

USO DE MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS COMO HERRAMIENTAS PARA EVALUAR PARÁMETROS DE INTERFASE EN SISTEMAS HETEROGÉNEOS METAL/MEDIO ACUOSO

Por

Enrique Vera López*

Resumen

E. Vera López: Uso de métodos electroquímicos como herramientas para evaluar parámetros de interfase en sistemas heterogéneos, metal /medio acuoso. Rev. Acad. Colomb. Cienc. **34** (131): 241-251, 2010. ISSN 0370-3908.

Cuando una superficie metálica entra en contacto con un medio acuoso, se da inicio a serie procesos termodinámicos y cinéticos responsables de la formación de un interfase electroquímica, la cual es la encargada de controlar los procesos de óxido/reducción que están relacionadas con la transferencia de carga y de masa en la vecindad próxima al metal. Por las características eléctricas de la interfase, esta es normalmente modelada mediante un arreglo eléctrico de elementos pasivos (resistencias, y elementos de fase constante), cuyas magnitudes definen tanto los aspectos termodinámicos como cinéticos en las reacciones de intercambio y/o transferencia de carga y masa. Al poder ser simulada esta interfase electroquímica con elementos eléctricos, hace que se puedan aplicar los conceptos de polarización para determinar estos parámetros de interfase mediante el uso; ya sea de campos eléctricos estacionarios (DC) o campos eléctricos variables en el tiempo y frecuencia (AC). El tipo de polarización aplicado (tanto magnitud como tipo de señal) define toda una serie de técnicas electroquímicas que permiten establecer con alto grado de precisión el estado de la interfase. El conocimiento de todos los parámetros de esta interfase son de gran utilidad para determinar: cinética de deterioro de materiales, formación de capas pasivas y/o protectoras, evaluación del uso de radicales orgánicos como inhibidores del deterioro del material, etc. A pesar del gran desarrollo de las técnicas electroquímicas, atribuibles en las últimas dos décadas principalmente al avance de la electrónica y la computación, hace que el futuro sea aún promisorio en posibles nuevas aplicaciones y/o combinación con otros conceptos físicos, tales como la emisión acústica, etc.

Palabras clave: métodos electroquímicos, interfaces electroquímicas.

* Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia – UPTC. Avenida central del Norte, Km 2, Tunja Colombia. Correo electrónico: Enrique.vera@uptc.edu.co

Abstract

When a metal surface comes into contact with an aqueous medium, the series begins the thermodynamic and kinetic processes responsible for the formation of an electrochemical interface, which is in charge of controlling the oxide/reduction process that is related to the transfer charge and mass to the nearness of the metal. Considering the electrical characteristics of the interface, it is usually modeled by a series under passive elements (resistors and constant phase elements), whose magnitudes define both the thermodynamic and kinetic aspects of exchange reactions and/or charge transfer and mass. When this electrochemical interface is simulated with electrical elements it is possible to apply the concepts of polarization to determine these parameters of interface because of its use, either stationary electric field (DC) or electric fields that vary in time and frequency (AC). The type of polarization applied (both magnitude and signal type) defines a range of electrochemical techniques that allow to establish, with a high degree of accuracy, the state of the interface. The knowledge of all parameters of this interface is useful for determining: the kinetics of deterioration of materials, the formation of passive and/or protective layers, the evaluation of the use of organic inhibitors as inhibitors in the deterioration of the material, etc. Despite the great development of electrochemical techniques, and considering the advancement of electronics and computers in the last two decades, it makes for a promising future in possible new applications and/or in combination with other physical concepts, such as acoustic emission, etc.

Key words: electrochemical methods, electrochemical interfaces.

1. Introducción

Cuando Michel Faraday (1791 – 1867), publicó sus logros en el entendimiento de los procesos de oxido-reducción a partir de los trabajos realizados bajo la tutela de Humphry Davy (1778 – 1829; conocido como fundador de la electroquímica), sobre elementos metálicos, era apenas el comienzo de una gran ciencia que se llamó electroquímica. Uno de los aspectos fundamentales de la electroquímica esta en el estudio de las técnicas que permiten establecer el ordenamiento y comportamiento de las interacciones en los iones presentes en un electrolito y los metales que lo rodean. Estos estudios permitieron que para el año 1959, el científico checo Jaroslav Heyrovsky (1890 – 1967), recibiera el premio nobel de química por sus aportes en los estudios de electroquímica analítica “descubrimiento y desarrollo del método analítico de polarografía (**Haman et al.**, 1988).

En las tres últimas décadas, la electroquímica, los métodos electroquímicos y el desarrollo de nuevos dispositivos electroquímicos han tenido un sorprendente avance, principalmente debido a la crisis energética mundial originada por la disminución de las reservas de petróleo. Los ojos de muchos científicos han apuntado hacia el desarrollo de dispositivos electroquímicos generadores de energía, tales como las celdas combustibles o baterías de estado sólido de alto rendimiento. Uno de los acontecimientos investigativos relevantes en este aspecto fue el premio Nobel de Química del año 2000 otorgado a los investigadores Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid y Hideki

Shirakawa, como reconocimiento a las investigaciones realizadas en el campo de los polímeros conductores, que abrió un gran campo de investigaciones en el desarrollo de nuevos dispositivos electroquímicos (**Schmikler**, 1996).

En el proceso de fabricación de cualquier material (metales, polímeros, cerámicos, etc.) es necesario invertir energía para transformar las materias primas constituyentes y lograr obtener productos con características y propiedades determinadas. Este hecho hace que, termodinámicamente, todos estos materiales vuelvan irremediabilmente a su estado natural o de energía básica, es decir al estado de los productos a partir de los cuales se generaron; en el caso de los metales es volver al estado de óxidos y/o hidróxidos. (**Pronov**, 1990).

Hoy día, con el uso avanzado de la electrónica, donde es posible medir corrientes del orden de los fento-amperios (10^{-12} A) y la incorporación de computadores de alta velocidad que poseen convertidores digitales/análogo/digital de alta velocidades y tasas de adquisición muy altas (tasas de muestreo de una señal análoga), ha permitido que las tareas de estimular las interfases con pulsos de campos eléctricos estacionarios o variables con el tiempo sea tarea relativamente fácil de llevar cabo (**Reay et al.**, 1994; **Frey et al.**, 2003). Esto ha hecho que cada día las técnicas electroquímicas para explorar la interacción electrón/ión en una interfase metálica se refinan. Estas técnicas adquieren gran importancia, pues con el uso creciente de la industria, así como el uso de nuevos materiales, hace que sea una necesidad el poder conocer los mecanismos de los

procesos que se dan en estas interfases y así proponer estrategias de preservación de estos.

A nivel industrial, se han desarrollado equipos que utilizan la técnica LPR (Lineal Resistance Polarization) y Tafel, para evaluar grados de deterioro in-situ de materiales, eficiencia de inhibidores, grados de des-pasivación producidos por bacterias etc.

A nivel de laboratorio, son innumerables las aplicaciones que las técnicas electroquímicas han adquirido. Entre otras, existen técnicas para evaluar el efecto de aleantes en un metal y su influencia en el grado de pasivación, efecto de ataque o pérdida de cohesión de los límites de grano de un metal, formación de películas pasivas etc. (Schulz *et al.*, 1997; Ferreira *et al.*, 1989; European Federation of Corrosion Publications, 1990).

Los aspectos teóricos de las técnicas electroquímicas, involucran dos parámetros; el potencial eléctrico (Voltios) y la Corriente eléctrica (Amperios). El potencial eléctrico es el parámetro concluyente de todos los aspectos termodinámicos de un sistema electroquímico y la corriente eléctrica, define los aspectos cinéticos y por ende la velocidad de intercambio de carga y especies en una interfase.

Estos dos parámetros físicos son los responsables de determinar el estado de las interfases y son representados por elementos de circuitos (resistencias, capacitancias) que controlan el flujo en la interfase. En este artículo se describe de manera sencilla este mundo apasionante de caracterización estados de interfase electrificada metal/electrolito, dando un preámbulo teórico y mostrando una aplicaciones experimentales prácticas.

2. Marco teórico

2.1. Interfase electroquímica de un metal en contacto con un medio acuoso

Cuando un metal se sumerge en un medio acuoso, se da inicio a un proceso de ordenamiento de cargas eléctricas. Los electrones libres del metal, modifican el espacio eléctrico y generan una interacción con iones y masa en la vecindad del metal. Este reacomodamiento de electrones libres en la superficie del metal y de iones y masa en el electrolito es debido a procesos de polarización influenciada por las cargas en esta vecindad; formándose la llamada interfase eléctrica. (Kaesche, 1990).

En la figura 1, se esquematiza de manera detallada la formación eléctrica de esta interfase, diferenciando dos capas principales o planos de acomodación de cargas, denominada la doble capa electroquímica o interfase de

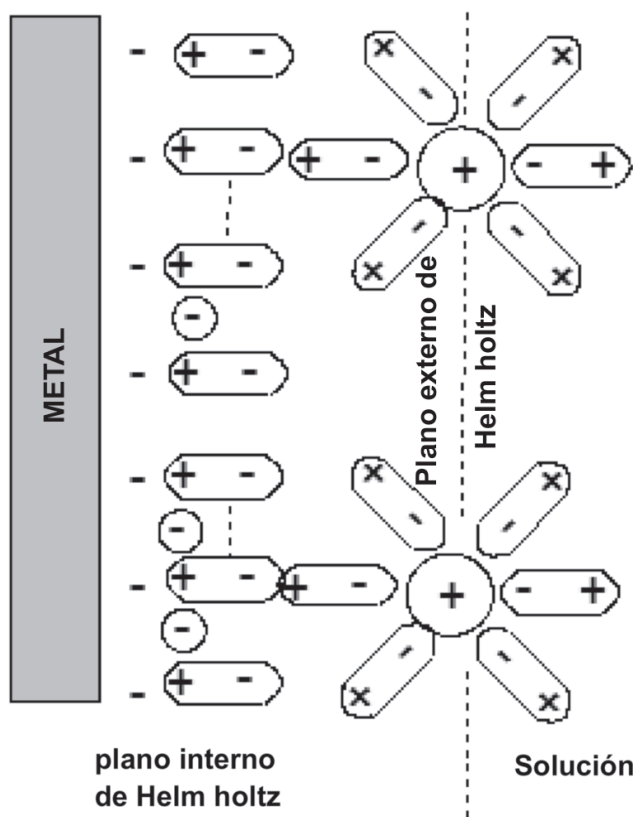


Figura 1. Diagrama esquemático de una interfase electrificada según el modelo de Helmholtz.

Helmholtz (Hermann Ludwing Ferdinand Von Helmholtz 1821 – 1894) (publicado en 1879).

Todas estas cargas distribuidas en el espacio son las encargadas de generar un campo eléctrico y por ende de un potencial eléctrico en esta vecindad del metal, o electrodo de trabajo (ET) (Bockris *et al.*, 2000; Bockris *et al.*, 2003).

2.1.1. Presencia del potencial eléctrico en la interfase (aspecto termodinámico)

Debido a que esta interfase presenta una acomodación de cargas, aparece el concepto de potencial eléctrico (E). Este potencial fue ampliamente estudiado por Nernst, quien pudo determinar una relación entre la cantidad de cargas en esta interfase y el valor en voltios de esta. Esta ecuación es conocida como ecuación de Nernst, y su relación está dada por la ecuación 1.

$$E_M = E_M^o + \frac{RT}{\eta F} \ln \frac{a^{(M^{z+})}}{a^{(M^o)}} \quad (1)$$

- E_M : Potencial eléctrico en la interfase (Voltios).
 E_M^0 : Potencial eléctrico en la interfase en condiciones estándar (Voltios).
 R : Constante Universal de los gases ($8,31 \text{ J/M} - ^\circ\text{K}$).
 T : Temperatura ($^\circ\text{K}$).
 F : Constante de Faraday (aprox. 96.500 Culombios).
 n : Número de electrones transferidos en los procesos de óxido/reducción.
 $a^{(Mz+)}$: Actividad del ión metálico.
 $a^{(M0)}$: Actividad del metal (se toma como 1).

La ecuación de Nernst (1864-1941; premio Nobel de Química en 1920 por sus logros en termodinámica), fue el paso definitivo, para que Marcel Pourbaix (1904-1998) a partir de esta ecuación, definiera la relación entre Potencial y pH en los conocidos diagramas de POURBAIX. Estos diagramas decantaron la interpretación termodinámica del comportamiento de los metales en medios acuosos. El diagrama de POURBAIX para cada metal, permite establecer la tendencia y el camino que tiene el metal para volver a su estado primitivo (óxidos o hidróxidos), según las condiciones del medio específico (**Pourbaix**, 1963).

En la figura 2, se presenta el diagrama característico para el hierro en agua.

Como se puede observar en este diagrama, el conocimiento tanto del potencial de interfase como del pH, permite determinar el estado o fase en que se encuentra un metal (Oxidación, pasivación o inmune).

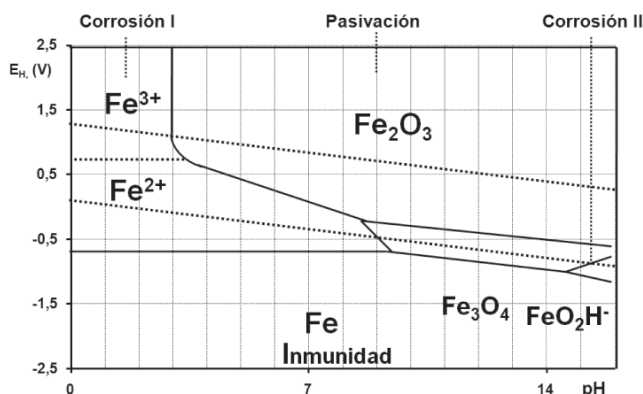


Figura 2. Diagrama de Pourbaix, del comportamiento de un acero de baja aleación inmerso en agua a 25°C y una concentración de 10^{-6} de iones de hierro.

2.1.1.1. Medición del potencial eléctrico

Como se acaba de mencionar, el potencial eléctrico es indispensable para determinar la tendencia de estado del metal. Se conoce de los conceptos básicos de electrostática, que la medición del potencial eléctrico consiste en una medición diferencial entre dos puntos del espacio (diferencia de potencial eléctrico), por lo cual, para medir el potencial de una superficie, se hace necesario el uso de un punto de referencia. En los sistemas electroquímicos, esta referencia, se llama “electrodo de referencia - ER”, el cual no es más que otro metal en condiciones especiales de estabilidad y de carga en su entorno, que hace que las cargas en la interfase de este metal no varíen, por lo tanto cualquier variación en una diferencia de potencial es debido a variaciones en la interfase del metal (electrodo de trabajo) que se está inspeccionando. Un electrodo de referencia común, es el de Plata/ Cloruro de Plata (Ag/AgCl). En la figura 3, se presenta la forma característica de medir el potencial eléctrico.

Es importante mencionar de esta figura, que el equipo de medición (voltímetro) debe poseer una muy alta resistencia de entrada, tal que al conectar evite que circule corriente por el electrodo de referencia, lo que polarizaría el mismo, y perdería su validez como referencia.

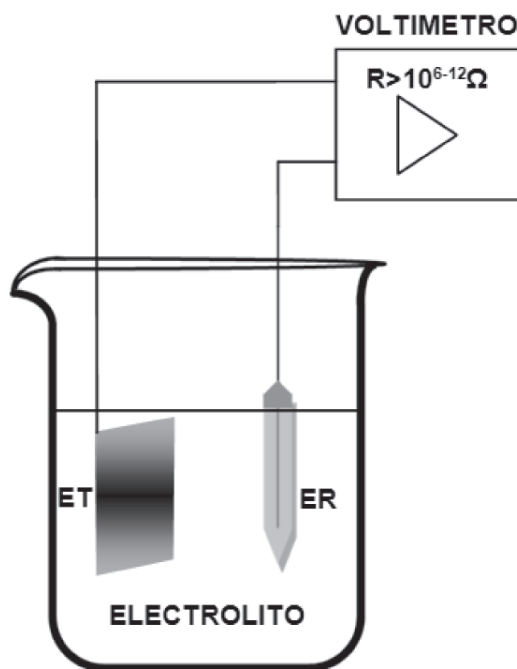
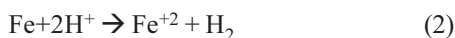


Figura 3. Esquema experimental para medir potencial eléctrico de una interfase.

2.1.2. Presencia de la corriente eléctrica en una interfase (aspecto cinético)

La corriente eléctrica que se genera en la interfase, define la cinética, que en el caso de electroquímica, representa la velocidad con que ocurren los procesos de intercambio electrón/ión relacionado con las reacciones de oxidación/reducción de la interfase del ET y por tanto, de la velocidad de deterioro de un material.

Dependiendo del medio en que se encuentre el material, pueden darse principalmente dos tipos de reacciones de oxidación/reducción, las cuales se presentan en las siguientes dos ecuaciones; para presencia de un medio ácido (ecuación 2) y un electrolito alcalino con presencia de oxígeno (ecuación 3).



En la figura 4, se presenta el mecanismo que ocurre en un proceso de oxidación/reducción en la interfase (ejemplo de medio acuoso ácido). Es claro ver que existe una corriente neta negativa (electrones) y una positiva (iones en el electrolito) que generan una corriente llamada; corriente de intercambio (i_0) o de corrosión (i_{corr}).

2.1.2.1. Medición de la corriente eléctrica en una interfase

La medición de la corriente de intercambio o corriente de corrosión, no se hace tan fácil o lógica como se pensaría ya que el movimiento de cargas (positivas y negativas) se hace en un espacio tridimensional.

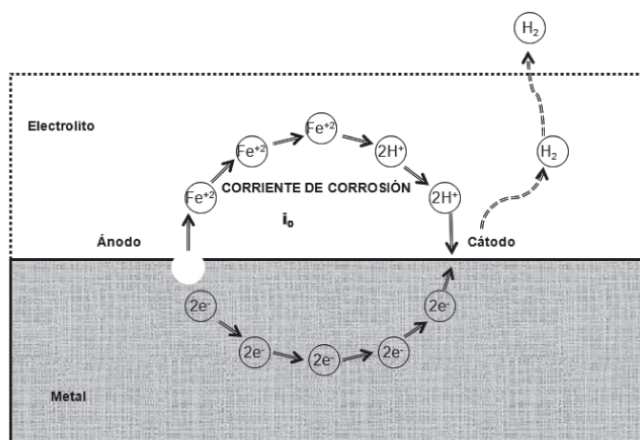


Figura 4. Esquema del concepto de corriente de intercambio o de corrosión en una interfase electrificada.

Para poder medir los procesos de corriente eléctrica en la interfase, se hace necesario polarizar la interfase. Para esta polarización aparece el concepto de celda electroquímica, donde el concepto de contra-electrodo (CE), como material inerte (normalmente platino), que solo entrega corriente, ya sea esta positiva o negativa, hacen que se puedan estudiar los procesos que ocurren en un electrodo metálico (ET) bajo estudio. El complemento de la celda electroquímica, lo hace una fuente de voltaje o corriente que impulsa o retira electrones del ET. En la figura 5, se puede observar de manera general lo que se conoce como una celda electroquímica con fuente de polarización.

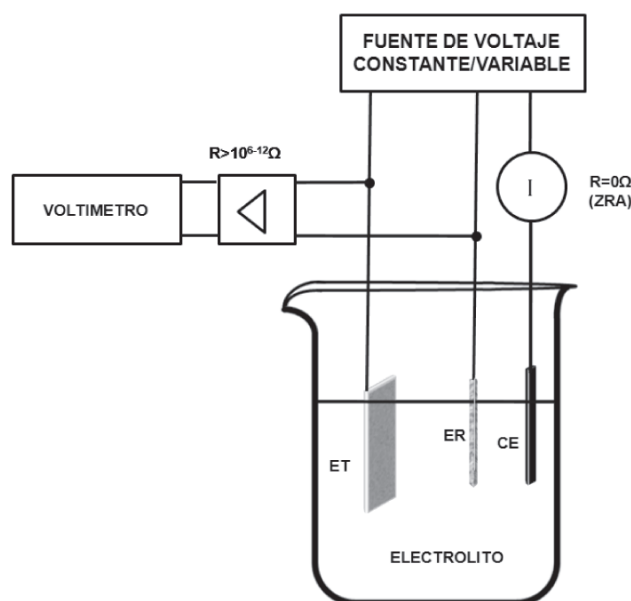


Figura 5. Configuración completa para realizar polarización sobre el electrodo de trabajo.

WE: Electrodo de trabajo.

RE: electrodo de referencia.

CE: contra electrodo.

Si la fuente de voltaje polariza de tal manera que impulsa electrones hacia el ET (sacándolos del contra-electrodo), se llevan a cabo reacciones de reducción prioritariamente sobre el ET. Si en caso contrario saca electrones para enviarlos al contra-electrodo, las reacciones predominantes sobre el ET, son de oxidación. Ambos casos fueron estudiados por Butler y Volmer, (John Alfred Valentine Butler 1899-1977) (Max Volmer 1885 – 1965) encontrado la ecuación que describe este mecanismo y es conocido como ecuación de Butler- Volmer (ecuación 4) (Pérez, 2004).

$$i = i_0 \left(e^{\left[-\frac{\beta F \eta}{RT} \right]} - e^{\left[\frac{(1-\beta) F \eta}{RT} \right]} \right) \quad (4)$$

i : corriente que fluye entre el electrodo de trabajo y el contra-electrodo (Ampierios).

i_0 : corriente de intercambio (A).

\hat{a} : pendientes de Tafel (mV/década).

F : Constante de Faraday (96500 C/mol).

R : Constante Universal de los gases (8.31 J/mol - °K).

T : temperatura (°K).

η : Sobre-potencial o potencial de polarización (V).

En esta ecuación el sobre-potencial (η), está definido como $\eta = E - E_{\text{corr}}$.

Esta ecuación describe la relación entre voltaje y corriente que ocurre en la interfase del material en un rango de voltajes de ± 200 mV de polarización ($E - E_{\text{corr}} = \pm 200$ mV).

2.1.3. Simulación de una Interfase electroquímica

Teniendo en cuenta, que una interfase electroquímica puede ser reducida al concepto de una interfase electrificada, existe una representación de la interfase en función de elementos eléctricos pasivos, como son las resistencias y capacitancias (llamadas en electroquímica, elementos de fase constante). Una representación gráfica de esta interpretación es dada en la figura 6.

Como se observa de esta figura, existen dos elementos que describen tanto la termodinámica, como la cinética de lo que ocurre en esta interfase:

El factor capacitivo (C) está asociado a la carga distribuida en esta interfase y por ende con el potencial eléctrico. Este factor capacitivo es llamado comúnmente, capacitancia de la doble capa electroquímica y es un parámetro termodinámico.

El factor resistivo (R), se asocia al impedimento o resistencia que los protones (H^+), así como el oxígeno tienen que vencer para poder llegar al contorno de la superficie del metal a recombinarse con los electrones que este posee. Teniendo en cuenta que esta resistencia controla la cantidad y velocidad de transporte a través de la doble capa electroquímica. Este factor resistivo es llamado en electroquímica la resistencia a la polarización (R_p) y determina la cinética de las reacciones.

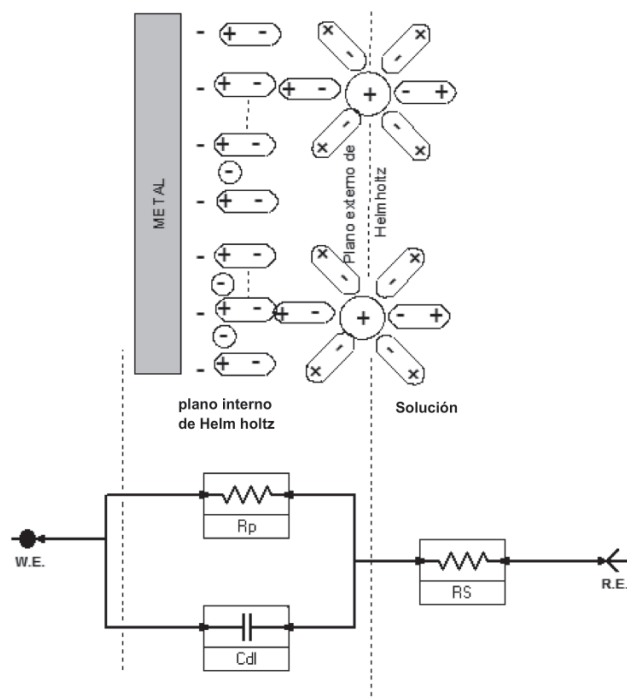


Figura 6. Simulación de una interfase electroquímica en función de elementos eléctricos pasivos.

2.1.4. Formas de excitación de la interfase

A partir de la ecuación de Butler-Volmer, se derivan diferentes formas de excitar una interfase, en función de la amplitud de la señal y de las características de la misma (Pérez, 2004; NACE, 1984).

2.1.4.1. Evaluación de parámetros de interfase en estado cuasi-estático utilizando señales DC (técnica LPR)

Excitar la interfase, pero sin perturbar el estado de equilibrio que ella ha establecido, hace necesario utilizar señales de excitación suficientemente pequeñas (campos eléctricos pequeños), de tal manera que no cambien el estado eléctrico de esta interfase. Si se utilizan valores de voltaje de polarización muy pequeños, la ecuación de Butler-Volmer, puede ser reducida a la ecuación 5 y complementaria 6.

$$I_{\text{corr}} = B \frac{di}{d\eta} = \frac{B}{R_p} \quad (5)$$

$$B = \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c)} \quad (6)$$

di : escalón pequeño de corriente

$d\eta$: escalón pequeño de voltaje

B : relación de pendientes de Tafel

Polarizar el electrodo de trabajo con potenciales muy pequeños, es conocida como la técnica LPR (Lineal Polarization Resistance), de tal manera que la relación entre voltaje de interfase y corriente de interfase es lineal.

Como se observa de esta ecuación, es una función lineal, lo que hace cumplir el principio de causalidad lineal en la respuesta voltaje-corriente y por ende garantiza que la interfase no cambia de manera sustancial sus condiciones eléctricas. De aquí se puede obtener el valor de la resistencia a la polarización (R_p), a partir de la pendiente de la recta que se origina al grafica V Vs i . Los rangos de polarización normal, tal que garantice la linealidad en la respuesta oscilan entre máximos de ± 20 mV respecto al potencial de equilibrio (de corrosión) del ET. En la figura 7, se observa la función resultante de esta relación.

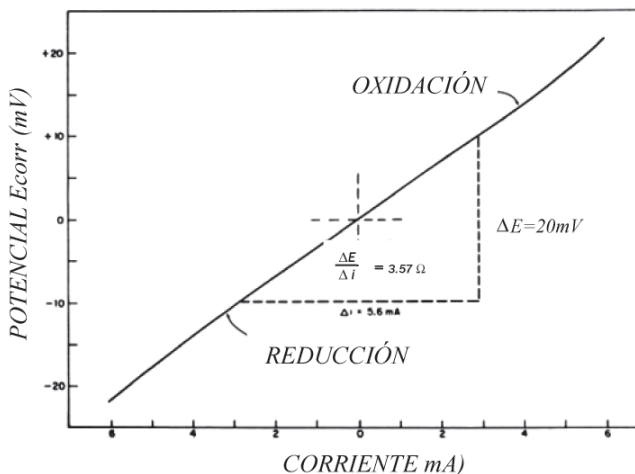


Figura 7. Función lineal resultante de la reducción de la ecuación de Butler-Volmer a rangos de polarización pequeños.

2.1.4.2. Evaluación de la corriente de corrosión y otros parámetros de interfase.

Si el rango de polarización respecto al potencial de equilibrio (potencial de corrosión) es amplio (± 200 mV), la relación entre Voltaje y Corriente corresponde a la ecuación de Butler-Volmer. Esta ecuación fue convertida por el científico Julius Tafel (1862-1918), a una forma semi-logarítmica tal como se presenta en la ecuación 7.

$$\eta = a + b \ln i \quad (7)$$

a y b : constantes.

Donde b indica el valor de la pendiente Tafel, ya sea anódica o catódica, dependiendo de la dirección de polarización. Las pendientes Tafel, están dadas por la ecuación 8.

$$b_a = \frac{2.3RT}{F} \quad y \quad b_c = -\frac{2.3RT}{F} \quad (8)$$

Esta ecuación presenta una gráfica característica, que permite por extrapolación geométrica la determinación de la corriente de corrosión, lo cual es vital para determinar la cinética de deterioro de un material, tal y como se plasma en la figura 8.

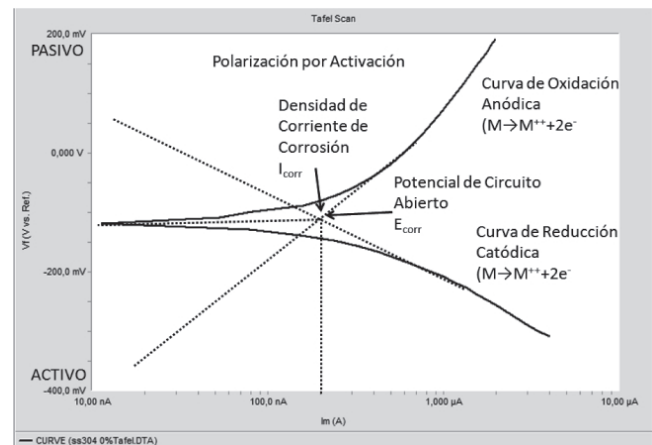


Figura 8. Curva característica de Tafel.

Gráficamente las pendientes se pueden determinar mediante el trazado de una línea tangente a cada una de las curvas de polarización.

Como muestra la figura 8, el punto donde se interceptan las rectas tangentes a las curvas (rectas que definen las pendientes de Tafel), permiten por extrapolación determinar el punto de corte en el eje de corriente, correspondiendo este punto a la corriente de intercambio (i_0) o la corriente de corrosión (i_{corr}).

Es importante anotar, que al excitar la interfase con las condiciones dadas por Tafel, se pierden las condiciones de equilibrio de esta, y la respuesta es por tanto no lineal.

2.1.4.3. Evaluación de parámetros de interfase utilizando la corriente alterna como señal de excitación

Si la interfase es equivalente a un circuito eléctrico, compuestos por elementos pasivos, esta responde también

a excitaciones usando corriente alterna. Una técnica que se utiliza para evaluar los parámetros usando corriente alterna, se llama la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS – Electrochemical Impedance Spectroscopy) (Raistrick, 1986; Boukamp, 1985).

Esta técnica consiste en excitar la interfase con una señal de voltaje AC de amplitud fija (pequeña, del orden de 20 mV pico a pico), pero variando la frecuencia en un rango que va desde los KHz hasta los mHz.

Cada elemento eléctrico presente en la interfase, presenta una respuesta característica según la frecuencia de la señal, lo que define el factor de impedancia del elemento. La suma de las impedancias de todos los elementos presentes en esta interfase representa la impedancia total, cuya función puede ser tan compleja, como complejo pueda ser este circuito eléctrico que forman todos los elementos.

En la tabla 1, se muestra las funciones de impedancia para diferentes elementos eléctricos que se han definido y buscado interpretación física para los fenómenos que ocurren en la interfase cuando una señal alterna con una frecuencia dada pasa a través de esta.

Para un circuito simple, que simula una interfase, tal como el descrito en la figura 9 (circuito de Randles), la función de impedancia es dada por la ecuación 8.

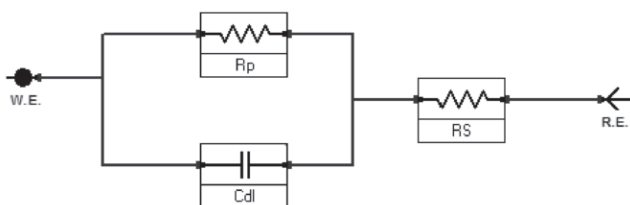


Figura 9. Circuito equivalente de Randles, que simula una interfase electrificada.

$$Z = R_s + \frac{R_p}{1 + (\omega R_p C_{dl})^2} + j \left(\frac{-\omega R_p^2 C_{dl}}{1 + (\omega R_p C_{dl})^2} \right) \quad (9)$$

- Z: valor de impedancia neta de la celda (ohmios).
- Rs: Resistencia del electrolito (ohmios).
- Cdl: Capacitancia de la doble capa de Helmholtz (Faradios).
- Rp: Resistencia a la polarización (Ohmios).
- ω: frecuencia de excitación (Herz).

Esta función genera una respuesta de corriente, para cada voltaje a una frecuencia dada, dando un espectro de impedancias, tal como se muestra en la figura 10.

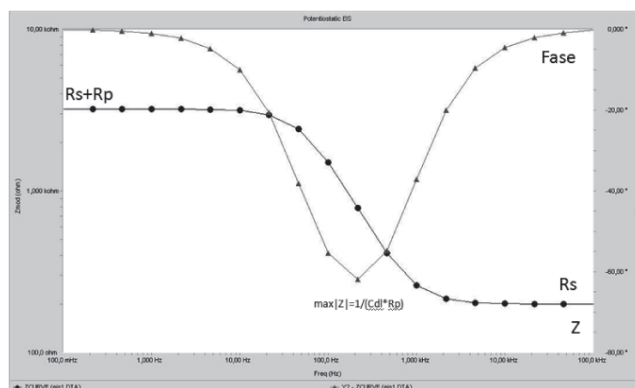


Figura 10. Espectro de impedancias de una interfase electrificada bajo el modelo de Randles.

De este diagrama se pueden obtener los parámetros de interfase, tales como la resistencia a la polarización R_p , la resistencia del electrolito R_s y la capacitancia de la doble capa electroquímica C_{dl} .

Tabla 1. Elementos usados en circuitos de Impedancia Electroquímica.

Elemento equivalente	Admitancia	Impedancia
Resistor (R)	$1/R$	R
Capacitor (C)	$j\omega C$	$1/j\omega C$
Inductor (L)	$1/j\omega L$	$j\omega L$
Elemento de fase constante (Q)	$Y(j\omega)^n$	$1/Y(j\omega)^n$
Warburg semi infinito (W)	$Y(j\omega)^{1/2}$	$1/Y(j\omega)^{1/2}$
Warburg límites porosos (O)	$Y(j\omega)^{1/2} \text{Cotgh}\{B (j\omega)^{1/2}\}$	$1/Y(j\omega)^{1/2} \text{Cotgh}\{B (j\omega)^{1/2}\}$
Warburg finito (T)	$Y(j\omega)^{1/2} \text{Tanh}\{B (j\omega)^{1/2}\}$	$1/Y(j\omega)^{1/2} \text{Tanh}\{B (j\omega)^{1/2}\}$

Es importante anotar, que esta técnica, al igual que la LPR, permite determinar los parámetros de la interfase en estado de equilibrio de la misma [12].

3. Aplicaciones de los métodos electroquímicos al estudio de deterioro de metales

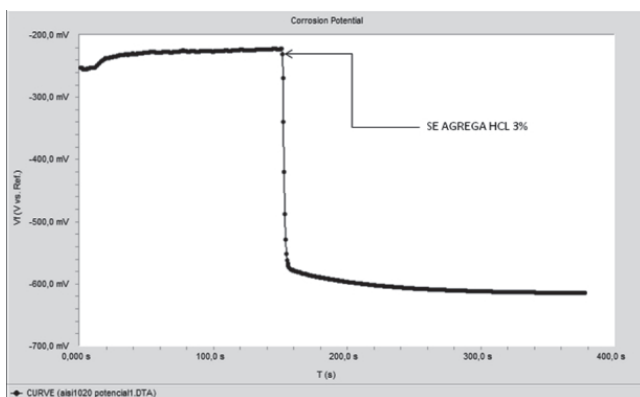
Con el fin de observar el comportamiento de los parámetros de interfase que se han descrito hasta el momento, se presenta en la tabla 2, un diseño experimental que permite determinar el cambio de estos parámetros en función de variación del medio electrolítico. Con este estudio se evalúa y puede observarse el efecto de la concentración de cloruros en los parámetros; tales como resistencia a la polarización, potencial de corrosión y corriente de corrosión para un acero AISE-SAE 1020.

Tabla 2. Variables para evaluar el cambio de parámetros de una interfase electrificada.

Material	Electrolito	Tipo de Prueba
ISI-SAE 1020	Agua destilada	LPR, Tafel, EIS
AISI-SAE 1020	Agua destilada + 1% NaCl	LPR, Tafel, EIS
AISI-SAE 1020	Agua Destilada + 3% NaCl	LPR, Tafel, EIS

3.1. Medición del potencial de interfase como parámetro diciente del estado de actividad de la misma

En la gráfica 1, se puede ver la medición del potencial eléctrico de una interfase de un acero al carbono AISI SAE 1020. El primer segmento de la medición corresponde al potencial que adquiere la interfase cuando el electrolito es



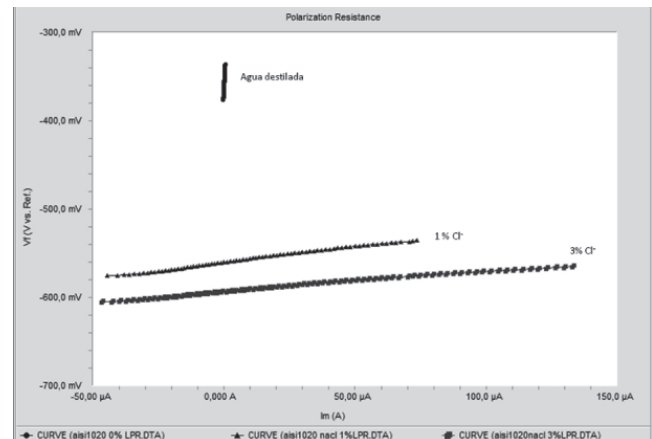
Gráfica 1. Efecto de cambio de potencial de interfase, en función de presencia de portadores de carga.

agua destilada. El segundo segmento de la curva corresponde al potencial de esta interfase cuando se agrega 10 ml de HCl al 3%.

En el momento de agregar HCl al electrolito inicial, se crean protones libres en el electrolito, que migran a la superficie del metal para captar electrones y poder reducirse a hidrógeno gaseoso. En el momento en que el metal cede electrones, un átomo metálico migra al electrolito como ión metálico, dejando un espacio físico vacío en la superficie del metal, lo cual no es más que un deterioro del mismo, reorganizando eléctricamente la interfase, haciendo que su potencial se haga más negativo.

3.2. Determinación del parámetro de resistencia a la polarización R_p , usando técnicas de respuesta lineal

En las gráfica 2, se observa el resultado de aplicar la técnica LPR. Dando una respuesta lineal de la interfase bajo diferentes condiciones de concentración de cloruros. Con el fin de poder mostrar el análisis del cálculo de pendientes de estas rectas, se presenta la gráfica 3, la cual solo contiene los resultados con electrolitos al 1 y 3% de NaCl.

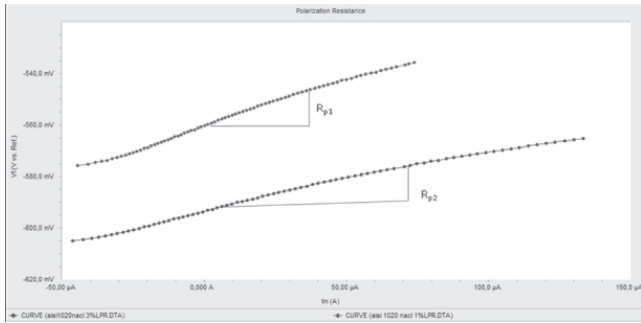


Gráfica 2. Respuesta lineal de la interfase, en función del contenido de cloruros en el electrolito.

Los valores de resistencia a la polarización se dan en la tabla 3.

Tabla 3. Valores de resistencia a la polarización de una interfase, en función de la concentración de cloruros.

AISI 1020	
AMBIENTE	R_p (Ω)
AGUA DESTILADA	58,11
NaCl AL 1%	0,419
NaCl AL 3%	0,290

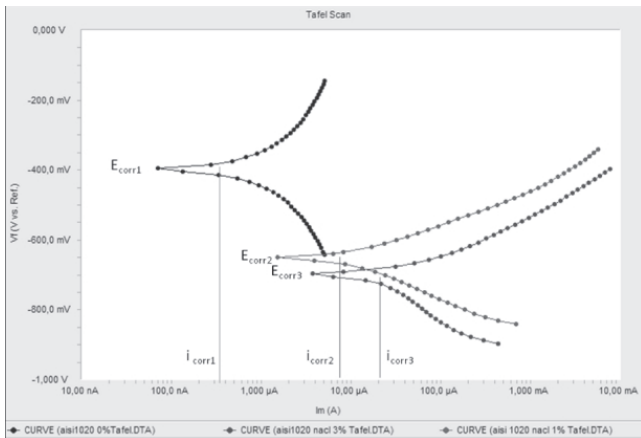


Gráfica 3. Determinación de las resistencias a la polarización (R_p) para una interfase bajo la acción de cloruros.

Se puede observar, que a medida que se incrementa la concentración de cloruros, se disminuye la resistencia a la polarización, debido a la actividad iónica en la interfase.

3.3. Determinación de la corriente de corrosión mediante curvas de Tafel

En la gráfica 4, se puede observar las curvas de Tafel obtenidas para los tres casos de variación de la concentración de cloruros en la solución.



Gráfica 4. Respuesta de la interfase, cuando se aplican campos eléctricos bajo el concepto de Tafel.

De esta gráfica, se puede calcular la corriente de corrosión, como la extrapolación al eje de corriente del punto donde se interceptan las pendientes de Tafel.

Estos datos de corriente, son dados en la tabla 4.

De estas gráficas se puede observar; que el potencial de corrosión se desplaza hacia potenciales más negativos a medida que se incremental la concentración de cloruros, y se incrementa la actividad de intercambio de carga en la

Tabla 4. Variación de la corriente de corrosión en función de la concentración de cloruros en la solución.

AISI 1020		
AMBIENTE	E_{corr} (mv)	I_{corr} (μ A)
AGUA DESTILADA	-397	13
NaCl AL 1%	-653	30
NaCl AL 3%	-700	50

interfase, lo cual se manifiesta como un incremento de la corriente de corrosión.

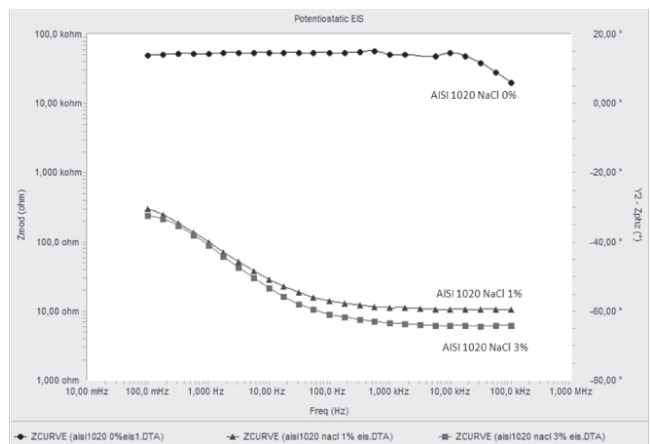
3.4. Determinación de parámetros de interfase usando técnicas de corriente alterna

En la gráfica 5, se puede observar las curvas de espectroscopia de impedancias obtenidas para las evaluaciones con las tres concentraciones de cloruros.

Se puede observar, que la resistencia de polarización (obtenida a bajas frecuencias) se disminuye a medida que se incrementa la concentración de cloruros. Además a capacitancia de la doble capa electroquímica C_p . Estas curvas permiten determinar los parámetros de interfase eléctrica, tal y como se haría con un circuito equivalente.

En la tabla 5, se presentan los valores de los parámetros que se han determinado de los espectros de impedancia.

El valor de resistencia del electrolito se obtiene en el rango de altas frecuencias, el valor de resistencia a la polarización se obtiene a bajas frecuencias y el factor capacitivo a frecuencias intermedias.



Gráfica 5. Espectros de impedancia eléctrica de la interfase electroquímica en función de la cantidad de cloruros en el electrolito.

Tabla 5. Determinación de parámetros de interfase en función de la concentración de cloruros, obtenida por la técnica EIS.

AISI 1020			
AMBIENTE	$R_s(\Omega)$	$R_p(\Omega)$	Cdl (μF)
AGUA DESTILADA	17360	53000	162E-6
NaCl AL 1%	11,72	380	1302
NaCl AL 3%	6,828	240	1331

Se puede observar, que el parámetro específico de resistencia a la polarización, no coincide con el determinado con la técnica LPR. Principalmente esto se debe, a que en la técnica EIS, este parámetro se obtiene por extrapolación a frecuencia cero.

4. Conclusiones

La electroquímica ha empezado a jugar un papel importante en los desarrollos de la humanidad, ya que las necesidades energéticas, y las investigaciones que buscan sustituir las energías producidas por combustibles fósiles, en energías producidas por fuentes amigables con el ambiente, ha hecho que se desarrollen dispositivos electroquímicos. Uno de los aspectos fundamentales en estos desarrollos es el estudio de la interfase y el deterioro de los materiales que están implícitos en estos desarrollos. Es por ello que el avance de las técnicas electroquímicas para explorar las interfases electrificadas y sus reacciones, ha sido impulsadas principalmente por el desarrollo de las tecnologías electrónicas y computacionales, hecho que ha permitido desarrollar equipos sofisticados para estas evaluaciones.

Se observa, como parámetros como la concentración de protones y cloruros afectan la configuración de esta interfase y por ende la de sus parámetros. Un conocimiento serio de estos parámetros, es lo que permitirá seguir amplio la frontera de aplicaciones del uso de la electroquímica.

Bibliografía

- Bockris, J.O'M., Reddy A. K. N., and Gamboa-Aldeco.** (2000). *M, Modern Electrochemistry; Fundamentals of electroitics*, Kluwer Academic Publishers. ISBN 0-306-46166-8.
- Bockris, O'M. J., Conway. B. E and White. R.** (2002). *Modern Electrochemistry*; No. 34. Kluwer Academic Publishers. ISBN 0-306-46462-4.
- Boukamp, B. A.** (1985). *Non-Linear Lest Squares Fit of AC-Impedance Measurements, in Computer Aided Acquisition and Analysis of Corrosion Data.* edited by Kendig M. W. and Bertocci U. Electrochemical Society.
- European Federation of Corrosion Publications.** (1990). *Guilldelines on Electrochemical Corrosion Measurements.* ISBN 0-901462-87-X.
- Ferreira, M. G. S. and Melendres, C.** (1989). *Electrochemical and Optical Techniques for the Study and Monitoring of Metallic Corrosion.* Kluwer Academic Publisher. ISBN 0-7923-1368-2.
- Frey A, Meinrad Schienle. M. J, Paulu. C, Holzapf. B, Schindlerbauer. P, Hofmann. F, Kuhlmeie. D, Krause. J, Albers. J, Gumbrecht. W, Schmitt-landsiedep. D, Thewes. R.** (2003). "Design of an Integrated Potentiostat Circuit for CMOS Bio Sensor Chips". *IEEE Engineering in Medicine and Biology Magazine.* Pp. 9-12.
- Hamann, C. H, Vielstich. V.** (1998). *Elektrochemie,* Wiley-VCH Verlag. ISBN 3-527-27894-X.
- Kaesche, H.** (1990). *Die Korrosion der Metalle; Physikalisch-Chemische Prinzipien und aktuellen Probleme.* Springer-Verlag. ISBN 0-387-08881-4.
- Nace.** (1984). "Corrosion basic, an introduction". USA. pp. 23, 40, 41.
- Pérez, N.** (2004). *Electrochemical and Corrosion Sciences.* Kluwer Academic Publishers. ISBN 1-4020-7744-0.
- Pourbaix, M.** (1963). "Atlas d'équilibres electrochimiques a 25°C" Edit. Gauthiers-Villars, Paris.
- Pronov, A. P.** (1990). *Ciencia de los Materiales.* Editorial pueblo y educación.
- Raistrick, I. D.** (1986). *Application of Impedance Spectroscopy to Materials Science.* Ann. Rev. Mater. Sci.16:343.
- Reay, R. J., Kounaves S. P. and Kovacs. G T. A.** (1994). "An Integrated CMOS Potentiostat for Miniaturized Electro-analytical Instrumentation". *Sensors and Display Electronics.* p. 162-163.
- Schmickler, W.** (1996). *Grundlagen der Elektrochemie.* Vieweg Verlag, ISBN 3-528-06755-1.
- Schultz, W.D., Paul, R.** (1997). *Institut fuer Korrosionsschutz Dresden.Vorlesungen uber Korrosion und Korrosionsschutz von Werkstoffen.* ISBN 3-930526-04-8.

Recibido: mayo 4 de 2010.

Aceptado para su publicación: junio 1 de 2010.

