierro) dentro del poro de concreto.

e) Área de ensayo indefinida:

Ha sido siempre un problema definir el área que se polariza cuando un contra-electrodo está a lo largo de la superficie del concreto con el electrodo de referencia. Especialmente es el caso si el espaciamiento entre las barras es muy cercano.

Además, el concreto reforzado en el medio sometido sufre grandes cambios en el contenido de humedad y temperatura. Estos cambios pueden ocurrir en intervalo de horas y reflejarse en cambios en la velocidad de corrosión aún en los mismos sitios. En ocasiones, la velocidad de corrosión puede variar por órdenes de magnitud sobre un período de tiempo, haciendo difícil obtener datos confiables y significativos de las estructuras de concreto reales. El análisis e interpretación de datos requiere que el operador tenga buenos conocimientos de corrosión y experiencia en campo.

El objetivo de este tema es resaltar las diferentes técnicas que son empleadas comúnmente para investigación y evaluación de estructuras de concreto reforzado tanto en laboratorio como en campo, de acuerdo con las recomendaciones siguientes:

- 1.- Comprensión de los principios electroquímicos de los métodos involucrados, además de los procedimientos de ensayo y precauciones que pueden ser tomados para asegurar la exactitud de las medidas.

2.- La adquisición del conocimiento de las condiciones y limitaciones de aplicación de los métodos, esto ayudará a seleccionar el método de ensayo adecuado de acuerdo con las condiciones de la evaluación.

3.- Identificación de la causa de corrosión para facilitar una reparación costo – efectividad: Una clara comprensión de los relevantes procesos de deterioro y técnicas de medición reproducibles son esenciales para mejorar los procedimientos de diseño de durabilidad y efectividad de las técnicas de monitoreo y reparación.

1.3.2 Técnicas sobre evaluación de corrosión

La mayoría de las técnicas electroquímicas aplicadas en investigaciones de corrosión del acero de refuerzo están aún limitadas sólo a investigación a nivel laboratorio y pocas pueden ser usadas en campo. Comúnmente el uso de las técnicas electroquímicas puede ser en estado estacionario o en tipo transientes, y si la capacitancia de la doble capa de la intercara se toma en cuenta, la ecuación que describe este comportamiento es la siguiente:

$$I = I_{Corr} \exp\left(\frac{E - E_{corr}}{b_{1a}}\right) - \exp\left(\frac{E - E_{corr}}{b_{2c}}\right) + C\left(\frac{\partial E}{\partial t}\right) \quad (1)$$

Donde C es la capacitancia interfacial asociada con la doble capa electroquímica, y $(\partial E / \partial t)$ es la velocidad de barrido. El primer término de la ecuación 1 se enfoca en las técnicas de estado estacionario, esta parte de la ecuación que describe el comportamiento de estado estacionario de la cinética de electrodo.

Para reducir los errores inducidos por el segundo término, el potencial de barrido debería ser tan lento como sea posible, haciendo que el término $C(\partial E / \partial t)$ se aproxime a un valor cercano a cero. La norma ASTM G-59⁽⁷⁷⁾ recomienda una velocidad de barrido de 0.167 mV/s, el cual es muy deseable para obtener la velocidad de corrosión en estado estable, especialmente cuando se emplea el método de polarización.

Las técnicas de estado estable requieren una velocidad de barrido de potencial tan lento que el efecto de la capacitancia de la doble capa interfacial será minimizado, en contraste las técnicas de transientes requieren rápidas velocidades de barrido de

potencial para medir el efecto interfacial. Dicha interfase se modela usando el circuito equivalente de Randles que consiste de una resistencia de la solución (R_s) en serie con un circuito en paralelo de una capacitancia de doble capa (C_{dl}) y una resistencia a la polarización (R_p) o resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}).

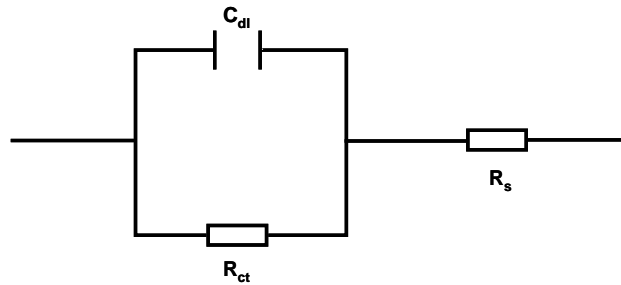


Figura 1. Circuito eléctrico de Randles⁽⁷⁰⁾

Los parámetros del circuito R_s , C_{dl} y R_{ct} , pueden determinarse aplicando a la interfase un transiente de potencial o corriente, la señal puede ser un pulso, onda triangular u onda sinusoidal. Técnicas de largos tiempos de monitoreo son aplicadas a menudo a estudios de corrosión en estructuras de concreto. Parámetros tales como potencial de corrosión y macro celdas de corrosión son determinadas comúnmente durante largos períodos de tiempo para monitorear el progreso de corrosión de los refuerzos. El procedimiento de la norma ASTM G109⁽⁷⁸⁾ y la técnica de ruido electroquímico son algunos ejemplos de estos métodos.

En esta sección se mencionan y comparan las técnicas que se han aplicado a la realización de evaluación de corrosión de estructuras de concreto reforzado haciendo énfasis en la técnica denominada método coulométrico que formó parte del desarrollo experimental de este trabajo.

Tabla 1. Comparación de varias técnicas electroquímicas para evaluación de corrosión de estructuras de concreto reforzado. (70, 79)

	Rapidez de medición	información cuantitativa	Destructiva	costo - eficiencia	Mecanismo de corrosión	Determinación de velocidad de corrosión	Exactitud
Pérdida de peso	lenta	Si	Si	Trabajo costoso	No	Si	Excelente
Potencial de media celda	rápida	No	No	Muy barata	No	Probabilidad de Corrosión	Buena
Polarización lineal RLP	Instantanea	Si	No	Relativamente cara	No	Icorr y Rp	Muy Buena
Polarización lineal Gecor	rápida	Si	No	Relativamente cara	No	Icorr y Rp	Excelente
Polarización lineal modelo de línea de transmisión	Instantanea	Si	No	Relativamente cara	No	Rp	Excelente
Polarización anódica /catódica	Instantanea	Si	Probablemente	Relativamente cara	Si	Icorr y Pendientes de Tafel	Muy Buena
Monitoreo de ruido	Muy lenta	Probablemente	No	Relativamente cara	No	Indicación de corrosión	Relativamente pobre
Macro celdas de corrosión	Lenta	Si	No	Económica	Probablemente	Icorr	Cuestionable
Método coulóstático	Rápida	Si	No	Económica	Si	Icorr, Rp y Cdl	Excelente
Volt ametría Cíclica de pequeña amplitud	Instantanea	Si	No	Relativamente cara	No	Rp y Cdl	Muy Buena
Volt ametría Cíclica de gran amplitud	Relativamente lenta	Si	Probablemente	Relativamente cara	Si	Grafica de E vs. I	Buena
pulsos de potencial	Instantanea	Si	No	Barata	No	Rp y Cdl	Suficiente
pulsos de corriente	Relativamente Rápida	Si	No	Barata	No	Rp y Cdl	Suficiente
Impedancia de corriente alterna	Instantanea	Si	No	Costosa	Si	Icorr, Rp y Cdl y más	Excelente

1.3.3 El método coulóstático. (80)

Se ha sugerido y aplicado desde la década de los años 50. Investigadores como Baker (1959)⁽⁸¹⁾ sugirió el uso de pulsos de corriente de corta duración como un medio para eliminar las corrientes parásitas que actúan en la doble capa cargada eléctricamente durante la determinación de la cinética de procesos rápidos de electrodo. Algunos años más tarde, Delahay⁽⁸²⁾ y Reinmuth⁽⁸³⁾ de forma independiente realizaron el tratamiento de la aplicación de estos pulsos de carga en el estudio de la cinética de electrodo y electroanálisis. Este nuevo método de pulso parece ofrecer algunas ventajas fundamentales sobre los métodos ya existentes debido a los rasgos característicos de esta técnica en la cual la descarga del transitorio es a circuito abierto, por tanto, se espera que no este influenciada por cualquier contribución óhmica. El período de perturbación también es muy corto, por lo general, varios milisegundos, lo que se traduce en un mínimo de fenómenos de difusión que ocurren durante la

perturbación.^(84,85) Esto minimiza los efectos de la perturbación en los resultados.^(79, 85)

La velocidad de decaimiento del transitorio de potencial es insensible al área superficial bajo investigación, pero está estrechamente relacionada con la velocidad de corrosión. Esta puede ser una ventaja cuando las mediciones se realizan en el campo, ya que a menudo la superficie del acero se desconoce.

Por lo mencionado anteriormente, la técnica es relativamente simple de instrumentar, colocando de manera adecuada, un arreglo en serie de componentes faradaicos y capacitivos como en el caso clásico de la celda de impedancia. Aunque las expectativas son prometedoras y la evidencia experimental convincente, el gran éxito de la técnica hasta ahora no ha llegado.⁽⁸⁶⁾

La teoría detrás del método coulóstático⁽⁷⁰⁾ señala que cuando se aplica una pequeña cantidad de carga ΔQ a una interfase, el potencial a través de la interfase se desplazará instantáneamente a un valor $\Delta\eta_0$. Este potencial se expresa como:

$$\eta_0 = \frac{\Delta Q}{C_{dl}A} \quad (1)$$

Donde C_{dl} , es la capacitancia de la doble capa de la interfase acero/concreto, A es el área superficial de la barra y $\Delta\eta_0$ es la polarización inicial. Tan pronto como la carga se completa, el potencial de la barra decaerá hasta el potencial de corrosión E_{CORR} . Asumiendo que el modelo del circuito eléctrico equivalente de Randles figura 1 es aplicable, el proceso de decaimiento al tiempo t puede describirse por la ecuación 2,

$$\frac{\eta_t dt}{R_{ct}} + C_{dl} d\eta_t = 0 \quad (2)$$

La integración de esta ecuación lleva a

$$\eta_t = \eta_0 \exp\left(\frac{-t}{C_{dl}R_{ct}}\right) \quad (3)$$

Tomando logaritmos de ambos lados la ecuación toma la forma

$$\ln(\eta_t) = \ln(\eta_0) - \frac{t}{C_{dl}R_{ct}} \quad (4)$$

Una grafica de $\ln \eta_t$ vs t , genera una línea recta y puede calcularse por medio de la pendiente, la constante de tiempo $C_{dl}R_{ct}$, figura 2. El valor de R_{ct} puede determinarse también si C_{dl} , se conoce a partir de la ecuación 1. Este método es potencialmente aplicable para investigaciones de corrosión en campo debido a que el pulso de corriente proporciona una perturbación al sistema generando una respuesta rápida y simultánea.

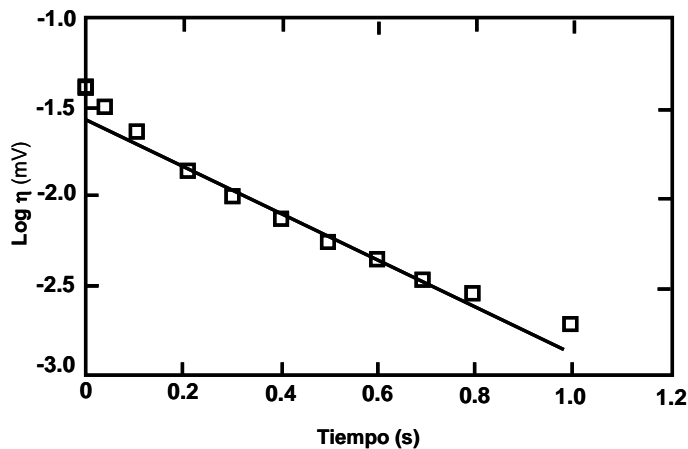


Figura 2. Curva de $\log \eta_t$ vs tiempo, la pendiente permite conocer la constante de tiempo $C_{dl}R_{ct}$ ⁽⁷⁰⁾

Algunos investigadores como, Mikkelsen y Purdy⁽⁸⁷⁾ han empleado la técnica coulóstática para detección electroquímica de inyección de flujo y análisis de cromatografía líquida de alto rendimiento. La aplicación se muestra prometedora debido a la inmunidad relativa del método coulóstático a los efectos de la resistencia de la solución, para la detección de especies electroactivas en eluyentes con fases móviles altamente resistivas, en las cuales se determina la concentración de especies. Sherwood et. al.⁽⁸⁸⁾, aplicaron la técnica coulóstática para procesos de deposición controlada por potenciales coulóstáticos demostraron que realizando desplazamientos anódicos las reacciones químicas que preceden y/o acompañan a la deposición pueden producir dos tipos de relajación. Por ejemplo, el potencial de un electrodo de oro oxidado, a circuito abierto en soluciones de Hg (I) cambia continuamente desde un potencial catódico alto hasta alcanzar el de equilibrio. El cambio de potencial cesa cuando se alcanza el potencial de Nernst.

Untereker et. al.⁽⁸⁹⁾ determinaron que bajo condiciones que ocurren comúnmente en procesos coulóstáticos pueden conducir a la deposición de un metal sobre un sustrato

de metal diferente, a potenciales menores al requerido. Describen los procesos de deposición en términos cuantitativos de la isoterma de un potencial menor para la deposición de metales, la capacitancia de la doble capa de la superficie del electrodo, y el potencial inicial del electrodo. La deposición controlada coulóstáticamente a potenciales menores se aplicó para depositar plata sobre oro y platino y mercurio sobre oro.

Kanno et. al.⁽⁹⁰⁾, aplicaron el método coulóstático para la evaluación de la velocidad de corrosión de metales en solución, donde una cantidad pequeña de carga conocida fue proporcionada a la pieza de ensayo, y la caída de la curva de potencial registrada fue analizada para obtener la velocidad de corrosión. Según la teoría desarrollada se obtuvieron las resistencias de polarización de los aceros dulces en ácido sulfúrico, agua destilada, que concuerdan bien con las resistencias medidas por métodos habituales, que concuerdan bien con las resistencias obtenidas por métodos habituales. El método coulóstático empleado en este estudio fue útil debido a que no requiere corrección de la caída óhmica, incluso en soluciones con alta impedancia. El tiempo necesario para la medición es considerablemente más corto, en comparación con el método de polarización lineal.

Delahay⁽⁹¹⁾, describió los fundamentos del método electroanalítico de potencial – tiempo en el cual las posibles variaciones se determinan a circuito abierto después del cambio brusco de carga sobre el electrodo. El rango de análisis más favorable es de aproximadamente 10^{-6} - 10^{-7} mol/litro, y parece aplicable este método a cualquier sustancia que se reduce o se oxida en condiciones de polarografía o voltametría. Delahay concluye que el análisis coulóstático con un electrodo de área constante parece prometedor para análisis en el rango de 10^{-8} mol/L, para sustancias que se oxidan o reducen bajo condiciones polarográficas. La dificultad resultante de la doble capa, que impide la aplicación de polarografía y algunos métodos relacionados con análisis de trazas, deben evitarse totalmente y de hecho, la doble capa se utiliza ventajosamente.

La instrumentación para la determinación de trazas en esta técnica es mucho más simple que en algunos otros métodos electro-analíticos, tales como la polarografía de onda cuadrada, polarografía de pulso y rectificación faradaica. Las posibilidades de

aplicación del método coulométrico son muy superiores a los métodos de extracción, sin embargo estos métodos son más sensibles en algunos casos.

Nagy y Arden⁽⁹²⁾ realizaron un análisis del error producido por la aplicación del método coulométrico, evaluando la relajación del pulso de carga y el pulso de corriente, La aplicabilidad de la técnica coulométrica con evaluación de datos por medio de los métodos gráficos y ajuste de curva, para determinar la densidad de corriente de intercambio de reacciones de electrodo. El método gráfico se limita a sistemas con $\tau_d/\tau_c > 100$ despreciando por completo los cambios de concentración que se producen en la superficie del electrodo durante la relajación del potencial. Determinaron que este método desprecia los cambios de concentración que se producen durante los pulsos de carga y, por tanto, el campo de aplicabilidad disminuye con el incremento del ancho de pulso, sin embargo, en términos prácticos esto no limita la técnica porque a amplitud de pulso inferior a 1 μseg es fácilmente alcanzable. Otro efecto a tomar en cuenta es el tiempo muerto después de que el pulso es el límite final. Un tiempo muerto de 0,1 μseg limita la técnica cuando $\log \tau_c > -6,5$.

También demostraron que el método de ajuste de curvas aumenta el campo de aplicación de la técnica coulométrica porque corrige los cambios de concentración que se producen durante los procesos de carga y descarga. Esto cambia la limitación de la difusión $\tau_d/\tau_c > 0,2$, y elimina la sensibilidad al ancho del pulso. En comparación con la técnica de pulso galvanostático simple y doble así como el pulso de potencial, la técnica coulométrica es, por supuesto, totalmente insensible a la resistencia de la solución. Por otra parte, para reacciones lentas ($\log \tau_c > 1$) la técnica coulométrica es más aplicable porque las otras están limitadas por una gran relación señal-ruido. Para valores intermedios de τ_c , los campos de aplicabilidad de las técnicas dependen de una complicada tendencia en todos los tiempos característicos de la reacción electrodo (τ_c, τ_d y τ_r), la técnica coulométrica en general, es igual o menos aplicable que los demás.

Kopistko et. al.⁽⁹³⁾ realizaron el análisis de la técnica de pulso coulométrico, tal como se aplica a un electrodo redox con dos etapas consecutivas de transferencia de carga, Red - $e^- = X$ y $X - e^- = Ox$, en condiciones de difusión semiinfinita lineal en estado no

estacionario de los reactivos reducción (Red) y oxidación (Oxi), y el intermedio X. Kopistko et. al.⁽⁹³⁾ derivaron las ecuaciones analíticas lineales de relajación para la región de sobrepotencial- densidad de corriente y para diferentes excitaciones (pulso de carga coulóstático, pulsos de corriente trapezoidal y triangular), también consideran los casos en los cuales la relajación está controlada por:

- (a) transferencia de carga consecutiva y difusión simultánea
- (b) cinética de transferencia de carga pura

También obtuvieron los casos límite de las aproximaciones analíticas de las ecuaciones de relajación. Dichas aproximaciones pueden ser usadas para el análisis clásico gráfico de datos experimentales que determinen parámetros cinéticos de etapas parciales de transferencia de carga. Muestran que el proceso de relajación, inmediatamente después de la excitación coulóstática, está controlado por la etapa más rápida de transferencia de carga elemental, y su cinética puede determinarse a partir de la porción inicial de la curva de decaimiento transitoria.

Relier y Kirowa-Eisner⁽⁹⁴⁾ realizaron un análisis del error del método coulóstático. Demostraron que la escala de tiempo óptimo para la determinación de i_0 debe ser igual a $2\tau_c$. La determinación de i_0 se basa en el ajuste sobre la curva de un conjunto de puntos, en el decaimiento de los transitorios del potencial de la ecuación analítica. La incertidumbre en la determinación de i_0 depende sólo de la relación τ_c/τ_d . Describen que la mayor precisión se obtiene para $\tau_c/\tau_d > 500$, donde la incertidumbre en la determinación de i_0 es 3.3 veces mayor que para la medición del potencial. Una exactitud razonable se puede obtener de los valores de τ_c/τ_d no menor a 0.5. También presentan su método de iteración para la determinación simultánea de i_0 y C_{dl}

Relier y Kirowa-Eisner⁽⁹⁵⁾ proponen una modificación del método coulóstático, en el cual la etapa de carga se realiza con un pulso finito galvanostático, de varias unidades de longitud τ_c , en vez del pulso de amplitud normal “cero”. Derivan una ecuación que toma en cuenta los procesos Faradaico y la reducción durante el paso de carga, durante el decaimiento a circuito abierto. Describen que el método modificado supera en gran medida los problemas inherentes al método de pulso de amplitud “cero” mediante el uso de un pulso de amplitud relativamente largo de bajas densidades de corriente. Además,

la precisión de la modificación del método para la determinación de i_0 se incrementa sustancialmente en comparación con el método coulométrico clásico. Determinaron que la dependencia de i_0 sobre la C_{dl} es menor, y el límite superior de k_s es aproximadamente dos veces más alta. Las condiciones óptimas para la estimación de i_0 y C_{dl} se determinan sobre la base del enfoque del análisis de la información. El contenido informativo de i_0 y C_{dl} , se calculan para uno y dos sistemas de cálculo, para diferentes valores de τ_c/τ_d y T/τ_d . Las condiciones óptimas para la estimación de i_0 como un solo cálculo, está en un rango de pulso amplio de t_p/τ_c , y es de $5 \leq t_p/\tau_c \leq 10$, y la variedad de lecturas en la escala de tiempo total T es $T_{min} \leq T \leq \tau_c$. El límite superior para i_0 es 0.5 a 2 A/cm² (para C_{dl} 10-40 μ F/cm²). El límite superior de k es de 5 cm/s. Sato y Suzuki⁽⁹⁶⁾, demostraron la aplicación de un método para evaluar la concentración de 2-mercaptobenzotiazol, que es un aditivo común en los baños de cobre electroless. Este método consiste en medir la resistencia de polarización para un electrodo de platino en el cual no se produce depósito de cobre a tiempos de inmersión predeterminados. Describen que la reacción que sucede en el electrodo de platino en este caso fue analizada por el método coulométrico y mediciones de impedancia, aplicando una perturbación de pulso coulométrico combinada con un analizador de espectro FFT. Reportan que la oxidación del formaldehído por el oxígeno disuelto es la reacción predominante, y que el 2-MBT inhibe notablemente esta reacción por adsorción con una baja cobertura, lo que lleva a un aumento en los valores de resistencia de polarización.

Delahay y Aramata⁽⁹⁷⁾, desarrollaron la metodología para el estudio coulométrico de la cinética de electrodo, realizando la aplicación sobre una amalgama de Zn (II) sostenido en una gota de KCl 1 M, suministraron cantidades de corriente conocidas a la amalgama por la descarga de un capacitor de 300 μ F, cargado inicialmente a un potencial \approx 10 V, a través de la celda electroquímica. Registraron las curvas de sobrepotencial – tiempo, empleando un osciloscopio en un intervalo de 0 – 40 μ s.

La teoría detrás de la técnica coulométrica desarrollada por Paul Delahay y W. H. Reinmuth, se describe a continuación, Aunque la estudiaron en la misma época lo hicieron por separado.

Delahay⁽⁹⁸⁾; desarrolló la teoría acerca de la técnica coulóstática la cual se describe a continuación.

El principio es el siguiente. Si el electrodo inicialmente al equilibrio la densidad de carga eléctrica sobre el electrodo se cambia bruscamente (en un tiempo de quizá en 0.1 – 1 μ segundo). En tal caso la celda electroquímica se encuentra esencialmente a circuito abierto una vez que se ha cargado completamente. El potencial parte del valor de equilibrio como resultado del cambio de densidad carga eléctrica. El incremento de carga suministrada al electrodo se consume progresivamente por la reacción del electrodo y el potencial regresa a su valor inicial de equilibrio (a menos que exista un cambio permanente en el electrodo). Las variaciones de sobrepotencial – tiempo dependen del incremento de carga de la capacitancia de la doble capa, y las características del proceso de electrodo. Entonces el estudio de la cinética de las curvas sobrepotencial – tiempo debería ser posible.

La expresión “método coulóstático” fue acuñado¹ para este método, cuando éste fue aplicado a la cinética de la adsorción, porque la densidad de carga en el electrodo permanece constante durante el registro de la curva potencial – tiempo. Además el equipo suministra una carga conocida que podría ser llamado “coulóstato” por analogía con “potenciostato”. La densidad de carga varía en el estudio de procesos de electrodo por este método ya que la doble capa se descarga hasta que el potencial de equilibrio se alcanza, y la expresión “método de etapa de carga” podría preferirse para aplicarse a la cinética de electrodos.

La teoría del método se desarrollo para una reacción de transferencia de carga simple $O + ne = R$, para la cual O y R son solubles. Primero debe considerarse sin control difusional, y este efecto será analizado más adelante. También se supondrá, como es habitual que hay presente un exceso de electrólito de soporte.

1.3.3.1 Reacción controlada por transferencia de carga

Variaciones de sobrepotencial – tiempo:

Para la linealización característica de la relación sobrepotencial – tiempo, el incremento de la carga se define por:

$$\Delta q = q_m - q_i \quad (1)$$

Donde q_i es la densidad de carga al potencial de equilibrio para la reacción de electrodo $O + ne^- = R$ y q_m es la densidad de carga inmediatamente después de la aplicación de la carga. Se supone que el tiempo de carga es tan corto, que las pérdidas por la reacción de transferencia de carga pueden ser despreciadas durante la carga.

El sobrepotencial $\eta (\eta = E - E_e)$; donde E_e = Potencial de equilibrio, al tiempo t después de la carga.

$$\eta = \frac{q - q_i}{C_{dl}} \quad (2)$$

Donde q es la densidad de carga al tiempo t y C_{dl} es la capacidad diferencial del electrodo, esto supone que las variaciones de E son tan pequeñas como $|\eta| < 5mV$ aproximadamente, que la C_{dl} , es constante. El caso de una doble capa variable se considera a continuación, los signos de la ecuación 2 son consistentes con la definición de $\eta = E - E_e$ y la dependencia de q respecto a E

$\eta > 0$ para $q - q_i > 0$. La densidad de carga q es

$$q = q_m + \int_0^t I dt \quad (3)$$

Donde I es la densidad de la corriente Faradaica para la descarga de la doble capa y la integral es igual a la cantidad de electricidad usada por la reacción del electrodo al tiempo t . La integral esta precedida con un signo (+), esto es $q > q_m$ para $I > 0$, de acuerdo con la convención de considerar que una corriente catódica neta es positiva y una corriente neta anódica es negativa. Se desprende de la ecuación 1 – 3

$$\eta = \left[\frac{(q_m - q_i)}{C_{dl}} \right] + \left(\frac{1}{C_{dl}} \right) \int_0^t I dt \quad (4)$$

$$\eta = \eta_{t=0} + \left(\frac{1}{C_{dl}} \right) \int_0^t I dt$$

Donde:

$$\eta_{t=0} = \frac{\Delta q}{C_{dl}} \quad (5)$$

Es el sobrepotencial después de la aplicación de la carga al tiempo $t=0$, la derivación de la solución de la ecuación 4 en la cual C_{dl} se supone constante, requiere la forma explícita de I como una función de η se considera primero la linealidad característica de $I-\eta$, en ausencia de transferencia de masa⁴.

$$I = I_a^o \left(\frac{nF}{RT} \right) \eta \quad (6)$$

Donde I_a^o es la densidad de corriente de intercambio aparente (no corregida por el efecto de la doble capa), y F , R y T tienen el significado usual, note que $I < 0$ para $\eta < 0$ y que la ecuación 6 mantiene así para $|\eta| \leq 5mV$ aproximadamente, la combinación de la ecuación 4 y 6 y solución resultante da la ecuación.

$$\frac{\eta}{\eta_{t=0}} = \exp \left[- \left(\frac{I_a^o}{C_{dl}} \right) \left(\frac{nF}{RT} \right) t \right] \quad (7)$$

La cual es idéntica a la relación de voltaje-tiempo de la variación de descarga de un capacitor a través de una resistencia constante. El sobrepotencial decae exponencialmente, con el tiempo y una gráfica lineal de $\log|\eta|$ vs t se reporta. I_a^o se lee fácilmente de la pendiente de esta grafica y el coeficiente de transferencia se deduce de las variaciones de I_a^o con la concentración de O y/o R, la capacidad diferencial C_{dl} , que es necesaria en el cálculo de I_a^o se obtiene de mediciones independientes o más simple de la ecuación 5.

La ecuación 7 fue derivada suponiendo que no hay control por transferencia de masa y que esta es útil porque en general es posible y conveniente, incluso para reacciones más rápidas, a fin de evitar la corrección en función de transferencia de masa (véase más abajo).

Variaciones de sobrepotencial – tiempo:

Para aproximaciones cuadráticas y cúbicas para corriente – voltajes característicos.

Las variaciones η - t pueden derivarse para cualquier valor de η que exceda unos pocos mV, pero podría ser necesario tomar en cuenta las variaciones de C_{dl} , con el potencial (ver abajo). Se asume C_{dl} constante y el uso de la aproximación cuadrática o cúbica para la característica de I - η , así

$$I = I_a^0 \left\{ - \left(\frac{nF}{RT} \right) \eta + \left(\alpha - \frac{1}{2} \right) \left(\frac{nF}{RT} \right)^2 \eta^2 - \left(\frac{1}{2} \right) \left(\alpha^2 - \alpha + \frac{1}{3} \right) \left(\frac{nF}{RT} \right)^3 \eta^3 \right\} \quad (8)$$

La aproximación cuadrática o cúbica generalmente es suficiente para $|\eta| < 10$ a 20 mV y $|\eta| < 20$ a 40 mV, respectivamente. La solución de la ecuación 4 para la aproximación cuadrática es

$$G(\eta, \alpha) - G(\eta_{t=0}, \alpha) = \left(\frac{I_a^0}{C_d} \right) t \quad (9)$$

Donde

$$G(\eta, \alpha) = \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \left[\left(\frac{1}{\eta} \right) - \left(\alpha - \frac{1}{2} \right) \left(\frac{nF}{RT} \right) \right] \quad (10)$$

Se desprende de la ecuación 9 una grafica de $G(\eta, \alpha)$ vs t que es lineal, los parámetros C_{dl} , I_a^0 y α , pueden determinarse del trazado de la curva experimental η - t, $G(\eta, \alpha)$ para diferentes valores de α , hasta que se obtenga la gráfica lineal. La intersección de esta grafica al t=0 da $\eta_{t=0}$ y C_{dl} , (ecuación 5) y I_a^0 se calcula fácilmente. Los tres parámetros C_{dl} , I_a^0 y α , pueden calcularse de una simple curva de η - t. la determinación de I_a^0 para diferentes concentraciones de O y/o R permite la verificación de la auto-consistencia de los datos. El mismo procedimiento aplica a la aproximación cúbica, pero $G(\eta, \alpha)$ ahora es

$$G(\eta, \alpha) = - \frac{RT}{nF} \left\{ \frac{\frac{1}{2} \ln \left[\frac{1}{\eta^2} - \frac{nF}{RT} \left(\alpha - \frac{1}{2} \right) \frac{1}{\eta} + \frac{1}{2} \left(\frac{nF}{RT} \right)^2 \left(\alpha^2 - \alpha + \frac{1}{3} \right) \right]^{-1} + \frac{\alpha - \frac{1}{2}}{\left(\alpha^2 - \alpha + \frac{5}{12} \right)^{\frac{1}{2}} \tan^{-1} \frac{\frac{nF}{RT} \left(\alpha^2 - \alpha + \frac{1}{3} \right) \eta - \left(\alpha - \frac{1}{2} \right)}{\left(\alpha^2 - \alpha + \frac{5}{12} \right)^{\frac{1}{2}}}}{\left(\alpha^2 - \alpha + \frac{5}{12} \right)^{\frac{1}{2}}} \right\} \quad (11)$$

Donde la cantidad $\alpha^2 - \alpha + \frac{5}{12}$ es positiva siempre.

Variación de sobrepotencial – tiempo

Para la capacidad de la doble capa cuando varia con el potencial, en este caso se puede escribir

$$(C_i)_E(E - E_z) - (C_i)_{E_e}(E_e - E_z) = \Delta q + \int_0^t I dt \quad (12)$$

Donde $(C_i)_E$ y $(C_i)_{E_e}$, son las capacidades integrales de la doble capa a E y E_e respectivamente, y E_z es el potencial al punto de carga cero, como se desprende de la ecuación 12.

$$\left[\left(\frac{dc_i}{dE} \right) (E - E_z) + C_i \right] \frac{dE}{dt} = I \quad (13)$$

y

$$t = \int \frac{\frac{dc_i}{dE} (E - E_z) + c_i}{I} E + \text{constante} \quad (14)$$

Donde I se expresa como una función de $\eta = E - E_e$, por la ecuación 8 o la característica de I - η completa. La constante de integración esta determinada por la notación que $E = E_{t=0}$; al tiempo $t=0$ donde $E_{t=0}$ esta dado por:

$$(C_i)_{E_{t=0}}(E_{t=0} - E_z) - (C_i)_{E_e}(E_e - E_z) = \Delta q \quad (15)$$

La solución de la ecuación 14 se obtiene convenientemente después de la introducción de c_i como una serie expandida de E, una aproximación lineal o cuadrática para $c_i(E)$ podría ser suficiente.

1.3.3.2 Control por difusión y la reacción por transferencia de carga.

Variación de corriente – tiempo y sobrepotencial – tiempo a sobrepotenciales pequeños.

La ecuación 4 puede resolverse linealizando la curva característica de I - η controlada por transferencia de masa en difusión lineal semiinfinita. La densidad de corriente en la ecuación 4 para sobrepotenciales que no exceden de algunos milivoltios es:

$$I = I_a^0 \left[\left(\frac{C_O}{C_O^0} \right) - \left(\frac{C_R}{C_R^0} \right) - \left(\frac{nF}{RT} \right) \eta \right] \quad (16)$$

Donde los términos C y C⁰ son las concentraciones en la superficie del electrodo y en el seno de la solución respectivamente, no hay corrección hecha para la estructura de la doble capa en la evaluación del término. Las concentraciones C_O y C_R, son función del tiempo dado en el cual el estado estable no es alcanzado. Esto asume que C_O = C_O⁰ y C_R = C_R⁰ para x ≥ 0 y t = 0 así C_O → C_O⁰ y C_R → C_R⁰, para x → ∞ y t ≥ 0. la ecuación 16 es una de las condiciones de frontera proporcionadas al η introducido dentro de la ecuación 4 y la I está expresada en términos del flujo de O a la distancia x=0. Así

$$nFD_0 \left(\frac{\partial C_O}{\partial x} \right)_{x=0} = I_a^0 \left\{ \frac{C_O}{C_O^0} - \frac{C_R}{C_R^0} - \frac{nF}{RT} \frac{\Delta q}{C_d} - \frac{(nF)^2 D_O}{RT C_d} \int_0^t \left(\frac{\partial C_O}{\partial x} \right)_{x=0} dt \right\} \quad (17)$$

² donde D_O es el coeficiente de difusión de O, la segunda condición de frontera expresa la conservación de flujo esto es:

$$D_O \left(\frac{\partial C_O}{\partial x} \right)_{x=0} + D_R \left(\frac{\partial C_R}{\partial x} \right)_{x=0} = 0 \quad (18)$$

La densidad de corriente I derivada de la transformada de Laplace es

$$I = -I_a^0 \frac{nF}{RT} \frac{\Delta q}{C_d} \frac{1}{a-b} \left\{ a \exp(a^2 t) \operatorname{erfc}(at^{1/2}) - b \exp(b^2 t) \operatorname{erfc}(bt^{1/2}) \right\} \quad (19)$$

Donde

$$a = \frac{\left[P + (P^2 - 4NQ)^{1/2} \right]}{2N} \quad (20)$$

y

$$b = \frac{\left[P - (P^2 - 4NQ)^{1/2} \right]}{2N} \quad (21)$$

$$M = I_a^0 \left(\frac{nF}{RT} \right) \left(\frac{\Delta q}{C_d} \right) \quad (22)$$

Donde $N = nFD_0$

² la corrección de la capacidad es casi necesaria cuando la ecuación 6 se aplica, debido a que en este caso el $|\eta| \leq 5mV$.

$$P = I_a^0 \left[\left(\frac{1}{C_o^0 D_o^{1/2}} \right) + \left(\frac{1}{C_R^0 D_R^{1/2}} \right) \right] D_o \quad (23)$$

$$Q = I_a^0 \left[\frac{(nF)^2}{RT} \right] \left[\frac{D_o}{C_d} \right] \quad (24)$$

La función $y = \exp(\lambda^2) \operatorname{erfc}(\lambda)$, disminuye continuamente mientras λ se incrementa. Uno tiene $y=1$ para $\lambda=0$ y $y \rightarrow 0$ cuando $\lambda \rightarrow \infty$, para $t=0$ uno tiene (de la ecuación 2)

$$I_{t=0} = -I_a^0 \left(\frac{nF}{RT} \right) \left(\frac{\Delta q}{C_{dl}} \right) \quad (25)$$

$$I_{t=0} = -I_a^0 \left(\frac{nF}{RT} \right) \eta_{t=0}$$

Como se esperaba, la transferencia de polarización no se ajusta al $t=0$, se tiene que $I \rightarrow 0$ para $t \rightarrow \infty$, el sobrepotencial está derivado por la integración de la ecuación 4 para el valor de I dado por la ecuación 19:

$$\eta = \eta_{t=0} - I_a^0 \frac{nF}{RT} \frac{\Delta q}{C_d^2} \frac{1}{a-b} \left\{ \left(\frac{1}{b} \right) \left[1 - \exp(b^2 t) \operatorname{erfc}(bt)^{1/2} \right] - \left(\frac{1}{a} \right) \left[1 - \exp(a^2 t) \operatorname{erfc}(at)^{1/2} \right] \right\} \quad (26)$$

Entonces $a > b$ y consecuentemente $\exp(b^2 t) \operatorname{erfc}(bt)^{1/2} > \exp(a^2 t) \operatorname{erfc}(at)^{1/2}$, la cantidad entre corchetes de la ecuación 26 es positiva siempre. Por lo tanto $\eta < \eta_{t=0}$, para $\Delta q < 0$, de acuerdo con la definición de $\eta = E - E_e$ y la dependencia de q sobre E , la verificación de la ecuación 26 da

$\eta = \eta_{t=0}$ al tiempo $t=0$ y el $\eta = 0$ para $t \rightarrow \infty$.

Condición para una reacción controlada por transferencia de carga pura. Partiendo de las ecuaciones 19, 20 y 21 que en esencia no están controladas por difusión cuando $4NQ \gg P^2$ esto es cuando:

$$4 \frac{nF}{RT} \frac{1}{C_d I_a^0} \gg \left[\frac{1}{nF} \left(\frac{1}{C_o^0 D_o^{1/2}} + \frac{1}{C_R^0 D_R^{1/2}} \right) \right]^2 \quad (27)$$

Los parámetros a y b son imaginarios cuando la condición 27 se satisface y la ecuación 26 se reduce a la ecuación 7 como uno puede fácilmente averiguar. La condición 27

puede esperarse en términos de una velocidad estándar aparente la constante k_a^0 para la transferencia de carga la cual se relaciona con I_a^0 por:

$$I_a^0 = nFk_a^0 C_O^{1-\alpha} C_R^\alpha \quad (28)$$

Las concentraciones son fácilmente derivadas pero no son necesarias aquí note que

$$\operatorname{erf}(i\lambda) = \frac{2i}{\pi^{1/2}} \int_0^\lambda \exp(-z^2) dz$$

$$\text{Donde } i = (-1)^{1/2}$$

Si se simplifica $C_O^0 = C_R^0 = C_0$ y $D_O = D_R = D$ se puede deducir de la condición 27, después de introducir k_a^0 de la ecuación 28 la condición:

$$k_a^0 \ll \left[\frac{(nF)^2}{RT} \right] \left(\frac{D}{C_{dl}} \right) C^0 \quad (29)$$

En principio es posible evitar las complicaciones asociadas a la transferencia de masa seleccionando una concentración suficientemente alta C^0 para satisfacer la condición 27 o 29. Esto es de esperarse ya que la cantidad de electricidad Δq disponible para la transferencia de carga de una reacción dado que a un $\eta_{t=0}$ fijo, la influencia de la transferencia de masa se reduce conforme C^0 se incrementa.

Sin embargo incrementos en C^0 causan una disminución mayor con el tiempo t (ver ecuación 7), porque I_a^0 , es proporcional a $C_O^{1-\alpha} C_R^\alpha$ de acuerdo con la ecuación 28, debido a limitaciones experimentales, uno puede preescribir la condición de $t \geq 10^{-6} s$, el cual requiere que el Δq sea suministrado en un intervalo¹⁰ de tiempo de $\Delta t \leq 10^{-7} s$. Por lo tanto se tiene la condición adicional de (ecuación 7)

$$\left(\frac{RT}{nF} \right) \left(\frac{1}{I_a^0} \right) C_{dl} > 10^{-6} s \quad (30)$$

Combinación de la condición 29 y 30 conduce a órdenes de magnitud de C_{dl} (20 pF/cm²); D (10^{-5} cm²/s), y $T = 25$ °C dan la condición de

$$C^0 \gg 2 \times 10^{-6} \left(\frac{1}{\eta^2} \right) \quad (31)$$

Si se introduce en la condición 30 el valor de $C^0 \gg 2 \times 10^{-6} (1/\eta^2)$, la cual satisface la condición 31, se concluye que k_a^0 no debe exceder de 0.2 a 0.3 cm/s, bajo condiciones óptimas para $t \leq 10^{-6} s$. Si en esencia el control que prevalece es la transferencia de carga pura, la ecuación 7 puede aplicarse y el método es muy simple. La condición 27 si es totalmente satisfecha, también debería ser suficiente cuando η exceda pocos mV, y la ecuación 9 pueda aplicarse (la condición 27 fue derivada solo para $|\eta| \leq 5mV$).

La corrección por transferencia de masa por medio de la ecuación 26 permitiría el estudio de los procesos más rápidos que los correspondientes a $k_a^0 < 0,2 - 0,3 \text{ cm/s}$, pero esta corrección parece ser engorrosa. La linealización de la función de error de la serie de expansión de argumentos que son pequeñas en comparación con la unidad es de poco valor, ya que requiere valores de $\alpha t^{1/2}$ y $bt^{1/2}$, correspondiente a valores bastante bajos de I_a^0 para que en cualquier caso la corrección por transferencia de masa, no sea necesaria.

1.3.3.3 Condición para el Control de Difusión pura.

Se concluye de las ecuaciones 19, 20, y 21 que es control por difusión pura cuando $P^2 \gg 4NQ$ o

$$\left[\frac{1}{nF} \left(\frac{1}{C_O^0 + D_O^{1/2}} + \frac{1}{C_R^0 D_R^{1/2}} \right) \right]^2 \gg \frac{4nF}{RT} \frac{1}{C_d I_a^0} \quad (32)$$

Si se toma $C_O^0 = C_R^0 = C^0$ y $D_O = D_R = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ y $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

La condición 32 se convierte en

$$k_a^0 \gg 2 \times 10^5 \eta^2 C^0 \quad (33)$$

Concluyendo, el método coulóstático tiene aproximadamente la misma potencialidad que los métodos potencioestáticos y galvanostáticos de un solo pulso, y este permite la determinación de constantes estándar de velocidad aparente superiores a 0.2 – 0.3 cm/s. No es necesaria una corrección por transferencia de masa y como se mostrará en la parte 2, interpretación de datos y la técnica comparada favorablemente con aquellos otros métodos de relajación para procesos rápidos de electrodos. El método en si es

una técnica de interrupción en la cual la duración de la electrólisis antes de la interrupción de la corriente se aproxima a cero.

Al mismo tiempo Reinmuht⁽⁹⁹⁾, da una discusión teórica de la relajación potencial – tiempo sobre la aplicación de un impulso coulombico sobre un electrodo que inicialmente se encuentra en equilibrio bajo condiciones de polarografía. Derivó las relaciones entre mediciones experimentales de tiempos medios de relajación y constantes de tiempo inherentes al sistema asociadas con la transferencia de carga, difusión y trayectorias de relajación de cinética química. Determina que la relajación del pulso parece ser un método muy prometedor para el estudio de los procesos rápidos de electrodo. Sin embargo, la aplicación del formalismo de constante tiempo y la elección juiciosa de las condiciones experimentales puede producir condiciones adecuadas en las que en general cualquier fenómeno de relajación contribuya significativamente al estudio de estos, sin ocultar posibles factores de contribución durante todo el proceso. El formalismo de la constante de tiempo en sí, dado que se desprende de una reflexión cuidadosa, se puede aplicar a una gran variedad de técnicas de relajación, así como a la aquí discutida y ofrece una ventaja muy significativa en la conceptualización de los procesos físicos involucrados, a pesar de la complejidad de las matemáticas descritas. El enfoque homogéneo análogo de los estudios de relajación demostró sus virtudes hace mucho tiempo.

1.3.4 Modelos de Doble Capa Electroquímica

Los modelos propuestos por Helmholtz (1879) Gouy (1910) Chapman (1913) Stern (1924) Grahame (1947), Bockris, Devanathan Muller (1963), para el estudio de la doble capa electroquímica, han tenido como propósito elaborar un modelo de doble capa que permita interpretar como varía el potencial eléctrico desde la superficie metálica hasta el seno de la solución, dichos modelos se describen a continuación.

Teoría de Helmholtz:

De acuerdo a esta teoría la interfaz se considera similar a un condensador eléctrico, que se representa con dos placas paralelas cargadas y separadas a una distancia d . De acuerdo a esta analogía se puede definir la capacidad por unidad de área de la doble capa eléctrica como:

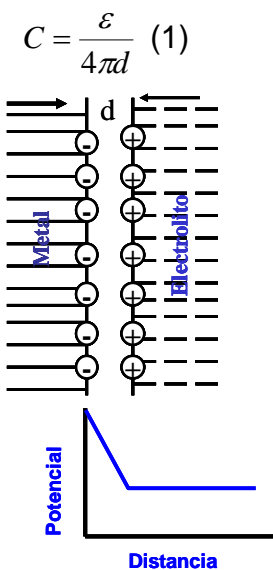


Figura 3. Modelo de doble capa según Helmholtz

Donde ϵ es la constante dieléctrica del medio. De acuerdo con esta ecuación la capacidad de la doble capa debería ser independiente del potencial.

Sin embargo, experimentalmente puede verificarse que no solo existe esa dependencia sino que también varía de acuerdo a la concentración iónica de la solución y a la naturaleza de sus componentes. Lo anterior indica que el modelo presenta inconsistencias con la realidad por lo que deben tomarse en cuenta estos factores.

Teoría de Gouy-Chapman

En la teoría anterior se consideraba que al igual que en la superficie metálica (electrodo) la carga se ubicaba en la superficie, del mismo modo se establecía que el exceso de carga en la solución se ubicaba en una “capa” de solución. Sin embargo esta última suposición no es correcta puesto que existe una distribución de carga hacia el interior de la solución que debe considerarse.

En la teoría de Gouy-Chapman se define una capa difusa de iones hacia el interior de la misma

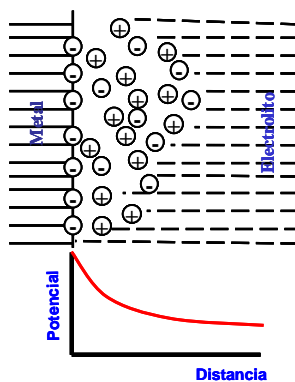


Figura 4. Modelo de doble capa según Gouy-Chapman

En esta interfase la caída de potencial no es función lineal de la distancia. En el metal hay un plano de cargas del mismo signo, mientras que las de signo opuesto se distribuyen del lado de la solución a lo largo de una cierta distancia. En esta teoría se trabajan con dos ecuaciones fundamentales:

- Potencial eléctrico (Ley de Poisson):

$$\Delta\phi = \frac{4\pi\phi}{\varepsilon}$$

- Concentración iónica (Ecuación de Maxwell-Boltzman):

$$C_i = C_{i0} \exp\left(\frac{-ze\phi}{kT}\right) \quad (34)$$

Suponiendo que la doble capa se ajusta a una geometría de un paralelepípedo, que tenga superficies equipotenciales paralelas, se llega a la expresión:

$$\Delta\phi = \frac{\partial^2\phi}{\partial x^2} = \frac{-4\pi}{\varepsilon} \sum z_i e C_{i0} \exp\left(\frac{-z_i e \phi}{kT}\right) \quad (35)$$

resolviendo la ecuación anterior y considerando valores de potencial pequeños tal que se cumpla que

$$\frac{-z_i e \phi}{kT} \ll 1 \quad (36)$$

se llega a

$$\phi = \phi_0 \exp(-kx) \quad (37)$$

Esta relación es una buena aproximación para $\phi_0 \leq \frac{50}{z} mV$ a 25 °C.

Consecuencias

De acuerdo a este análisis, ahora el potencial eléctrico establecido en la doble capa eléctrica esta en función de:

- Distancia
- Concentración del electrolito
- Valencia del electrolito
- Constante dieléctrica del medio
- Temperatura

Limitaciones de la teoría

Como limitación de la teoría se puede afirmar que se requiere que la concentración iónica C_{i0} sea muy baja para que no exista interacción entre los iones. Asimismo se requiere que la constante dieléctrica se mantenga constante en todo el medio.

Teoría de Stern

En la teoría de Gouy-Chapman los iones se consideran como entidades puntuales, y por lo tanto con posibilidad de acercarse arbitrariamente tanto como se desee a la superficie del electrodo. Esta descripción no es del todo correcta ya que los iones no pueden aproximarse a distancias menores que su propio radio iónico. Además de lo anterior si se tiene en cuenta la solvatación de los mismos, el radio ahora será mayor y por lo tanto la máxima aproximación será menor todavía.

Stern propuso un modelo de doble capa eléctrica que consiste en la suma de las dos estructuras mencionadas antes, es decir que la diferencia total de potencial a través de la interfase resulta ser entonces la suma de la caída lineal de potencial en la doble capa

de Helmholtz y la caída exponencial de potencial en la doble capa difusa. Admitiendo incluso que las dos contribuciones sean del mismo signo o de signo opuesto.

En este modelo más completo se define una capa interna, más próxima al electrodo, donde los iones se encuentran específicamente adsorbidos. Esta capa se la conoce como: capa compacta, de Helmholtz o de Stern. El centro de estos iones define un plano, conocido como plano interno de Helmholtz que se encuentra a la distancia de menor acercamiento de los iones adsorbidos específicamente.

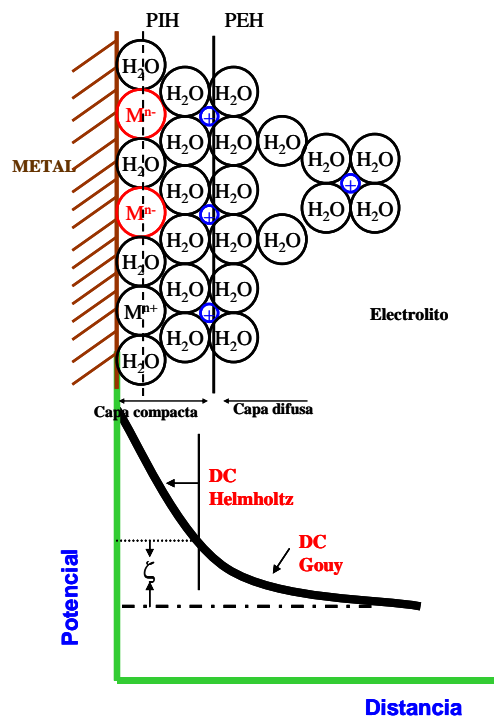


Figura 5. Modelo de doble capa según Stern

Como puede apreciarse de los modelos, la estructura de la doble capa puede afectar la velocidad de los procesos electroquímicos que se producen sobre el electrodo. Por ejemplo, una especie electro-activa que no se encuentre adsorbida específicamente sobre el electrodo, podrá acercarse a él solo hasta el plano externo de Helmholtz y por lo tanto “sentirá” un potencial diferente al establecido entre la superficie del electrodo y el seno de la solución. Esta diferencia puede ser importante o no, dependiendo del proceso bajo estudio. Es así que en algunos estudios cinéticos la presencia de la doble capa puede despreciarse, pero en otros casos, cuando la concentración de la especie electroactiva es muy pequeña, la capacidad de la doble capa eléctrica, y la corriente

necesaria para cargarla debe considerarse porque incluso puede tener una magnitud superior a la corriente faradaica de interés.

Espesor teórico de la doble capa eléctrica

Analizando la ecuación derivada en la teoría de Gouy-Chapman se observa que la inversa del parámetro k tiene dimensiones de longitud y caracteriza la disminución espacial del potencial. Por este motivo se toma el valor de $1/k$ como una medida del espesor de la capa difusa. Este espesor esta en función de varios parámetros: concentración iónica, temperatura, fuerza iónica, etc.

Variación de la doble capa eléctrica con la concentración iónica

Teniendo en cuenta que el parámetro $1/k$ responde a la ecuación

$$\frac{1}{k} = \sqrt{\frac{\epsilon k T}{8 \pi e^2 z_i C_{i0}}} \quad (38)$$

Para un electrolito 1:1 a 25 °C en H₂O, tomando una concentración C^* como el cociente entre el número de moles y el número de Avogadro, se tiene la siguiente variación.⁽¹⁰³⁾

Tabla 2. Variación del espesor de la doble capa electroquímica vs concentración

C*(M)	1/k(Å)
1	3.0
10 ⁻¹	9.6
10 ⁻²	30.4
10 ⁻³	96.2
10 ⁻⁴	304

Variación de la doble capa eléctrica con la fuerza iónica

A 20 °C, y tomando un valor de ϵ de 80 y teniendo en cuenta la relación de $K = 2,3 \times 10^9 (\sum C_i Z_i^2)^{1/2}$. Se tienen los siguientes valores representativos

Tabla 3. Variación del espesor de la doble capa electroquímica con la fuerza iónica

Soluciones	Espesor $1/k$ (Å)
H ₂ O	9000 (aprox 1µm)
NaCl 1x10 ⁻⁴ M	310
MgSO ₄ 1x10 ⁻⁴ M	150
Agua de mar	4

De acuerdo con lo anterior, la información obtenida de la curva coulóstática, puede decirse que se apega más al modelo de Stern, ya que la técnica coulóstática considera solo especies que se encuentran en la superficie del material y desprecia la contribución que pueda presentarse por difusión de cualquier especie participante, esto se contempla al considerar solo la contribución Faradaica del proceso de electrodo.

Cuando se inyecta un pequeño pulso de carga a la doble capa eléctrica del metal en estudio, el valor de potencial de corrosión E_{corr} , saltara a otro valor E_m . Suponiendo que el tiempo de carga es tan corto que las pérdidas asociadas a la reacción de transferencia de carga (reacción de la corrosión) pueden ser despreciadas. El sobrepotencial η_0 , inmediatamente después de la carga de la doble capa está dado por la ecuación

$$\eta_0 = E_m - E_{corr}$$

Suponiendo que la capacidad diferencial por unidad de área de la pieza en estudio C_{dl} , es constante dentro de un rango de potencial de $|\eta_0| < 5mV$, la cantidad de densidad de

carga Δq_t , consumida desde el tiempo $t = 0$ hasta $t = t$, asociada con la reacción de corrosión, se describe por la ecuación

$$\Delta q_t = C_{at}(\eta_0 - \eta_t) \quad (39)$$

Donde η_t , es el sobrepotencial al tiempo t , que es la diferencia de potencial entre el potencial aplicado y el potencial de corrosión. La carga suministrada al electrodo se consume progresivamente por la reacción de corrosión o reducción, y el potencial se desplaza al potencial de corrosión inicial, E_{corr} . Si se asume que la carga inyectada inicialmente se consume sólo por la reacción de corrosión y que la polarización por concentración es despreciable en el proceso de corrosión, la relación entre sobrepotencial η_t , y la densidad de corriente Faradaica I_t , para la descarga al tiempo t , estará dado por la ecuación:

$$\frac{I_t}{I_{corr}} \exp\left(\frac{\alpha_+ n_+ F \eta_t}{RT}\right) - \exp\left(\frac{\alpha_- n_- F \eta_t}{RT}\right) \quad (40)$$

Donde I_{corr} , es la densidad de corriente de corrosión, α_+ y α_- , son los coeficientes de transferencia de cargas de la reacción anódica y catódica, y n_+ y n_- , son los números de electrones de las reacciones anódicas y catódicas respectivamente. R y F , T , son las constantes de Faraday, de los gases y la temperatura respectivamente.

Cuando el valor absoluto de η_t , es de unos pocos milivolts, entonces la ecuación 3 se puede reescribir, simplificándola a la ecuación de Stern – Geary.

$$I_t = 2.3 I_{corr} \left\{ \frac{\beta_a + \beta_c}{\beta_a \beta_c} \right\} \eta_t \quad (41)$$

$$\text{Donde la } \beta_a = \frac{2.3RT}{\alpha_+ n_+ F}; \beta_c = \frac{2.3RT}{\alpha_- n_- F}$$

La cantidad de densidad de carga Δq_t , definida por la ecuación 39, también puede expresarse por la ecuación 42

$$\Delta q_t = \int_0^t I_t dt = \int_0^t 2.3 \left\{ \frac{\beta_a + \beta_c}{\beta_a \beta_c} \right\} \eta_t \cdot I_{corr} dt \quad (42)$$

La combinación de las ecuaciones 2 y 5 generan la ecuación diferencial.

$$-C_{dl} \frac{d\eta_t}{dt} = 2.3 \left\{ \frac{\beta_a + \beta_c}{\beta_a \beta_c} \right\} \eta_t \cdot I_{corr} \quad (43)$$

Resolviendo la ecuación 6 bajo las condiciones iniciales que $\eta_t = \eta_0$, al tiempo $t = 0$ se encuentra la siguiente ecuación:

$$\eta_t = \eta_0 \exp\left(\frac{-2.3I_{corr} \cdot t}{C_{dl}K}\right) \quad (44)$$

$$\text{Donde } K = \frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c}$$

La ecuación 44 sugiere que el sobrepotencial η_t (t) decae, exponencialmente con el tiempo t. La ecuación 44 se puede simplificar, utilizando la resistencia a la polarización R_p o R_{ct} , en vez de $K/2.3I_{corr}$.

$$\eta_t = \eta_0 \exp\left(\frac{-t}{C_{dl}R_p}\right) \quad (45)$$

La resistencia a la polarización se considera uno de los parámetros más importantes en lo que concierne a la velocidad de corrosión, el cual es inversamente proporcional a la corriente de corrosión, si los valores de K , llamados pendientes de Tafel para el proceso anódico y catódico, se conocen o pueden calcularse por un método apropiado, la densidad de corriente de corrosión I_{corr} , se calcula fácilmente de la definición de R_p . Aun si se desconocen las pendientes de Tafel, el valor recíproco de R_p es útil como un indicador de la velocidad de corrosión desde un punto de vista práctico. La ecuación 45 se puede reescribir en forma logarítmica obteniéndose

$$\log \eta_t = \log \eta_0 - \frac{t}{2.3C_{dl}R_p} \quad (46)$$

Dicha ecuación genera una gráfica lineal de $\log \eta_t$ vs t. Extrapolando en la gráfica el $\log \eta_t$ a $t = 0$, puede obtenerse el valor de η_0 .

La capacidad diferencial de la doble capa C_{dl} , es indispensable para el cálculo de la resistencia a la polarización, y se obtiene de la siguiente forma:

$$C_{dl} = \frac{\Delta q}{\eta_0} \quad (47)$$

Donde Δq , es la cantidad de carga conocida, aplicada por el capacitor ($C = 3.3 \mu\text{F}$) del coulostato, principalmente a la doble capa del electrodo. Por lo tanto, la resistencia a la polarización R_p se calcula a partir de la pendiente de la ecuación 46.

Es muy importante tener en cuenta que generalmente C_{dl} , toma valores de $10^{-5} - 10^{-4} \text{ F/cm}^2$, η_0 , puede estar entre 1 y 10 mV, si Δq se selecciona como $0.1 \mu\text{C/cm}^2$.

⁽⁹⁰⁾ En este trabajo, $\Delta q = 1.27 \times 10^{-6} \text{ Coulomb} = 1.27 \mu\text{C/cm}^2$, y el η_0 , cae en el intervalo establecido por Kanno⁽⁹⁰⁾, Delahay⁽⁹¹⁾ y Zhao⁽¹⁰⁶⁾ de 1 a 10 mV. Bajo estas condiciones se espera obtener un valor de $C_{dl} = 1 \mu\text{F}$; este valor se encuentra entre los reportados por Kanno⁽⁹⁰⁾, Delahay⁽⁹¹⁾, Leuwven⁽⁸⁶⁾, P. Rodriguez,⁽⁷⁹⁾ que corresponde a valores asociados con la doble capa electroquímica, obtenidos mediante la técnica coulóstática.

Así se tiene que el equipo construido (hecho por el autor de este trabajo) muestra valores comparables con investigadores que en su tiempo aplicaron el método e investigadores que han aplicado la técnica para estudiar fenómenos redox en la superficie de metales.

El método permite, además de obtener parámetros cinéticos, determinar la resistencia a la polarización R_p , como lo ha reportado Kanno, et al⁽⁹⁰⁾, además de calcular también las pendientes de Tafel a partir de esta curva de pulso coulóstático tal como lo han hecho Bastidas et. al;⁽¹⁰⁷⁾ utilizando pulsos potencioestáticos, Zhao et. al.⁽¹⁰⁶⁾, empleando pulsos coulóstáticos, Birbilis et al⁽¹⁰⁸⁾ con la aplicación de pulsos galvanostáticos Feliu et al. ^(90, 106-109)

Como se comentó anteriormente la determinación de mediciones coulóstáticas busca determinar el comportamiento que sigue la aplicación de una cantidad de carga que pasa a través del sistema de electrodos. La duración de las medidas coulóstáticas es tan corta que los iones positivos de la solución adyacente a la interfaz no pueden ser reducidos totalmente, y cabe señalar que la polarización por concentración (η_{conc}) es tan pequeña, que se alcanza una densidad de corriente límite, I_L , debido a que el tiempo de aplicación del pulso a la interfaz es de $0.1 \mu\text{s}$ a 1 mS . Por otra parte, la ausencia de flujo de corriente entre el electrodo de trabajo y contraelectrodo, permite que el potencial se registre, mostrando que no hay error debido a la caída óhmica IR . Por lo tanto, las características mencionadas de medidas coulóstáticas, significan que la

medición transitoria del potencial está menos influida por las condiciones de difusión límite. Así, las curvas experimentales estarán principalmente relacionadas con la impedancia interfacial del electrodo de trabajo, sin que estén afectados por las condiciones prevalecientes en el seno del electrolito. Obviamente, esta técnica es diferente de los métodos de estado estacionario, tales como la medición de la curva de polarización.⁽¹⁰⁹⁾.

En el análisis de la respuesta de un pulso galvanostático es una práctica común determinar primero la constante de tiempo (τ_C) que se asocia con el proceso de corrosión del transitorio η vs t (η = sobrepotencial, t = tiempo). El valor de R_{ct} , posteriormente se obtiene de la relación $\tau_C = R_{ct} \cdot C$, donde C es la capacitancia interfacial, determinada previamente, o se le atribuye un valor constante.

En el análisis de la respuesta del transiente a una perturbación eléctrica para determinar la velocidad de corrosión es necesario representar el sistema por medio de un modelo. Uno de los modelos más ampliamente utilizados es el circuito simplificado de Randles, como el mostrado en la figura 3.9. En este caso el comportamiento de la relajación del potencial después de interrumpir la corriente debería seguir una ecuación exponencial del tipo.⁽¹⁰⁹⁾

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{-1t}{\tau_C}\right) \quad (48)$$

La pendiente de $\log \eta$ vs t debería ser igual a $1/\tau_C$, utilizando logaritmo natural, y τ_C , debería ser igual al tiempo que lleva para que el sobrepotencial η en cualquier punto del decaimiento de la curva llegue hasta 37% ($1/e$) de su valor. Este comportamiento ideal ofrece soluciones simples para la determinación del valor de τ_C , pero en la práctica las complicaciones surgen debido a la inconveniencia del modelo propuesto (Randles).

Entre los estudios que han probado la aplicación de métodos de interrupción de corriente (pulso de corriente y pulso coulóstático), para evaluar la corrosión de barras de refuerzo en concreto, se pueden mencionar, muy especialmente, las publicaciones de González et. al.^(79, 110 - 112) y de Glass et. al.^(84, 113- 115).

González et al. Comenzaron a examinar este punto en cuestión en 1985 con determinaciones o medidas coulóstáticas instantáneas, descargando un capacitor sobre

acero de refuerzo, que posteriormente sustituyeron por la aplicación de pulsos galvanostáticos.

Aunque los resultados fueron prometedores, González et. al; refieren la posibilidad de que la variación del potencial no es exactamente una exponencial de η contra el tiempo, lo que dificulta la extracción del valor τ_c . En este caso, la gráfica de $\log \eta$ vs t genera más de un valor para la pendiente y por lo tanto introduce incertidumbre para estimaciones de τ_c . Dado que la función exponencial es sólo una pobre aproximación a la forma de las curvas de decaimiento determinado sobre el acero en el hormigón, Glass et. al.⁽¹¹³⁻¹¹⁵⁾ ensayaron con funciones empíricas para ajustar los transientes más acertadamente que permitan obtener valores de τ_c y R_{ct} , más congruentes con el comportamiento real.

Con la idea más clara de los modelos del sistema acero-concreto, varios investigadores como Feliu et. al,⁽¹¹⁷⁾ Sagues et. al.⁽¹¹⁶⁻¹¹⁹⁾, han propuesto incluir en el circuito equivalente un elemento de fase de constante CPE en el sistema que represente los efectos individuales o combinados de difusión, junto con la transferencia de carga. El efecto de difusión se explica a bajas frecuencias en colas que aparecen en algunos diagramas de impedancia, así como el hecho de que no se alcanza una respuesta estable en el dominio del tiempo.

Estudios recientes,^(120, 121) indican que la posible respuesta del refuerzo a baja frecuencia, muestra también un proceso redox sobre la capa de óxido del acero. Incluso en este caso no sería sorprendente encontrar respuestas similares a las de difusión, ya sea por el control de transferencia de masa en la transformación del óxido o porque el óxido actúa como un electrodo poroso.^(122,123) En algunas circunstancias especiales, estos procesos redox en los óxidos pueden resultar en valores de resistencia a la polarización considerablemente más bajos, que no tienen relación con la velocidad de corrosión de acero.^(120, 121, 124) Evidentemente, este trabajo se limita al caso más habitual de que R_{ct} depende exclusivamente de la reacción de corrosión. Por otro lado, la sustitución de C por CPE permite una explicación de la presencia de arcos aplanados en los diagramas de Nyquist que se obtienen en el dominio de la frecuencia.

Un modelo más general que los anteriores es el siguiente

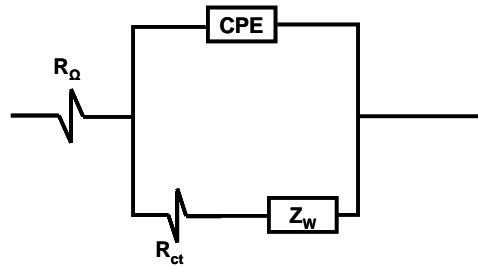


Figura 6. Circuito eléctrico equivalente ⁽¹⁰⁹⁾

que incluye tanto la componente de difusión Z_w como un elemento de fase constante, CPE y en consecuencia, debería representar mejor los efectos del comportamiento del concreto armado. Con el incremento en la posibilidad de ajuste de datos experimentales matemáticamente, un circuito equivalente bastante complicado debe permitir que cualquier comportamiento se simule, a costa de la pérdida del sentido físico. El modelo de la figura 3.14 pretende ser el menos complicado de los que se podrían ajustar a los valores medidos con la precisión deseada. En algunos modelos, una serie de combinaciones de resistencias y condensadores en paralelo, puede ser difícil de distinguir del conjunto de constantes tiempo la constante de tiempo directamente relacionada con el proceso de corrosión del acero. ⁽¹²⁵⁻¹²⁷⁾

Se ha utilizado una gran variedad de técnicas de transiente por diferentes investigadores ⁽¹²⁸⁾ para obtener información del acero embebido en concreto. En estas técnicas los transientes son el resultado de aplicar diferentes tipos de perturbación, tales como corriente y potencial en etapas, pulsos de carga (método coulóstático) etc. ^(79, 84, 113, 114, 125, 129, 130), analizando resultados de interrupción de corriente en etapas, el cual para pulsos muy cortos, coincide con transientes del método coulóstático.

Una de las grandes ventajas del método de interrupción de corriente es que la respuesta no depende de la caída óhmica del medio, lo que implica una considerable simplificación en la interpretación de los resultados en medios con resistividad elevada como en el caso del concreto. Otra ventaja es la determinación de la constante de tiempo de la función decaimiento que no depende de la superficie de acero afectada por el pulso de corriente aplicado, ⁽¹¹³⁾ debido a que la capacitancia interfacial es directamente proporcional a esta área y la resistencia a la polarización es inversamente proporcional. Como una simplificación, aunque posiblemente excesiva, es común aceptar que el sistema acero/concreto se comporta como un circuito simplificado de

Randles, figura 3.9 En este caso, el comportamiento de relajación del voltaje después de interrumpir la corriente directa (CD) debe seguir la ley exponencial de:

$$\eta = \eta_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (49)$$

Donde las variables involucradas tienen el significado mencionado en el capítulo 1. Feliu et. al.⁽¹²²⁾ proponen un método para calcular la respuesta en voltaje a la interrupción de la corriente en un circuito equivalente, incorporando este elemento en el circuito, así como los efectos de transferencia de carga, masa y comportamiento de capacitancia no ideal.

Tanto la teoría como la evidencia experimental demuestran que la respuesta del sistema acero-concreto a un pulso galvanostático podría diferir del comportamiento exponencial de relajación del voltaje en un período corto de tiempo después de interrumpir la corriente. Esta diferencia puede atribuirse al efecto de una capacitancia interfacial no ideal (efecto CPE), y a tiempos largos es imputable al efecto de la difusión. Por esta razón, la determinación de la constante de tiempo del proceso de corrosión se basa en la simple suposición de un comportamiento con decaimiento totalmente exponencial, después de interrumpir la corriente. Esta determinación puede estar considerablemente afectada por la duración del pulso de corriente aplicado y la sección de la curva de decaimiento utilizada en el análisis.

Esto lleva a estimaciones erróneas cuando se utilizan métodos convencionales de análisis de curvas de decaimiento; la imposibilidad de aplicar criterios similares en el análisis de aceros activos y pasivos enfatiza la necesidad de desarrollar tratamientos distintos a los convencionales de carácter más general y precisa, probablemente basada en un modelo más complejo del circuito del sistema acero/concreto.

Estos autores han utilizado extensamente la técnica coulométrica y reportan datos de C_{dl} , como los de la tabla siguiente

Tabla 4. Valores de capacitancia de doble capa electroquímica, R_p o R_{ct} y pendientes de Tafel obtenidos por medio de métodos coulóstáticos

Autor	Intervalo Cdl	R_p	Pendiente
The Coulostatic Method with Finite Pulse Width, Hannah Relier and Emilia Kirowa-Eisner Vol. 134, No. 1, J. Electrochem.Soc.: Electrochemical Science and Technology January 1987 Pp 126-132	10 – 40 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ (29.4 - 31.1 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	NR	NR
The use of small electrochemical perturbations to assess the corrosion of steel in concrete, A.M. Hassanein*, G.K. Glass, N.R. Buenfeld NDT&E International, Vol. 31, No. 4, pp. 265-272, 1998	0.38-12 F/m^2	0.7-172 $\Omega \text{ m}^2$	
On the theory of the coulostatic pulse technique as applied to redox electrodes with two consecutive charge transfer steps O.A. Kopistko, M.K. Nauryzbaev Journal of Electroanalytical Chemistry 451 (1998) 19–27	30 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	NR	NR
Coulostatic Method For The Kinetic Study Of Fast Electrode Processes. I. Theory; Paul Delahay, J. Phys. Chem., 1962, 66 (11), 2204-2207	20 $\mu\text{f}/\text{cm}^2$.	NR	NR
Coulostatic Method For The Kinetic Study Of Fast Electrode Processes. II. Experimental Results, Paul Delahay, and Akiko Aramata J. Phys. Chem., 1962, 66 (11), 2208-2210	16.4-17.8 $\mu\text{f}/\text{cm}^2$	NR	NR
Evaluation of electrochemical impedance by means of a coulostatic method; Y.T. Zhao, X.P. Guo, Anti-Corrosion Methods and Materials 53/2 (2006) 95–101 Emerald Group Publishing Limited ISSN 0003-5599	136.5 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 64 – 194 μF	32.3 Ω 23 – 983 Ω	
Determination of Tafel slopes from coulostatically induced transients using an integral algorithm , Yong-Tao Zhao, Xing-Peng Guo, Hai-Hong Li, Ze-Hua Dong Corrosion Science, Volume 48, Issue 10, October 2006, Pages 2913-2924	NR	4.5 – 7.2 $\Omega \text{ cm}^2$	95 – 367 mV
Rapid determination of tafel slopes by an integral method of coulostatically induced transients Zhao Y. T; Guo X. P; Chen G. Z; Dong Z. H; Corrosion 2006, vol. 62, no3, pp. 264-269 NACE International, Houston, TX)	NR	NR	106-129 mV
Error Analysis of the Coulostatic Technique and Comparison to Other D-C Relaxation Techniques for the Measurement of Kinetics of Electrode Reactions Z. Nagy and J. T. Arden J. Electrochem. Soc. Electrochemical Science And Technology April 1983 pp 815-822	20 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	NR	NR
AC Impedance and Coulostatic Studies on Electrochemical Detection of 2-Mercaptobenzothiazole in a Copper Electroless Plating Bath; Noriko Sato and Masayuki Suzuki; J. Electrochem. Soc. Electrochemical Science And Technology July 1988, 1645-1650	20 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	NR	NR
Rapid Evaluation of Electroless Nickel Plating Rate on Various Catalytic Metallic Substrates Using the Coulostatic Method With Finite Pulse Width Piatti, R C V Podesta, J J Surf. Coat. Technol. Vol. 41, no. 3, pp. 333-342. June 1990	26 – 240 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	5.9-239	
Use of the coulostatic method for measuring corrosion rates of embedded metal in concrete; P. Rodríguez and J. A. González Magazine of Concrete Research, 1994, 46, NO. 167, June, 91 -97	100 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	NR	NR
Use of Higher Overvoltages in Coulostatic Kinetic Measurements; J. M. Kudirka and C. G. Enke Analytical Chemistry, Vol. 44, No. 3, March 1972	28.6 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	NR	NR
The Galvanostatic Method: Analysis of Error and Computation of Parameters; Hannah Relier and Emilia Kirowa-Eisner; J. Electrochem. Soc. Electrochemical Science and Technology July 1982 Vol 129, No. 7 Pp1473-1480	10 – 40 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ (29.4 - 31.1 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	NR	NR
Fundamentals Of Coulostatic Analysis; Paul Delahay Anal. Chem., 1962, 34 (10), 1267-1271	20 - 50 $\mu\text{f}/\text{cm}^2$	NR	NR
Coulostatic Deposition of Metals at Underpotential I. Potential Relaxation in the Absence of Chemical Reactions; D. F. Untereker, W. G. Sherwood, and Stanley Bruckenstein; J. Electrochem. Soc Electrochemical Science and Technology March 1978 Vol. 125, No. 3P 380-384	57 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	NR	NR
An Application of Coulostatic Method for Rapid Evaluation of Metal Corrosion Rate in Solution; Ken-ichi Kanno, Masayuki Suzuki, and Yuichi Sato J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and Technology September 1978, Vol. 125, No. 9, P 1389 - 1393	169 – 239 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	1.1 – 7.9	ba = 50 bc = 128
Transient response analysis of steel in concrete; Nick Birbilis, Kate M. Nairn, Maria Forsyth, Corrosion Science 45 (2003) 1895–1902	240 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ activo 31 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ Pasivo	Activo 4.9×10^3 Pasivo 2100×10^3	NR
El autor de este trabajo	2.6 – 9.4 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	Acero C 158.96 SS 235.31	bc -153 bc -61.81

Como puede notarse pocos son los autores que reportan y/o calculan valores de R_p , y pendientes de Tafel, y los valores obtenidos en este trabajo coinciden con los reportados por diversos autores, como se aprecia en la tabla 4.

Capítulo 2

2 Desarrollo experimental

Materiales

Para llevar a cabo el desarrollo experimental de este trabajo fueron seleccionados como materiales de estudio acero al carbón y acero inoxidable, con la composición química descrita en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Composición nominal típica de acero al carbón y acero inoxidable ensayados en este trabajo (% en peso).

Tipo /composición	% C	% Cr	% Ni	% Mn	% S	% Si	% Fe
AISI 304 Acero inoxidable austenítico	0,05 - 0,052	18,40- 19,2	8,31 – 8,5	0,78 – 1,8	0,016- 0,03	0,21 – 0,90	balance
AISI 1018 acero al carbono	0,15 -0,20	-----	-----	0,6-0,9	0,050	-----	balance

Materiales

Electrolito $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Electrodo de referencia calomel saturado

Contraelectrodo Acero Inoxidable

Electrodo de trabajo acero inoxidable, acero al carbono

Resina cristal

Soldadura de estaño

Celdas de plástico

Alambre de cobre

Equipo

Multímetro Fluke 867B

Coulostato

Tarjeta de adquisición de datos

Interfaz

Computadora

Las muestras se obtuvieron a partir de barras de acero inoxidable 304 y barras de acero al carbono, seccionando las barras con una cortadora de disco sumergible marca Jean Wirtz, el disco de corte fue de carburo de silicio. Realizando cortes de las siguientes

dimensiones 0,5 cm. X 0,5 cm. X 1cm. El corte se hizo de la manera más lenta posible para evitar alguna transformación a los materiales y obtener una superficie totalmente plana.

Una vez que se cortaron las muestras se procedió a unir la muestra a un trozo de alambre de cobre como contacto eléctrico y posteriormente embeber en resina las muestras, una de acero al carbono y una de acero inoxidable según se muestra en la figura 2.1

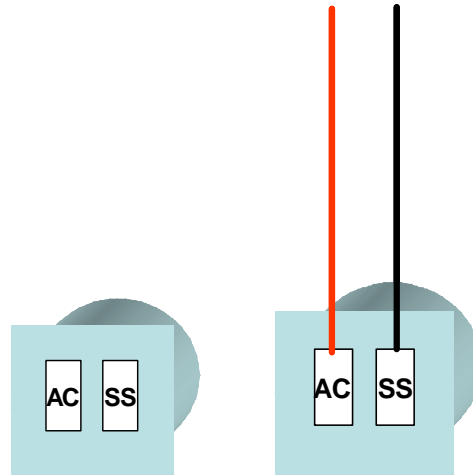


Figura 2.1 Muestras de acero embebidas en resina

Una vez que las muestras de acero se colocaron en la resina, se procedió a desbastar hasta lija 1000. El proceso de desbaste se realizó iniciando con lija 180, 220, 320, 600 y 1000, en una lijadora de disco doble, modelo duo, marca Jean Wirtz, cuando se alcanzó el desbaste en lija 1000 se procedió a secar con aire caliente y colocar en desecador hasta el momento de realizar los ensayos en la celda de plástico que se describen a continuación.

Para llevar a cabo los ensayos electroquímicos de

Medición de potencial a circuito abierto

Diferencia de potencial

Corriente galvánica

Técnica coulométrica

Se construyeron 3 celdas de plástico figura 2.2, en las cuales se colocaron tres probetas de resina con dos muestras con las siguientes dimensiones: 0,5 cm. X 0,5 cm. X 1cm, de acero al carbono y acero inoxidable cada una. La solución empleada como electrólito de ensaye fue de hidróxido de calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$, para simular el pH del concreto.

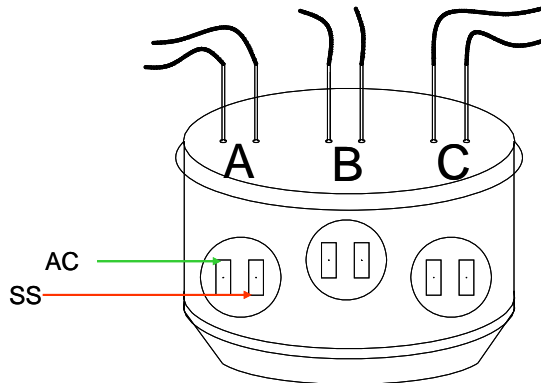


Figura 2.2 Diseño de celda, probeta con muestras de acero y electrolito

Para realizar las lecturas de potencial a circuito abierto se utilizó con un multímetro de alta impedancia, marca Fluke 867B, y un electrodo de referencia de calomel saturado.

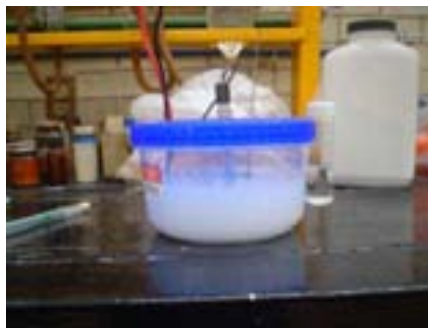


Figura 2.3. Muestra de la celda con electrodo de referencia

Las mediciones de potencial a circuito abierto se realizaron con un multímetro FLUKE, modelo 867B, y con un electrodo de calomel saturado. En la celda con solución de hidróxido de calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$, se midió periódicamente el pH para asegurar que este no cambia. De manera paralela se fabricaron 3 barras de acero como se muestra en la figura 2.4 estas barras se maquinaron haciendo perforaciones en una de las caras para hacer una unión “hembra - macho” con rosca y de esta manera evitar otras formas de corrosión como “crevice”.



Figura 2.4 muestra la fabricación de las barras de acero

Las siguientes dimensiones fueron tomadas para mantener una relación de áreas de acero al carbono: acero inoxidable 1:1, 1:2 y 1:7. Estas barras se colocaron en una solución de hidróxido de calcio en una celda en forma de paralelepípedo, figura 2.5, donde se maneja la relación de áreas mencionadas anteriormente y determinar así el efecto que ésta tiene respecto al potencial. Las dimensiones en centímetros de las barras de acero fueron, según la relación acero al carbono:acero inoxidable; 17.5:2.5, 15:5 y 10:10, como puede apreciarse en la figura 2.5

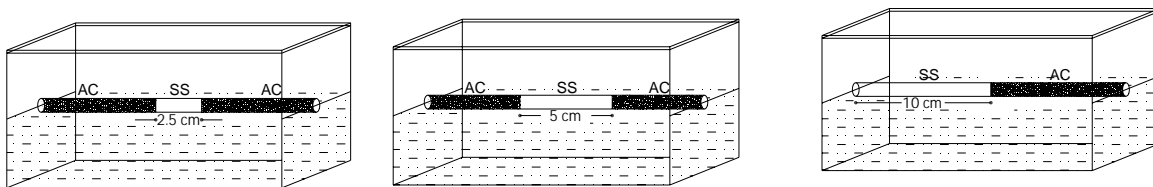


Figura 2.5 Representación esquemática de celdas donde varía la relación de áreas de acero al carbón y acero inoxidable.

Para realizar los ensayos de la técnica coulométrica se realizó una revisión bibliográfica mostrada en el capítulo 1, de donde se obtuvo la información referente a la construcción del circuito electrónico para generar el pulso de carga. Con la información obtenida se fabricó el equipo llamado coulóstato que se muestra en la figura 2.6.



Figura 2.6 Imágenes del coulóstato construido

Este circuito se hizo de acuerdo con la figura 2.7, tomado de la referencia⁽⁹⁰⁾

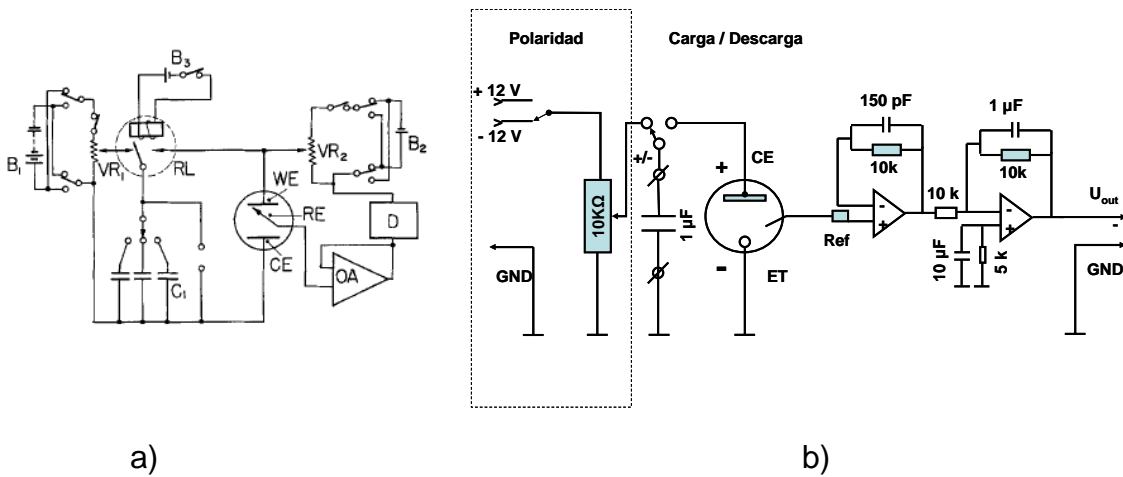


Figura 2.7 Esquema del circuito electrónico de un coulóstato: a) tomado de la literatura, b) Construido para realizar este trabajo.⁽⁹⁰⁾

Una vez que se terminó de ensamblar el circuito electrónico, se procedió a validar el funcionamiento de este, utilizando una celda electroquímica de ensayo de tres electrodos, un electrodo de referencia de calomel saturado, solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3% en peso un contraelectrodo de grafito y como electrodo de trabajo una placa de acero inoxidable.

Como equipo adicional se empleó una fuente de corriente directa, una tarjeta de adquisición de datos y un osciloscopio para registrar la señal del pulso de carga, como se muestra en la figura 2.8.



a)



b)

Figura 2.8 a) Imágenes del dispositivo con el circuito electrónico del coulostat conectado a una fuente de corriente directa y a la tarjeta de adquisición de datos

b) Muestra la instrumentación necesaria para llevar a cabo la validación del coulostat

Finalmente el coulostat se colocó dentro de una caja de acrílico para protegerlo de humedad y polvo, dejando las conexiones e interruptores con fácil acceso. Cabe mencionar que el coulostat tiene un aditamento que permite intercambiar los capacitores empleados. Esto se puede apreciar en la figura 2.9.



Figura 2.9. Fotografía del coulostat y sus aditamentos para la adquisición de datos

Capítulo 3

3 Resultados Experimentales y Discusión

3.1 Procedimiento de medición de potenciales

La determinación del potencial electroquímico del acero respecto a un electrodo de referencia indica el “estado de corrosión” del acero. El potencial absoluto o energía, de un metal, no puede medirse directamente. En cambio, la diferencia de potencial entre dos reacciones químicas sí puede medirse directamente. Los electrodos de referencia contienen materiales que experimentan reacciones químicas conocidas.

La reacción química que se eligió para tener el potencial cero con respecto a todas las demás reacciones es la reacción de reducción del hidrógeno, la cual se describe como $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2$. La cual tiene lugar en un electrodo estándar de hidrógeno (SHE). El electrodo de cobre/sulfato de cobre (CSE) es muy usado para medir el potencial del acero en losas de puentes. La norma ASTM C 876⁽¹⁰⁰⁾ describe el método de prueba para determinar el potencial de corrosión de barras no recubiertas en concreto usando el CSE.

El estado de corrosión del acero puede clasificarse como pasivo, activo o indeterminado, dependiendo de la diferencia de potencial entre el acero y el electrodo de referencia. La diferencia de potencial se determina formando una celda electroquímica entre el acero y un electrodo de referencia, y midiendo la caída de voltaje entre los electrodos usando un voltímetro.

La prueba de potencial determina el potencial de corrosión (potencial a circuito abierto) del espécimen expuesto a una solución acuosa simulada de poro de concreto. Las lecturas de potencial se registraron durante 90 días. Las mediciones se realizaron usando un electrodo de calomel saturado (SCE).

En estudios previos se han determinado intervalos de valores de potencial que indican un riesgo alto o bajo de corrosión para el acero en concreto.^(101, 102) Un intervalo de potencial entre +100 y -200 mV (contra SCE) indica que el acero está en un estado pasivo, no hay signos de corrosión. Potenciales de corrosión entre -200 y -500 mV (respecto a SCE) implican que está ocurriendo una corrosión localizada, y potenciales entre -450 y -600 mV (respecto a SCE) indican una probabilidad alta de que está ocurriendo una corrosión generalizada.

La norma ASTM C 876⁽¹⁰⁰⁾ establece que un potencial de corrosión más negativo que -350 mV contra CSE (ó -273 mV vs SCE), señala más del 90% de probabilidad que el acero de refuerzo se esté corroyendo en esa área al momento de la medición. Si el potencial es más positivo que -200 mV vs CSE (ó -123 mV vs SCE), hay más de un 90% de probabilidad que el acero de refuerzo no se esté corroyendo en esa área específica en el momento de la medición. Para valores entre -200 y -350 mV, la actividad de corrosión del acero de refuerzo es incierta. En general, el acero de refuerzo se considera pasivo a potenciales más positivos que -200 mV vs SCE).

Sistonen et. al.⁽¹⁰³⁾ reportaron que las barras de refuerzo de acero inoxidable presentan excelente comportamiento en concreto contaminado con cloruros. No observó corrosión cuando las barras se inspeccionaron de manera visual. Las mediciones de potencial de media celda y los valores de resistencia a la polarización apoyaron estas observaciones. Las estructuras de concreto con refuerzo de aceros inoxidables y expuestas a condiciones severas en exteriores tendrían una vida útil considerablemente más larga que las construidas y reforzadas con cualquier otro tipo de acero. Con base en los ensayos de corrosión realizados por Sistonen et. al. propusieron límites aproximados de potenciales de media celda para diferentes materiales de refuerzo medidos con el electrodo de referencia CSE (Tabla 1).

Tabla 1. Criterios de potencial de corrosión.⁽¹⁰³⁾

Condición de corrosión	Barra de acero negro mV vs CSE	Barra de acero inoxidable mV vs CSE
Riesgo bajo de corrosión Alrededor del 10%	> - 200	> - 100
Riesgo intermedio de corrosión	- 200 a - 350	- 100 a -250
Riesgo alto de corrosión < 90%	- 350 a - 500	-250 a - 400
Riesgo severo de corrosión	< - 500	< - 400

Una gran variedad de técnicas electroquímicas están siendo empleadas para monitorear el daño de corrosión en las estructuras. Sin embargo, las ventajas y desventajas de cada uno de los métodos no han generado un método sin

ambigüedades. Por ejemplo, las mediciones de potencial de circuito abierto no proveen información sobre la cinética del proceso de corrosión, aunque este método proporciona una idea sobre si la corrosión está presente o no.

La variación del potencial de corrosión contra el tiempo, en un ambiente dado, es el parámetro de principal interés cuando se evalúa el efecto galvánico. Las figuras 3.1, 3.2 y 3.3 muestran la variación del potencial de circuito abierto del acero al carbono, CS, y del acero inoxidable, SS, en función del tiempo.

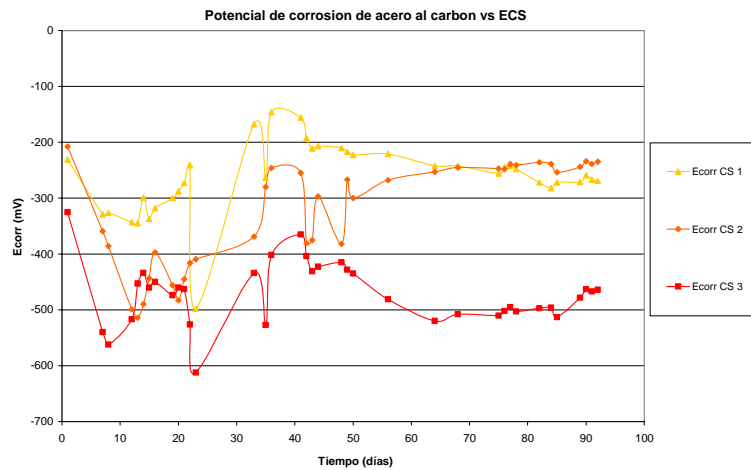


Figura 3.1. Potenciales de corrosión de acero al carbono en función del tiempo en solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$

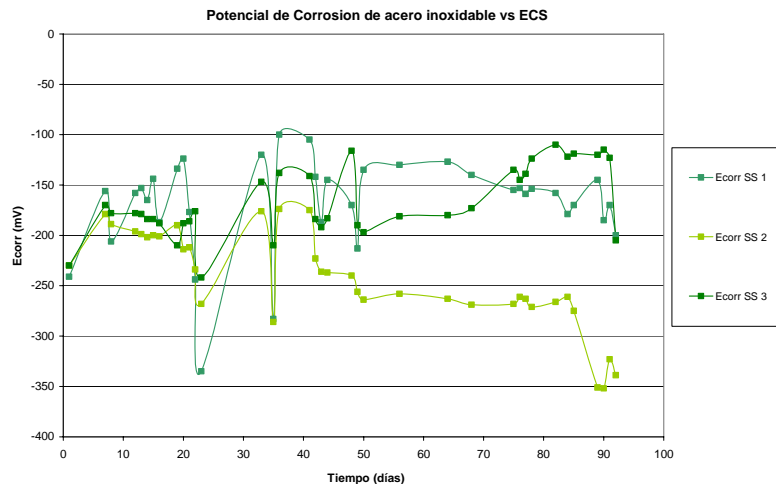


Figura 3.2. Potenciales de corrosión de acero inoxidable en función del tiempo en solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$

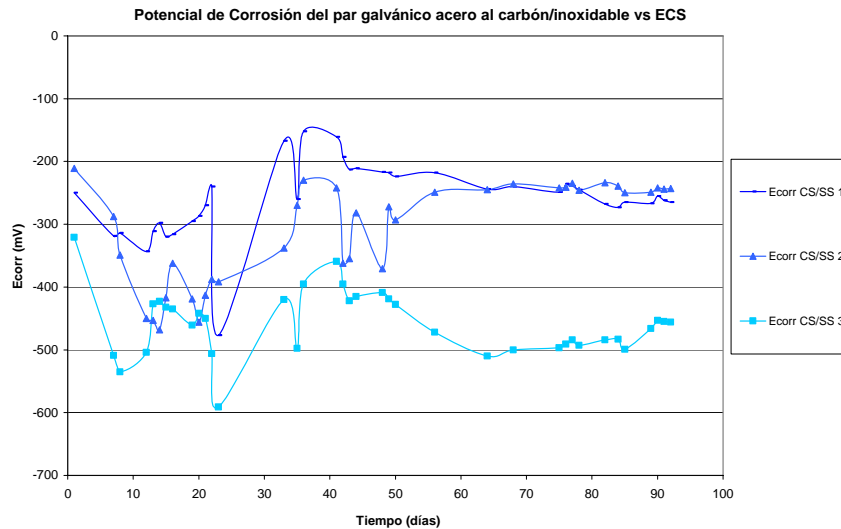


Figura 3.3. Potenciales de corrosión del par galvánico acero al carbono/acero inoxidable en función del tiempo en solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Los datos de potencial revelan lo que se esperaba con respecto a la existencia de los pares galvánicos. El potencial del SS se estabilizó a valores comprendidos entre -100 y - 50 mV (SCE), CS y el par galvánico CS/SS a valores de -250 mV (SCE), aproximadamente, con valores más negativos en algunos casos.

Los potenciales de corrosión en función del tiempo de acero al carbono, acero inoxidable y del par galvánico se presentan en las figuras 3.1 – 3.3. El período de prueba reportado es de 90 días, para la primera etapa, aunque el estudio continúa. En todos los casos, los potenciales de corrosión tienden a un estado estable después de 60 días de inmersión. El acero inoxidable muestra los valores de potencial más positivos, mientras que el acero al carbono y el par galvánico presentan un comportamiento similar, ya que tienen valores más negativos de potencial.

La figura 3.1 presenta los resultados de los ensayos de potencial de corrosión para los especímenes de acero al carbono convencional (CS1, CS2 y CS3). Los potenciales de los tres especímenes estuvieron por debajo de -0.5 V, indicando un potencial para condiciones de corrosión acelerada. Después de 30 días, los potenciales se volvieron más positivos y lograron valores entre -0.25 y -0.45 V (ECS), antes de volver a bajar a valores entre -0.45 y -0.5 V (ECS).

Los potenciales de corrosión para las barras de acero inoxidable (SS1, SS2 y SS3) se muestran en la figura 3.2. Uno de los especímenes exhibió valores por debajo de -0.2 V (entre -0.25 y -0.30 V (ECS)), indicando que tiene una tendencia a corroerse. Los otros dos especímenes, que mantuvieron un potencial por arriba de -0.2 V, no mostraron síntomas de corrosión. Las barras de acero inoxidable SS1 y SS2 manifiestan potenciales más positivos que -0.2 V, indicando que el acero inoxidable está pasivo figura 3.2.

Cuando dos metales distintos embebidos en concreto se ponen en contacto, la corrosión puede tener lugar por tener cada uno su potencial electroquímico específico. Las sondas para monitorear la corrosión son instrumentos muy simples, no son más que dispositivos robustos contruidos de dos materiales disímiles que se sumergen en el electrólito a estudiar. La corriente directa generada por los metales distintos es función de la corrosividad del electrólito en que se sumerge el electrodo.

Para definir el inicio del proceso de corrosión en las distintas barras, la corriente de la macrocelda galvánica fluye entre las barras de las tres relaciones de área estudiadas, la cual se midió diariamente desde el inicio de esta investigación. Estas mediciones se realizaron con un amperímetro de resistencia cero, ZRA, el cual se conectaba entre cada barra de acero al carbón y acero inoxidable, con la terminal positiva del ZRA conectada a la barra de CS y la terminal negativa al SS. Así, se estableció una corriente galvánica negativa, lo que significó que las barras de acero al carbono serían anódicas en comparación a las barras de acero inoxidable.

La figura 3.4. presenta las corrientes para la macrocelda (par galvánico), con las tres series experimentales de barras CS/SS conteniendo varillas de acero 304, el cual es conocido por su excelente resistencia a la corrosión. Los potenciales de macrocelda, aun después de 90 días de la exposición al medio simulado, fueron prácticamente insignificantes, promediando 0.0 μ A con una desviación estándar de ± 0.2 μ A durante dicho período, lo que indica que las barras de SS permanecieron pasivas.

La figura 3.4 muestra que, después de aproximadamente 20 días, los especímenes con una combinación de barras de acero inoxidable 304 y acero al carbono igual a la relación SS/CS = 1/1 comenzaron a exhibir corrientes de macrocelda negativas. Esto indica que las barras de acero al carbono se volvieron más anódicas que las barras de

SS 304, y por tanto, sufrieron corrosión. Tal como se expone en la figura 3.4, las corrientes de las macroceldas para estas dos subseries de arreglos SS/CS tuvieron valores del tipo de -3.0 a $-4.0 \mu\text{A}$. Estos valores de corrientes son similares a los encontrados por Qian et al. ⁽¹⁰⁴⁾ Primero, es importante notar la falta de una corriente de macrocelda en la serie SS/CS con barras de SS 304, aun después de 90 días de exposición a la solución que simula el ambiente en el poro del concreto. Esto implica que todas las barras tuvieron, hasta entonces, la misma resistencia al ataque por dicha solución, tal como lo manifestaron las barras de acero 304. Posteriormente, hay que notar la aparición de las indeseables corrientes de macrocelda negativas (después de 20 o 30 días) en la solución poro cuando se emplearon barras de acero al carbono. Tales corrientes negativas de macrocelda podrían significar que las barras de acero al carbono ya estaban corroídas antes que las barras de SS, aparentemente más resistentes a la corrosión. Es interesante señalar que estas barras se repasivan después de 20 ó 30 días, con corrientes de macrocelda de aproximadamente $0.2 \mu\text{A}$. Este grado de corrientes de macrocelda puede ser considerado insignificante, ya que la exactitud de la medición se estimó en un valor de $\pm 0.2 \mu\text{A}$. Cuando ambos metales, CS y SS, están pasivos, exhiben potenciales de corrosión comparables, y el acoplamiento de dichos metales tiene muy poco efecto en el desarrollo de corrosión de cada material por separado.



Figura 3.4 Valores de corriente galvánica entre acero al carbón y acero inoxidable en solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$

3.2 Ensayos de par galvánico en barras

La corrosión galvánica acontece cuando dos (o más) metales disímiles están conectados eléctricamente y expuestos en un mismo electrolito (solución eléctricamente conductora). Después de la conexión, los potenciales de ambos metales se ven forzados a cambiar a un potencial común: el potencial de corrosión galvánico (E_{gc}).

El metal con el potencial inicial más negativo (acero al carbono) se somete a una oxidación (proceso anódico), ya que se polariza hacia la dirección positiva. En cambio, el metal más noble (acero inoxidable) con un potencial inicial más positivo, se polariza hacia la dirección negativa y se somete a una reducción (proceso catódico). Los electrones se transfieren desde el metal activo (ánodo) hacia el metal noble (cátodo) de acuerdo con la figura 3.5

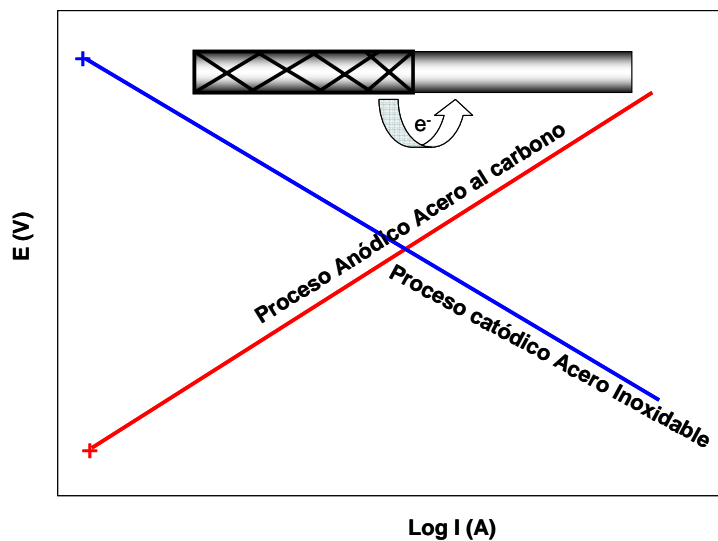


Figura 3.5 Diagrama de Evans para un proceso de corrosión galvánica

Como parte complementaria de este trabajo se investigó el comportamiento galvánico del acero al carbono acoplado con acero inoxidable inmerso en la solución acuosa que simula el pH del poro en el concreto sin la presencia de cloruros.

Los especímenes se colocaron en un recipiente de metacrilato con solución alcalina de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a una temperatura aproximada de 25 °C. La figura 3.6 muestra el potencial del par galvánico en ausencia de iones cloruro. Ambos tipos de especímenes, CS y SS, se sumergieron en la misma solución. Antes de acoplar dos varillas, el potencial de circuito

abierto del CS era más negativo que el del SS, como se advierte en las figuras 3.1 – 3.3. Puede observarse en la figura 3.6 que, para el par galvánico CS/SS, el potencial de circuito abierto fue menos negativo (más positivo) que el de CS3 (ver los datos de CS3 y de CS3/SS3 en las figuras 3.1 y 3.3, respectivamente). Dado que el acero al carbono estaba más activo en la solución de poro de concreto, muy probablemente estaba en el estado corrosivo (activo) esperado. Después de poner en contacto las dos barras, el potencial de acoplamiento estuvo entre -0.20 y -0.35 V (SCE) por 30 días figura 3.6. Esta tendencia puede asociarse al comportamiento anódico del acero al carbón. El efecto de la relación de áreas de SS/CS no está claro, aunque parece que el potencial del par cambió a valores más negativos (entre -0.25 y -0.35 V) para una relación SS/CS = 1/7.

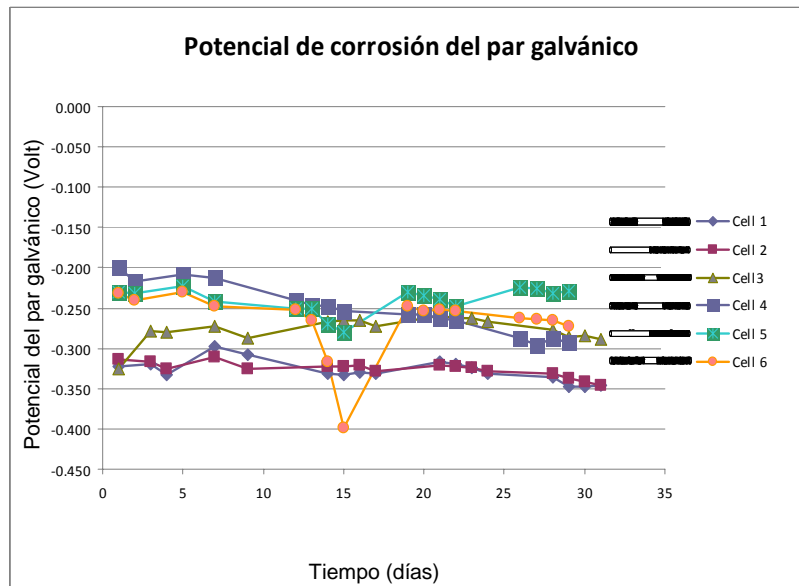


Figura 3.6. Efecto de la relación de áreas ánodo/cátodo en el potencial de corrosión del par galvánico acero al carbono/acero inoxidable en función del tiempo en solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Como información adicional se presentan gráficos donde se relacionan el potencial de corrosión y la corriente galvánica

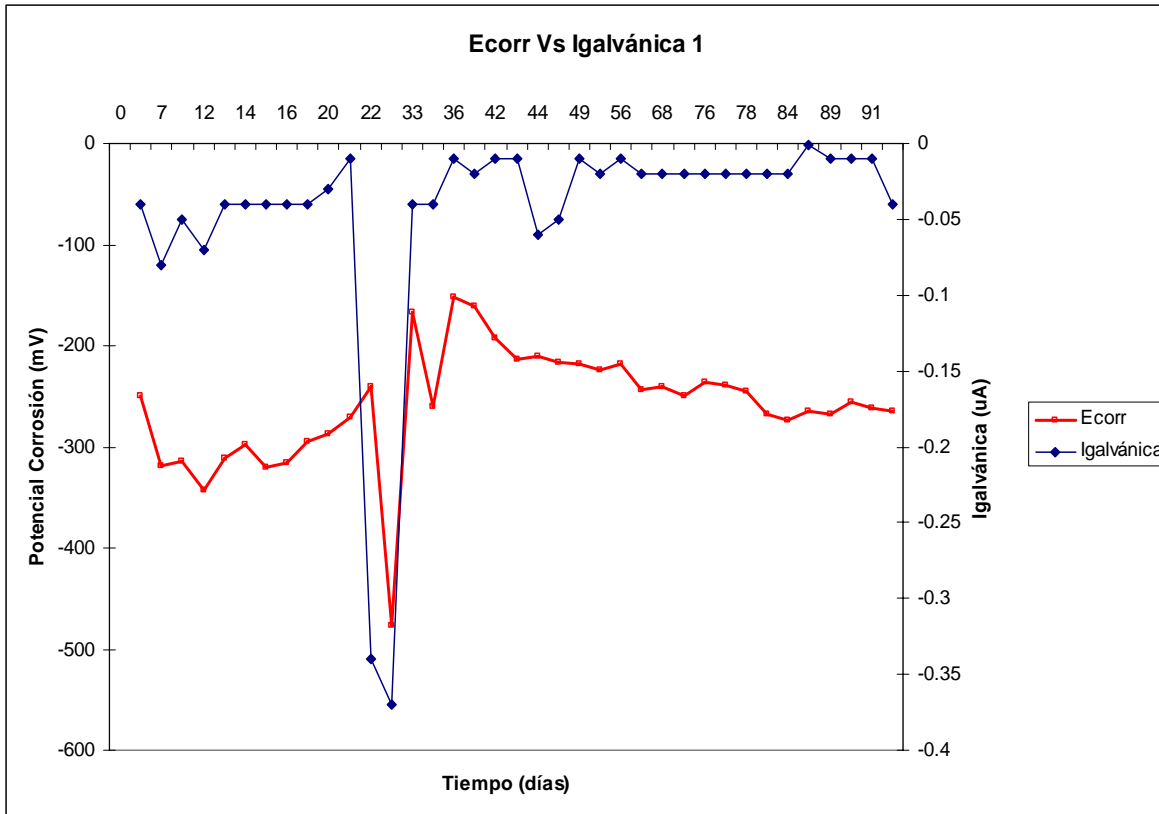


Figura 3.7. Correlación entre la corriente galvánica y el potencial de corrosión en función del tiempo en solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$

De la figura 3.7 se puede apreciar la relación que existe entre el E_{corr} e $I_{\text{galvánica}}$, la relación que existe entre estas variables y se ve cuando el E_{corr} es más negativo en el día 30 y la $I_{\text{galvánica}}$ también incrementa, esto puede asociarse con el incremento en la velocidad de reacción entre el acero al carbono y el acero inoxidable.

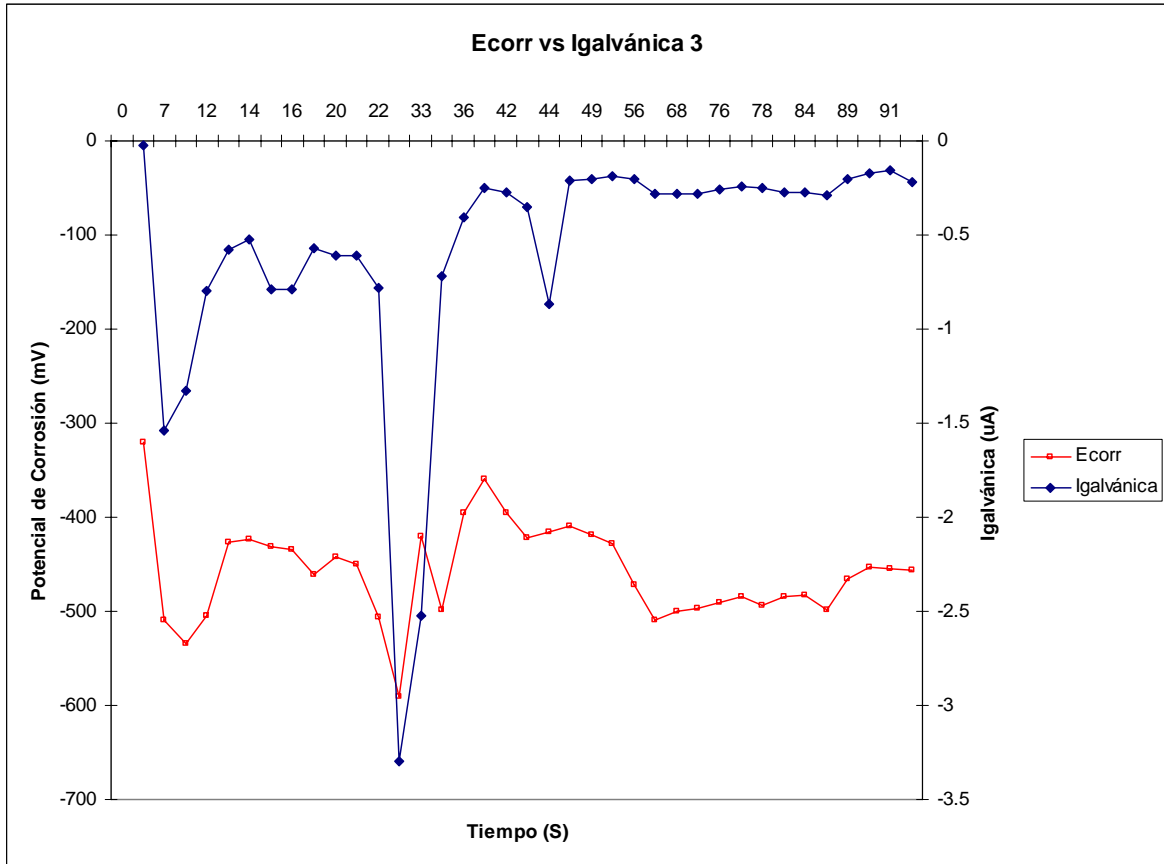
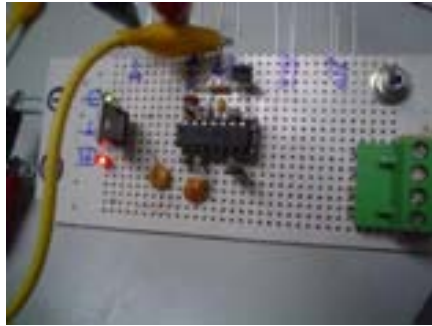


Figura 3.8. Correlación entre la corriente galvánica y el potencial de corrosión en función del tiempo en solución de Ca(OH)_2

De la figura 3.8 se puede apreciar la misma relación que existe entre el E_{corr} e $I_{\text{galvánica}}$, y se aprecia que cuando el E_{corr} es más negativo a diferentes tiempos la $I_{\text{galvánica}}$ también incrementa, esto puede asociarse con el incremento en la velocidad de reacción entre el acero al carbono y el acero inoxidable.

3.3 Resultados de la técnica Coulostática.

Como se mencionó en el capítulo del desarrollo experimental, para la aplicación de esta técnica se realizó la construcción de un coulostato, como el mostrado a continuación



a)



b)

Figura 3.9 a) Fotografías del circuito eléctrico diseñado para la construcción del coulostato

b) uso del coulostato en evaluación de parámetros cinéticos

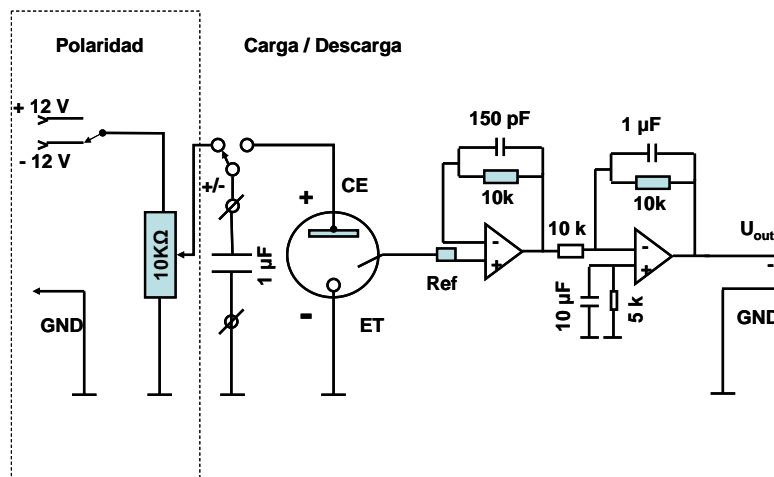


Figura 3.10 Diagrama del circuito eléctrico bajo el cual se construyó el coulostato

Siguiendo las condiciones experimentales mencionadas en el capítulo anterior, se calibró y validó el equipo construido con ayuda de una celda “Dummy cell¹”, para determinar el número de muestras y la frecuencia de muestreo. Además, para determinar si el coulostato era capaz de causar una perturbación en el sistema, también

¹ Celda de prueba

con el uso de la celda “Dummy cell”, puede validarse el buen funcionamiento del equipo determinando el valor de la capacitancia de la cual consta la celda “Dummy cell”, ya que estas celdas se apegan al circuito de Randles mostrado en la figura siguiente.

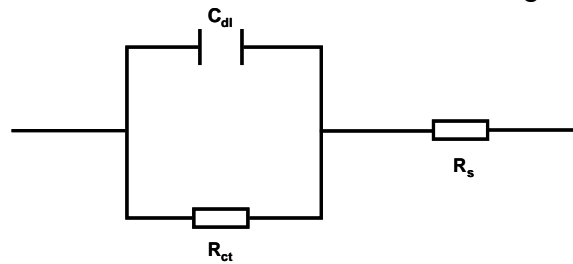


Figura 3.11 Esquema del circuito equivalente de Randles

Las curvas características que se obtienen del método coulométrico son las mostradas en la figura siguiente

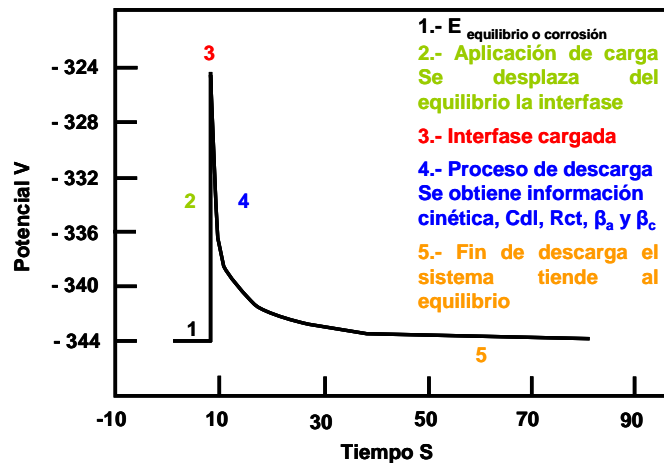


Figura 3.12 Curva típica de un pulso coulométrico

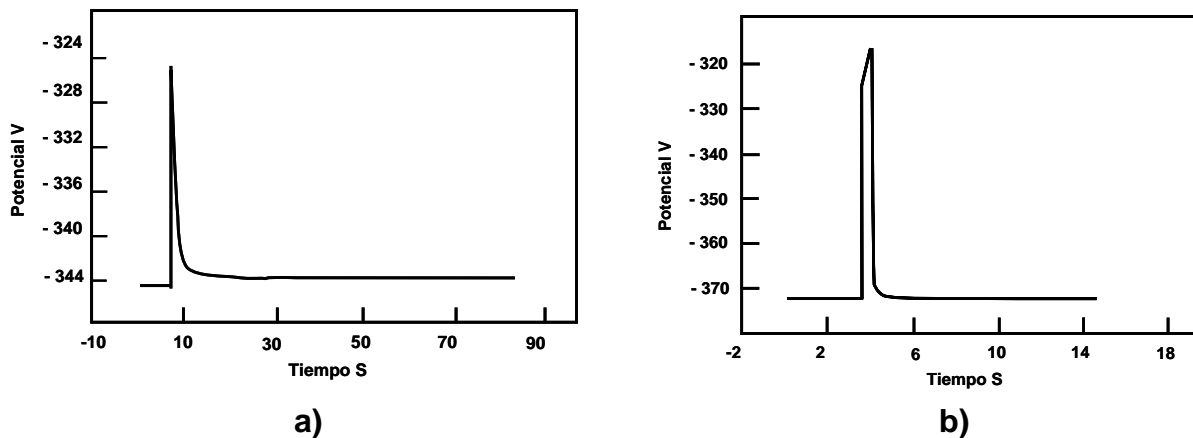


Figura 3.13. a) Curva pulso coulométrico para acero en estado pasivo.⁽¹¹⁷⁾

b) Curva pulso coulométrico para acero en estado activo.⁽¹¹⁷⁾

A continuación se muestran las curvas que se obtuvieron con el coulóstato de construcción propia.

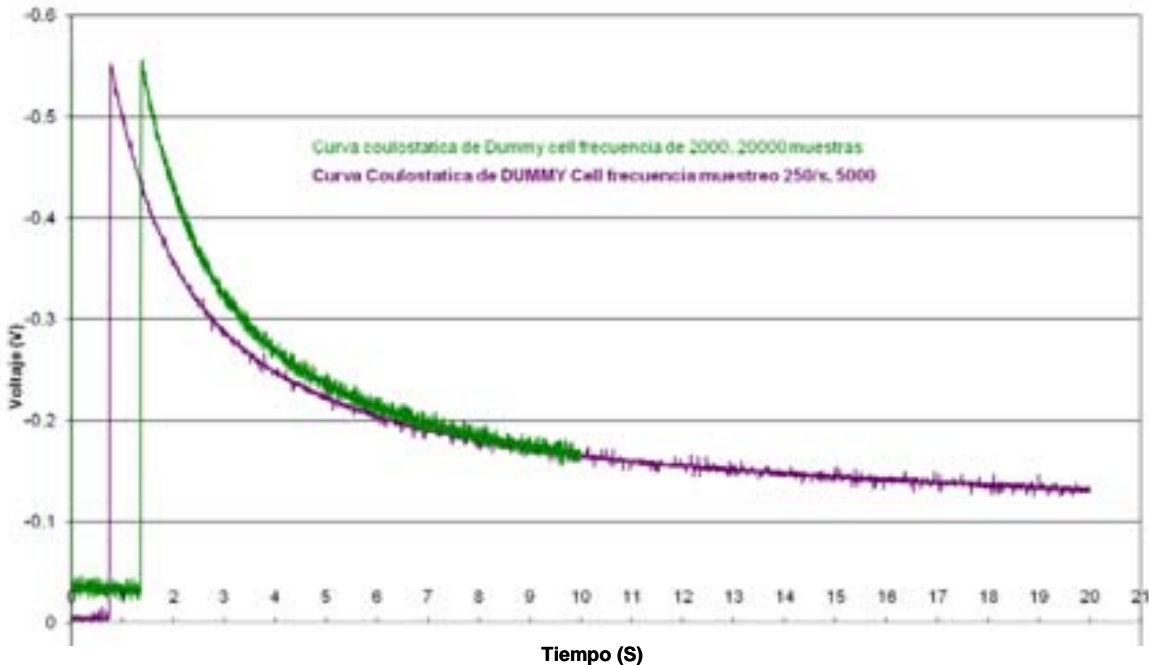


Figura 3.14 Curvas coulóstáticas obtenidas usando como celda una “Dummy cell”

Se puede apreciar que las curvas son muy semejantes y que al parecer la frecuencia de muestreo no tiene ningún efecto sobre la forma de la curva, ya que la diferencia de tiempo de la curva se debe a que el pulso de carga se aplicaba de forma manual.

Se sabe de antemano que la celda “Dummy cell”, sirve para simular un proceso de corrosión de acuerdo al diagrama de Randles (figura 3.11). Dicho diagrama describe en términos eléctricos el comportamiento de la interfase electrodo – electrólito, que normalmente se conoce como doble capa electroquímica. Esta se presenta cuando se sumerge un metal en un electrólito, generándose una distribución de cargas (aún cuando no se aplique un potencial al electrodo). El estudio de la interfase electrificada (doble capa) es de gran importancia, ya que los procesos que ocurren a nivel de esta zona proporcionan una mejor comprensión del comportamiento macroscópico del sistema.

3.4 Cálculo de C_{dl} , R_p o R_{ct} , y Pendientes de Tafel a partir de datos experimentales.

La definición de la carga consumida por una reacción electroquímica está definida por la ecuación 1 (que está reportada como número 39 de la sección 1.3.4 capítulo 1)

$$\Delta q_t = C_{dl}(\eta_0 - \eta_t) \quad (1)$$

La Δq es la carga que inyecta un capacitor al sistema electroquímico para determinar la capacitancia de la doble capa, C_{dl} , y ésta se determina utilizando el valor de la capacidad de almacenamiento de carga en Faradios (F) del capacitor, y el valor de potencial al cual se carga el capacitor antes de liberar la carga a la celda electroquímica, entonces Δq se calcula

$$\Delta q = C * V \text{ (Coulomb)} \quad (2)$$

En este trabajo el valor del capacitor fue de $3.3 \mu F$, el cual puede trabajar hasta un voltaje de $6.5 V$. El voltaje medido durante la carga del capacitor fue de $0.387 V$, así la carga que suministró el capacitor a la celda electroquímica es

$$\Delta q = 3.3 \times 10^{-6} F * 0.387 V$$

$$\Delta q = 1.27 \times 10^{-6} \text{ Coulomb}$$

El valor de carga coincide con los aplicados por Kanno, Zhao y Piatti.^(90, 131, 132) Una vez determinada la carga inyectada al sistema, se puede calcular el valor de C_{dl} , ya que por definición la capacitancia diferencial se determina utilizando la ecuación 3.

$$C_{dl} = \frac{\Delta q}{\eta_0} = \frac{\text{Coulomb}}{\text{Volt}} \quad (3)$$

El valor de η_0 , se obtiene de los transientes obtenidos con el equipo mencionado en el capítulo 2 Desarrollo experimental, y haciendo lineal la ecuación 45 de la sección 1.3.4 capítulo 1 y extrapolando hasta el eje "Y", se obtiene el valor de C_{dl} , que concuerda con los valores reportados por algunos investigadores como Kanno⁽⁹⁰⁾, Delahay⁽⁹⁸⁾, Leuwwen⁽⁸⁶⁾ y P. Rodriguez⁽⁷⁹⁾

$$C_{dl} = \frac{1.27 \times 10^{-6} F}{0.5164 V}$$

$$C_{dl} = 2.45 \times 10^{-6} F$$

Los autores antes mencionados han utilizado extensamente la técnica coulóstática y reportan datos de C_{dl} , en la tabla 4 del capítulo 1 en la sección 1.3.4 capítulo 1.

3.4.1 Resultados experimentales de la aplicación del método coulóstático en este trabajo

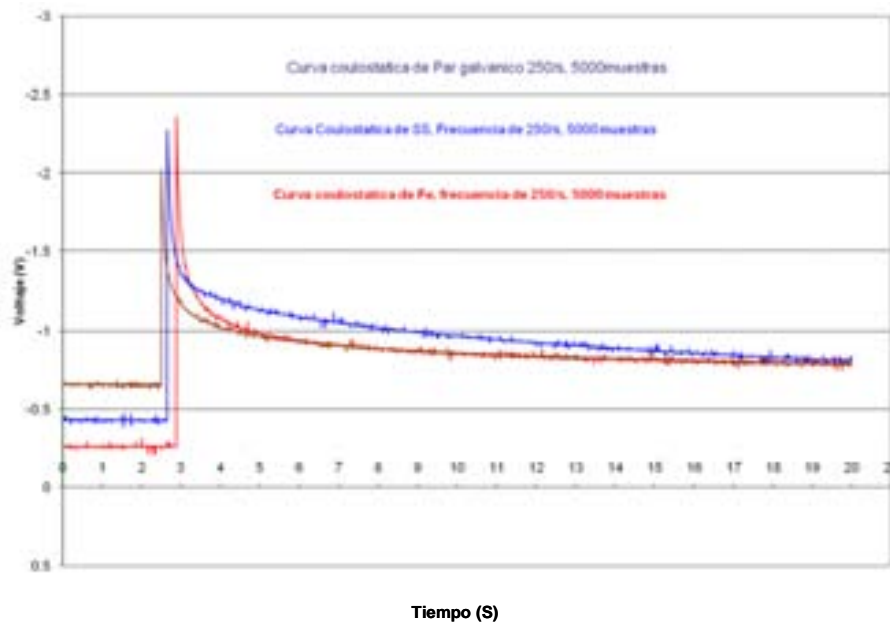


Figura 3.15 resultados experimentales de el sistema acero al carbono, acero inoxidable y par galvánico en solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Se puede apreciar que para cada uno de los diferentes sistemas se obtiene una respuesta diferente en cada uno de ellos, esto muestra que el equipo tiene reproducibilidad, pues cada uno de los transientes tiene diferente relajación.

Para la obtención de los parámetros reportados en la tabla 4 de la sección 1.3.4 capítulo 1 y la obtención del valor de C_{dl} , mostrado en el párrafo anterior de la página 81, se describe brevemente el procedimiento.

Como se describió previamente el método coulóstático involucra la aplicación de un pulso instantáneo de carga a un espécimen, en este trabajo el pulso de carga aplicado al sistema fue de 1.27×10^{-6} Coulomb, la curva obtenida de la aplicación de esta carga es la mostrada en la figura 3.16.

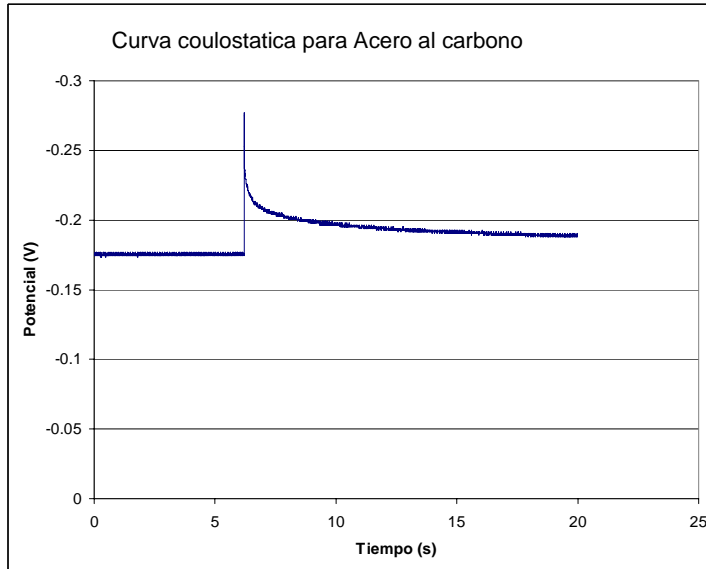


Figura 3.16 Curva experimental del sistema acero al carbono en solución de Ca(OH)_2

De ésta curva se toma la zona de descarga (zona 4) de acuerdo con lo descrito en la figura 3.12, la cual es la que aporta la información cinética según Kanno⁽⁹⁰⁾, Delahay⁽⁹¹⁾ y Zhao⁽¹⁰⁶⁾, esta zona se linealiza como puede verse en la figura 3.17 y se ajusta una línea recta para determinar el valor de η_0 .

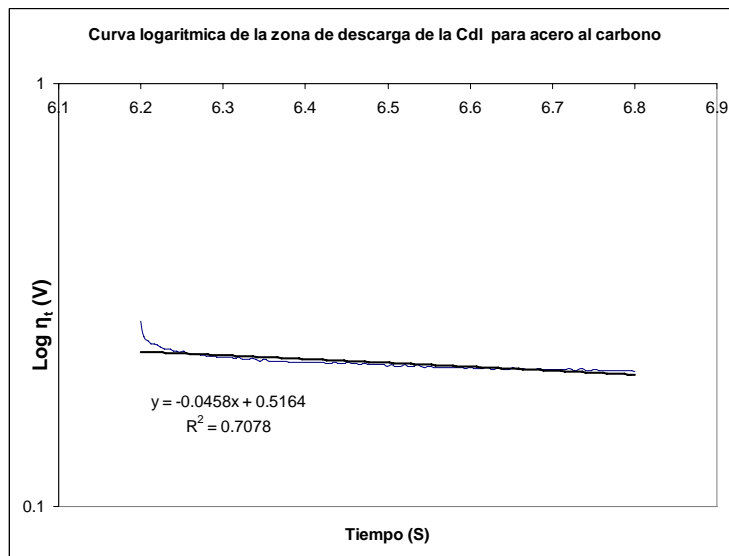


Figura 3.17 Resultados experimentales de el sistema acero al carbono en solución de Ca(OH)_2

Con la información obtenida de esta curva se realiza el cálculo del valor de la C_{dl} de acuerdo con la ecuación 3. Con el valor determinado de C_{dl} por la ecuación 3 se procede a calcular el valor de Resistencia a la transferencia de carga o Resistencia a la polarización de acuerdo con la ecuación 4.

$$R_{ct} = \frac{\Delta t}{2.3 * C_{dl} * \Delta \log \eta} \quad (4)$$

Los cálculos se realizaron en una hoja de Excel y se muestran los valores considerados y obtenidos por este cálculo en la tabla 1

Tabla 1. Valores experimentales considerados para determinar la R_{ct}

Δt	Cte	C_{dl}	ΔE	$\log \eta $	$ R_p \text{ o } R_{ct} $
0.002	2.3	0.00000247	0.0061	-2.21467016	-158.963037

El calculo de las pendientes de Tafel se determina siguiendo el algoritmo propuesto por Kanno⁽⁹⁰⁾ y aplicado por Zhao⁽¹⁰⁶⁾, y aplicando la ecuación 5

$$b_c = \frac{2.3 * \Delta E(t)}{\ln \left(\frac{t_1 - t_2}{t_2 - t_3} \right)} \quad (5)$$

Donde $\Delta E(t)$ es la diferencia de potencial al tiempo (t), esto significa que la diferencia de potencial debe estar en el intervalo de 0 – 10 mV, aunque generalmente se consideran 5 mV, el criterio descrito anteriormente se describe en la ecuación 6.

$$\Delta E(t) = \Delta E(t_1) - \Delta E(t_2) = \Delta E(t_2) - \Delta E(t_3) \leq 10mV \quad (6)$$

Donde $\Delta E(t_1)$, $\Delta E(t_2)$ y $\Delta E(t_3)$ se toman de la curva coulóstática, a partir de la zona 4, que corresponde a la descarga de la doble capa (figura 3.12) o decaimiento del sobrepotencial η . Los valores de t_1 , t_2 y t_3 son los tiempos que corresponden a cada valor de potencial. Lo anterior se puede ejemplificar en la figura 3.18

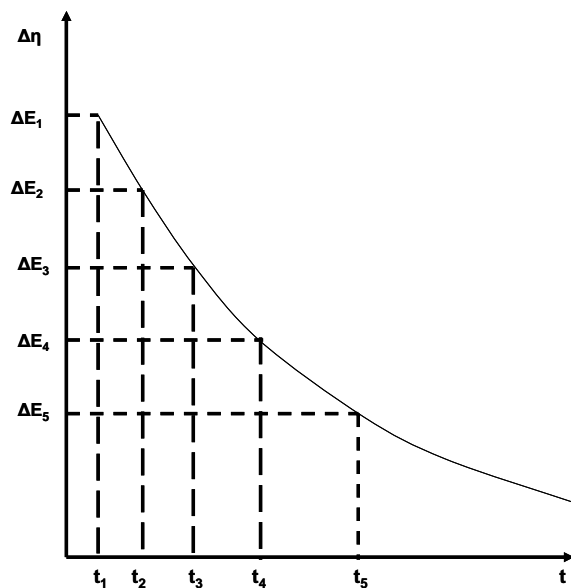


Figura 3.18. Esquema de la selección de puntos de la curva coulométrica para la determinación de las pendientes de Tafel

Los valores del cálculo de las pendientes de Tafel se hicieron en una hoja de cálculo de Excel la cual se muestra a continuación en la tabla 2

Tabla 2. Valores considerados para determinar la Rct

Cálculo de pendientes Tafel												
Acero al carbono												
Cte	E ₁	E ₂	E ₃	ΔE	ΔE	t ₁	t ₂	t ₃	t ₁ -t ₂	t ₂ -t ₃	ln	b catódica(V)
2.3	0.2329	0.2271	0.2234	0.0058	0.0037	6.244	6.288	6.336	0.044	0.048	-0.08701138	-0.15331328
Acero Inoxidable												
Cte	E ₁	E ₂	E ₃	ΔE ₁	ΔE ₂	t ₁	t ₂	t ₃	t ₁ -t ₂	t ₂ -t ₃	ln	b catódica(V)
2.3	0.2100	0.2051	0.2002	0.0049	0.0049	3.396	3.444	3.484	0.048	0.040	-0.18232156	-0.06181386

Puede notarse que el valor de la pendiente de Tafel que corresponde al acero al carbono es de 153 mV/década. Este valor se asemeja a valores reportados en la literatura para la reacción de reducción del oxígeno en acero en agua de mar que es de 120 mV/década.^(106,133) Por otra parte el acero inoxidable muestra una pendiente de 60

mV/década, esta pendiente se asocia con la reducción del oxígeno sobre la superficie del acero inoxidable. Este valor podría estar asociado con película superficial del Cr_2O_3 . Lo que es notable es que la velocidad de la reacción de reducción del oxígeno es más rápida en el acero al carbono que en el acero inoxidable de acuerdo con los valores de las pendientes de Tafel obtenidos.

Como información adicional se muestran las curvas coulóstáticas correspondientes al acero al carbono, acero inoxidable y par galvánico.

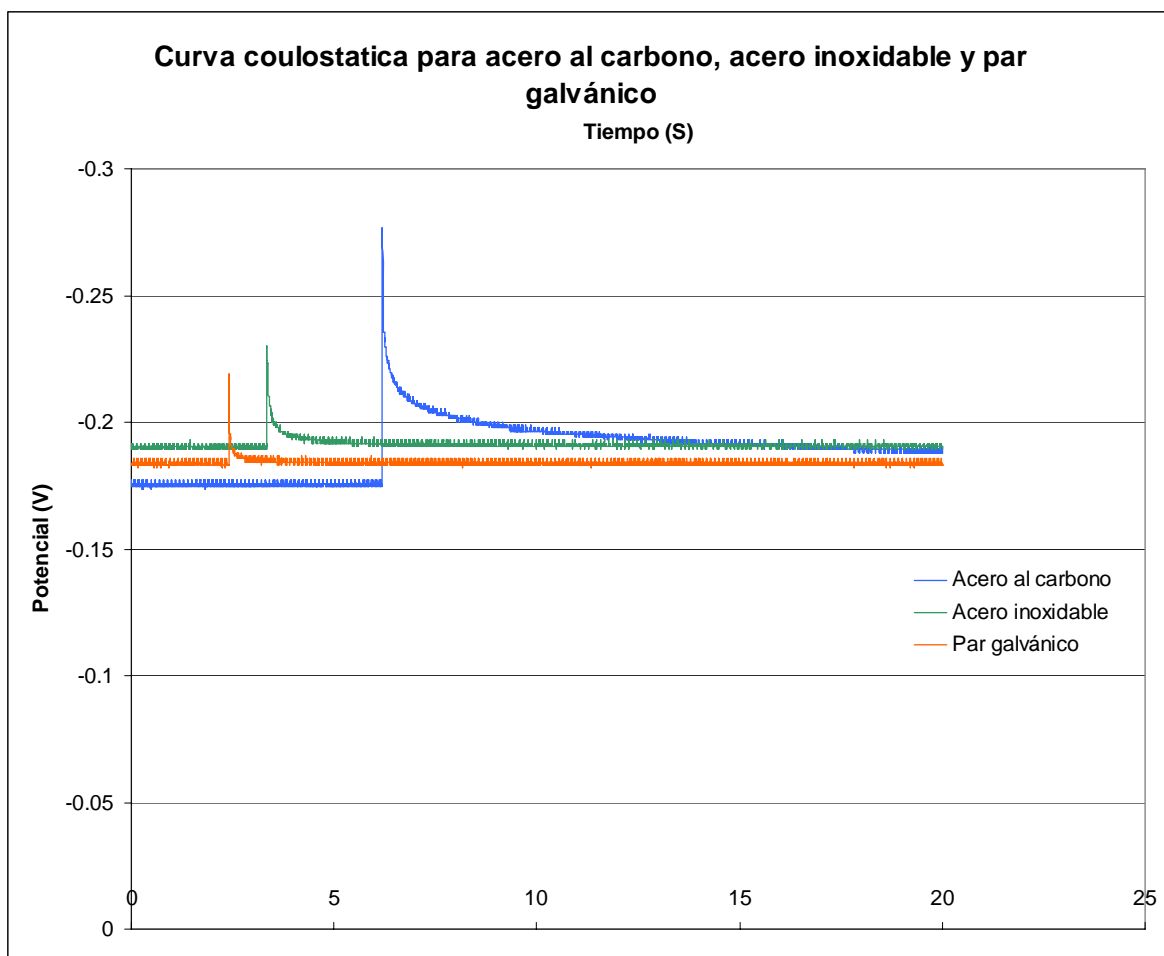


Figura 3.19. Representación de curvas coulóstáticas para acero al carbono, acero inoxidable y par galvánico acero inoxidable/acero al carbono

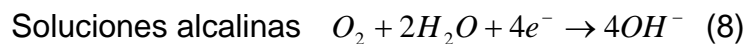
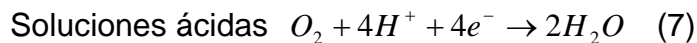
3.5 Reducción de Oxígeno

En la gran mayoría de casos prácticos la reacción catódica que ocurre en el proceso de corrosión galvánica es la reducción de oxígeno, evolución de hidrógeno o ambos. Los aspectos electroquímicos de estas reacciones se describen en esta sección.

Reacción de reducción de oxígeno: debido a las complejidades asociadas con el proceso de la reducción total del oxígeno, en el modelado de sistemas de corrosión galvánica generalmente se adopta una aproximación a partir de la obtención de la curva de polarización de la reacción bajo las condiciones requeridas.

Estos datos experimentales se introducen dentro del modelo matemático apropiado o son usados para interpretar datos prácticos.

La reducción de oxígeno se lleva a cabo de la siguiente manera

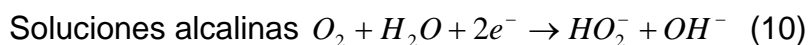
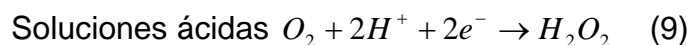


A 25 °C y 1 atm de presión de oxígeno E^0 en soluciones ácidas (pH=0) tiene un valor de 1.229 V vs Electrodo Normal de Hidrógeno (NHE); y en soluciones alcalinas (pH=14) de 0.401 V vs Electrodo Normal de Hidrógeno (NHE).

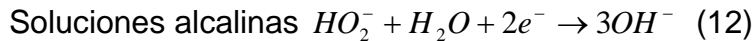
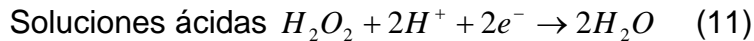
Una característica particular del electrodo de oxígeno es que el potencial de equilibrio calculado por un procedimiento termodinámico nunca se establece en la práctica.⁽⁵¹⁾

Cuando un electrodo inerte como platino o carbón se sumerge en un electrólito en contacto con gas oxígeno un potencial de 0.8 y 1.1 V se establece, esto es, 0.1 a 0.4 V menos positivo que el valor termodinámico. Esta dificultad de alcanzar el potencial de equilibrio del electrodo de oxígeno se basa en la sensibilidad de la condición superficial del electrodo. Los efectos que miden los diferentes mecanismos de reacción se discuten a continuación y se comparan uno contra otro.

El peróxido de hidrógeno se puede formar como un producto intermedio en la reacción total donde se intercambian electrones, reacciones 7 y 8.

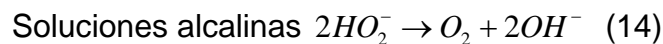
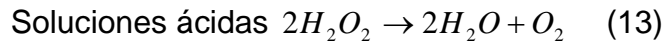


Más reacciones electroquímicas de reducción de peróxido de hidrogeno suceden de acuerdo a las reacciones



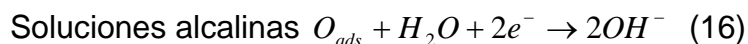
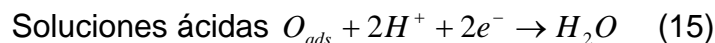
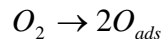
El potencial normal de equilibrio de las reacciones 9 y 11 calculado de datos termodinámicos es de 0.723 V y 1.744 V respecto al electrodo normal de hidrógeno, respectivamente. Así, la formación de peróxido de hidrógeno es inestable termodinámicamente y puede aparecer y acumularse como un intermediario causado sólo por factores cinéticos. Como resultado de factores cinéticos el peróxido de hidrógeno aparece bajo ciertas condiciones mientras que en otras no puede ser detectado.

Cualquier peróxido de hidrógeno formado puede desaparecer no solo como resultado de otras reducciones electroquímicas sino también como resultado de la descomposición catalizada por el material mismo



Esta descomposición catalítica a menudo es la razón para la baja eficiencia electroquímica de la reacción de reducción de oxígeno que es la corriente esperada de un cambio de 4 electrones que es muy raro observarla.

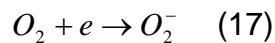
Las reacciones 7 y 8 se pueden llevar a cabo vía un mecanismo que no involucra peróxido de hidrógeno, pero involucra la disociación de moléculas de oxígeno en átomos que se adsorben sobre la superficie



La determinación de la trayectoria de la actual reacción se dificulta a menos que se detecte la presencia de peróxido de hidrógeno. Las reacciones individuales 9, 10, 11, 14, 15 y 16 son por si mismas complejas y pueden involucrar un número de etapas intermedias en cada una de las cuales se agrega una especie ya sea protón o electrón.

En la práctica la situación se agrava debido a que la reducción de oxígeno ocurre a potenciales a los cuales las capas de óxido están presentes en algunos metales. La variación de la naturaleza y propiedades de estas capas con el potencial y con las condiciones específicas, incluyendo la historia previa de la superficie, tiene efectos diferentes sobre las etapas y reacciones individuales posibles.

Mucho se ha escrito sobre la reacción de reducción del oxígeno, sobre la mayoría de los materiales el paso controlante que determina la velocidad es la adición del primer electrón para formar el radical peróxido.



Esta reacción genera una pendiente de Tafel de 120 mV, suponiendo un valor del coeficiente de transferencia (β o α) de 0.5. Por ejemplo la pendiente de Tafel asociada a este proceso en un electrodo de mercurio, platino, plata y oro está reportada como 110 mV.⁽¹³³⁾

Bianchi et al.⁽⁶⁵⁾ han estudiado el proceso sobre platino, paladio, iridio, oro, plata, cobre, níquel, cobalto, cromo, acero inoxidable, grafito, magnetita, aluminio, zirconio, titanio y tántalo, en medio ácido, ligeramente ácido, neutro y soluciones alcalinas, concluyendo que la reacción ocurre a diferentes velocidades dependiendo de la naturaleza del cátodo, las velocidades son altas en medio alcalino, pero varían en solución ácida.

En algunas situaciones prácticas de corrosión galvánica, el potencial del sistema es tal que la reacción de reducción de oxígeno ocurre bajo alguna forma de control de transporte de masa. Esta puede ser difusión simple a través del electrólito o puede ser difusión a través de algunas capas en la superficie como ocurre en agua de mar natural. Bajo estas condiciones, es el medio el que determina la velocidad de reacción la cinética del proceso.

De los valores obtenidos de las curvas coulóstáticas experimentales de la figura 3.16 y 3.17 y siguiendo la metodología descrita en el punto 3.4.1 se determinaron los siguientes valores de C_{dl} , R_p o R_{ct} y pendientes de Tafel de acuerdo con lo reportado por Kanno et. al.⁽⁹⁰⁾ y Zhao et. al.^(106, 134, 135)

Esto puede hacerse siguiendo las ecuaciones siguientes.

De acuerdo con **Kanno et al**⁽⁹⁰⁾

$$C_{dl} = \frac{\Delta q}{\eta_0}$$

$$R_p = \frac{\Delta t}{2.3C_{dl}\Delta \log \eta} \quad (18)^{(70)}$$

Y de acuerdo Zhao et. al. ^(106, 134, 135)

$$b_c = \frac{2.3\Delta E}{\ln\left(\frac{t_1 - t_2}{t_2 - t_3}\right)} \quad (19)$$

Donde $\Delta E(t) = \Delta E(t_1) - \Delta E(t_2) = \Delta E(t_2) - \Delta E(t_3) \leq 10$ mV; descritos anteriormente.

Los valores que se determinaron para acero al carbono y acero inoxidable se muestran en la tabla siguiente

Tabla 3. Valores de C_{dl} , R_p o R_{ct} , I_{corr} y pendientes de Tafel determinados de los datos experimentales.

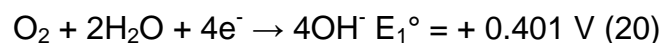
Material	C_{dl} (F)	R_p o R_{ct} (ohms)	I_{corr} (mA/cm ²)	b_c (V)
Acero al Carbono	0.00000247	158.96	0.00016356	-0.153
Acero inoxidable	0.00000435	235.31	0.00011049	-0.061

La tabla 3 muestra los valores determinados por las ecuaciones mostradas y se puede apreciar que los valores de C_{dl} y b_c coinciden con los reportados por Bockris. ⁽¹³³⁾ y los reportados por Zhao et. al. ⁽¹⁰⁶⁾ Estos valores de pendiente de Tafel están directamente relacionados con el mecanismo de reducción de oxígeno y la reacción asociada a este es la ecuación 17, la cual describe el fenómeno de la adsorción de oxígeno sobre la superficie del metal.

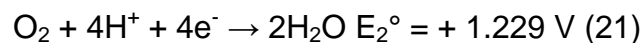
Existen varios mecanismos de reacción los cuales involucran una o varias etapas dentro de los mecanismos propuestos están:

1.- Reducción directa del O_2 con intercambio de 4 electrones ⁽¹³⁶⁾

a) en medio alcalino

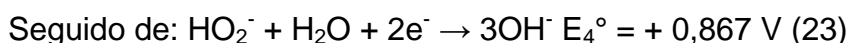
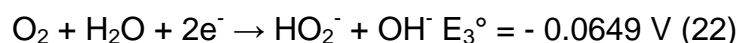


b) en medio ácido

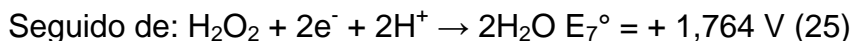
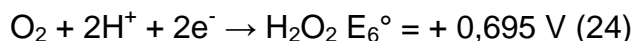


2. Reducción del O_2 con intercambio de 2 electrones

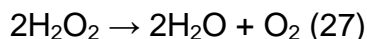
a) En medio alcalino



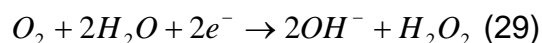
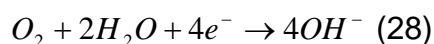
b) En medio ácido



Además las especies H_2O_2 y HO_2^- son susceptibles a dismutarse



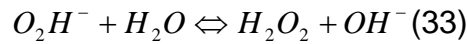
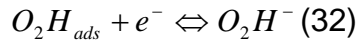
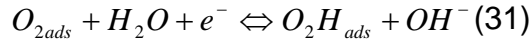
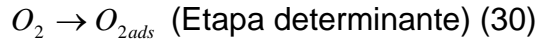
Desde el punto de vista electroquímico la reacción de reducción del oxígeno disuelto puede seguir 2 rutas o trayectorias:⁽¹³⁸⁾ la ruta de 4 electrones, ecuación 28 y la ruta de 2 electrones, ecuación 29, que genera la formación de peróxido de hidrógeno.



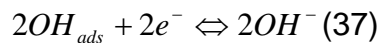
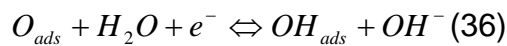
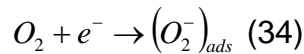
El proceso que involucra el intercambio de dos o cuatro electrones en el proceso de reducción del oxígeno depende principalmente de la composición superficial del electrodo y las condiciones experimentales.

Según Delahay⁽¹³⁹⁾, la reducción de O_2 en la solución de fosfato de hierro a pH 6, mostró un número aparente de electrones que varían de 2 a 4 al potencial de -0,2 V / ENH, y de 4 electrones a potenciales inferiores a -0,6 V / ENH. Estos resultados indican una producción de peróxido de hidrógeno, cuya cantidad disminuye cuando el potencial disminuye. Esta dependencia de la cantidad de electrones con el potencial del electrodo fue observada también por Jovancicevic y Bockris⁽¹⁴⁰⁾, los cuales encontraron que la ruta de reducción del oxígeno sobre acero desnudo producía una pequeña cantidad de peróxido de hidrógeno en una solución "buffer" de boratos a pH 8.4, la cual requiere de 4 electrones, mientras que en hierro pasivo, la ruta requiere de dos electrones para que el proceso se lleve a cabo. En agua de mar artificial, sobre superficie prereducida de acero inoxidable austenítico 316L y 904L, el proceso de reducción del oxígeno se lleva a cabo por la ruta de 4 electrones.⁽⁴²⁾ Cuando la superficie está recientemente pulida, están involucrados tanto la vía de 2 y 4 electrones y entre el 10 – 20% de O_2 disuelto se reduce a H_2O_2 en ambos casos. Sobre una superficie pasivada el proceso de reducción del oxígeno parece estar en función de la duración del ensayo y del potencial de polarización aplicado. Además, suele suponerse que la reacción de reducción del

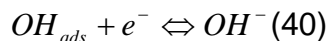
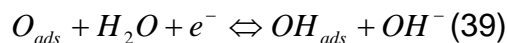
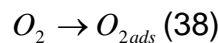
oxígeno se produce en varias etapas. Jovancicevic y Bockris proponen el siguiente proceso para la reducción de oxígeno disuelto sobre hierro pasivo.⁽¹⁴⁰⁾



La combinación de estas reacciones (30 a 33) sigue la ruta de reducción con 2 electrones (reacción 29). Para explicar el proceso de 4 electrones en hierro desnudo (reacción 28), los mismos autores proponen un mecanismo diferente:



A este respecto, Miyata y Asakura⁽⁴⁸⁾ describen la reducción electroquímica de oxígeno sobre hierro Fe en soluciones neutras de NaCl con las siguientes etapas:



Es importante destacar que los mecanismos propuestos para la reacción de reducción de oxígeno dependen del material, la naturaleza de la superficie y de las condiciones experimentales. La etapa determinante de velocidad no es la misma para todos los mecanismos propuestos. Pero, en todos los casos existe una etapa de adsorción de especies reducibles tales como: O_{2ads} , O_{ads} o OH_{ads} , y una etapa de desorción de sustancias como: OH^- , O_2H^- y una etapa de rompimiento de enlace O – O.

Los diferentes autores subrayan la importancia de la quimisorción del oxígeno en la superficie ($O_2 \rightarrow O_{2ads}$) como un inicio para la reducción de O_2 en un típico proceso de catálisis de superficie.⁽¹⁴¹⁾ En una superficie de hierro, el intercambio de 4 electrones es el mecanismo predominante, sin embargo, la producción de una pequeña cantidad de H_2O_2 , fue particularmente destacada por la técnica de electrodo de disco y anillo

rotatorio.⁽¹⁴⁰⁾ En este caso, la etapa determinante sería la formación de iones superóxido O_2^- seguido de reacciones químicas o electroquímicas para romper el enlace O – O. Resultados un poco diferentes han sido encontrados por Zecevic et al.⁽¹⁴²⁾

Puede decirse de manera general que la reacción de reducción del oxígeno sigue dos trayectorias paralelas, como se muestra en la figura 3.20.⁽¹⁴³⁾

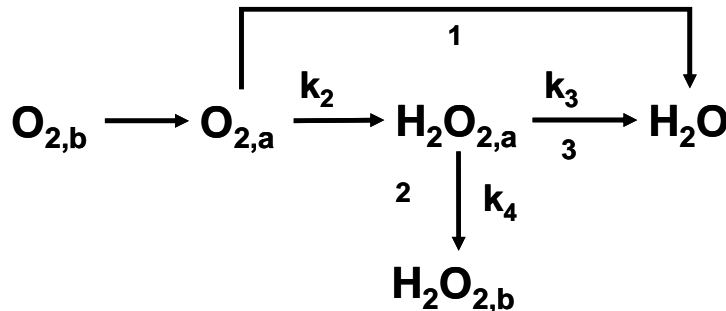


Figura 3.20 Rutas que sigue la reducción de oxígeno.⁽¹⁴³⁾

Donde los subíndices a y b representan las especies adsorbidas sobre la superficie del electrodo y en la solución “bulk”, respectivamente. El O_2 podría reducirse directamente a H_2O a través de la transferencia de 4 electrones (trayecto 1), y en paralelo, el O_2 podría reducirse a agua a través de una serie de caminos que involucran la formación de H_2O_2 como especie intermedia (trayecto 2) y la descomposición de H_2O_2 a H_2O (trayecto 3), el transporte de H_2O_2 al seno de la solución.

3.6 Isotermas de absorción.⁽¹⁴⁴⁾

Dado que la adsorción es un proceso en el que la interacción de una especie (especie adsorbida) y la superficie (sustrato o adsorbente) tiene lugar sin cambio de estado físico o químico total, la interacción entre las especies y el sustrato depende de la naturaleza del metal, composición del electrólito, naturaleza y concentración de las especies adsorbibles. Para determinar la concentración superficial de especie adsorbida se emplea el “exceso superficial” que se define como el número de especies i en exceso por unidad de superficie real con respecto al seno (bulk) de la solución.

$$\Gamma_I = \int d\left(\frac{n_i}{A}\right) \xrightarrow{\text{sup erficietrabajocons tan te}} \Gamma_I = \frac{1}{A} \int dn_i$$

Integrando entre n_i , número de especies en la superficie y n_i^0 en el seno de la solución se obtiene:

$$\Gamma_i = \frac{(n_i - n_i^0)}{A}$$

El número de especies que cubren la superficie del electrodo se denomina factor o grado de cubrimiento superficial, θ_i , que es igual a la relación entre el exceso superficial de especies adsorbidas, medidas o calculadas en una condición definida con respecto al valor de saturación

$$\theta_i = \frac{\Gamma_i}{\Gamma_i^s}$$

El cubrimiento superficial en un electrodo, θ_i , es una propiedad que depende de la naturaleza de las especies adsorbentes y adsorbibles, temperatura, presión, composición del electrólito (gas o vapor) y el potencial del electrodo. Dado que los procesos a T constante son muy comunes en electroquímica, surge la necesidad de tener una relación que vincule las propiedades superficiales θ , con las variables experimentales.

La isoterma de adsorción es una relación analítica que correlaciona la cantidad de un determinado componente adsorbido en una interfase con la concentración de este componente en el seno de la fase.

En las interfases cargadas eléctricamente, se tiene que la cantidad adsorbida depende del estado eléctrico de la interfase que debe especificarse a través de una variable adecuada. Esta variable puede ser el potencial o la carga del electrodo. En general, se puede asumir que la carga es adecuada cuando se adsorben especies cargadas y el potencial cuando se adsorben moléculas neutras.

La condición de equilibrio requiere que los potenciales químicos sean iguales:

$$\mu_i^a = \mu_i^s$$

μ_i^a y μ_i^s son los potenciales químicos de la especie i en la interfase y en el interior de la solución entonces

$$\mu_i^{0,a} + RT \ln a_i^a = \mu_i^{0,s} + RT \ln a_i^s$$

Reordenando se llega a la expresión termodinámica de la isoterma de adsorción:

$$a_i^0 = a_i^s \exp\left(\frac{-\overline{\Delta G_{ads}^0}}{RT}\right) = a_i^s \beta$$

$$\beta = \exp\left(\frac{-\overline{\Delta G_{ads}^0}}{RT}\right); \overline{\Delta G_{ads}^0} = \mu_i^{0,a} - \mu_i^{0,b}$$

Las diferentes isotermas surgen de considerar β constante y diferentes expresiones para a_i^a .

Isoterma de Henry

Expresa la dependencia lineal entre la actividad y el exceso superficial para la especie adsorbible, independientemente de la superficie o del estado inicial de la misma, se considera $\overline{\Delta G_{ads}^0} = cte$

$$\Gamma_i = a_i^s \exp\left(\frac{-\overline{\Delta G_{ads}^0}}{RT}\right)$$

Isoterma de Langmuir

La adsorción de una sustancia depende de la cantidad de sustancia presente inicialmente. El exceso superficial no crece indefinidamente con la concentración debido al volumen de las partículas adsorbidas. Considerando $\overline{\Delta G_{ads}^0} = cte$ a lo largo de la adsorción desde su valor inicial hasta la saturación.

$$\frac{\theta_i}{1 - \theta_i} = a_i^s \exp\left(\frac{-\overline{\Delta G_{ads}^0}}{RT}\right)$$

Isoterma de Frumkin

Incorpora en la isoterma de Langmuir un término que considera la interacción entre las partículas adsorbidas. El coeficiente de interacción lateral, g , es positivo para interacciones atractivas y negativa para repulsivas.

$$\frac{\theta_i}{1 - \theta_i} \exp(-g\theta_i) = a_i^s \exp\left(\frac{-\overline{\Delta G_{ads}^0}}{RT}\right)$$

Isoterma de Temkin

Analiza la interfase electroquímica como un proceso heterogéneo, ya que microscópicamente las superficies poseen defectos superficiales (bordes, huecos,

escalones, etc.). Dado que no es lo mismo que se adsorba una especie en un plano que en un escalón.

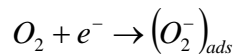
$$\Delta\bar{G}_{ads} = \Delta\bar{G}_{ads}^0 + r\theta_i, \text{ para } 0.2 < \theta < 0.8$$

$$\theta_i = \frac{RT}{r} \ln a_i^s \exp\left(\frac{-\Delta\bar{G}_{ads}^0}{RT}\right)$$

En este trabajo se resuelven las isothermas de Langmuir y Frumkin, para explicar el posible mecanismo de reducción del oxígeno para acero al carbono y acero inoxidable bajo las condiciones experimentales descritas en el capítulo 2.

3.7 Aplicación de la isoterma de Langmuir para predecir la pendiente de Tafel

Si suponemos que la primera etapa de reducción del oxígeno, que se lleva a cabo en la superficie del acero es la adsorción del oxígeno de acuerdo con la reacción 34, y empleando la isoterma de Langmuir, para calcular la densidad de corriente se tiene que:



$$j = nFv = nFk[O_2](1-\theta)\exp\frac{-\beta FE}{RT}$$

Si $\theta \rightarrow 0$ entonces tenemos

$$j = nFk[O_2]\exp\frac{-\beta FE}{RT}$$

De acuerdo con las suposiciones anteriores se esperaría tener una pendiente de Tafel de 120 mV, de acuerdo con

$$b = \frac{2.3RT}{\beta F} = \frac{2.3RT}{0.5F} = \frac{2.3 * 1987 * 298}{0.5 * 23060} = 120mV$$

Si el proceso controlante en la reducción de oxígeno sobre acero en medio alcalino es el que se especifica en la reacción 34, entonces los valores de pendientes Tafel serán del orden de 120 mV, de acuerdo con el cálculo teórico de la isoterma de Langmuir. En la tabla 3 se muestran las pendientes determinadas para acero al carbono y acero inoxidable obtenidas de la aplicación de la técnica coulométrica

3.8 Aplicación de la isoterma de Frumkin para predecir la pendiente de Tafel

En este caso si el proceso controlante en la reducción del oxígeno sobre la superficie del acero inoxidable es el propuesto en la reacción 35, en la tabla 3 puede verse que el valor de la pendiente de Tafel obtenida por el método coulométrico es de 60 mV, lo cual indica que la reacción sobre el acero inoxidable es más lenta respecto a la que se presenta en el acero al carbono probablemente asociada con el estado superficial del acero inoxidable. Debe considerarse que esta reacción presenta un proceso de dismutación, que se representa por las reacciones 26 y 27, considerando esto la Isoterma de Frumkin genera una pendiente de Tafel del orden de 59 mV. Este valor se obtiene realizando el tratamiento siguiente:

$$\begin{aligned} (O_2^-)_{ads} + H_2O &\Leftrightarrow OH_{ads} + O_{ads} + OH^- \\ k_1[O_2](1-\theta)\exp\left(-\frac{\beta r\theta}{RT}\right)\exp\left(-\frac{\beta FE}{RT}\right) &= k_{-1}\theta\exp\left(\frac{(1-\beta)r\theta}{RT}\right)\exp\left(\frac{(1-\beta)FE}{RT}\right) \\ \frac{\theta}{1-\theta}\exp\left(\frac{r\theta}{RT}\right) &= \frac{k_1}{k_{-1}}[O_2]\exp\left(\frac{FE}{RT}\right) \end{aligned}$$

La forma logarítmica de la isoterma de Frumkin es

$$\theta = \frac{2.3RT}{r} \log KC + \frac{FE}{r}$$

Si se desprecia el término preexponencial se obtiene

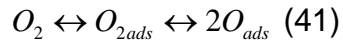
$$\begin{aligned} j_2 = Fk_2\theta\exp\left(\frac{\beta r\theta}{RT}\right)\exp\left(-\frac{\beta FE}{RT}\right) &= Fk_2\left(\frac{k_1}{k_{-1}}[O_2]\right)^\beta \exp\left(-\frac{\beta FE}{RT}\right)\exp\left(-\frac{\beta FE}{RT}\right) \\ j_2 = Fk_2\left(\frac{k_1}{k_{-1}}[O_2]\right)^\beta &\exp\left(-\frac{2\beta FE}{RT}\right) \end{aligned}$$

Entonces la pendiente de Tafel

$$b = \frac{2.3RT}{2\beta F} = \frac{2.3 * 1.987 * 298}{2 * 0.5 * 23060} = 0.059V$$

Para el caso del acero al carbón en solución de hidróxido de calcio $Ca(OH)_2$, el valor de la pendiente es de 150 mV, muy cercana al cálculo teórico y también coincide con los valores reportados por Zhao et al,^(106, 135) los cuales los obtuvieron por medio de la técnica coulométrica. Este valor de pendiente también coincide con los reportados por

Kanno et. al.⁽⁹⁰⁾ A este respecto la reacción 38, propuesta por Miyata⁽⁴⁸⁾, describe el primer paso de reducción del oxígeno sobre una superficie metálica, la reacción 38 también puede describirse así:



Esta reacción involucra la primera reacción (30) que es la etapa determinante del modelo propuesto por Jovancicevic,⁽¹⁴⁰⁾ esta reacción también proporciona una pendiente de 120 mV. Jovancicevic sugiere que esto conduce al rompimiento del enlace O – O de la molécula O₂, adsorbida sobre la superficie metálica. Se considera que la adsorción de especies “reducibles” y la desorción de especies reducidas, son procesos energéticos. Solo como dato de referencia para una distancia⁽¹⁴⁴⁾ de enlace O – O de 5 Å y sobre una superficie de 2.83 cm², 1.13x10¹⁵ átomos de oxígeno pueden formar una monocapa, y la energía involucrada en la desorción es (1.13x10¹⁵ * 1.6x10⁻¹⁹) / 2 ≅ 0.1 mJ.

Zinola et. al.⁽¹⁴⁵⁾ describen que han encontrado dos regiones de Tafel para la reducción del oxígeno sobre platino en soluciones ácidas, que son de 60 y 120 mV/decada, en rangos de sobrepotencial bajos y altos respectivamente, explicando que el mecanismo de reacción involucra dos procesos en paralelo^(146, 147). El primero consta de la transferencia de 4 electrones en la reducción del oxígeno molecular a agua (reacción 21) y el segundo involucra la transferencia de 2 electrones formando peróxido de hidrógeno (H₂O₂) (reacción 9 y 11), y en una segunda ruta el peróxido de hidrógeno (H₂O₂) se reduce a agua o difunde hacia el seno de la solución. La contribución de cada trayectoria a la reacción total depende de las condiciones experimentales^(145, 146, 148 - 151) Además observaron que la formación de peróxido de hidrógeno H₂O₂ se ve afectada por la cristalografía de los electrodos de platino.⁽¹⁴⁵⁾

A menudo se asume que el mecanismo de reducción de oxígeno involucra⁽¹⁵²⁾ la adsorción de O₂ sobre la superficie⁽¹⁵⁰⁾ seguido de la disociación de O₂ en dos átomos de O, como consecuencia de una serie de etapas de transferencia de electrones, reduciendo el átomo de O a O₂⁻, el cual se transporta a través del electrólito. También se ha reportado⁽¹⁵⁴⁾, que la reducción del oxígeno ocurre en dos etapas y que la difusión del O₂ en la superficie es el proceso dominante a potenciales bajos, mientras que otras

investigaciones^(155, 156) proponen a la etapa de transferencia de carga como determinante en la velocidad.

Song et al describen que las densidades de corriente de intercambio en dos regiones de la zona de Tafel pueden obtenerse al sobrepotencial cero,⁽¹⁵⁷⁾ comentan que en su experimento las pendientes de Tafel muestran desviaciones al comportamiento típico de -60 mV/decada⁽¹⁵⁸⁾ y -120 mV/decada⁽¹⁵⁹⁾ que refleja diferentes isothermas de adsorción (Langmuir, Temkin, etc) y diferentes etapas determinantes de velocidad⁽¹⁵⁷⁾. En la región baja de la pendiente de Tafel que corresponde a bajas densidades de corriente, las especies que contienen oxígeno (O^- y OH^-) son las especies adsorbidas en el electrodo bajo la condición de Temkin.^(158, 161) y en la región alta de la pendiente de Tafel correspondiente a densidades corriente elevadas, las especies que contienen oxígeno se adsorben escasamente sobre el electrodo bajo condiciones de adsorción de Langmuir. Es posible que las características cinéticas de la región alta de Tafel dependan más de la actividad electroquímica del catalizador, y no la adsorción⁽¹⁵⁷⁾.

Entre los esquemas de todas las reacciones,⁽¹⁶²⁾ la propuesta por Damjanovic et. al.⁽¹⁶¹⁾ se ha empleado satisfactoriamente para el estudio de reducción de oxígeno sobre platino en soluciones acuosas considerando reacciones en serie y en paralelo.

Las rutas comprenden una reducción directa de oxígeno (O_2) a agua (H_2O) (ruta 1), una reducción directa en paralelo a peróxido de hidrógeno (H_2O_2) (ruta 2) y una reducción más de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) a agua (H_2O) (ruta 3). Cada una de estas etapas se caracteriza por velocidades de reacción química, generalmente llamadas k_1 , k_2 y k_3 , respectivamente. Damjanovic describe el mecanismo como sigue:

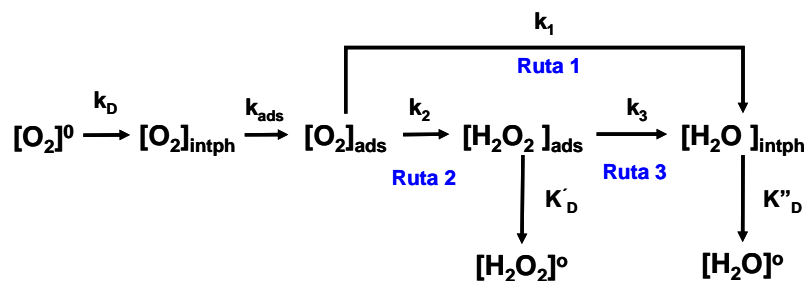


Figura 3.21. Rutas propuestas por Damjanovic para la reducción de oxígeno.^(161,162)

Y las constantes de velocidad de transporte de masa de oxígeno, peróxido de hidrógeno y la difusión de moléculas de agua, hacia y desde la superficie, se denominan k_D , k_D' y K_D , respectivamente. Superíndice significa especies localizadas en el seno de la solución (bulk), mientras que los subíndices "intph" y "ads" son para especies interfaciales y adsorbidas, respectivamente.

Dado que uno de los objetivos de este trabajo es demostrar que la velocidad de reacción de reducción del oxígeno es lenta sobre la superficie del acero inoxidable en soluciones alcalinas, esto puede demostrarse con el cálculo teórico de las pendientes de Tafel y los cálculos a partir de datos experimentales, los cuales concuerdan con la suposición hecha anteriormente. Una manera clara de apreciar esta aseveración es colocando en un diagrama de Evans ambas líneas asociadas a la reducción del oxígeno sobre acero al carbono y acero inoxidable. Este diagrama se construye considerando los valores de i_0 , reportados por Cui et. al.⁽²⁸⁾ para acero inoxidable (5.8×10^{-13} A/cm²), con una pendiente de Tafel de 110 mV/decada y acero al carbono (6.4×10^{-10} A/cm²), con una pendiente de Tafel de 190 mV/decada, Cui et. al.⁽²⁸⁾ reporta que estos valores corresponden a acero al carbono y acero inoxidable en la condición de llegada. Las condiciones bajo las cuales Cui et. al.⁽²⁸⁾ obtuvieron estos valores son semejantes a las reportados en este trabajo.

Tomando el valor teórico de E_{eq} , y experimentales de E_{corr} del acero al carbono y acero inoxidable y considerando los valores de i_0 , reportados por Cui et. al.⁽²⁸⁾, el diagrama de Evans sería el mostrado por la figura 3.22.

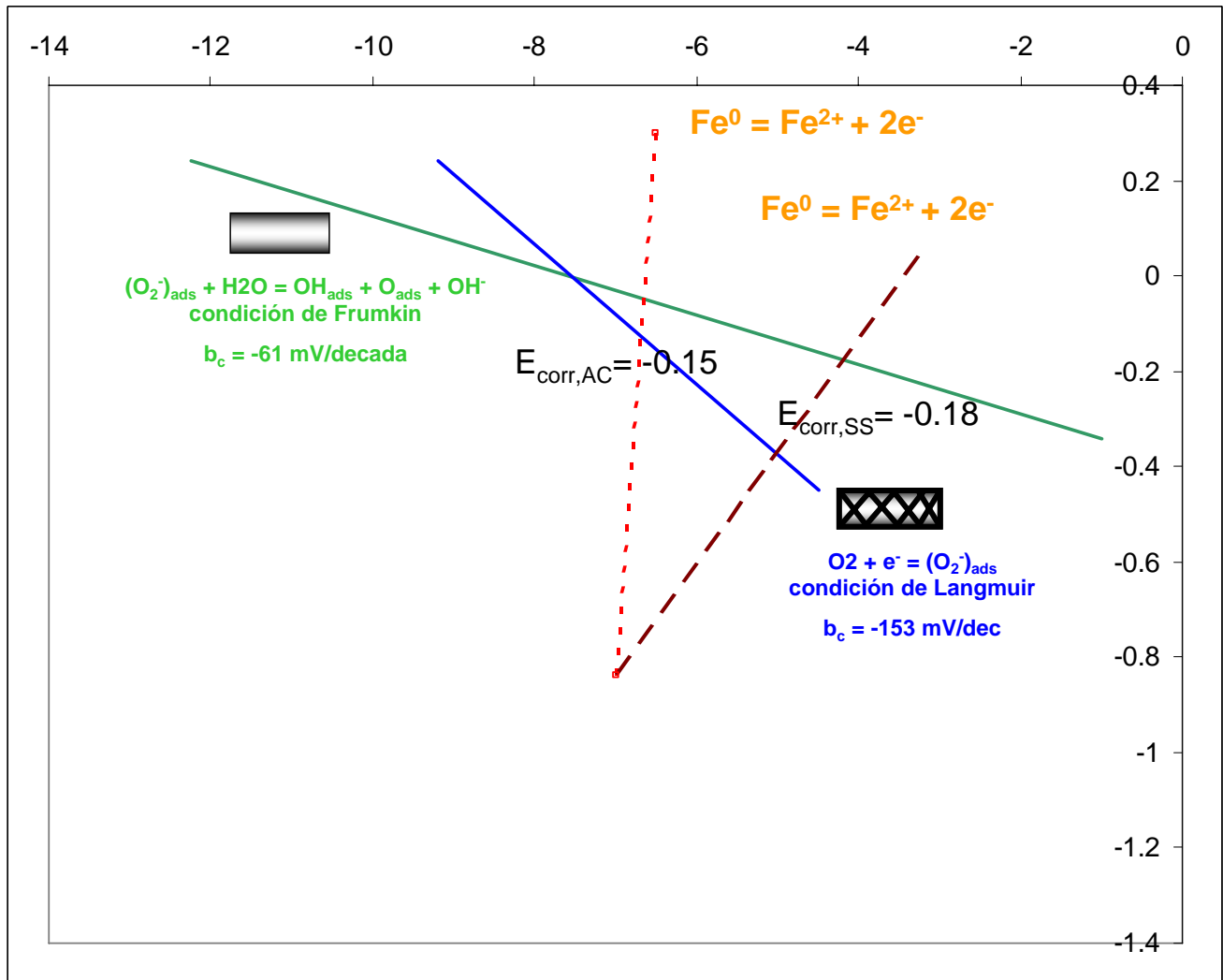


Figura 3.22 Representación esquemática de las pendientes catódicas (reducción de oxígeno) para acero al carbono y acero inoxidable.

Un argumento más para aseverar que la reacción de reducción del oxígeno sobre acero inoxidable es lenta comparada con la reducción de oxígeno sobre acero al carbono, es la formación de una película de óxido protectora (Cr_2O_3), pero cristalina, según Le Bozec.⁽¹⁶³⁾

La composición química y espesor de la película pasiva se han investigado ampliamente por técnicas analíticas de superficie, como espectroscopía fotoelectrónica de rayos x (XPS) y espectroscopia Auger.⁽¹⁶⁴⁻¹⁷¹⁾ Se conoce que las películas pasivas y estables formadas sobre acero inoxidable tienen una estructura bicapa compuesta de

hidróxido de cromo (Cr(OH)_3) en la capa externa y óxidos de hierro ricos en cromo, respecto a la composición de la aleación “bulk”.⁽¹⁷²⁻¹⁷⁴⁾

Las películas formadas por aleaciones inoxidables en presencia de iones Cl^- , también se han estudiado con técnicas de análisis de superficie^(175 – 181) y muestran que los iones Cl^- , se incorporan en la película, la mayor parte en la capa externa (capa de hidróxido). En contraste, la cantidad de datos disponibles sobre la composición y espesor de la película pasiva sobre el acero inoxidable, son escasos. Relativamente hay pocos datos sobre la estructura de películas pasivas de aceros inoxidables ferríticos y austeníticos, estudios recientes han mostrado que las películas pasivas son cristalinas⁽¹⁸²⁾.

Le Bozec et al.^(136,163) enfatizan que las capas de óxido influyen en la reducción del oxígeno, pero es notable que la corriente de reducción es mucho más baja sobre muestras pasivas que sobre muestras prereducidas o pulidas. Okuyama y Haruyama⁽¹³⁷⁾ reportan un comportamiento similar para la reducción de oxígeno sobre acero Fe – 18% Cr pasivo en soluciones neutras. Esto significa que la reducción de oxígeno sobre superficies pasivas no se encuentra limitada por transporte de masa en la solución, tal comportamiento no permite la estimación del número de electrones involucrados en el proceso de reducción.

Le Bozec^(136,163) trabajó con aceros inoxidables 316 L y 904 en solución de NaCl, reporta que la película pasiva del 316L tiene una estructura bicapa: capa de óxido interna con la siguiente composición 0.4 Cr^{3+} , 0.5 Fe^{3+} , 0.1 Fe^{2+} , espesor de 24 \AA , y la capa de hidróxido externa de Cr^{3+} , con espesor de 4 \AA . La relación $\text{Fe(ox)}/\text{Cr(ox)}$ de la parte interna de la película de óxido es del mismo orden que después del proceso de pulido y la película pasiva es mas delgada que la formada sobre la superficie pasiva, esto puede apreciarse en la tabla siguiente:

Tabla 4 composición, estructura y composición de las superficies de aceros 316L y 904L. ⁽¹⁶³⁾

Table 3
Composition, structure and thickness of the 316L and 904L alloy surfaces after the different treatments

Alloy	Surface treatment	Structure	Composition (mole fraction)	Layer thickness (Å)
316L	Mechanical polishing	Non-stratified film	0.40 Fe ³⁺ ox 0.15 Fe ²⁺ ox 0.45 Cr ³⁺ ox	20 ± 2
316L	Passivation 1 min at 145 mV in NaCl 0.02 M	Stratified film	inner layer { 0.50 Fe ³⁺ ox 0.10 Fe ²⁺ ox 0.40 Cr ³⁺ ox outer layer Cr ³⁺ hy	24 } 28 ± 3 4
316L	Chemical treatment (HF and HNO ₃) and 24 h in air	Non-stratified film	0.20 Fe ³⁺ ox 0.40 Cr ³⁺ ox 0.40 Cr ³⁺ hy	20 ± 2
904L	Mechanical polishing	Non-stratified film	0.05 Fe ³⁺ ox 0.29 Fe ²⁺ ox 0.15 Fe ²⁺ hy 0.32 Cr ³⁺ ox 0.08 Cr ³⁺ hy 0.11 Ni ²⁺ hy	19 ± 2

Este resultado puede parecer sorprendente porque generalmente se espera que la pasivación aumente con el contenido de óxidos de cromo en la superficie. Esto es cierto en el caso de las películas pasivas formadas en solución ácida, pero se sabe que las películas pasivas formadas en solución neutra contienen menos óxido de cromo que las películas formadas en soluciones ácidas.⁽¹⁷⁷⁾ Así las superficies pasivas y pulidas tienen una cinética de reducción de oxígeno más compleja que parece estar vinculada con la presencia de óxidos Fe (III), que se reducen en el mismo rango de potencial. Le Bozec^(136,163) reporta que la pasivación electroquímica de la superficie del acero inoxidable (SS) resulta en una estratificación de la película de óxido con la formación de una capa externa de hidróxido de cromo que participa en la limitación de la difusión del oxígeno. En estos dos casos, superficie pasiva y pulida, la reducción del oxígeno se desconoce. Sin embargo, algunos estudios han demostrado que una reducción parcial de óxidos de hierro es necesaria para permitir una mejor reducción de oxígeno⁽¹⁷⁸⁾, lo cual sugiere que el hierro trivalente se reduce a su estado de oxidación 2. Según Stratmann y Muller⁽¹⁸³⁾, el oxígeno se reduce en el interior de los óxidos de hierro, la velocidad de reacción es proporcional al número de sitios de Fe (II). Como el hierro parece jugar un papel importante en la reacción de reducción de oxígeno, se ha

calculado la cantidad de especies de hierro Fe^{3+} y Fe^{2+} a partir de mediciones de XPS para películas de óxido formado en aleaciones 316L y 904L, tabla 5.

Tabla 5. Cantidad de especies de Fe^{3+} y Fe^{2+} de las películas formadas sobre acero 316L y 904L. ⁽¹⁶³⁾

Table 4
Amount of iron species, Fe^{3+} and Fe^{2+} measured by XPS for the oxide films formed on 316L and 904L alloys, as a function of the surface treatments^a

Alloy	Surface treatment	Fe ²⁺ and Fe ³⁺ content evaluated after the XPS analysis (at. cm ⁻²)		
		Fe ^{2+, 3+} total	Fe ³⁺	Fe ²⁺
316L	Mechanical polishing	4.5×10^{15}	3.3×10^{15}	1.2×10^{15}
316L	Prereduction	4.5×10^{15a}	0 ^a	4.5×10^{15a}
316L	Passivation (1 min at 145 mV)	4.9×10^{15}	4.1×10^{15}	0.8×10^{15}
316L	Chemical treatment	1.6×10^{15}	1.6×10^{15}	0
904L	Mechanical polishing	4.0×10^{15}	1.4×10^{15}	3.6×10^{15}

^a Estimated.

Las superficies pulidas y pasivas contienen una mezcla de óxidos de Fe(II) y Fe(III). Estos permiten una menor velocidad de reducción de O_2 , respecto a las superficies prereducidas, pero más elevada que en una superficie tratada químicamente. La presencia de hierro divalente en la película de óxido mejora la reducción de oxígeno, lo que significa que la naturaleza y la estructura de los óxidos generados por el hierro divalente probablemente tienen buenas propiedades de conducción (electrónica y/o iónica).

Si la cantidad de Fe (II) hace más fácil la reducción del oxígeno, los procesos también están limitados por la difusión del oxígeno a través de la película por acceso limitado de oxígeno a la superficie de metal y/o una modificación de la conductividad del óxido, de hecho, el exterior formado de hidróxidos de cromo después de la pasivación parece actuar como una barrera para la difusión del O_2 , que probablemente son responsables de la diferente intensidad de reducción del oxígeno en superficies pasivas y pulidas del acero 316L, dado que el contenido de Fe(ox) es idéntico. Ver tabla 5

De acuerdo con lo reportado por Le Bozec, ^(136,163) sobre las superficies pasivas se ha comprobado que la película de óxido tiene una estructura bicapa, óxidos internos de hierro (Fe) y cromo (Cr) y externo de hidróxido de cromo ($\text{Cr}(\text{OH})_3$). Le Bozec demuestra que la velocidad de reducción del oxígeno está relacionado parcialmente con el contenido de Fe^{2+} , en la película. Dicha velocidad se incrementa en el orden siguiente: superficie tratada químicamente < superficie pasiva < superficie pulida <

superficie prereducida. Los datos reportados sugieren que el óxido de níquel mejora la reducción del O_2 , mientras que el óxido y el hidróxido de cromo desempeñan un papel importante en la inhibición de la reducción de O_2 .

De acuerdo con lo descrito anteriormente se propone el siguiente mecanismo de reducción de oxígeno de la figura 3.24. Dado que Maurice et. al.⁽¹⁸¹⁾ reportan que las películas de óxido son cristalinas, y que Le Bozec y van Heuveln et al.^(184, 185) demuestran que la reducción de oxígeno en superficies pasivas no está controlada por la difusión del oxígeno en la solución, esto hace suponer que la reducción del oxígeno estará controlada por la difusión de éste a través de la película de óxido, ya que si esta es cristalina, y haciendo una analogía con la cristalinidad de los metales, esta puede tener defectos, por lo tanto, en el caso de la reducción del oxígeno estos defectos afectan el proceso de reducción del O_2 , el cual inicia con la adsorción de O_2 sobre la superficie (película de óxido), seguido de la disociación de O_2 en dos átomos de oxígeno (O). Entonces un átomo de oxígeno se carga eléctricamente y en consecuencia una serie de etapas de transferencia de electrones, reduce el átomo de O a O_2^- , el cual se aleja de la superficie transportándose a través del electrolito. La figura 3.23 intenta ejemplificar el proceso de adsorción descrito anteriormente.

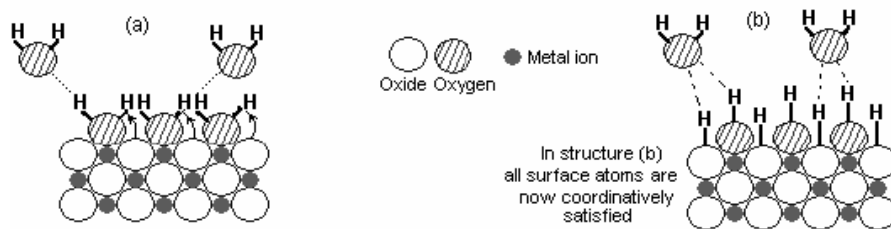


Figura 3.16. a) Hidratación de un sitio localizado, b) adsorción disociativa

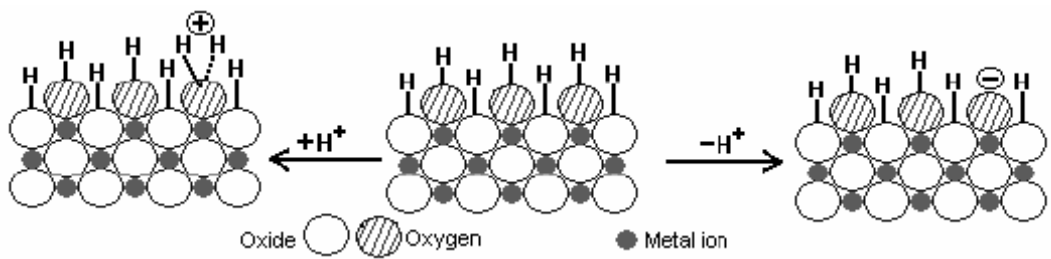


Figura 3.23. Modificación de carga superficial por cambio localizado de pH causado por la formación de O_2^-

Se ha encontrado que la velocidad de las reacciones no sólo depende de la resistencia de la película de óxido, sino también de la concentración de vacancias de oxígeno en la superficie de películas de óxido $[c_{V_o^{..}}]$, que parecen actuar como sitios catalizadores de la reacción. Aun cuando las vacancias de oxígeno han sido implicadas en el pasado en la evolución de oxígeno en reacciones sobre óxido electrocatalítico, ahora las vacancias se han involucrado también en la reacción de reducción del oxígeno.

En este punto vale la pena informar el número de estados “bandgap” (de banda prohibida) en la capa barrera de una película pasiva. Suponiendo que los estados son vacancias de oxígeno, que actúan como pozos cuánticos, se puede hacer un análisis de Mott-Schottky para determinar que la concentración de las vacancias de oxígeno dentro de películas pasivas en muchos de los metales es del orden de $10^{21}/\text{cm}^3$, en cuyo caso la distancia promedio entre estos estados es 10^{-7} cm o 1 nm. Este es, por ejemplo, del mismo orden de magnitud que el espesor de la película de óxido que se forma en el platino y es sólo ligeramente más pequeño que el de las películas que forman el hierro, el níquel y cromo (1-3 nm), lo que sugiere que entre estados de banda prohibida (bandgap) (si estos son defectos puntuales) podrían no ser importantes. Generalizar este tema es difícil, porque las vacancias de oxígeno no se distribuyen de manera uniforme (la mayor concentración está en la interfase metal/capa barrera, donde se crean, y la menor concentración en la interfase película/solución, donde las vacancias se eliminan).

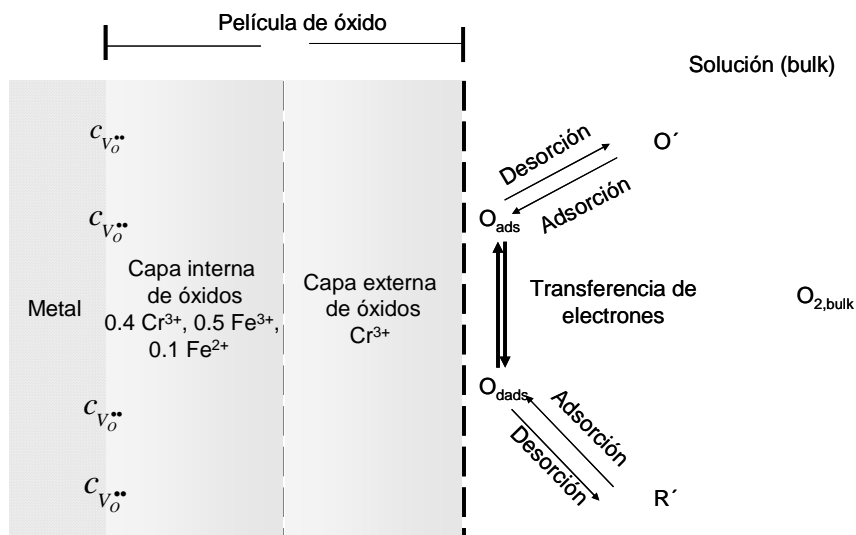


Figura 3.24. Representación del mecanismo de reducción de oxígeno

Capítulo 4

4 Conclusiones

Potenciales de corrosión y corriente galvánica

- a) De acuerdo con los valores de E_{corr} de la gráfica 6, el acero inoxidable tiene un buen comportamiento ya que su valores de potencial tienden a la pasivación de acuerdo al criterio de la Norma ASTM C876.
- b) Los valores de E_{corr} del acero al carbón al igual que los del acero inoxidable tienen la tendencia de ser menos negativos y eso significaría que están en la zona de pasivación.
- c) Respecto a los valores de I ($\mu A/cm^2$) estos indican que el comportamiento de los metales cuando están juntos y mantienen una misma relación de área, puede verse que la corriente no es significativa como para que se desarrolle un problema de corrosión serio, lo cual permite inferir que es posible utilizar el acero inoxidable dentro de la rehabilitación de estructuras.

Reducción de oxígeno

Se aplicó de manera efectiva la técnica coulóstática para la evaluación del sistema acero al carbono/acero inoxidable.

La manera de medir la efectividad de la técnica fue utilizando una celda "Dummy", con la cual se alcanzó buena reproducibilidad en los resultados.

Otro resultado que refuerza la aplicabilidad de la técnica coulóstática es la obtención experimental de los valores de R_p o R_{ct} , C_{dl} y b_c , que coinciden con los datos reportados por otros investigadores.

Los valores de la pendiente de Tafel b_c determinada por el método coulóstático indican que el mecanismo de reducción del oxígeno sobre acero al carbono en medio alcalino es más rápido ya que la pendiente determinada analíticamente y experimentalmente es de 120 mV/dec, este valor coincide con el reportado por investigadores que asocian este valor al mecanismo propuesto por Jovancicevic, y Bockris.

En el caso de la b_c determinada por método coulométrico indican que el mecanismo de reducción del oxígeno sobre acero inoxidable en medio alcalino es más lento comparado con el de acero al carbono, ya que la pendiente determinada analíticamente y experimentalmente es de 60 mV/dec. Este valor se asocia con el mecanismo de adsorción de oxígeno, además del fenómeno de difusión a través de la película de óxido.

Esto puede describirse con el modelo de la figura 3.23 de acuerdo con lo reportado por investigadores como Maurice y Le Bozec et. al. que demuestran la influencia de la cristalinidad de las películas de óxido formadas sobre el acero inoxidable, esta cristalinidad se supone que participa en el proceso de reducción del oxígeno ya que el proceso de adsorción del O_2 , está seguido de la disociación de O_2 en dos átomos de O, donde uno de los átomos se reduce a O_2^- .

Como consecuencia de una serie de etapas de transferencia de electrones, dicha adsorción probablemente suceda en un sitio catalítico dentro la capa interna de la película pasiva tal como reportan Le Bozec et al y M. Kamrunnahar et al.^(136,186) Esto indicaría que el proceso de reducción del oxígeno sobre acero inoxidable es lento porque el O_2 difunde desde la capa externa de óxidos hasta la interna de óxidos de la película pasiva de acuerdo con Le Bozec. Por lo tanto la reducción solo se llevaría a cabo hasta que el átomo de oxígeno encuentre un sitio adecuado para reducirse. Dichos sitios pueden ser óxidos de hierro y/o las vacancias de oxígeno.

Capítulo 5

Bibliografía

- 1.- Fuente tesis maestría I.Q. María del Carmen vadillo Velázquez, “seguimiento del proceso de la corrosión del acero de refuerzo en pilotes de concreto, México, D.F. 2004
- 2.- Fuente SIPUMEX comunicación directa Ing. Sergio Espinosa Mares, Conservación de Carreteras, SCT, 2005
- 3.- Madrid Martínez M, Acosta TA, del Valle Moreno A, Pérez-Quiroz J Trinidad, Backkhoff MA, Carrion Viramontes F. “Corrosion damage evaluation and diagnosis of bridges in the Mexican highway network”. In: Bakht Baidar, editor. Proceedings of the 3rd International conference on structural health monitoring & intelligent infrastructure. Canada, Aftab Mufti: JMBT Structures Research Inc.; 2007. p. 6
- 4.- Andrés torres Acosta, Gilberto Núñez Rodríguez, Miguel Ángel Backhoff, Miguel Martínez Madrid, Mario Aguilar Martel “Aplicación de un sistema de información, geoestadística para la evaluación ambiente-corrosión en la degradación de la infraestructura de puentes”, , Revista de Ingeniería de Construcción Vol. 20, No. 3 diciembre 2005
- 5.- Torres, A. Martínez, M. Del Valle, Angélica y Pérez, J “El uso de nuevas tecnologías en el mantenimiento, conservación en la infraestructura de puentes en México que presenta daños por corrosión”,. Revista Ingeniería de Construcción, Vol. 19, No. 2, Agosto 2004
- 6.- Fuente reporte puente unidad emitido por centro SCT Campeche residencia general de conservación de carreteras mayo 2005
- 7.- Li L, Sagüés AA. Chloride corrosion threshold of reinforcing steel in alkaline solutions-open-circuit immersion tests. Corrosion 2001; 57(1):19–28.
- 8.- Gerhardus H Koch, Michael PH Brongers, Neil G. Thompson, Y. Paul Virmani Corrosion costs and preventive strategies in the United States Publication no. FHWA-RD-01-156, CC Technologies Laboratories, Inc. Dublin, Ohio US Federal Highway Administration, Turner–Fairbank Highway Research Center, McLean, Virginia J.H. Payer Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio.
- 9.- Arminox reports: Pier in Progreso. Mexico inspection report evaluation of the stainless steel reinforcement. March 1999.

- 10.- Gregory K. Yorkston, General Manager, Report Arminox Australia Pty. Ltd, Solving the problems of chloride induced corrosion in marine structures using stainless steel reinforcing
- 11.- William H. Hartt, Rodney G. Powers, Virginie Leroux and Diane K. Lysogorski, A critical literature review of high performance reinforcement corrosion performance in concrete bridge Applications, corrosion research paper # 000308, march 2004
- 12.- Herrera MJ, Torres-Acosta AA, Perez-Quiroz JT, Martinez M. Electrochemical evaluation of galvanized rebars in alkaline solutions with an inhibitor, In: Corrosion of infrastructure, chapter 3; Cementitious systems—monitoring, ECS transactions, vol. 3, Issue 13. The Electrochemical Society; 2007. p. 139
- 13.- Carpio JJ, Perez-Lopez T, Genesca J, Martinez L. Rehabilitation of a damaged reinforced concrete bridge in a marine environment, Repair and rehabilitation of reinforced concrete structures the state of the art. In: Proceedings of international seminar, PB ASCE. 1997
- 14.- Castro-Borges P, Troconis-Rincón O, Moreno EI, Torres-Acosta AA, Martínez-Madrid M, Knudsen A. Materials Performance 2002;41(10):50
- 15.- Treadaway KWJ, Cox RN, Brown BL. Durability of corrosion resisting steels in concrete. Proceedings Institution Civil Engineers 1989;86:13–27
- 16.- Carpio JJ, Perez-Lopez T, Genesca J, Martinez L. Rehabilitation of a damaged reinforced concrete bridge in a marine environment, Repair and rehabilitation of reinforced concrete structures the state of the art. In: Proceedings of international seminar, PB ASCE. 1997
- 17.- Sorensen B Jensen PB, Maanh E. The corrosion properties of stainless steel reinforcement. In: Page CL, Treadaway KWJ, Bamforth PB, editors. Corrosion of reinforcement in concrete. New York: Elsevier Applied Science; 1990
- 18.- Nurnberger U, editor. Stainless steel in concrete. European Federation of Corrosion publications, vol. 18. London: Institute of Materials; 1996
- 19.- McDonald DB, Pfeifer DW, Sherman MR. Corrosion evaluation of epoxy coated. In: Metallic clad and solid metallic reinforcing bars in concrete. Publication number FHWA-RD-98-153. US Department of Transportation Federal Highway Administration; 1998, p. 127

- 20.- Bertolini L, Gastaldi M, Pastore T, Pedefferri MP, Pedefferri P. Effects of galvanic coupling between carbon steel and stainless steel reinforcement in concrete. In: International conference on corrosion and rehabilitation of reinforced concrete structures. 1998.
- 21.- Bertolini L, Gastaldi M, Pastore T, Pedefferri MP. Effect of chemical composition on corrosion behaviour of stainless steel in chloride contamination and carbonated concrete, properties and performances. In: Proceedings of 3rd European congress stainless steel '99, vol. 3. Chia Laguna: AIM; 1999.
- 22.- Bertolini L, Pedefferri P. Laboratory and field experience on the use of stainless steel to improve durability of reinforced concrete. Corrosion Review 2002;20: 129
- 23.- Knudsen A, Jensen FM, Klinghoffer O, Skovsgaard T. Cost-effective enhancement of durability of concrete structures by intelligent use of stainless steel reinforcement. In: International conference on corrosion and rehabilitation of reinforced concrete structures. 1998
- 24.- Knudsen A, Skovsgaard T. Stainless steel reinforcement. Concrete Engineering 2001;5(3):59.
- 25.- Klinghoffer O, Frolund T, Kofoed B, Knudsen A, Jensen FM, Skovsgaard T. Practical and economic aspects of application of austenitic stainless steel, AISI 316, as reinforcement in concrete. In: Mietz J, Polder R, Elsener B, editors. Corrosion of reinforcement in concrete: Corrosion mechanisms and corrosion protection. 2000
- 26.- Cochrane DJ. Efficient use of stainless steel reinforcement for bridge structure. In: Swamy RN, editor. Infrastructure regeneration and rehabilitation improving the quality of life through better construction: A vision for the next millennium. Sheffield: Sheffield Academic Press; 1999
- 27.- Hope B. Some corrosion aspects of stainless steel reinforcement in concrete. Final report of MTO special project Q900076, MI-181. 2001
- 28.- Cui F, Janney W, Sagues A. Cathodic behavior of stainless steel 316LN reinforcing bars in simulated concrete pore solutions. Paper 08323. Corrosion 2008, NACE International, Houston; 2008

- 29.- Webster HA. A discussion on cell action as it refers to steels in concrete, COR-97-7810-N. CORRENG Consulting Service Inc., Downsview (Ontario); 1997
- 30.- Seibert PJ. Galvanic corrosion aspects of stainless and black steel reinforcement in concrete. M. Sc. thesis. Queen's University; 1998
- 31.- Guide for surface preparation for the repair of deteriorated concrete resulting from reinforcing steel corrosion. International Concrete Repair Institute; 1995. Guide line no. 03730
- 32.- Andrés Antonio Torres Acosta, José Trinidad Pérez Quiroz, Augusto Jorge Ramírez Rentería, Miguel Martínez Madrid, "Parámetros Electroquímicos de Barras de Acero Inoxidable en Concreto Contaminado por Cloruros en Presencia de Esfuerzos Residuales", Publicación Técnica No. 207 Secretaria de Comunicaciones y Transportes/Instituto Mexicano del Transporte.
- 33.- www.stainlesssteel.com/stainlesssteelinformation.shtml/sssguide
- 34.- Brown, B L Harrop, D Treadaway, K W J Corrosion Testing of Steels for Reinforced Concrete. Corrosion Testing and Monitoring \Preprints\, London, England, Mar.-Apr. 1977, pp. 103-115, 1977
- 35.- Treadaway KWJ, Cox RN, Brown BL. Durability of corrosion resisting steels in concrete. Proceedings Institution Civil Engineers 1989;86:13–27.
- 36.- Sorensen B Jensen PB, Maanh E. The corrosion properties of stainless steel reinforcement. In: Page CL, Treadaway KWJ, Bamforth PB, editors. Corrosion of reinforcement in concrete. New York: Elsevier Applied Science; 1990.
- 37.- Nurnberger U, editor. Stainless steel in concrete. European Federation of Corrosion publications, vol. 18. London: Institute of Materials; 1996.
- 38.- McDonald DB, Pfeifer DW, Sherman MR. Corrosion evaluation of epoxy coated. In: Metallic clad and solid metallic reinforcing bars in concrete. Publication number FHWA-RD-98-153. US Department of Transportation Federal Highway Administration; 1998, p. 127.
- 39.- P. Pedefferri, L. Bertoloni, F. Bolzoni y T. Pastore, "Behavior of stainless steels in concrete", Repair and rehabilitation of reinforced concrete structures the state of the art (ASCE), 1997, p. 192.

- 40.- Bertolini L, Gastaldi M, Pastore T, Pedefferri MP, Pedefferri P. Effects of galvanic coupling between carbon steel and stainless steel reinforcement in concrete. In: International conference on corrosion and rehabilitation of reinforced concrete structures. 1998.
- 41.- Hope B. Some corrosion aspects of stainless steel reinforcement in concrete. Final report of MTO special project Q900076, MI-181. 2001.
- 42.- N. Le Bozec, "Influence of Stainless Steel Surface Treatment on the Oxygen reduction Reaction in Seawater", corrosion Science 43(2001) 765-786.
- 43.- Darwin, D., J. Browning, T.V. Nguyen, and C.E. Locke. 2002. Mechanical and Corrosion Properties of a High-Strength, High Chromium Reinforcing Steel for Concrete. SD2001-05-F. Lawrence, KS: University of Kansas Center for Research.
- 44.- BSSA Report "The Use of Stainless Steel Reinforcement in Bridges" April 2003.
- 45.- UK Concrete Society, Guidance on the use of stainless steel reinforcement, Berkshire, UK, 1998.
- 46.- BS 6744: Stainless steel bars for the reinforcement of and use in concrete – Requirement and test methods, British Standard Institution, s.l., 2001.
- 47.- S.LJ. Gojkovic, S. K. Zečević , M. D. Obradović and D. M. Dražić; "Oxygen Reduction on a Duplex Stainless Steel" Corrosion Science, Vol 40, No. 6 PP 849-860 1998.
- 48.- Yoshikazu Miyata and Shukuji Asakura," Oxygen Reduction reaction at Rust Free Iron Surface in Neutral Unbuffered Chloride Solutions", corrosion Science, 44,33 (2002), 589-602.
- 49.- Alexei Davydov, Konstantin V. Rybalka, Louiza A. Beketaeva, George R. Engelhardt, Palitha Jayaweera and Digby D. Macdonald "The Kinetics of Hydrogen Evolution and Oxygen Reduction on Alloy 22", Corrosion Science 47, (2005) 195-215.
- 50.- A.A. Sagues, S. Virtanen and P Schmuki, Oxygen Reduction on Passive Steel and Cr Rich Alloys for Concrete Reinforcement, Passivation of Metals and Semiconductors, and Properties of thin Oxide Layers; pp 305-310. Philippe Marcus and Vincent Maurice, Eds. Elsevier. Amsterdam 2006

- 51.- Oldfield, J.W. Electrochemical Theory of Galvanic Corrosion, Galvanic Corrosion, ASTM STP 978;Harvey P. Hack Editor American Society for Testing and Materials; Philadelphia, 1988, pp 5-22
- 52.- Brenet, J. P. and Traore, K., Transfer Coefficients in Electrochemical Kinetics. Academic Press, London, 1971, p. 36
- 53.- Pickett, D. J., Electrochemical Reactor Design. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1977, p. 53.
- 54.- Mansfeld, F. Corrosion, Vol. 27, 1971, p. 436
- 55.- Lee, T. S., Chemical Engineering. April 1985, p. 89
- 56.- IUPAC definition (IUPAC Compendium of Chemical Terminology 2nd Edition (1997)
- 57.- Nestor Perez Electrochemistry and Corrosion Science, Edition: illustrated Publicado por Springer, 2004 ISBN 1402077440
- 58.- Wagner, C. Journal of the Electrochemical Society. Vol. 98, 1951, p. 116
- 59.- Waber, J. T. Journal of the Electrochemical Society. Vol. 101, 1954, p. 271
- 60.- Munn, R. S., Materials Performance. Vol. 21. August 1982, p. 29
- 61.- A. J. de Bethune, N. A. S. Loud, and C. V. King. Standard Aqueous Electrode Potentials and Temperature Coefficients at 25 °C, J. Electrochemical Society. 112, 107 (1965)
- 62.- Frumkin, A. N. Russian chemical Reviews, Vol 34, No 10, p 717
- 63.- A. J. de Bethune, N. A. S. Loud, and C. V. King. Standard Aqueous Electrode Potentials and Temperature Coefficients at 25 °C, J. Electrochemical Society. 112, 107 (1965)
- 64.- Bockris, I. O'M., Modern Aspects of Electrochemistry. Butterworth Press, London, 1954, p. 220
- 65.- Bianchi, G., Mezza, F., and Mussini, T. 2nd international Congress on Metallic Corrosion. New York, 1963, p. 893
- 66.- Devanathan, M. A. V. and Stachurski, Z. Journal of the Electrochemical Society, Vol. 111, 1964, p.619
- 67.- Wilde, B. E., Corrosion Science, Vol. 7, 1967, p. 315

- 68.- O'Brien, R. N. and Seto, P. *Journal of the Electrochemical Society*. Vol. 117, 1970, p. 32
- 69.- Newman, J. F. and Shreir, L. L., *Corrosion Science*. Vol. 9, 1969, p. 631
- 70.- *Handbook of analytical techniques in concrete science and technology; principles, techniques and applications*, Chapter 12 edited by Ramachandran V.S, and Beaudoin, James. J, Institute for Research in Construction National research Council Canada Ottawa, Ontario Canada, Noyes Publications, Park Ridge , new jersey, USA/William Andrew publishing, LLC Norwich, New York, USA
- 71.- Slater, J., *Corrosion of Metals in Association with Concrete*, ASTM STP 818, p. 83, ASTM, Philadelphia, PA (1983)
- 72.- Borgard, B., Warren, C., Somayaji, S., and Heidersbach, R., *Corrosion Rates of Steel in Concrete*, (N. S. Berke, V. Chaker, and D. Whiting, eds.), ASTM STP 1065, pp. 174–188, ASTM, Philadelphia, PA (1990)
- 73.- Litvan, G., and Bickley, J., *Concrete Durability*, (J. Scanlon, ed.), ACI SP 100, pp. 1503–1515, Detroit, MI (1987),
- 74.- Cady, P. D., *Corrosion of Reinforcing Steel in Concrete - A General Overview of the Problem*, *Chloride Corrosion of Steel in Concrete*, ASTM 629, pp. 3–11, Philadelphia (1977)].
- 75.- Flis, J., Sehgal, A., Li, D., Kho, Y. T., Sabotl, S., Pickering, H., Osseo- Asare, K., and Cady, P. D., *Condition Evaluation of Concrete Bridges Relative to Reinforcement Corrosion*, Volume 2: Method for Measuring the Corrosion Rate of Reinforcing Steel, SHRP-S324, National Research Council, Washington DC. (1992)
- 76.- Mailvaganam, N. P., and Alexander, T., *Selection of Repair Materials with Expert Advice*, *Concrete Repair Bulletin*, pp. 12–15 (1996)
- 77.- ASTM G59 - 97(2009) Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements
- 78.- ASTM G109 - 07 Standard Test Method for Determining Effects of Chemical Admixtures on Corrosion of Embedded Steel Reinforcement in Concrete Exposed to Chloride Environments

- 79.- Rodriguez, P., Ramirez, E., and Gonzalez, J. A., Methods for Studying Corrosion in Reinforced Concrete, *Mag. Concr. Res.*, 46:81–90 (1994)
- 80.- Van Leeuwen, H.P. The coulostatic impulse technique a critical review of its features and possibilities” , *Electrochimica Acta*, 1978, vol 23, pp 207 - 218
- 81.- G. C. Barker, **in**: Transactions of the Symposium on Electrode Processes, Ed. E. Yeager (Wiley, New York, 1961) p. 325.
- 82.- Paul Delahay Coulostatic Method for the Kinetic Study of Fast Electrode Processes. I. Theory, *J. Phys. Chem.*, 1962, 66 (11), pp 2204–2207 Publication Date: November 1962
- 83.- W. H. Reinmuth An Impulse (Coulostatic) Relaxation Method for the Study of Rapid Electrode Processes, C. E. Wilson, *Anal. Chem.*, 1962, 34 (9), pp 1159–1161 Publication Date: August 1962
- 84.- Glass, G. K., “An assessment of the coulostatic method applied to the corrosion of steel in concrete”, *Corrosion Science*, 37 (1995) 597-605
- 85.- Hassanein, A.M., G.K. Glass, N.R. Buenfeld The use of small electrochemical perturbations to assess the corrosion of steel in concrete”; Department of Civil Engineering, Imperial College, London SW7 2BU, UK NDT&E International, Vol. 31, No. 4, pp. 265-272, 1998
- 86.- Van Leeuwen, H.P. The coulostatic impulse technique a critical review of its features and possibilities”, , *Electrochimica Acta*, 1978, vol 23, pp 207-218
- 87.- Susan R. Mikkelsen, and William C. Purdy Coulostatic electrochemical detection in flow injection analysis *Anal. Chem.*, 1987, 59 (2), 244-247
- 88.- Sherwood, W. G, Untereker, D. F. and Stanley Bruckenstein Coulostatic Deposition of Metals at Underpotential II. The Effect of Heterogeneous Chemical Reactions on the Potential Relaxation Process, *J. Electrochem. Soc. Electrochemical Science and Technology*, Vol 125, No. 3 March 1978]
- 89.- Untereker, D. F, Sherwood, W. G. and Stanley Bruckenstein Coulostatic Deposition of Metals at Underpotential II. Potential Relaxation in the Absence of Chemical Reactions, *J. Electrochem. Soc. Electrochemical Science and Technology* March 1978, Vol. 125, No. 3

- 90.- Ken-ichi Kanno, Masayuki Suzuki, and Yuichi Sato, [An Application of Coulostatic Method for Rapid Evaluation of Metal Corrosion Rate in Solution, J. Electrochem. Soc. Electrochemical Science and Technology September 1978, Vol, 125, No. 9
- 91.- Paul Delahay Fundamentals of Coulostatic Analysis Anal. Chem., 1962, 34 (10), 1267-1271
- 92.- Nagy Z. and Arden J. T. Error Analysis of the Coulostatic Technique and Comparison to Other D-C Relaxation Techniques for the Measurement of Kinetics of Electrode Reactions, J. Electrochem. Soc. Electrochemical Science and Technology April 1983, Vol. 130, No. 4
- 93.- Kopistko, O.A, M.K. Nauryzbaev [On the theory of the coulostatic pulse technique as applied to redox electrodes with two consecutive charge transfer steps”, Journal of Electroanalytical Chemistry 451 (1998) 19–27]
- 94.- H. Relier and E. Kirowa-Eisner, The Coulostatic Method: Analysis of Error and Computation of Parameters J. Electrochem. Soc. Electrochemical Science and Technology Vol. 127, No. 8 August 1980]
- 95.- Hannah Relier and Emilia Kirowa-Eisner The Coulostatic Method with Finite Pulse Width, J. Electrochem. Soc. Electrochemical Science and Technology January 1987 Vol. 134, No. 1
- 96.- Noriko Sato y Masayuki Suzuki AC Impedance and Coulostatic Studies on Electrochemical Detection of 2-Mercaptobenzothiazole in a Copper Electroless Plating Bath, J. Electrochem. Soc. Electrochemical Science and Technology July 1988, Vol. 135, No. 7
- 97.- Paul Delahay, y Akiko Aramata Coulostatic Method for the Kinetic Study of Fast Electrode Processes. II. Experimental Results J. Phys. Chem., 1962, 66 (11), 2208-2210
- 98.- Delahay, P. Coulostatic Method for the Kinetic Study of Fast Electrode Processes. I. Theory Paul Delahay, J. Phys. Chem., 1962, 66 (11), pp 2204–2207 Publication Date: November 1962
- 99.- Reinmuth Theory of Coulostatic Impulse Relaxation W. H. Reinmuth, Anal. Chem., 1962, 34 (10), 1272-1276

- 100.- ASTM C876-91 reapproved 1999. Standard test method for half-cell potentials of uncoated reinforcing steel in concrete.
- 101.-Page CL, Treadway KWJ. Aspects of the electrochemistry of steel in concrete. Nature 1992; 297(5862):109–15. Schiessl P. Corrosion of steel in concrete. In: Report of the technical committee 60 -CSC, RILEM. New York: Chapman and Hall; 1988. p. 97
- 102.-Clear KC. Measuring rate of corrosion of steel in field concrete structures. In: Transportation research record 1211. Washington, DC: Transportation Research Board; 1989. p. 28–37.
- 103.-Sistonen E, Tukiainen P, Peltola S, Skriko S, Lastala M, Huovinen S. Improving the durability of reinforced outdoor concrete structures by restricting cracks and protecting reinforcement, part I & II. Project 1998–2002
- 104.- Qian S, Qu D, Coates G. Galvanic coupling between carbon steel and stainless steel reinforcements. In: COM2005, Materials degradation: Innovation, inspection. 2005
- 105.- Bard A.J. and Faulkn L.P. Electrochemical Methods. Fundamental and Applications.
- 106.- Zhao, Y.T. Guo, X.P. Chen, G.Z. and Dong, Z.H. Rapid Determination of Tafel Slopes by an Integral Method of Coulometrically Induced Transients, Corrosion 2006, vol. 62, no3, pp. 264-269 NACE International, Houston, TX
- 107.- Bastidas, D.M, Gonzalez, J.A. Feliu, S. Cobo, A. and J.M. Miranda A Cuantitative Study of Concrete Embebed Steel Corrosion Using Potenciostatic Pulses,
- 108.- Birbilis, Nick. Kate M. Nairn, Maria Forsyth Transient response analysis of steel in concrete, [Corrosion Science Volume 45, Issue 9](#), September 2003, Pages 1895-1902
- 109- V. Feliu, J. A. Gonzalez, and S. Feliu Algorithm for Extracting Corrosion Parameters from the Response of the Steel-Concrete System to a Current Pulse,
- 110.- V. Feliu, A. Cobo, J. A. González, and S. Feliu, Corrosion (Houston), 72, 2002.
- 111.- J. A. González, A. Cobo, M. N. González, and S. Feliu, Corrosion Science, 43, 611, 2001.
- 112.-J. A. González, A. Molina, M. L. Escudero, and C. Andrade, Corros. Sci. , 25, 519, 1985

- 113.-G. K. Glass, C. L. Page, N. R. Short, and S. W. Yu, *Corrosion Science*, 35, 1585, 1993.
- 114.-G. K. Glass, C. L. Page, N. R. Short, and J. Z. Zhang, *Corrosion. Science*, 39, 1657, 1997.
- 115.-G. K. Glass, A. M. Hassaneim, and N. R. Buenfeld, *Electrochimica. Acta*, 43, 1863, 1998
- 116.-V. Feliu, J. A. González, C. Andrade, and S. Feliu, *Corros. Sci*, 40, 995, 1998
- 117.-V. Feliu, A. Cobo, J. A. Gonzalez, and S. Feliu, *Corrosion (Houston)*, 58, 72, 2002.
- 118.-A. Sagues, S. C. Kranc, and E. I. Moreno, *Corrosion (Houston)*, 54, 20, 1998.
- 119.-A. Sagues, S. C. Kranc, and E. I. Moreno, *Electrochim. Acta*, 41, 1239, 1996.
- 120.-C. Andrade, M. Keddari, X. R. Novoa, M. C. Perez, C. M. Rangel, and H. Takenouti, *Electrochimica Acta*, 46, 3905, 2001
- 121.-K. Videm, *Electrochimica. Acta*, 46, 3895, 2001
- 122.-S. Feliu, J. Bastidas, J. C. Galvan, S. Feliu, Jr., J. Simancas, M. Morcillo, and E. Almeida, *J. Appl. Electrochem*, 23, 157, 1993
- 123.-J. C. Galvan, S. Feliu, Jr., J. Simancas, M. Morcillo, J. M. Bastidas, E. Almeida, and S. Feliu, *Electrochim. Acta*, 37, 1983, 1992
- 124.-J. Flis, H. W. Pickering, and K. Osseo-Asare, *Electrochim. Acta*, 43, 1921, 1998.
- 125.-C. J. Newton and J. M. Sykes, *Corros. Sci*, 28, 1051, 1988
- 126.-K. R. Gowers, J. H. Bungey, and S. G. Millard, in *Corrosion of Reinforcement in Concrete Construction*, C. L. Page, P. B. Bamforth, and J. W. Figg, Editors, p. 249, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, U.K. 1996.
- 127.-D. W. Law, S. G. Millard, and J. H. Bungey, *Br. Corros. J.*, London, 36.1, 75, 2001
- 128.-V. Feliu, A. Cobo, J.A. Gonzalez, and S. Feliu Nonexponential Transients Resulting from Application of the Interruption Technique to Assess Corrosion Rate of Steel in Concrete
- 129.-J.A. González, M. Molina, M.L. Escudero, C. Andrade, *Corros. Sci.* 25 (1985), p. 519-530.
- 130.-B. Elsener, S. Müller, M. Suter, H. Böhni, "Corrosion Monitoring of Steel in Concrete, Theory and Practice," in *Proc. 3rd Int. Symp. Corrosion of*

Reinforcement in Concrete Construction, eds. C.L. Page, K.W.J. Treadway, P.B. Bamforth (London, U.K.)

- 131.-Y.T. Zhao, X.P. Guo Evaluation of electrochemical impedance by means of a coulometric method, *Anti-Corrosion Methods and Materials* 53/2 (2006) 95–101
Emerald Group Publishing Limited ISSN 0003-5599
- 132.-Piatti, R C V Podesta, J J Rapid Evaluation of Electroless Nickel Plating Rate on Various Catalytic Metallic Substrates Using the Coulometric Method With Finite Pulse Width, *Surf. Coat. Technol.* Vol. 41, no. 3, pp. 333-342. June 1990.
- 133.-Bockris, I. O'M., *Modern Aspects of Electrochemistry*. Butterworth Press, London, 1954, p. 220.
- 134.-Y.T. Zhao, X.P. Guo Evaluation of electrochemical impedance by means of a coulometric method;, *Anti-Corrosion Methods and Materials* 53/2 (2006) 95–101
Emerald Group Publishing Limited ISSN 0003-5599;
- 135.- Yong-Tao Zhao, Xing-Peng Guo, Hai-Hong Li, Ze-Hua Dong Determination of Tafel slopes from coulometrically induced transients using an integral algorithm, *Corrosion Science*, Volume 48, Issue 10, October 2006, Pages 2913-2924
- 136.- Nathalie Le Bozec Docteur de l'Université de Bretagne Occidentale Réaction de réduction de l'oxygène sur les aciers inoxydables en eau de mer naturelle. Influence du biofilm sur les processus de corrosion. Thèse (Spécialité Chimie Fine) Pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de Bretagne Occidentale
- 137.- Masaru Okuyama; Shiro Haruyama. [The cathodic reduction of oxygen on stainless steels in a neutral solution](#) *Corrosion Science*, Volume 31, 1990, Pages 521-526.
- 138.- Y.P. Kim, M. Fregonese, H. Mazille, D. Feron, G. Santarini, Study of oxygen reduction on stainless steel surfaces and its contribution to acoustic emission recorded during corrosion processes, *Corrosion Science* 48 (2006) 3945–3959
- 139.-Delahay P. J. *Electrochem. Soc.* 1950, 97, 50
- 140.-V. Jovancicevic, J. O'M. Bockris, The mechanism of oxygen reduction on iron in neutral solution, *Journal of Electrochemical Society* 133 (9) (1986) 1797–1807
- 141.-Tarasevic M.R. *Bioelectrocatalysis in Comprehensive Treatise of Electrochemistry*; Srinivasan S., Chizmadzhev Y.A., Bockris, J. O. M. and Yeager E., Ed.; Plenum Press: New York, 1985; Vol. 4, pp 231

- 142.-Zecevic S.; Drazic D. M.; Gojkovic S.Lj. J. Electroanal. Chem. **1989**, 265, 179
- 143.-Jong-Won Lee & Branko N. Popov Ruthenium-based electrocatalysts for oxygen reduction reaction a review, , J Solid State Electrochem (2007) 11:1355–1364;
- 144.-M. Schmid, G. Leonardelli, R. Tscheliebning, A. Biedermann, P. Varga, Oxygen adsorption on Al(111): low transient mobility, Surface Science 478 (2001) L355–L362
- 145.-C.F. Zinola, A.M. Castro Luna, W.E. Triaca and A.J. Arvia, Electrochim. Acta, special issue dedicated to ‘Progress in Electrocatalysis: Theory and Practice’, 39 (1994) 1627.
- 146.-C.F. Zinola, W.E. Triaca and A.J. Arvia, J. Appl. Electrochem. 25 (1995) 740.
- 147.-H. Wroblowa, M.L.B. Rao, A. Damjanovic and J.O’M. Bockris, J. Electroanal. Chem. 15 (1967) 139
- 148.-E. Yeager, Electrochim. Acta 29 (1984) 1527; 2.
- 149.-K.L. Hsueh, E.R. Gonzalez and S. Srinivasan, Electrochim. Acta; 28 (1983) 691.
- 150.-A.J. Appleby and S. Baker, J. Electrochem. Soc. 125 (1978) 404
- 151.-P.N. Ross and P.C. Andriacos, J. Electroanal. Chem. 154 (1983) 205
- 152.- Anne C. Co, Shen Jiang Xia, and Viola I. Birss A Kinetic Study of the Oxygen Reduction Reaction at LaSrMnO₃-YSZ Composite Electrodes, , Journal of The Electrochemical Society, 152 (3) A570-A576, 2005
- 153.-E. J. L. Schouler and M. Kleitz, J. Electrochem. Soc. **134**, 1045 ~1987, 8. P. Farby and M. Kleitz, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. **57**, 165 1974.
- 154.-F. H. van Heuveln, H. J. M. Bouwmeester, and F. P. F. van Berkel, J. Electrochem. Soc., 144, 126 (1997)
- 155.-H. Y. Lee, W. S. Cho, S. M. Oh, H. D. Wiemhofer, and W. Gopel, J. Electrochem. Soc., 142, 2659 ~1995
- 156.-R. E. W. Casselton, J. Appl. Electrochem., **4**, 25 1974, 12 A. J. A. Winnubst, A. H. A. Scharenborg, and A. J. Burggraaf, Solid State Ionics, **14**, 319 1984
- 157.- Wei Song, Junbo Hou, Hongmei Yu, Lixing Hao, Zhigang Shao, Baolian Yi, Kinetic investigation of oxygen reduction reaction in sub freezing acid media, , international journal o f hydrogen energy 33 (2008) 4844 – 4848

- 158.-Damjanovic A, Brusic V. Electrode kinetics of oxygen reduction on oxide-free platinum electrodes. *Electrochim Acta* 1967;12:615–28
- 159.-Damjanovic A, Genshaw MA. Dependence of the kinetics of O₂ dissolution at Pt on the conditions for adsorption of reaction intermediates. *Electrochimica Acta* 1970;15:1281–3
- 160.-Riddiford AC. Mechanisms for the evolution and ionization of oxygen at platinum electrodes. *Electrochim Acta* 1961; 4 ,170–8
- 161.-Damjanovic A, Genshaw MA. Dependence of the kinetics of O₂ dissolution at Pt on the conditions for adsorption of reaction intermediates. *Electrochim Acta* 1970;15:1281–3
- 162.-C.F. Zinola*, J. Rodriguez Kinetics of molecular oxygen electroreduction on platinum modified by tin underpotential deposition and *Gobal Journal of Applied Electrochemistry* 31: 1293–1300, 2001. 1293 -2001 Kluwer Academic Publishers. Printed in the Netherlands
- 163.-N. Le Bozec, C. Compere, M. L Her, A. Laouenan, D. Costa, P. Marcus Influence of Stainless Steel Surface Treatment on the Oxygen reduction Reaction in Seawater”, , *corrosion Science* 43(2001) 765-786
- 164.-B. McDougall, M.J. Graham, in: P. Marcus, J. Oudar (Eds.), *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, Marcel Decker, New York, 1995, pp. 143-173
- 165.-C.R. Clayton, I. Olefjord, in: P. Marcus, J. Oudar (Eds.), *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, Marcel Decker, New York, 1995, pp. 173 -199.
- 166.-W.P. Yang, D. Costa, P. Marcus, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1) (1994) 111
- 167.-W.P. Yang, D. Costa, P. Marcus, *J. Electrochem. Soc.* 141 (10) (1994) 2669. V. Saddough, R. Chikhi, P. Marcus, *UK Corrosion and Eurocorr 94 Proceedings*, vol. 1, Bournemouth, UK, 31 October±3 November 1994, pp. 169-185
- 168.-E. DeVito, P. Marcus, *Surf. Interf. Anal.* 19 (1992) 403
- 169.-D. Costa, W.P. Yang, P. Marcus, in: H.J. Mathieu, B. Reihl, D. Briggs (Eds.), *ECASIA 95: European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis Proceedings*, Congress Center, Montreux, Switzerland, 1996, pp. 143-146.
- 170.- C. Duret-Thual, D. Costa, W.P. Yang, P. Marcus, *Corros. Sci.* 39 (5) (1997) 913

- 171.-M. Da Cunha Belo, B. Rondot, C. Compere, M.F. Montemor, A.M.P. Simoes, M.G.S. Ferreira, *Corros. Science*. 40 (23) (1998) 481
- 172.-C.R. Clayton, I. Olefjord, in: P. Marcus, J. Oudar (Eds.), *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, Marcel Decker, New York, 1995, pp. 173-199.
- 173.-W.P. Yang, D. Costa, P. Marcus, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1) (1994) 111.
- 174.-E. DeVito, P. Marcus, *Surf. Interf. Anal.* 19 (1992) 403
- 175.-B. McDougall, M.J. Graham, in: P. Marcus, J. Oudar (Eds.), *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, Marcel Decker, New York, 1995, pp. 143-173.
- 176.-C.R. Clayton, I. Olefjord, in: P. Marcus, J. Oudar (Eds.), *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, Marcel Decker, New York, 1995, pp. 173-199.
- 177.-W.P. Yang, D. Costa, P. Marcus, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1) (1994) 111.
- 178.-P. Yang, D. Costa, P. Marcus, *J. Electrochem. Soc.* 141 (10) (1994) 2669.
- 179.-V. Saddough, R. Chikhi, P. Marcus, *UK Corrosion and Eurocorr 94 Proceedings*, vol. 1, Bournemouth, UK, 31 October±3 November 1994, pp. 169-185.
- 180.-D. Costa, W.P. Yang, P. Marcus, in: H.J. Mathieu, B. Reihl, D. Briggs (Eds.), *ECASIA 95: European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis Proceedings*, Congress Center, Montreux, Switzerland, 1996, pp. 143-146
- 181.-V. Maurice, W.P. Yang, P. Marcus, *J. Electrochem. Soc.* 145 (3) (1998) 909
- 182.-E.R. Vago, E.J. Calvo, M. Stratmann, *Electrochim. Acta* 39 (11±12) (1994) 1655.
- 183.-M. Stratmann, J. Müller, *Corros. Sci.* 36 (2) (1994) 327
- 184.-E. J. L. Schouler and M. Kleitz, *J. Electrochem. Soc.* **134**, 1045, 1987
- 185.-P. Farby and M. Kleitz, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **57**, 165 1974
- 186.-M. Kamrunnahar, JianEr Bao, Digby D. Macdonald, *Challenges in the theory of electron transfer at passive interfaces Corrosion Science* 47 (2005) 3111–3139

Anexos

Apéndice 1

Ecuaciones para transferencia de carga simple

La ecuación de transformada de Laplace (3), del texto con respecto al tiempo es

$$(\Delta E_i - s\overline{\Delta E}) \left[\tau_c + \left(\frac{\tau_D}{s} \right)^{1/2} \right] = \overline{\Delta E} \quad (\text{A1})$$

Donde s es la variable transformada y $\overline{\Delta E}$, la transformada de ΔE , reorganizando

$$\overline{\Delta E} = \Delta E_i \frac{\left(s^{1/2} \tau_c + \tau_D^{1/2} \right)}{s^{1/2}} * s \tau_c + s^{1/2} + \tau_D^{1/2} + 1 \quad (\text{A2})$$

Comparando esta ecuación con la ecuación (35), del tratamiento teórico de Berzins y Delahay para el método de relajación galvanostático (I), se encuentra que los resultados son idénticos en forma (pero con diferente simbología), con la excepción de que la ecuación de Berzins y Delahay tiene un factor s^{-1} , adjunta a la parte derecha.

Debido a la multiplicación de la transformada de Laplace por una función, por la variable de la transformada correspondiente, y adoptando la derivada de la función sin transformar (como en el caso presente, cuando la función es igual a cero al tiempo cero). El tratamiento posterior de la ecuación (35) hecho por Berzins y Delahay se aplica también aquí, y el resultado de la transformada inversa de la ecuación (A2) (ecuación (5) del texto principal), es la derivada de la ecuación (38) de su trabajo.

Apéndice II

Reacción química acoplada

Para el caso de reacción química acoplada, la primera ecuación de la ley de Fick toma la forma

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} \right) - k_r C_A + k_f C_Y \quad (\text{A3})$$

$$\frac{\partial C_Y}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C_Y}{\partial x^2} \right) + k_r C_A - k_f C_Y \quad (\text{A4})$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2} \right) \quad (\text{A5})$$

Con las condición inicial y de frontera

$$t = 0; C_A = C_A^0; C_B = C_B^0, C_Y = C_Y^0; \frac{C_A^0}{C_Y^0} = \frac{k_f}{k_r} \quad (\text{A6})$$

$$t > 0, x \rightarrow \infty; C_A \rightarrow C_A^0, C_B \rightarrow C_B^0, C_Y \rightarrow C_Y^0 \quad (\text{A7})$$

$$t > 0, x = 0, \frac{\partial C_A}{\partial x} + \frac{\partial C_B}{\partial x} = 0 \quad (\text{A8})$$

$$\frac{\partial C_Y}{\partial x} = 0, nFD \left(\frac{\partial C_A}{\partial x} \right) = i_f \quad (\text{A9})$$

Donde x , es la distancia lineal del electrodo en la fase o fases, en la cual las especies son solubles, i_f , es la densidad de corriente faradaica y C^0 , son las concentraciones iniciales de las especies antes de la perturbación. La condición (8), implica la no reactividad electroquímica de las especies "Y".

La difusión de especies B es no es responsable de de la complicación en cinética química, la relación entre la concentración y el flujo de especies en la superficie del electrodo esta dado por la acostumbrada expresión del teorema de Duhamel (14). La expresión análoga para las especies A esta derivada convenientemente, señalando primero que para la suma de $A + Y$, los términos cinéticos se cancelan

de la expresión de difusión por la transformada de Laplace y la suma de las ecuaciones 3 y 4, la solución formal da:

$$\bar{C}_A + \bar{C}_Y = \frac{(C_A^0 + C_Y^0)}{s} - \left(\frac{D}{s}\right)^{1/2} \left[\left(\frac{\partial \bar{C}_A}{\partial x}\right)_{x=0} + \left(\frac{\partial \bar{C}_Y}{\partial x}\right)_{x=0} \right] \exp\left[-x\left(\frac{\delta}{D}\right)^{1/2}\right] \quad (\text{A10})$$

Donde \bar{C} 's son las transformadas de Laplace de C 's y s es la variable transformada. Haciendo uso de las condiciones de (A6), (A7), y (A8). la transformada de Laplace de la ecuación (A3) y con la sustitución de la ecuación (A10) para eliminar \bar{C}_Y , la ecuación diferencial que se obtiene es

$$D \left(\frac{\partial^2 \bar{C}_A}{\partial x^2} \right) = \left(\bar{C}_A - \frac{C_A^0}{s} \right) * (s + k_f + k_r) + \left(\frac{k_f D^{1/2}}{s^{1/2}} \right) * \left(\frac{\partial \bar{C}_A}{\partial x} \right)_{x=0} \exp\left(\frac{xs^{1/2}}{D^{1/2}}\right) \quad (\text{A11})$$

La solución de esta ecuación para $x = 0$, es

$$\bar{C}_A = \frac{C_A^0}{s} - D^{1/2} (k_f + k_r)^{-1} * \left(\frac{\partial \bar{C}_A}{\partial x} \right)_{x=0} \left[k_r (s + k_f + k_r)^{1/2} + k_f s^{-1/2} \right] \quad (\text{A12})$$

La transformada inversa de la ecuación A12 da

$$C_A = C_A^0 - \left[\frac{D^{-1/2}}{(k_f + k_r)\pi^{1/2}} \right] * \int_0^t \left(\frac{\partial C_A}{\partial x} \right)_{x=0} \{ k_f + k_r \exp[(k_f + k_r) * (\tau - t)] \} (\tau - t)^{1/2} d\tau \quad (\text{A13})$$

Para el flujo de A en el electrodo, se puede sustituir A14

$$\left(\frac{\partial C_A}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{i_f}{nFD} = \frac{c_l}{nFD} \frac{dE}{dt} + \frac{i}{nFD} \quad (\text{A14})$$

Sustituyendo la ecuación A13 dentro de la ecuación A12, se reduce a la expresión 12 del texto principal. La expresión 13 del texto se deriva por medio de la transformación de la ecuación A3, con la condición de que $k_f C_Y$ sea constante. La solución de la ecuación diferencial obtenida es:

$$\bar{C}_A = \frac{C_A^0}{s} - \left(\frac{\partial C_A}{\partial x} \right)_{x=0} * \left[\frac{D}{(s+k_r)^{1/2}} \right] \exp \left[-\frac{x(s+k_r)^{1/2}}{D^{1/2}} \right] \quad (\text{A15})$$

Haciendo $x = 0$, y sustituyendo la ecuación A14 da la expresión 17.

La transformada de Laplace de la ecuación 14 del texto es:

$$(\Delta E_i - s\bar{\Delta E}) \left\{ \tau_C + \left(\frac{\tau_{DB}}{s} \right)^{1/2} + \left[\frac{\tau_{DA}}{(s - \tau_K^{-1})} \right]^{1/2} \right\} = \bar{\Delta E} \quad (\text{A16})$$

O reorganizando

$$\Delta E = \frac{\Delta E_i \left[\tau_C + \tau_{DA}^{1/2} (s + \tau_K^{-1})^{-1/2} + \tau_{DB}^{1/2} s^{1/2} \right]}{\left[s\tau_C + s\tau_{DA}^{1/2} * (s + \tau_K^{-1}) * (s + \tau_K^{-1})^{-1/2} + (s\tau_{DB})^{1/2} + 1 \right]} \quad (\text{A17})$$

La transformación directa inversa de la ecuación (A17), aunque, en principio, parece dar lugar expresiones a muy engorrosas. El enfoque sería el claro denominador de los términos $(s + \tau_K^{-1})^{-1/2}$, al multiplicar el numerador y el denominador por un factor idéntico al denominador con la excepción de un signo negativo antes del segundo término. Después de aclarar las fracciones, el denominador se convierte en un polinomio de sexto orden en $s^{1/2}$, que en principio puede ser un factorizado. Rompiendo la expresión constituida, en fracciones parciales debería producir términos susceptibles a la transformación inversa.

Algunas simplificaciones menores puede lograrse mediante la adición de $\Delta E_i/s$ a cada lado de la ecuación (A17) antes de comenzar, no se ha intentado este procedimiento en este trabajo. El comportamiento de corto tiempo de ΔE puede deducirse por la expansión del lado derecho de la ecuación (A17) en series de Maclaurin de $s^{1/2}$.

$$\bar{\Delta E} = \Delta E_i \left[\frac{1}{s} - \frac{1}{s^2 \tau_C} + \frac{1}{s^{-3/2} \tau_D^{1/2} \tau_C} + \dots \right] \quad (\text{A18})$$

En la cual la transformación inversa de la ecuación (15) del texto principal.

La transformada de Laplace de la ecuación (14) del texto, es válida cuando $\tau_C = \tau_{DB} = 0$, es:

$$\overline{\Delta E} = \frac{\tau_{DA}^{1/2} \tau_K^{1/2} \Delta E_i}{\left[s \tau_K^{1/2} \tau_{DA}^{1/2} + (s \tau_K + 1)^{1/2} \right]} \quad (\text{A19})$$

La cual se puede simplificar haciendo la sustitución:

$$p = s \tau_K + 1 \quad (\text{A20})$$

Para dar:

$$\overline{\Delta E} = \frac{\tau_K \Delta E_i}{\left(p + \frac{p^{1/2} \tau_K^{1/2}}{\tau_D^{1/2}} - 1 \right)} \quad (\text{A21})$$

Que pueden ser modificados factorizando el denominador y dividiendo en fracciones parciales para dar

$$\overline{\Delta E} = \left(\frac{\tau_K \Delta E_i}{2 p^{1/2}} \right) \left[\frac{1}{\left(p^{1/2} + \lambda_+ \right)} + \frac{1}{\left(p^{1/2} + \lambda_- \right)} \right] \quad (\text{A22})$$

Donde

$$\lambda_{\pm} = \frac{\tau_K^{1/2}}{\tau_D^{1/2}} \pm \left(\frac{\tau_K}{\tau_D} + 4 \right)^{1/2} \quad (\text{A23})$$

La transformada inversa de esta ecuación nos da la ecuación 16 descrita en el texto.

Se puede dar tratamientos Análogos para los casos de segundo y/o orden superior de las reacciones químicas señalando que el desplazamiento del sistema del equilibrio es pequeño, los términos de la forma kC^m que figuran en las ecuaciones de difusión de la ley de Fick, pueden expandirse de la forma

$$kC^m = k(C^0 + \Delta C)^m = kC^{0m} + mkC^{0m-1} \Delta C \quad (\text{A24})$$

Con lo que las ecuaciones se reducen a formas lineales.

Se discuten los fundamentos para un método electroanalítico en el cual las variaciones de potencial se determinan a circuito abierto después de un cambio abrupto de la carga del electrodo. El rango más favorable es $1e-6$ - $1e-7$ mol/ L aproximadamente. El método parece aplicable a cualquier sustancia que se oxide o reduzca bajo condiciones voltamétricas o polarográficas

Un método electroanalítico esta ofertándose basado en un principio reportado recientemente en una articulo (1)

El principio es como sigue: la carga del electrodo de trabajo de una celda electroquímica se cambia en un tiempo muy corto (de pocas decenas de microsegundo a pocos milisegundos) con un instrumento que permite el flujo de carga, pero impide el flujo de la corriente inversa.

La carga se consigue, por ejemplo, mediante la descarga de un condensador, inicialmente cargado de a un potencial conocido, a través de la celda electroquímica. El potencial, E , del electrodo de trabajo antes de la carga, se encuentra en su valor de equilibrio o se fija en un valor para el cual la corriente faradaica insignificante. La carga suministrada al electrodo de trabajo es tal que esta trae al potencial, E , en un intervalo en la que hay una corriente faradaica apreciable. La celda está a circuito abierto, para todos los efectos prácticos, después de la carga, y la corriente faradaica esta suministrada totalmente por la descarga de la capacidad de la doble capa.

El potencial tiende a regresar a su valor inicial antes de la carga, conforme la capacidad de la doble capa se descarga, las variaciones de potencial – tiempo dependen de la capacidad de la doble capa y la magnitud de la corriente faradaica. Dado que la corriente faradaica depende generalmente de la concentración de las sustancias involucradas en la reacción del electrodo, estas concentraciones pueden determinarse en principio de las variaciones potencial – tiempo.

Este método originalmente fue desarrollado para el estudio de la cinética de absorción (5,6) y procesos de electrodo (2,3). La expresión de “método coulóstático” fue acuñado(6) para su aplicación de en la cinética de la adsorción,

porque la carga del electrodo permanece constante durante el registro de la curva potencial – tiempo.

La doble capa se descarga por la reacción de electrodo en aplicaciones analíticas y la expresión método de pulso de carga sería más preciso. Sin embargo, no parece necesario para dos expresiones diferentes de acuerdo con la aplicación del método. El método coulóstático se relaciona con el método interruptor clásico para el estudio de la cinética de electrodo en la cual las variaciones potencial - tiempo son determinadas a circuito abierto después de la interrupción de la corriente de electrolisis. Extrapolando el potencial hasta el tiempo $t=0$, el método de interrupción de la corriente interruptor método ofrece el potencial que prevaleció justo antes de la interrupción de la corriente. La corrección de caída óhmica en la solución durante la medición del potencial es posible evitar. El método de interrupción ha sido generalmente aplicado a corriente de electrolisis en estado estable aunque esta condición no necesariamente debe ser satisfecha.

El método coulóstático es un método de interrupción en el cual la duración de la electrolisis antes de la interrupción es insignificante comparado con el intervalo de tiempo durante el registro de la variación de potencial – tiempo, bajo condiciones coulóstáticas ideales, el intervalo de tiempo durante la electrolisis antes de la interrupción debe ser igual a cero.

Metodología

La discusión aquí está limitada al principio de un coulóstato, que suministre cantidades conocidas de electricidad al electrodo de trabajo, de otro modo estas técnicas son convencionales. Los coulóstatos se basan en dos principios diferentes que han sido desarrollados en este laboratorio

La celda en serie con un rectificador (o circuito equivalente de transistores), este conectado a un generador de pulsos; y la carga se suministra por medio de un capacitor, cargado a voltajes relativamente altos (de 10 a 20 V) en comparación

con el voltaje de la celda, algunos detalles están dados acerca de un instrumento usando el ultimo principio; entonces el equipo es particularmente simple, económico, y totalmente satisfactorio para aplicaciones analíticas (aplicaciones de cinética de electrodo y análisis de circuito están dados por Delahay y Aramata en (3)).

El capacitor C_C figura 1, el cual es cargado a un voltaje conocido, ajustando el potenciómetro P_1 se conecta a la celda CL por medio de un "interruptor" RL_1 , desde la posición 1 hasta la 2 el "interruptor" RL_2 cierra a un tiempo corto (quizá 0.01 s) después el contacto 2 de RL_1 , ha cerrado. La carga de corriente termina y la curva de potencial – tiempo se registra por medio de REC . El cambio de potencial resultante de la descarga a través de la celda se compensa por medio de un potenciómetro P_3 al tiempo $t=0$ y una alta sensibilidad puede ser seleccionada para el registro de las curvas potencial – tiempo.

El potencial del electrodo de trabajo antes de la carga se ajusta con por medio del potenciómetro P_2 ,

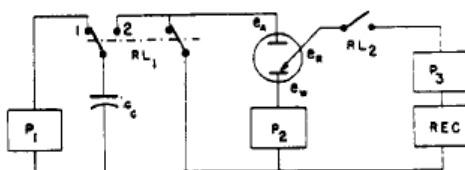


Figure 1. Coulostat based on discharge of capacitor across electrochemical cell

P_1, P_2, P_3 . Potentiometers
 C_C . Low leakage capacitor
 RL_1, RL_2 . Relays
 CL . Electrochemical cell
 e_A, e_R, e_W . Auxiliary, reference, and working electrode, respectively
 REC . Recording instrument

Figura 1 representación esquemática de un coulostato

En general la capacitancia C_C , es muy pequeña en comparación con la capacitancia de la doble capa, y la constante de tiempo del circuito capacitor - celda (C_C) es determinado principalmente por C_C .

Esta constante de tiempo por lo tanto puede hacerse muy pequeña en comparación con el intervalo de registro de las curvas potencial – tiempo.

La cantidad de electricidad correspondiente a la falta de REC, durante el registro de debe ser insignificante en comparación con la cantidad de electricidad Δq consumida por el proceso faradaico. Una sensibilidad alta se amplifica con una baja corriente de entrada por ejemplo 10^{-12} amperes y un divisor de voltaje de alta resistencia podría ser necesario especialmente con electrodos de área pequeña, (gota suspendida, electrodo-alambre). Determinación automática de ΔE para un t dado no debería presentar problemas y tal que un instrumento esta siendo desarrollado en este laboratorio. El electrodo de referencia puede ser combinado con el electrodo auxiliar pero uno debe considerar que su potencial no se afecta por el pulso de corriente durante la carga.

Ecuaciones generales para variaciones de potencial tiempo.

Suponiendo que el circuito de una celda electroquímica esta abierto al tiempo t_m , después del inicio de la electrolisis y que el potencial del electrodo de trabajo al momento de la interrupción es E_m , la carga del electrodo al tiempo t_m , es $C(E_m)A(t_m)[E_m - E_0]$. Donde $C(E_m)$ es la capacitancia integral de la doble capa por unidad de área al potencial E_m , $A(t_m)$ es el área del electrodo al tiempo t_m y E_0 es el potencial al punto de carga cero. La capacitancia de la doble capa por la reacción de transferencia de carga después de la interrupción, y el área del electrodo podría también variar. El potencial así varia y la carga del electrodo al tiempo t es $C(E)A(t)[E - E_0]$ Donde $C(E)$ es la capacitancia integral de la doble capa por unidad de área al potencial E , $A(t)$ es el área del electrodo al tiempo t y t es el tiempo desde que comenzó la electrolisis (no desde t_m). la cantidad de electricidad consumida por el procesos faradaico desde t_m , es

$$\int_0^t i(E, t) dt - \int_0^{t_m} i(E_m, t) dt$$

Donde i es la corriente faradaica. La ecuación general para las variaciones de potencial - tiempo es

$$C(E)A(t)[E - E_m] - C(E_m)A(t_m)[E_m - E_0] = \int_0^t i(E, t) dt - \int i(E_m, t) dt \quad (1)$$

Esta ecuación, con $t_m \neq 0$ o $t_m = 0$, respectivamente, es aplicable a métodos de interrupción y coulométricos. Los signos en la ecuación 1 son E convención Europa (IUPAC o Estocolmo); $i_c > 0$ para procesos catódicos y anódicos respectivamente. La forma de la ecuación 1 corresponde a las siguientes condiciones que pueden distinguirse:

I. El área del electrodo, A es constante

1. la corriente i, es constante

a. la capacitancia C es constante

b. la capacitancia C(E) es función de E

2. La corriente, i(t) es un función solamente del tiempo casos a y b

3. La corriente, i(E) es función solo del potencial casos a y b

4. la corriente, i(E,t) es función del potencial y del tiempo caso a y b

II. El área del electrodo, A(t), varía con el tiempo; electrodo de gota de mercurio

1. La corriente, i(t) es función solo del tiempo; casos a y b.

2. La corriente, i(E,t) es una función del potencial y tiempo casos a y b

Casos con aplicaciones analíticas de potencial son tratados abajo por el método siguiente: la forma explícita de la corriente faradaica para un electrodo en particular considerando condiciones de electrolisis introducidas en la ecuación 1 y realizando la integración la ecuación necesaria para la corriente están disponibles de la teoría de polarografía y voltametría

Electrodo de área constante y corriente independiente del potencial

Este caso corresponde por ejemplo a variaciones de potencial en el rango de corriente límite para un electrodo con transferencia de masa en estado estable, como un electrodo de disco rotatorio. Si la capacitancia es independiente del potencial, el potencial para condiciones coulométricas varía linealmente con el tiempo, ecuación 2 tabla 1 y la pendiente de la línea E-t, es proporcional a la

densidad de corriente límite I_L . Esta es característica de la descarga del capacitor a corriente constante. Por lo tanto I_L generalmente es proporcional a la concentración de las especies reducidas u oxidadas en el electrodo, dicha concentración puede determinarse. La capacitancia, C , se mide en un experimento separado o mas simple se determina por calibración de una concentración de sustancia conocida. Parece no haber ninguna ventaja con respecto a la medición directa de la corriente límite.

Table I. Potential-Time Variations for Constant Double Layer Capacity and Faradaic Current Independent of Potential (Coulostatic conditions)		
Current	$E - t$ Variations ^a	Equation
Limiting current with steady-state mass transfer	$\pm \Delta E = \frac{I_L t}{c}$	(2)
Diffusion current at plane electrode	$\pm \Delta E = \frac{2nFD^{1/2}C^0}{\pi^{1/2}c} t^{1/2}$	(3)
Diffusion current at spherical electrode	$\pm \Delta E = \frac{2nFD^{1/2}C^0}{\pi c} t^{1/2} + \frac{nFDC^0}{rc} t$	(4)
Diffusion current at cylindrical electrode	$\pm \Delta E = \frac{2nFD^{1/2}C^0}{\pi^{1/2}c} t^{1/2} + \frac{nFDC^0}{2rc} t - \frac{1}{6\pi^{1/2}} \frac{nFD^{3/2}C^0}{r^2c} t^{3/2} \dots$	(5)

^a $\Delta E = E - E_m$. Plus sign corresponds to a net cathodic process, minus sign to a net anodic process. Concentrations in moles per cc.

Electrodo de área constante y corriente independiente del potencial.

Este caso corresponde a variaciones de potencial en el rango de corriente límite o de difusión para un electrodo con transferencia de masa controlado por difusión. Las variaciones de potencial – tiempo serán analizadas para electrodos planos, esféricos y cilíndricos y una reacción simple de transferencia de carga, y la influencia de la variación de la capacitancia de la doble capa con potencial para cada uno de estos electrodos.

Electrodo Plano

Las variaciones del potencial – tiempo se derivan de introducir la ecuación 1, la densidad de corriente de difusión para el caso de difusión semi infinita lineal, la ecuación 3 de la tabla 1 muestra que E varia linealmente con $t^{1/2}$ en condiciones coulóstáticas.

El desplazamiento del potencial $\Delta E = E - E_m$, es positivo para un proceso catódico y negativo para un proceso neto anódico. Esto es de esperarse, porque un proceso de reducción consume electrones y causando así que el electrodo llegue a ser menos negativo a circuito abierto, contrariamente la oxidación causa que el electrodo sea menos positivo a circuito abierto. La concentración de la sustancia analizada se calcula directamente de la pendiente de E vs $t^{1/2}$

La capacitancia de la doble capa puede calcularse del desplazamiento de potencial a $t = 0$ desde E_i , antes de cargar hasta E_m , justo después de cargar. Así

$$\Delta q = C(E_m - E_i) \quad (6)$$

Donde Δq se conoce como el incremento de carga suministrado a el electrodo al tiempo $t = 0$, como, expresado por unidad de área del electrodo. Viendo el orden de magnitud de la capacitancia de la doble capa electroquímica (20 a 50 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ para una superficie suave), para aplicaciones analíticas en el rango de 10^{-5} a 10^{-7} mol/L (figura 2). Concentraciones debajo de 10^{-7} , mol/L, podrían apenas determinarse debido a que el ΔE , es demasiado pequeño y no puede medirse de manera confiable para $t > 30$ a 60 segundos a temperatura ambiente como resultado de la interferencia por convección. El desplazamiento de potencial para un electrodo rugoso es algo más pequeño que para un electrodo liso, teniendo la misma área que proyecta el electrodo rugoso, a las mismas condiciones.

La capacitancia de la doble capa se determina por el área actual en la interfase metal electrolito mientras que la corriente de difusión después de suficiente tiempo depende más de cercanamente del área proyectada que del área actual. La rugosidad incrementa así la capacitancia de la doble capa sin incrementar la corriente de difusión en la misma proporción y el ΔE a un tiempo dado es pequeño para un electrodo liso de la misma área proyectada. Análisis simultáneos de diferentes sustancias es también posible.

El procedimiento para dos sustancias es como sigue: ΔE se determina fácilmente para la sustancia oxidante o reductora después de la carga del electrodo a un potencial en el rango de corriente de difusión para esta sustancia, el electrodo se

carga nuevamente sin interrumpir la electrolisis trayendo su potencial al rango de corriente de difusión para la otra sustancia y se determina el ΔE . La primera línea de ΔE vs $t^{1/2}$, es proporcional a C_1^0 , mientras esta pendiente para segunda línea es proporcional a $(C_1^0 + C_2^0)$, y así se determinan las concentraciones C_1^0 y C_2^0 . el mismo método aplica para mas de 2 sustancias, pero los errores son acumulativos. Se puede determinar de manera mas simple de las graficas de ΔE vs $t^{1/2}$, en experimentos separados para mesetas sucesivas de la curva corriente – potencial. Las variaciones de potencial tiempo para el método de interrupción son

$$\pm \Delta E = \frac{2nFD^{1/2}C^0}{\pi^{1/2}c} (t^{1/2} - t_m^{1/2}) \quad (7)$$

Y el desplazamiento del potencial después de la interrupción de corriente disminuye conforme se incrementa el tiempo de electrolisis figura 3. Esto es de esperarse ya que la densidad de corriente de difusión para un electrodo plano varia con $1/t^{1/2}$, y en consecuencia la corriente de descarga de la doble capa disminuye después de la interrupción decrece cuando el tiempo t se incrementa. Por lo tanto se prefiere el método coulóstático al método interruptor en el caso particular de análisis de trazas. Variaciones en la capacitancia de la doble capa con el potencial, vuelve complicada la relación potencial – tiempo pero en la practica el la curva ΔE vs $t^{1/2}$, es casi lineal para variaciones de ΔE que no excedan 50 mV aun para grandes variaciones de capacitancia con el potencial, por ejemplo $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, sobre el intervalo de 1 volt figura 4. las variaciones de potencial tiempo se derivan de la ecuación 1, que toma la forma

$$\int \left[\frac{dc}{dE} (E - E_0) + c \right] dE = \pm \frac{2nFD^{1/2}C^0}{\pi^{1/2}} t^{1/2} + \text{constante} \quad (8)$$

La solución de la integral se realiza después de sustituir c como una función conocida de E y la constate de integración se determina de la condición de $E = E_m$, al tiempo $t = 0$, por ejemplo E es solución de

$$\rho E^2 + [cE_m - \rho(E_s + E_m)]E = \pm \frac{2nFD^{1/2}C^0}{\pi^{1/2}} t^{1/2} + \rho E_m^2 + [cE_m - \rho(E_s + E_m)]E_m \quad (9)$$

Donde c varia linealmente de acuerdo con

$$c = cE_m + \rho(E - E_m) \quad (10)$$

Electrodo esférico

Si se considera difusión de la solución hacia el electrodo esférico, y se introduce en la ecuación 1 la densidad de corriente de difusión correspondiente. El desplazamiento del potencial (ecuación 4, tabla 1), es mayor que para el electrodo plano, para condiciones idénticas, debido a densidad de corrosión de difusión es mayor para un electrodo esférico que para un electrodo plano con la misma área, se puede deducir de la ecuación 3 y 4 tal que

$$\frac{\Delta E_{esfera}}{\Delta E_{plano}} = 1 + \frac{\pi^{1/2} D^{1/2}}{2r} t^{1/2} \quad (11)$$

Y todos los experimentos para un electrodo esférico consecuentemente pueden reducirse al correspondiente ΔE , para un electrodo plano si D y r son conocidas. La concentración se obtiene de la gráfica corregida con desplazamiento del potencial E vs $t^{1/2}$, igual que para el electrodo plano.

La corrección de la ecuación 11 es significativa para el electrodo de gota con tamaño usual de $r = 0.05$ cm, y para tiempos t que exceden pocas decenas de segundo figura 5

Electrodo Cilíndrico

El desplazamiento de potencial en la ecuación 5 tabla 1 fue derivada para difusión hacia un electrodo cilíndrico con el campo de difusión limitado por dos planos perpendiculares a el eje del cilindro.

Los exponentes de la ecuación 5 no son necesarios generalmente para electrodos cilíndricos y valores de t para el cual la convección es despreciable. El desplazamiento del potencial puede corregirse al igual que para el electrodo esférico, uno tiene

$$\frac{\Delta E_{esfera}}{\Delta E_{plano}} = 1 + \frac{\pi^{1/2} D^{1/2}}{2r} t^{1/2} - \frac{D}{12r^2} t \dots (12)$$

Reacción de transferencia de carga con reacción química acoplada

El proceso de transferencia de carga con varios tipos de reacción química acoplada puede tratarse introduciendo las expresiones correspondientes para la corriente límite en la ecuación 1, las constantes de velocidad para la reacción química podrían obtenerse de las variaciones del desplazamiento del potencial con el tiempo. Detalles no son dados aquí ya que la aplicación analítica es remota.

Electrodo de gota de mercurio y corriente independiente del potencial

Dos tipos de electrodo de gota de mercurio son considerados:

Electrodos con tiempos largos de goteo (quizá de 20 a 40 segundos)

Electrodos de polarografía normales

Las variaciones de potencial – tiempo en el método coulóstático con electrodos con tiempos largos de goteo son los mismos como para un electrodo de área constante, siempre que el pulso de carga se aplique al final de la vida de la gota y los potenciales se midan en un intervalo suficientemente corto comparado con la vida de la gota. Una corrección puede hacerse para incrementos pequeños de la capacitancia resultante del crecimiento de la gota. También se puede asumir que el área del electrodo es constante para electrodos de polarografía con tiempo de goteo de 3 a 5 segundos bajo condiciones coulóstáticos pero el intervalo de tiempo para registrar las curvas de potencial – tiempo es entonces demasiado corto para una adecuada sensibilidad a concentraciones bajas.

Análisis de las curvas potencial – tiempo, para tiempos comparables con el tiempo de goteo será limitado para el método de interrupción. El desplazamiento del potencial al tiempo t de la vida de la gota a 25 °C es

$$\Delta E = (E_s - E_m) - \left[(E_s - E_m) t_m^{2/3} \pm 7.13 \times 10^4 \frac{nD^{1/2} C^0}{c} t^{1/6} \right] \frac{1}{t^{2/3}} \pm 7.13 \times 10^4 \frac{nD^{1/2} C^0}{c} t^{1/2} (13)$$

Donde C^0 se expresa en moles/cm³, y el signo \pm corresponde al proceso anódico y catódico respectivamente. La ecuación 13 se derivó aplicando la ecuación de

Ilkovič y una ecuación, mas rigurosa podría derivarse para formas correctas de esta ecuación. El desplazamiento del potencial causado por la descarga de la capacitancia de la doble capa del proceso faradaico y por el cambio en la capacitancia resultante de la expansión de la gota. La curva del ΔE vs t puede mostrar un máximo bajo ciertas condiciones figura 6. las condiciones correspondientes a este máximo y el valor de t máximo son deducidos fácilmente por haciendo $d\Delta E/dt=0$. El desplazamiento del potencial resulta solamente si la expansión de la gota es grande, y la sensibilidad es tan baja como para aplicar análisis coulóstático con un electrodo de área constante figura 7. la diferencia entre el desplazamiento de potencial con y sin proceso faradaico es proporcional a la concentración del seno de la solución de la sustancia analizada, por lo tanto

$$\pm (\Delta E_{C^0 \neq 0} - \Delta E_{C^0 = 0}) = 7.13 \times 10^4 \frac{nD^{1/2}C^0}{c} \left(t^{1/2} - \frac{t_m^{7/6}}{t^{2/3}} \right) \quad (14)$$

Variaciones de ΔE con tiempo t llega a ser menos rápido cuando t se incrementa como se puede determinar derivando el valor de $d\Delta E/dt$ al tiempo $t = t_m$ de la ecuación 13. El efecto de la variación de la capacitancia de la doble capa con el potencial seria considerado, pero parece que no vale la pena

Aunque el método de interrupción parece de poco valor para aplicaciones analíticas o de polarografía y podría usarse en la determinación de las curvas corriente – potencial en polarografía convencional, en soluciones de baja conductividad.

El potencial del electrodo de gota de mercurio debería medirse entonces en tiempos muy cortos (quizá a pocos microsegundos), después de la interrupción, esto es antes de cualquier variación apreciable de potencial.

Las técnicas aplicadas en cinética de electrodo podrían ser fácilmente transpuestas al electrodo de gota de mercurio. Es necesaria más investigación para comparar esta técnica con los métodos actuales de compensación de la caída óhmica.

Corriente dependiente del potencial

Las condiciones en las cuales la corriente faradaica varía con el potencial son de interés en el estudio de procesos de electrodo y la teoría esencial se ha trabajado (referencia 2) con y sin control con transferencia de masa (difusión).

Los desplazamientos de potencial E no deben exceder de 5 – 50 mV en estudios cinéticos, el análisis de las curvas de ΔE vs t para grandes variaciones de potencial es muy simple cuando está controlado por transporte de masa por convección en estado estable, por ejemplo para un proceso de electrodo reversible con transferencia de masa en estado estable y una capacitancia de la doble capa independiente del potencial.

$$\Delta E = \left(1 + \exp \left[\frac{nF}{RT} (E - E_{1/2}) \right] \right) = \pm \frac{I_l t}{c} \quad (15)$$

Cuando $-(E - E_{1/2}) \gg RT/nF, I \approx I_l$, la ecuación 15 se reduce a la ecuación 2 (tabla 1), variaciones de E con t llega a ser menos rápido cuando E se desplaza a valores en los cuales la corriente es más pequeña que la corriente límite y $|d\Delta E/dt|$, decrece continuamente con incrementos de tiempo.

Procesos reversibles para un proceso que involucra especies solubles $O + ne = R$ en un electrodo plano de área constante puede analizarse como sigue para control por difusión. Dos condiciones de frontera se proponen en la superficie del electrodo ($z = 0$) para $t > 0$: conservación del flux para sustancias O y R ; y la ecuación 1 en la cual la corriente se escribe en términos del “flux” de O en $X = 0$ y E se expresa por la ecuación de Nernst como una función de la concentración de O y R en $z = 0$. Estas dos condiciones se introducen dentro de una ecuación integral.

$\frac{\partial C_0}{\partial x} = 0; (C_0)_x = 0$ Por la aplicación del teorema de convolución. Esta ecuación podría resolverse después de introducir variables dimensionales, este es principalmente un ejercicio matemático ya que el problema no tiene una aplicación

analítica directa y parece ser de ninguna consecuencia para estudios electroquímicos. Procesos irreversibles pueden analizarse por métodos similares.

Conclusión

El análisis coulométrico con un electrodo de área constante parece prometedor en el rango de 10^{-8} mol/L, para sustancias que se oxidan o reducen bajo condiciones polarográficas. La dificultad resultante de la doble capa, la cual proporciona aplicación de polarografía y algunos métodos relacionados para análisis de trazas, es evitado totalmente y su uso es ventajoso.

Purificación del electrolito de soporte, por ejemplo por pre-electrolisis y remoción de oxígeno mantiene serios problemas. La instrumentación es mucho más simple que algunas otros métodos electro-analíticos para la determinación de trazas, tales como la polarografía de onda cuadrada, polarografía de pulso y rectificación faradaica. Las posibilidades de aplicación del método coulométrico son muy superiores a los métodos de extracción, si embargo son más sensibles en algunos casos

Al mismo tiempo Reinmuth [[Theory of Coulostatic Impulse Relaxation W. H. Reinmuth, *Anal. Chem.*, 1962, 34 \(10\), 1272-1276](#)], da una discusión teórica de la relajación potencial – tiempo sobre la aplicación de un impulso coulombico sobre un electrodo que inicialmente se encuentra en equilibrio bajo condiciones de polarografía. Derivo las relaciones entre mediciones experimentales de tiempos medios de relajación y constantes de tiempo inherentes al sistema asociadas con la transferencia de carga, difusión y trayectorias de relajación de cinética química.

Reporta que la parte sustancial de su trabajo tuvo un amplio conocimiento de estudios independientes sobre la técnica de impulso (2-6, 8, 9). Relaciones idénticas a las ecuaciones 5 y 8 del presente texto han sido obtenidas por métodos ligeramente diferentes (5, 8), realizando estudios experimentales de la aplicabilidad de la ecuación 8 (5,8). Además, tomando en cuenta la no linealidad de la impedancia de la doble capa y la impedancia faradaica, se presentaron

grandes posibilidades de excursión en la gran amplitud del potencial de la ecuación 8.

Se muestran ecuaciones Análogas de 5, 7 y 8 para los fenómenos de adsorción que obedecen las isothermas de Temkin (6, 9), y se discuten las aplicaciones analíticas de impulsos lo suficientemente grandes para llevar al sistema a la región de corriente límite (3, 4).

Recientemente el método de relajación de impulso se describió para el estudio de procesos rápidos de electrodo (15), En resumen, una carga pequeña y conocida se aplica a una celda electrolítica por el acoplamiento de un generador impulsos de

incrementos rápidos aumento, a través de un pequeño condensador (20-100 μF). Diferenciación de los principales bordes de la forma de la onda del pulso para el circuito externo RC de la celda y del condensador resulta en la aplicación de un impulso coulombico de duración de tiempo limitada en general por el incremento de tiempo del generador de impulsos, y de la magnitud determinada por el pulso de voltaje y el tamaño del condensador.

El desplazamiento del potencial de celda a partir del valor de equilibrio inicial se observa después de haber cesado el impulso. En presencia de un fenómeno de relajación con apreciables constantes de tiempo más grandes que la mitad del impulso, el relajamiento del potencial desde su desplazamiento máximo cercano al equilibrio a una velocidad relacionada con las constantes de tiempo involucradas.

La técnica de impulso ofrece ventajas diferentes sobre las técnicas de relajación en escalón comúnmente empleadas en los estudios de rápidos procesos de transferencia de carga.

En primer lugar, las mediciones se realizan a tiempos durante el cual no se aprecia el paso de una corriente neta a través de la celda electrolítica de manera que no se necesita realizar correcciones de potencial óhmico para la interpretación de los resultados.

En segundo lugar, la relajación puede pensarse como el procedimiento de descarga de la capacitancia de la doble capa a través de la impedancia faradaica,

de modo que estos elementos están en serie en lugar de su habitual arreglo en paralelo durante la relajación.

En tercer lugar, la aplicación de un impulso más que una alteración de escalón permite a la celda relajarse hasta un valor de equilibrio a su propio ritmo libre de trabas, por factores externos, y así lo permite la misma condición experimental que se aplica a una relajación de constantes de tiempo de diferente amplitud, simplemente por la variación de tiempo de lectura-base por ejemplo, la velocidad de barrido horizontal de un osciloscopio.

En cuarto lugar, los requisitos experimentales son relativamente simples, y el generador de pulsos osciloscopio además de los aparatos convencionales disponibles.

El propósito principal del presente trabajo es discutir la base teórica de este método en la aplicación de relajación controlada por procesos de transferencia de carga en ausencia y presencia de etapas químicas acopladas y la difusión especies electro – activas.

Problema general de transferencia de carga limitada por difusión.

La ecuación general que describe la relación corriente – potencial – tiempo para un sistema: $A + ne \Leftrightarrow B$ con ambas especies solubles y transporte de masa considerando difusión semi infinita lineal y gobernada por transferencia de carga con expresiones generales de velocidad teórica (14).

$$i + c_i \left(\frac{dE}{dt} \right) = nFk_s \left\{ C_A^0 - [nF(\pi D_A)^{-1/2}]^{-1} \int_0^t \left[i + c_i \left(\frac{dE}{d\tau} \right) (i - \tau)^{-1/2} d\tau \right] \exp \left[\left(\frac{-\alpha nF}{RT} \right) (E - E^0) \right] - nFk_s \left\{ C_B^0 + [nF(\pi D_A)^{-1/2}]^{-1} \int_0^t \left[i + c_i \left(\frac{dE}{d\tau} \right) (i - \tau)^{-1/2} d\tau \right] \exp \left[1 - \alpha \left(\frac{nF}{RT} \right) (E - E^0) \right] \right. \right. \quad (1)$$

Donde I es la densidad de corriente neta en el electrodo de interés, C_i es la capacitancia diferencial de la doble capa por unidad de área, E es el potencial instantáneo del electrodo, t es el tiempo F constante de Faraday, k la constante heterogénea de velocidad para transferencia de carga al potencial E^0 , D_A y D_B son los coeficientes de A y B respectivamente; C_A y C_B , son las concentraciones iniciales de A y B , R es la constante de los gases, T es la temperatura absoluta, α

es el coeficiente de transferencia de carga de la reacción catódica, E° es el potencial estándar del electrodo y τ es una variable ficticia de integración.

En el método de impulso se aprecia la corriente neta que pasa a través de la celda sólo por la duración del impulso por pocas decenas de μS ; con el aparato descrito anteriormente (15).

Debido a que el incremento de tiempo de los pulsos empleados fue prolongado ($0.2 \mu\text{S}$) comparado con la constante de tiempo (RC) de la celda más el capacitor externo ($R = 50 \Omega$, $C = 20 \mu\text{F}$, $RC = 10 \text{ e } -10 \text{ S}$). La forma del impulso fue aproximadamente Gaussiana, principalmente por las características del pulso (el valor de la capacitancia debe tomarse como nominal, ya que este no es tan grande en comparación con la capacitancia parasita del circuito. En principio la corriente se describe por un comportamiento forma de onda Gaussiana (u otros empíricamente derivados) debería sustituirse en la ecuación 1 para la solución exacta.

Sin embargo, si los tiempos de observación son más grandes en comparación con el mitad del amplitud del impulso de (más de $2 \mu\text{sec}$. vs $<0,1 \mu\text{sec}$. De acuerdo con nuestro arreglo experimental) esto basta para describir la corriente en términos de la función de la delta de Dirac, esto es

$$i = q\delta(\theta, t) \text{ donde } \delta = 0 \text{ para } t \neq \theta$$

Y

$$\int_0^{\infty} \delta dt = 1 \quad (2)$$

Donde θ es el tiempo de aplicación del pulso (para propósitos presentes $\theta = +0$) y q es la carga que pasa durante el impulso ($q =$ es la capacitancia acoplada por el paso de voltaje. El formalismo tiene la ventaja de no requerir una descripción detallada de las características del impulso con simplificación resultante de las expresiones matemáticas. Los resultados, por ejemplo, de decaimiento impulsos de forma cuadrada o exponencial han demostrado reducir al resultado obtenido

con el formalismo del impulso para tiempos de medición en comparación con el impulso de medio tiempo.

Forma linealizada.

La solución analítica de la ecuación (1) con el substitución de la ecuación (2) para obtener una expresión para relación potencial – tiempo de forma cerrada es sólo posible cuando las condiciones experimentales justifican la reducción de la ecuación (1) a la forma lineal de una ecuación integro – diferencial de coeficientes constantes. Este es el caso cuando el viaje del potencial durante el experimento es suficientemente pequeño que los factores del tipo exponencial $\frac{\alpha nF\Delta E}{RT}$, donde ΔE es el cambio de potencial desde su valor inicial, E_i , $E = E_i + \Delta E$, que puede representarse los dos primeros dos términos como su expansión de Taylor. En este caso el producto cruzado que involucra el segundo término de las exponenciales expandidas y los segundos términos en la expresión entre corchetes de la ecuación 1 podrían despreciarse por las razones que se han discutido en la referencia 1.

Cabe señalar que la aparición de un gran impulso de voltaje a través de la celda no invalida necesariamente la hipótesis de que la excursión del potencial es pequeña porque la mayor parte de voltaje durante el impulso es caída óhmica.

En general la linealización es justificable cuando $\frac{nFq}{c_l RT} \ll 1$, porque q/c_l , es una buena aproximación, define la máxima excursión posible de potencial.

Sobre la introducción de las simplificaciones se ha señalado anteriormente, la ecuación (1) puede escribirse en forma:

$$\tau_c \Delta E_i \delta - \tau_c \left(\frac{d\Delta E}{dt} \right) \approx \Delta E - \left(\frac{\tau_D}{\pi} \right)^{1/2} \int_0^t \left[\Delta E_i \delta - \left(\frac{d\Delta E}{d\theta} \right) \right] (t - \theta)^{-1/2} d\theta \quad (3)$$

$$\tau_c = \frac{RTc_i}{nFi_0} \quad (4A)$$

$$\text{Donde } i_0 = nFk_s C_A^0 \exp \left[\left(-\frac{\alpha nF}{RT} \right) (E_i - E^0) \right] \quad (4B)$$

$$\Delta E_i = -\frac{q}{c_l} \quad (4C)$$

$$\tau_D^{1/2} = \left(\frac{RTc_l}{n^2 F^2} \right) \left(C_A^{0-1} D_A^{-1/2} \right) + \left(C_B^{0-1} D_B^{-1/2} \right) \quad (4D)$$

El verdadero significado de muchas de las cantidades será evidente más adelante, por el momento basta notar que i_0 es la corriente de intercambio para el proceso de transferencia de carga, τ_c y τ_D , son las constantes de tiempo de relajación de carga y difusión respectivamente y ΔE más adelante se demostrara que es el máximo desplazamiento de potencial alcanzado inmediatamente después del impulso.

La ecuación 3 puede resolverse por la transformada de Laplace, la manipulación algebraica y la transformación inversa da ver apéndice 1

$$\Delta E = \Delta E_i (\gamma - \beta)^{-1} \left[\gamma \exp(\beta^2 t) \operatorname{erfc} \left(\beta t^{-1/2} \right) - \beta \exp(\gamma^2 t) \operatorname{erfc} \left(\gamma t^{1/2} \right) \right] \quad (5)$$

Donde

$$\beta, \gamma = \frac{\tau_D^{1/2}}{2\tau_c} \pm \frac{\left(\frac{\tau_D}{4\tau_c} - 1 \right)^{1/2}}{\tau_c^{1/2}} \quad (6)$$

Donde el signo (+) en la ecuación 6 se asocia con β y el signo (-) con γ , la β y la γ , tienen el mismo significado como en la expresión análoga para la relajación de escalón galvanostática, dada por Berzins y Delahay (1, ecuación 18).

La ecuación 5 es relativamente complicada para la aplicación directa a datos experimentales, particularmente porque β y γ , para algunas situaciones de interés experimental son cantidades complejas para la cual las funciones de “exp erfc”, de la ecuación 5, son calculables directamente solo como series (1, 13). Por este motivo, es útil considerar la limitación de dos extremos en el proceso de relajación para $\tau_D \gg \tau_c$ o $\tau_D \ll \tau_c$

El primero de estos casos es la llamada transferencia de carga “Nernstiana”, la forma simplificada de la ecuación 5 podría ser valida en este caso, y podría deducirse tomando en cuenta los límites de la ecuación $\tau \rightarrow 0$ o más directamente

aunque sumamente tedioso con la ecuación 1, pero con la ecuación correspondiente a transferencia de carga “Nernstiana” (ver 14 para detalles), el resultado en este caso bajo condiciones de linealización es

$$\Delta E = \Delta E_i \exp\left(\frac{t}{\tau_D}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{t}{\tau_D}\right)^{1/2} \quad (7)$$

Donde el argumento de la “exp erfc” es positivo y real. Esta función es relativamente común en una técnica electroquímica. De interés primordial para la presente discusión es el hecho de que la función es la unidad, cuando su argumento es cero, se aproxima a cero como su argumento se aproxima al infinito y alcanza el valor 0.500, cuando su

argumento es igual a 0,7690. Por lo tanto, cuando la relajación está limitada por difusión, la relajación tiene un proceso de medio tiempo aproximadamente igual al representado por τ_D . Usando los valores representativos de las contribuciones de τ_D

$$\left(c_l = 20 \frac{\mu F}{cm^2}; T = 25^0 C; C_A = 10^{-2} - 10^{-4} M, E_i = E_{1/2}; D = 10^{-5} \frac{cm^2}{s} \right)$$

La relajación asociada al fenómeno de difusión de tiempo medio son del orden de 1 – 100 μs , aproximándose al extremo inferior en una concentración elevada, n grandes y valores pequeños de capacitancia de doble capa.

El segundo caso extremo es aquel en el que la velocidad de transferencia de carga es limitante. Una vez más, el resultado puede ser obtenido a partir de los límites de la ecuación (5), en este caso como $\tau_D \rightarrow 0$ o directamente despreciando la contribución por difusión en la formulación del problema, en este caso bajo condiciones de linealización la expresión toma la forma.

$$\Delta E = \Delta E_i \exp\frac{-t}{\tau_C} \quad (8)$$

El significado de τ_C en esta ecuación es por supuesto, el mismo que en cualquier otro decaimiento simple de cinética de primer orden, y nuevamente la relajación es

aproximadamente la mitad cuando el tiempo de experimentación y la constante de tiempo son iguales (precisamente cuando $t = 0,69315 \tau_c$).

Es evidente que la constante de tiempo para una verdadera relajación experimental deberá estar comprendida entre los límites impuestos por la difusión y control puro de transferencia de carga se acerca al mayor de los dos como sus valores divergentes. En principio, es posible hacer cualquier aproximación experimental del sistema de los límites de enfoque, ya sea simplemente por la elección adecuada de la concentración, ya que τ_D es proporcional al inverso del cuadrado de este parámetro que τ_c es inversamente proporcional a la primera potencia. Prácticamente las variaciones extremas de concentración dan lugar a dificultades experimentales, en el extremo inferior, debido a los problemas de depuración, y en el extremo superior, debido a problemas de solubilidad y también dificultades en el mantenimiento electrónico del impulso de amplitud media, pequeños en comparación con las constantes de tiempo.

Debido a que la aproximación experimental más conveniente para la aplicación de la técnica de relajación de impulso, consiste en la comparación de tiempos medios experimentales de relajación obtenidos en diversas condiciones, es conveniente disponer de las ecuaciones para el cálculo de útil, en situaciones en las que la τ_c y

τ_D son comparables en magnitud. La ecuación 5 se satisface cuando $\tau_D > 4\tau_c$, esta no se emplea sin embargo cuando $4\tau_c > \tau_D$. Una representación alternativa empleada en estas circunstancias puede obtenerse expandiendo en series de Maclaurin de $t^{1/2}$, el lado derecho de la ecuación 5. Así

$$\Delta E = \Delta E_i \left[1 - \left(\frac{t}{\tau_c} \right) + 4\rho \frac{\left(\frac{t}{\tau_c} \right)^{3/2}}{3\pi^{1/2}} - (\rho^2 - 1) \frac{\left(\frac{t}{\tau_c} \right)^2}{2} + \dots \right] \quad (9)$$

Donde

$$\rho = \left(\frac{\tau_D}{\tau_C} \right)^{1/2}$$

Esta serie converge rápidamente para valores pequeños de ρ y t/τ_C , los cuales son de interés en el cálculo de la dependencia de tiempo medios de relajación experimental en τ_C y τ_D , cuando la convergencia es lenta puede aplicarse el método de Euler 14. Comparación de los resultados calculados a partir de las ecuaciones (5) y (9) con los de ecuaciones (7) y (8) indica que τ_D , tiene un efecto insignificante < 10 % sobre $\tau_{1/2}$ cuando $\rho < 0,1$ y viceversa τ_C tiene efecto insignificante cuando $\rho > 15$. El valor de ρ puede verse como una medida cuantitativa de la "reversibilidad" del proceso de relajación. Ya que en cualquier otra situación de reversibilidad no significa que sea un término absoluto. Su importante intervalo depende de la precisión con constantes de tiempo que puede determinarse experimentalmente, Además, ρ depende de la proporción y la concentración individual de las formas oxidadas y reducidas.

Corrección de efectos de la doble capa de los parámetros cinéticos del proceso de transferencia de carga puede hacerse notar que, como en los casos anteriores, tiempo de relajación del potencial bajo condiciones lineales es la derivada de la relación galvanostática correspondiente. Las expresiones matemáticas adecuadas pueden deducirse de los resultados obtenidos por Matsuda y Delahay (11) para efectos semejantes en el método de doble pulso galvanostática, despreciando el segundo pulso. Una característica interesante de los resultados es la independencia linealidad de la forma de la relajación y la dirección catódica o anódica, del impulso aplicado. Un buen control de la ausencia de diversas formas de artefactos electrónicos en los sistemas de rápido se puede obtener mediante la inversión de las células y conduce la verificación de que la forma de la relajación sigue siendo la misma. Lo anterior supone el tratar amplitudes y desplazamientos de potencial de pequeñas.

El estado actual de la electrónica comercial permitiría que la evaluación de relajación de pocos milivoltios de amplitud teniendo $\tau_{1/2}$, del orden de 10-20 nanosegundos. A tiempos cortos (actualmente de 0.2 nanosegundos, técnicas de muestreo de tiempo deben aplicarse con impulsos repetitivos, pero su insensibilidad necesitaría la aplicación de impulsos lo suficientemente mas grandes que la linealización de las ecuaciones serian aplicables solo a aproximaciones muy pobres. Grandes amplitudes de desplazamiento de potencial podrían tratarse por cualquiera de las dos formas.

Los coeficientes para tiempos cortos en la serie de expansión de ΔE pueden determinarse suponiendo ΔE se encuentre de la forma

$$\Delta E = \sum_{j=0}^{\infty} a_j t^{j/2} \quad (10)$$

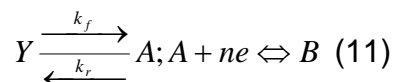
Sustituyendo en la ecuación 1 expandiendo las exponenciales, nuevamente usando el formalismo de la función delta se notara que la corriente es cero, para tiempos más grandes que cero y que i y $c_i(dE/dt)$ sufren discontinuidades de impulso igual y opuestos al tiempo cero.

El resultado de estas consideraciones es permitir que i sea eliminada de la ecuación 1. El resto del tratamiento de la ecuación 1 en la sustitución de la ecuación 13, sigue una estricta analogía al caso discutido de escalón (pulso) galvanostático 14.

El caso general de grandes amplitudes de desplazamiento es quizá el más fácilmente alcanzable a través de los métodos de integración de datos.

COMPLICACIONES CINÉTICA QUÍMICA

La complicación más simple en cinética química es la reacción de transferencia de carga de primer orden:



Nuevamente acoplada con todas las especies solubles, donde k_f , y k_r , son constantes de velocidad homogéneas de primer orden (o pseudo-primer orden). En principio el resultado para este caso puede nuevamente determinarse por

diferenciación de la expresión correspondiente para la técnica de pulso galvanostático. Sin embargo resultados teóricos (12), se han dado solo en forma aplicable a tiempos largos. Si consideramos aquí un tratamiento mas general con la simplificación de los coeficientes de difusión de todas las especies son iguales esto es $D_A = D_B = D_Y = D$. La ecuación análoga (1), para este caso es la misma ecuación 1, con la excepción de que el primer termino entre corchetes del lado derecho se convierte en (ver apéndice II)

$$C_A^0 - \left[nF(\pi D)^{1/2} (k_f + k_r) \right]^{-1} * \int_0^t \left[i + c_l \left(\frac{dE}{dr} \right) \right] \{ k_f + k_r \exp * [(k_f + k_r)(r-t)] \} (t-r)^{-1/2} dr \quad (12)$$

Una forma más simple de expresar los resultados de la limitación considerada en las situaciones en la cual la polarización por concentración de Y es inapreciable, se llama, (ver el apéndice II)

$$C_A^0 - \left[nF(\pi D)^{1/2} \right]^{-1} * \int_0^t \left[\delta q + c_l \left(\frac{dE}{d\tau} \right) \right] (t-\tau)^{-1/2} \exp(k_r \tau - k_r t) d\tau \quad (13)$$

La linealización de la ecuación análoga (1), modificada por la sustitución de la expresión (13), para el primer término entre corchetes del lado derecho da la siguiente ecuación (3)

$$\tau_c \Delta E_i \delta - \tau_c \left(\frac{dE}{dt} \right) = \Delta E - \left(\frac{\tau_{DA}}{\pi} \right)^{1/2} \int_0^t \left[\Delta E_i \delta - \left(\frac{d\Delta E}{d\tau} \right) \right] (t-\tau)^{-1/2} \exp \left[\frac{(\tau-t)}{\tau_K} \right] d\tau - \left(\frac{\tau_{DB}}{\pi} \right)^{1/2} \int_0^t \left[\Delta E_i \delta - \left(\frac{d\Delta E}{d\tau} \right) \right] (t-\tau)^{-1/2} d\tau \quad (14A)$$

Donde

$$\tau_K = \frac{1}{k_r} \quad (14B)$$

$$\tau_{DA}^{1/2} = \frac{RT/c_l}{n^2 F^2 C_A^0 D^{1/2}} \quad (14C)$$

Y la definición de τ_{DB}, C_B^0 reemplaza a C_A^0 , de la ecuación 14C, se denoto τ_K como la “difícil” constante de tiempo de cinética química.

En la discusión anterior que se refiere a situaciones en las que ambos A y B difunden, y no tomó en cuenta el hecho, inherente a la definición de la ecuación (4D), donde $\tau_D^{1/2}$. Formada por dos componentes $\tau_{DA}^{1/2}$, para la forma oxidada y $\tau_{DB}^{1/2}$,

para la forma reducida. En la situación actual, la difusión y la reacción química de las especies se encuentran en paralelo, cuando τ_K se hace pequeño comparado con τ_{DA}, τ_{DA} , no contribuye significativamente en el proceso total. Gran parte de las mismas consideraciones se aplican cuando una de las especies A o B está presente como una fase en el seno de la solución, por ejemplo, oxidación del mercurio.

Debido a la relativa complejidad de la ecuación (14) no somos capaces de presentar una solución análoga cercana a la solución de la ecuación (5). Al igual que antes, sin embargo, es útil examinar las diversas situaciones especiales en las que una u otra de las constantes de tiempo puede ser despreciada.

El caso más sencillo es aquel en el que no hay polarización por concentración de A o B apreciable. Entonces las Integrales de la ecuación (14) puede ser despreciadas, y la relajación se controla exclusivamente por τ_C con la forma de la ecuación (8). La ecuación es relativamente poco interesante, ya que demuestra simplemente la imposibilidad de adquirir conocimientos sobre la difícil complicación de cinética química, en ausencia de polarización por concentración.

En algunos casos es posible obtener información sobre el equilibrio A – Y, en esta circunstancia porque τ_C responde directamente a la C_A^0 . Mas aun la relajación en estas condiciones se puede obtener mediante la solución de la siguiente serie (véase Apéndice II para más detalles de la derivación)

$$\Delta E = \Delta E_i \left[1 - \left(\frac{t}{\tau_C} \right) + \frac{4t^{3/2}}{3\tau_C \tau_D^{1/2} \pi^{1/2}} + \frac{(\tau_D - \tau_C)t^2}{2\tau_C^2 \tau_D} + 4 \frac{\left(2\tau_C \tau_{DA}^{1/2} \tau_K - 4\tau_D \tau_{DA}^{1/2} \tau_K - \tau_D^{3/2} \tau_C \right) t^{5/2}}{15\tau_D^{3/2} \tau_C^2 \tau_C \tau_{DA}^{1/2} \tau_K \pi^{1/2}} + \dots \right] \quad (15)$$

Este es la ecuación análoga de (9), y converge rápidamente para relajaciones controladas predominantemente por τ_C . La secuencia de los términos en la ecuación (15) amerita un debate, porque representa la secuencia de causalidad del fenómeno de relajación.

- a) El primer término de la derecha corresponde con la perturbación inicial

- b) El segundo término queda rezagado, en un tiempo detrás de la primera respuesta inicial del sistema, que incluye únicamente la transferencia de carga. Este paso sirve para minimizar la diferencia de potencial electroquímico a través de la interfaz, pero en el proceso se producen inhomogeneidades de concentración en la interfaz.
- c) En el tercer paso entra el proceso de difusión para distribuir estos hechos de inhomogeneidades, pero a su vez produce falta de homogeneidad en la concentración del “bulk”, la cual trata de reducir al mínimo los efectos de la cinética química de la quinta etapa.
- d) La etapa química, que es la última de una larga línea etapas, es susceptible a estudios exactos por métodos de relajación sólo en circunstancias relativamente favorables.

Un segundo caso especial simple es aquel en el cual el tiempo actual de observación es pequeño comparado con τ_k , como se mencionó anteriormente, las trayectorias químicas y difusional para la relajación de la inhomogeneidad de la concentración, compiten, de manera que cuando sus constantes de tiempo son desproporcionadas el camino más corto de la constante de tiempo se ve favorecida

Esto puede verse más claramente a partir de la ecuación (14), cuando la función exponencial es muy grande, la función exponencial en el lado derecho la unidad y enfoque de ecuación (14) reduce a la ecuación (3).

Soluciones aproximadas, son válidas cuando se aproximan al extremo, se puede obtener mediante la expansión de la exponencial en serie de Taylor, manteniendo dos o tres términos de la transformación y la solución. De la misma manera, cuando τ_k es muy pequeña, la exponencial de la ecuación (14) se aproxima a

cero, y si τ_{DA} y τ_{DB} no están muy desproporcionados en magnitud, la primera integral puede ser despreciada en lo que respecta a la segunda. El proceso de relajación homogéneo responde únicamente a τ_{DB} . La ecuación (5) es aplicable con la sustitución de τ_D por τ_{DB} . La misma modificación incidental es aplicable cuando la especie A esta presente en el “bulk” de la solución. Estos casos son poco interesantes de nuevo cuando τ_K es objeto de investigación, a pesar de que es gratificante indicar la medida en que la relativa insensibilidad de $\pi_{1/2}$ a τ_K , cuando este último puede estar presente como una extraña complicación.

Para el estudio de la complicación en cinética química, ecuación (15), la discusión anterior indica que es conveniente organizar las condiciones para que el τ_C , no contribuya significativamente a la relajación observada, es decir, hacer la transferencia de carga reversible tanto como sea posible.

La simplificación correspondiente de la ecuación (14) se obtiene despreciando el lado izquierdo de la ecuación. La solución obtenida por transformada de Laplace, en este caso es bastante complicada, y aquí sólo tenemos en cuenta la simplificación adicional que τ_{DB} es insignificante. Esto corresponde a la presencia de B en exceso, y la misma condición esencial se obtiene cuando B está presente en la fase del “bulk”, como, por ejemplo, es el caso cuando “Y” es un complejo de iones de mercurio reducido en un electrodo de mercurio. El resultado de este caso se puede expresar de la forma (véase Apéndice II para más detalles)

$$\Delta E = \left[\frac{\Delta E_i}{2(\lambda_- - \lambda_+)} \right] \exp\left(\frac{-t}{\tau_K}\right) * \left[\exp\left(\frac{\lambda_+^2 t}{\tau_K}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{\gamma_+ t^{1/2}}{\tau_K^{1/2}}\right) - \exp\left(\frac{\lambda_-^2 t}{\tau_K}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{\lambda_- t^{1/2}}{\tau_K^{1/2}}\right) \right] \quad (16)$$

Donde λ_i , donde se definen por la ecuación (A23), la forma de este resultado es similar al de la ecuación (5), y puede ser evaluado de la misma manera. Casos superiores al de primer orden de cinética química pueden tratarse por métodos discutidos brevemente en el Apéndice II.

En conclusión la relajación pulso parece ser un método muy prometedor para el estudio de los rápidos procesos de electrodo. Como indica el análisis anterior, la teoría en ocasiones da lugar a expresiones complicadas. Sin embargo, la aplicación del formalismo de constante tiempo y la elección juiciosa de las condiciones experimentales puede producir condiciones adecuadas en las que en general cualquier fenómeno de relajación contribuya significativamente al estudio de estos, sin ocultar posibles factores de contribución durante todo el proceso.

El formalismo de la constante de tiempo en sí, dado que se desprende de una reflexión cuidadosa, se puede aplicar a una gran variedad de técnicas de relajación, así como a la aquí discutida y ofrece una ventaja muy significativa en la conceptualización de los procesos físicos involucrados, a pesar de la complejidad de las matemáticas descritas. El enfoque homogéneo análogo de los estudios de relajación demostró sus virtudes hace mucho tiempo (c.f 10).