

INTRODUCCIÓN A LA ELECTROQUÍMICA

JORGE ANTONIO GONZÁLEZ SÁNCHEZ

LUIS ROMÁN DZIB PÉREZ

ISBN: 978-607-484-648-5

INTRODUCCIÓN

Al participar en un seminario sobre problemática y diagnóstico de sistemas constructivos con metales en el que participan profesionales de diversas disciplinas como ingeniería civil, arquitectura, restauración y arqueología, entre otras, es normal que se pregunten: ¿qué tiene que ver la electroquímica con la problemática y diagnóstico de sistemas constructivos con metales?

La razón es que los metales empleados en sistemas constructivos como el acero al carbono, el hierro forjado, el acero galvanizado, el acero inoxidable, el cobre y el latón se degradan por corrosión, y la corrosión es un proceso de naturaleza electroquímica.

SURGIMIENTO DE LA ELECTROQUÍMICA

La electroquímica es una disciplina científica y tecnológica, una rama de la fisicoquímica que estudia las reacciones que se llevan a cabo en la intercara o interfase formada entre un material conductor (por ejemplo, un metal) y un

electrolito (especies químicas con carga y que permiten la conducción de corriente eléctrica). Lo anterior podría escucharse aún más alejado de la problemática y diagnóstico de sistemas constructivos con metales, pero no es así, como veremos cuando aprendamos las bases científicas del proceso de degradación por corrosión de los metales.

La electroquímica como disciplina surge en 1791 en Bologna, Italia, a partir de la unión de la bioquímica y la electricidad. A mitad de la década de 1780, Luigi Galvani, anatomista, estudiaba el efecto de las descargas eléctricas atmosféricas. Un día fijó la médula espinal de ranas abiertas en canal a una estructura de hierro mediante ganchos de latón. Para su asombro, las ancas de la rana empezaron a sacudirse, y no sólo cuando en el cielo se formaban relámpagos (descargas eléctricas), sino por la reacción que se daba entre el hierro y el latón.

Tras estas observaciones Galvani desarrolló los conceptos de “electricidad animal” (aunque más tarde se demostró que tal concepto era incorrecto) y el de “galvanismo”, que se refiere a la producción de corriente eléctrica a partir del contacto de dos metales diferentes inmersos en un

ambiente húmedo o solución acuosa. Un ejemplo simple se muestra en la figura 1, en la que aparecen una placa de cobre y una de zinc (electrodos) clavadas en un limón (electrolito), y conectadas electrónicamente a través de un dispositivo de medición electrónico, un voltmetro, que registra una diferencia de potencial de 0.906 volts.

A partir de la publicación del trabajo de Galvani, muchos científicos en Europa comenzaron a trabajar en el estudio de este tipo de fenómenos. Alessandro Volta es uno de ellos, y deja de lado el concepto de “electricidad animal” de Galvani, al que de hecho busca refutar, y se centra en la experimentación únicamente con metales. De este modo desarrollaría en 1796 (en Como, Italia) una pila o batería constituida por discos de cobre y zinc dispuestos entre fieltros impregnados de salmuera. Esta pila, “la pila voltaica”, fue una invención monumental pero fue rápidamente mejorada por una serie de desarrollos científicos y tecnológicos durante el siglo XIX, como los trabajos de Becquerel, Daniell, Grove y otros. Las pilas son dispositivos que a través de reacciones electroquímicas producen energía eléctrica y trabajan bajo el mismo principio que acabamos de revisar. Actualmente



Figura 1. Experimento real que demuestra que la formación de interfaces electrificadas induce la generación de diferencias de potencial (voltaje). Imagen tomada de hilaroad.com, junio de 2014.

la investigación en el funcionamiento y mejoramiento de las baterías está pasando por un resurgimiento con productos tales como teléfonos celulares, computadoras portátiles, juegos electrónicos de mano y equipo médico portátil.

CELDA GALVÁNICA Y ELECTROLÍTICAS

La pila de Volta es esencialmente una celda galvánica. Es importante destacar la diferencia de una celda galvánica y una celda electrolítica; ambas constituyen sistemas electroquímicos y en ellas se llevan a cabo reacciones electroquímicas, pero en la galvánica se produce trabajo eléctrico a partir de reacciones que se desarrollan de forma espontánea por la diferencia de potencial entre los electrodos involucrados (el Cu y el Zn del ejemplo de la figura 1), y en la celda electrolítica se inducen las reacciones electroquímicas mediante el uso de energía eléctrica externa, como se ve esquemáticamente en la figura 2.

POTENCIAL Y VOLTAJE

Las reacciones electroquímicas se llevan a cabo soportadas por una forma de energía que es la fuerza impulsora

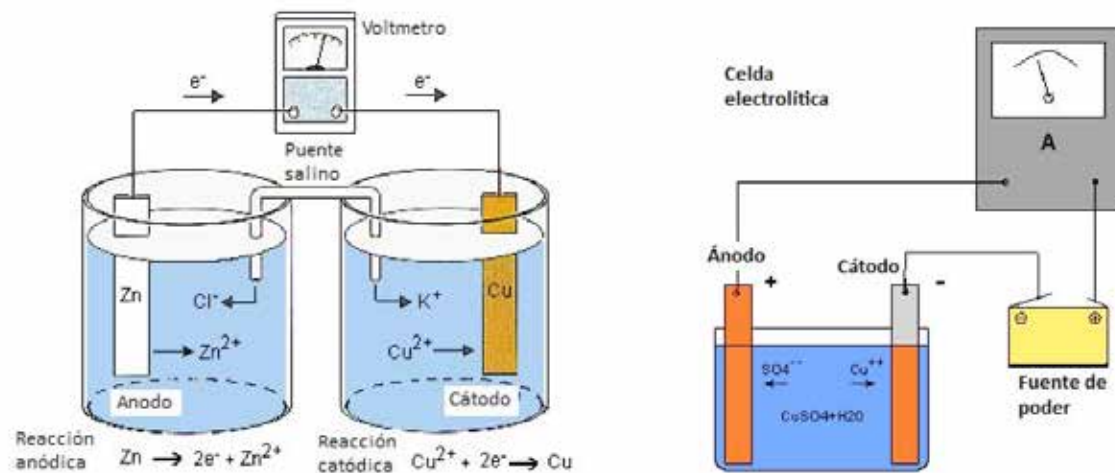


Figura 2. Esquema de una celda galvánica (izquierda) y una celda electrolítica (derecha).

para la transferencia de carga, o movimiento de los electrones en las interfases electrodo-electrolito, y se denomina como potencial. Aplica tanto para procesos espontáneos como para los no espontáneos.

Es posible medir la diferencia de potencial que permite que las reacciones electroquímicas se lleven a cabo, y su unidad es el Volt –en honor a Alessandro Volta) que expresa trabajo por unidad de carga, esto es:

$$1 \text{ V} = 1\text{J/C}$$

Un Volt es igual a un Joule por Coulomb. O sea, que se necesita realizar un Joule de trabajo para mover una carga eléctrica de un Coulomb.

ELECTROQUÍMICA Y CORROSIÓN

Seguramente hemos visto más de un caso de estructuras o componentes metálicos que se corroen al estar en contacto con soluciones acuosas. Al respecto, se dice que el proceso es espontáneo porque no requiere de energía externa para llevarse a cabo, porque los metales poseen energía para

degradarse y pasar del estado metálico a estado oxidado como iones o formando compuestos (Shreir et al. 2000).

Una manera de explicar el fenómeno de la corrosión de los metales es entendiendo que la mayoría de los metales y aleaciones que utilizamos de forma cotidiana se extraen a partir de minerales, como se muestra esquemáticamente en la figura 3.

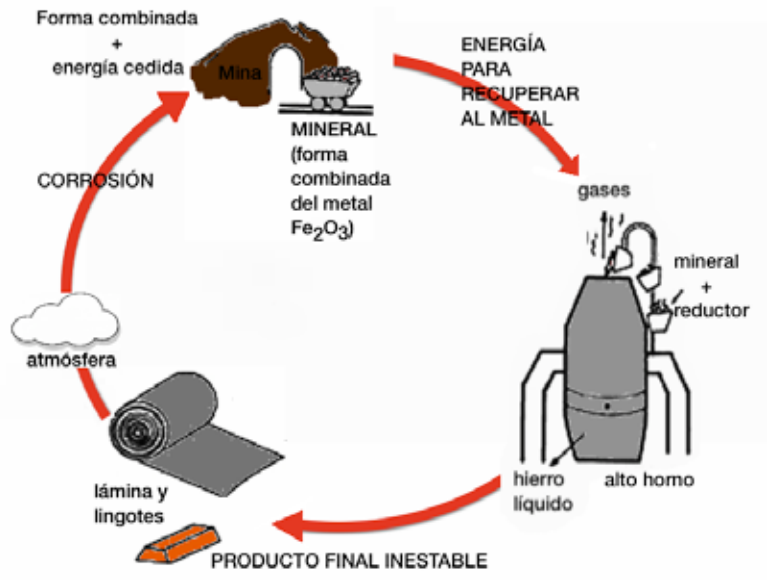


Figura 3. Ciclo de transformación mineral - metal- mineral siendo la segunda etapa la que llamamos corrosión. Imagen tomada de Ávila y Genescá, 1987.

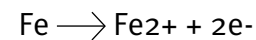
Los metales de forma natural se encuentran combinados con elementos no metálicos formando compuestos muy diversos a los que llamamos minerales, es decir, que en la atmósfera terrestre los metales son más estables (alcanzan un nivel mínimo de energía) cuando se encuentran combinados formando minerales. Por lo anterior, parte de toda la energía utilizada para la extracción y producción del metal (lámina, placa, perfiles, varilla, etcétera) está disponible para que éste regrese a su estado de mínima energía formando compuestos, en una transformación espontánea que constituye el proceso de corrosión.

Establecemos que la corrosión es un proceso de naturaleza electroquímica que se presenta si y sólo si la superficie de un metal está en contacto con un medio agresivo (electrolito), lo que propicia que complete un sistema electroquímico y haya transformación química y flujo de carga eléctrica a través de la intercara que forman el metal y el electrolito. Dado que la carga eléctrica no se crea ni se destruye, el flujo de ésta es consecuencia de liberación de electrones por parte de las especies químicas involucradas y susceptibles a perderlos, y los metales son muy susceptibles a perder sus electrones.

Seguramente hemos escuchado alguna vez sobre reacciones de óxido-reducción, y recordando las lecciones de química básica podemos establecer que una reacción de oxidación involucra pérdida de electrones por parte de una especie química o compuesto, mientras que una reacción de reducción implica lo opuesto, esto es, ganancia de electrones (carga eléctrica).

Cuando las reacciones químicas se llevan a cabo en ausencia de un electrolito hay pérdida y ganancia de electrones por parte de las especies químicas pero no hay flujo de carga. En cambio en las reacciones electroquímicas, como la corrosión, se presenta transformación química de las sustancias involucradas además de transferencia de carga a través de la interfase.

En el proceso de corrosión la reacción anódica o de oxidación, implica que el metal se disuelve para pasar a su forma iónica, liberando sus electrones de valencia. Esto puede representarse en forma escrita para el caso del hierro de la siguiente manera:



donde:

Fe representa al hierro en forma metálica

Fe^{2+} representa un ión del Fe, el metal pierde 2 electrones de valencia y obtiene una carga positiva de 2 (considerando la carga eléctrica del electrón como unidad)

2e^{-} representa a los 2 electrones (partículas elementales con carga negativa) que perdió el Fe al oxidarse.

Como puede observarse en esta representación escrita de la reacción electroquímica de oxidación del Fe, hay un balance de masa y de carga. Del lado izquierdo de la flecha (que puede considerarse como un signo de igualdad), aparece el Fe como átomo (eléctricamente neutro) porque en estado metálico contiene el total de sus electrones de valencia. Mientras que del lado derecho aparece el ión Fe^{2+} y los 2 electrones de valencia liberados. De esta forma, ambos lados de la flecha contienen masa de hierro en relación uno a uno, además en el lado derecho la carga eléctrica está balanceada porque hay 2 cargas positivas relacionadas con el ión Fe^{2+} y dos cargas negativas asociadas a los electrones de valencia liberados.

La figura 4 es una representación esquemática del fenómeno de disolución electroquímica del Fe que se presenta cuando este metal está en contacto con un electrolito.

Por su parte, la reacción de reducción o reacción catódica involucra la participación de una especie química capaz

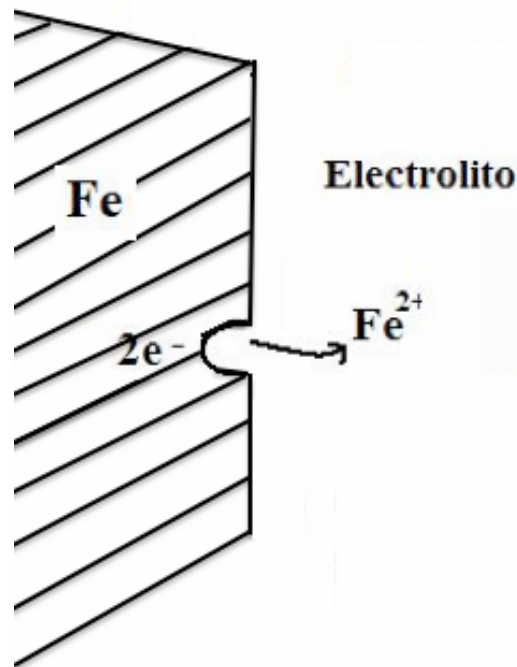
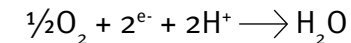


Figura 4. Representación esquemática de la disolución / oxidación de hierro en el proceso de corrosión.

de tomar los electrones liberados por el metal. En muchos casos de corrosión, la reducción del oxígeno disuelto en los electrolitos es la reacción de reducción que acompaña la disolución del metal.

De igual manera que para la oxidación del Fe, en el caso de la reducción del O_2 , se puede representar en forma escrita de la siguiente manera:



De esta reacción podemos concluir que el oxígeno disuelto en el electrolito toma los 2 electrones liberados por la disolución del metal y dos iones de hidrógeno para formar agua.

Ambas reacciones se llevan a cabo en la superficie del metal que se corroe, y esto es necesario porque el propio metal es el conductor de los electrones liberados hacia sitios donde se lleva a cabo la reacción de reducción, como se representa esquemáticamente en la figura 5.

Lo que se ha explicado hasta aquí aplica para los metales en sistemas constructivos, en los que hay degradación por corrosión.

Siempre que una estructura construida total o parcialmente con metales esté en contacto con algún electrolito (agua de lluvia más contaminantes atmosféricos, por ejemplo) se presentará la degradación del metal por corrosión.

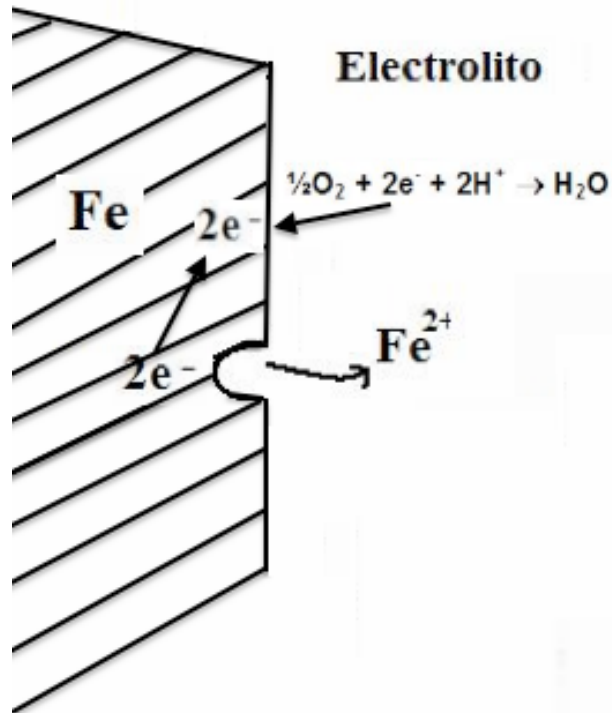


Figura 5. Representación esquemática de la reducción del oxígeno durante el proceso de corrosión del hierro.

Los únicos metales que son resistentes a la degradación por corrosión en los ambientes usuales son el Au (oro) y el Pt (platino). A esto se debe que estos metales prácticamente no se degradan en la atmósfera y podemos llevarlos al agua al bañarnos o al nadar y prácticamente son inmunes. Sin embargo ni el oro ni el platino se utilizan en sistemas constructivos debido a su alto costo y a que sus propiedades mecánicas no pueden competir con las del acero, por ejemplo.

La figura 6 muestra uno de los caballetes del puente La Unidad, en Campeche, que une la Isla del Carmen con Campeche. El puente fue construido con concreto reforzado con acero al carbono, con las columnas parcialmente sumergidas en el mar, lo que implica que estas estructuras están bajo el efecto de la marea entrante y saliente de la laguna al Golfo y viceversa. Además del efecto erosivo, la estructuras sufren el efecto de la agresividad del agua de mar que penetra en el concreto. Los iones cloro (Cl^-) presentes en el agua de mar desestabilizan la condición de la varilla de acero embebida en el concreto iniciando la corrosión.

En este caso, el propio concreto humedecido funciona como electrolito ya que sus poros son parcialmente ocupados por agua que contiene oxígeno disuelto, el cual llega hasta la superficie de la varilla de acero. Así se tienen las condiciones para que se presente el proceso de corrosión en la varilla de acero de refuerzo, esto es, el metal en contacto con un electrolito con especies químicas disueltas capaces de participar en la reacción de reducción del proceso de corrosión.

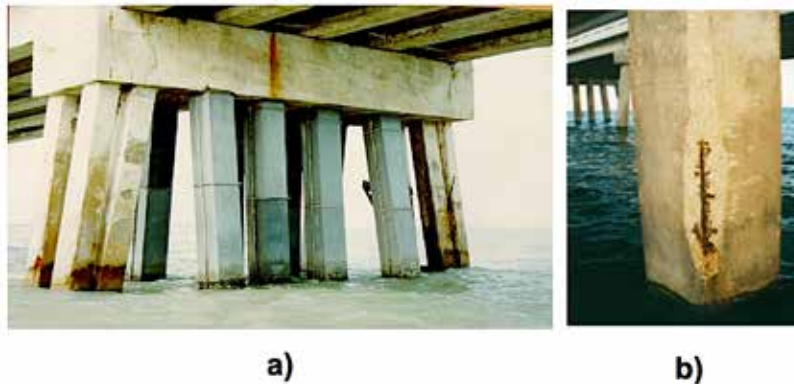


Figura 6. Ejemplos de un sistema constructivo con metales en donde se observa la degradación por corrosión.

Cuando el hierro se oxida normalmente forma compuestos con oxígeno a los cuales en general se les llama productos de corrosión. Durante la corrosión del hierro que es el elemento principal de la varilla de acero de refuerzo del concreto, se forman en su superficie productos de corrosión que ocupan un volumen mucho mayor que el metal, lo que induce la generación de esfuerzos internos desde la varilla al concreto, y eventualmente termina en la fractura y desprendimiento de partes del concreto que dejan la varilla expuesta al clima marino-húmedo del mar, como se observa también en la figura 6. Esto acelera el proceso de degradación de la varilla y el riesgo de que se presente una falla más seria en toda la estructura.

CELDA DE DANIELL

Dado que hemos establecido que el fenómeno de corrosión es de naturaleza electroquímica, abordaremos el tema desde una perspectiva fenomenológica que permita entender el origen de las reacciones electroquímicas involucradas en todo proceso de corrosión en electrolitos acuosos. Para esto se describirá el experimento de Daniell, que dio origen a la famosa pila de Daniell (Castellan 1987).

La figura 7 presenta un esquema del experimento de Daniell, el cual consiste en la inmersión parcial de una placa de Zn en una solución acuosa de ZnSO_4 (sulfato de cinc), y del mismo modo la inmersión parcial de una placa de Cu en una solución de CuSO_4 (sulfato de cobre). Los dos recipientes se mantienen en contacto electrolítico a través de un puente salino (el puente salino es un conductor iónico de gel saturado con KCl en un tubo de vidrio o de polímero).

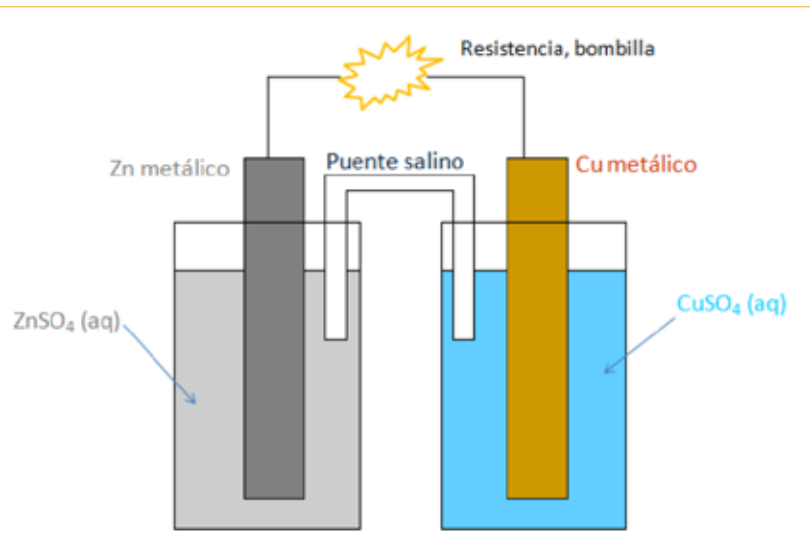


Figura 7. Dispositivo experimental de la celda de Daniell.

Finalmente las placas de Cu y Zn se unen electrónicamente con un alambre conductor al que se le coloca en serie una resistencia eléctrica de valor conocido que cierra la conexión, como una bombilla o foco de filamento incandescente, y se observa que la bombilla emite luz. El flujo de corriente eléctrica que se manifiesta a través de la bombilla se generó de forma espontánea, sin utilizar energía externa, sólo por una diferencia de potencial eléctrico: un voltaje. Este voltaje es la fuerza que impulsa el flujo de carga eléctrica que enciende al foco (Castellan 1987).

Cuando se coloca un medidor de voltaje en el dispositivo experimental en lugar de la resistencia, como se muestra en la figura 8, éste reporta una diferencia de potencial (voltaje) de 1.1 Volts. Esta diferencia de potencial es el resultado de fenómenos de acomodación de carga eléctrica en la superficie del metal y en una capa de electrolito adyacente al metal, (la interfase electricada). El acomodamiento de carga se presenta espontáneamente por el simple hecho de estar en contacto un metal con algún electrolito, en este caso, el Cu con una solución con iones Cu^{2+} y del Zn en una solución de iones Zn^{2+} , lo que da origen a la formación de dos inter-

fases metal-electrolito. Siempre que se forme una interfase metal-electrolito, se generará una diferencia de potencial, la cual es completamente mensurable como se mostrará más adelante.

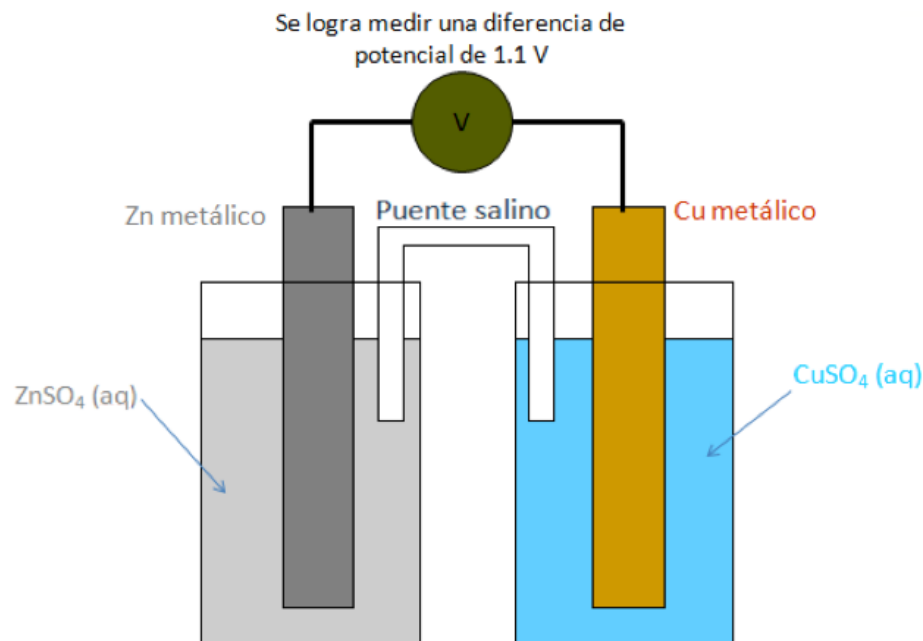


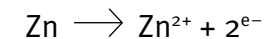
Figura 8. Dispositivo experimental de la celda de Daniell con un voltmetro en lugar de la resistencia, para medir la diferencia potencial.

Cuando Daniell desmontó el dispositivo experimental observó lo siguiente con base en los parámetros experimentales determinados antes de iniciar el experimento:

1. La placa de Zn perdió masa
2. La solución de ZnSO₄ incrementó la concentración de iones Zn²⁺
3. La placa de cobre ganó masa
4. La concentración de iones Cu²⁺ en la solución de CuSO₄ disminuyó

Lo anterior se puede describir de la siguiente manera:

- a. El Zn perdió masa debido a que participó en una reacción electroquímica de oxidación o anódica, lo cual se expresa como:



Al mismo tiempo, el Cu ganó masa debido que participó en una reacción electroquímica de reducción o catódica

(ganancia de los electrones de valencia que liberó en Zn al oxidarse), de acuerdo con la siguiente ecuación electroquímica:

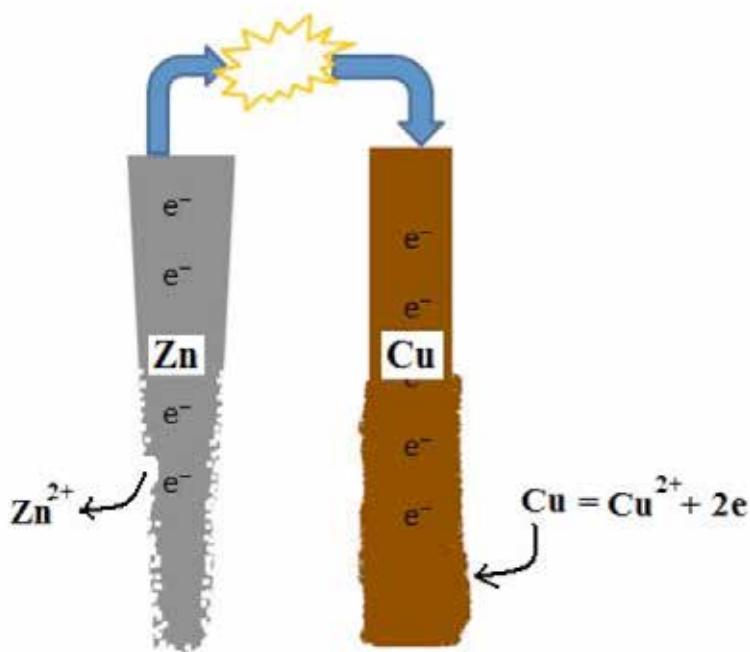
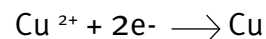


Figura 9. Pérdida de masa en la placa de Zn y ganancia de masa en la placa de Cu como consecuencia de las reacciones electroquímicas de la pila.

Como los iones de cobre Cu^{2+} se reducen y depositan como metal en la placa de cobre, la concentración de estos iones en la solución disminuyó.

En el experimento de Daniell, se llevan a cabo 2 reacciones electroquímicas simultáneamente en superficies separadas: una reacción de oxidación o anódica (disolución del Zn) y una reacción de reducción o catódica (deposito de Cu). Fenomenológicamente lo sucedido se puede representar en la figura 9. Una reacción electroquímica es por lo tanto una transformación química en la que hay transferencia de carga eléctrica.

En este caso, al estar separadas las dos reacciones, la energía generada durante la disolución del Zn se utiliza para hacer fluir la carga eléctrica de la placa de Zn a la placa de Cu por el conductor eléctrico y la bombilla. El puente salino cierra el circuito de forma electrolítica pues permite continuidad electrolítica entre el recipiente con solución de Zn^{2+} y el que contiene la solución de Cu^{2+} . Este hecho es fundamental para que sea posible utilizar las pilas comerciales que conocemos.

En los procesos de corrosión, sin embargo, las dos reacciones se llevan a cabo en la misma superficie, es por eso



Figura 10. Ejemplos de estructuras de acero o con refuerzo de acero que sufrieron corrosión con formación de herrumbre.

que el flujo de carga que se presenta no se puede utilizar como energía eléctrica para accionar un motor o encender una lámpara. En el caso de acero al carbono, metal muy utilizado en los sistemas constructivos, al corroerse forma compuestos químicos con el oxígeno (la característica herrumbre), como se aprecia en las fotos de la figura 10.

Volviendo a la parte central de este capítulo, se debe hacer énfasis en que la electroquímica permite responder a la pregunta de por qué se encendió la bombilla en la celda de Daniell y permite entender el proceso de degradación de los metales por corrosión cuando interactúan con un medio acuoso (electrolito).

MASA, ENERGÍA Y LEYES DE FARADAY

Otro gran descubrimiento relacionado con la electroquímica lo hizo en 1834 el británico Michael Faraday, quien descubrió que existe una relación entre la cantidad de electricidad consumida en una reacción electroquímica y la cantidad de materia que se transformaba. Trabajó experimentalmente disoluciones de metales y sus depósitos, encontrando que algunos metales se producían en forma sólida a partir de partículas invisibles que se encontraban en soluciones electrolíticas (es decir, a partir de sus iones en solución).

Faraday estableció una ley que establece que: “La cantidad de sustancia consumida o producida en uno de los

electrodos de una celda electroquímica es directamente proporcional a la cantidad de electricidad que pasa a través de la propia celda.”

Para utilizar las leyes de Faraday es necesario primero determinar la relación que existe entre la corriente eléctrica, el tiempo y la cantidad de carga eléctrica que fluye a través del circuito: un Coulomb es la unidad de carga o energía eléctrica que es transportada cuando un Ampere (unidad de intensidad de la corriente eléctrica) fluye durante un segundo:

$$1 \text{ C} = 1 \text{ A s}$$

Otra forma de explicar este concepto es la corriente eléctrica, la cual se refiere a la cantidad de carga eléctrica que fluye por unidad de tiempo a través de un conductor eléctrico, su unidad es el Ampere:

$$1 \text{ A} = 1 \text{ C/s}$$

El producto de la corriente eléctrica en el tiempo tiene unidades de carga eléctrica, por lo tanto si se conoce el valor de la corriente eléctrica asociada a una reacción electroquímica y el tiempo durante el cual se llevó a cabo, se puede conocer la cantidad de carga y la cantidad de materia transformada.

Faraday estableció la cantidad de carga eléctrica en Coulomb que se transporta a través de una interfase electrificada (metal-electrolito) para la transformación de un mol¹ de sustancia participante en una reacción electroquímica. Como la cantidad de electrones que participa es un mol (es decir: 6.022×10^{23} electrones²), por lo tanto la constante de Faraday se determina de la siguiente manera:

$$\frac{6.022045 \times 10^{23} e^-}{1 \text{ mol}} \times \frac{1.6021892 \times 10^{-19} \text{ C}}{1 e^-} = 96,484.56 \text{ C/mol}$$

Donde el valor de 1.602189×10^{-19} es la carga eléctrica del electrón.

¹ Unidad de magnitud física fundamenta que mide la cantidad de sustancia.

² Esta cantidad corresponde al número de Avogadro.

Aplicando los resultados obtenidos por Faraday por ejemplo a la oxidación de plata metálica para formar iones Ag^+ cuando un mol de plata metálica se disuelve (o sea 107.86 g de plata) es porque durante la reacción hubo una transferencia de 96,485 Coulomb de carga a través de la interfase Ag/electrolito. Además, sería posible saber la velocidad de la reacción de oxidación si se conoce la magnitud del tiempo requerido para que se disolviera ese mol de plata.

Esto se cumple en todas las reacciones electroquímicas y es útil para conocer los procesos de corrosión (celda galvánica), pero también sirve para los electro-depósitos y/o electro-refinación de metales como el Cu y el Zn (celda electrolítica).

Veamos el caso de la celda de Daniell de la figura 8:

- Cuando se conectó el voltmetro, se registró una diferencia de potencial de 1.1V.
- Se trata de la contribución de dos interfases electrificadas que al unirse forman una celda galvánica. La diferencia de potencial de 1.1 V es el resultado de la con-

tribución de las diferencias de potencial que se desarrollan en cada interfase:

- a) Diferencia de potencial (E) de la interfase Cu-solución de CuSO_4 .
- b) Diferencia de potencial (E) de la interfase Zn-solución de ZnSO_4 .

¿Cómo se mide la diferencia de potencial desarrollada en cada interfase?

Para medir la ΔE (diferencia de potencial) de la interfase Cu/solución de CuSO_4 se pondrá en contacto una punta del multímetro con el Cu y la otra punta se sumerge en la solución de CuSO_4 , y seguro se registra una diferencia de potencial ΔE en Volts, pero de nuevo esta diferencia de potencial será en realidad la suma de dos ΔE , la del Cu/solución de CuSO_4 y la de la punta metálica del multímetro/solución de CuSO_4 . No se está midiendo en realidad la ΔE individual Cu/Solución.

Si en lugar de solución de CuSO_4 usamos agua de mar, o suero o agua mineral o cualquier otro medio electrolítico, sucederá lo mismo, esto es, la ΔE que se mida será producto de la contribución de al menos 2 interfases electri-

casas, la del Cu con el electrolito y la de la punta del multímetro con el electrolito. El valor numérico de la ΔE será diferente porque se cambia el electrolito, pero no es el valor que estamos tratando de determinar.

Si en lugar del Cu ponemos en inmersión una placa de Zn

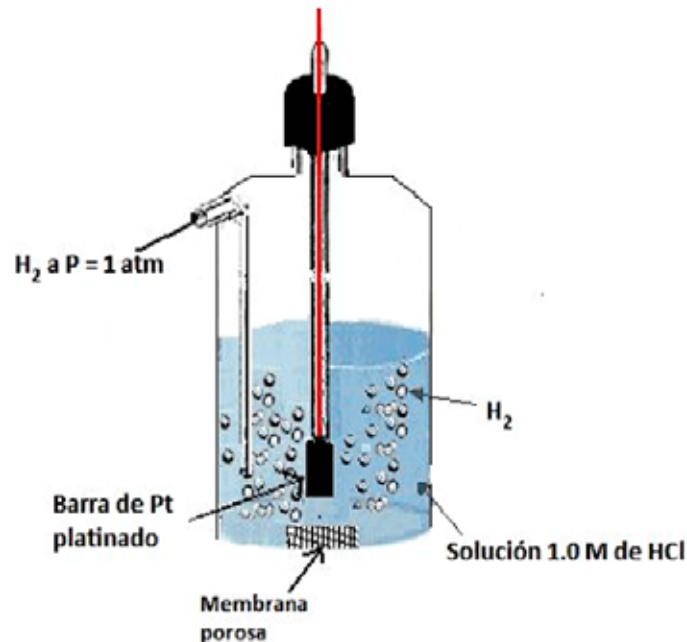


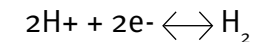
Figura 11. Electrodo normal de hidrógeno: $\Delta E = 0.00$ V.

la ΔE es otra, lo mismo si usamos acero o Ni o Cr, se registrará una ΔE diferente porque cada ΔE es característico del binomio metal-electrolito.

SERIE ELECTROMOTRIZ

Debido a la naturaleza propia de la medición de la diferencia de potencial de una interfase electrificada, se inventó una interfase con características que garantizan su estabilidad electroquímica, esto es, que la diferencia de potencial metal-electrolito no cambie.

Se implementó una barra de platino (Pt) en contacto con una solución ácida en un recipiente de poco volumen al cual se le insufla hidrógeno gaseoso, el sistema se mantiene cerrado al ambiente para provocar que en la superficie de la barra o alambre de Pt se alcance el equilibrio de la siguiente reacción electroquímica:



La flecha doble se utiliza aquí para indicar que la reacción de reducción del ión H^+ (de izquierda a derecha) se lleva

a cavo simultáneamente con la reacción de oxidación del hidrógeno molecular (de derecha a izquierda). A la diferencia de potencial que se establece entre el Pt y la solución ácida se le dio por convención el valor de $\Delta E = 0.00 \text{ V}$. Este dispositivo es un Electrodo de Referencia y se denomina

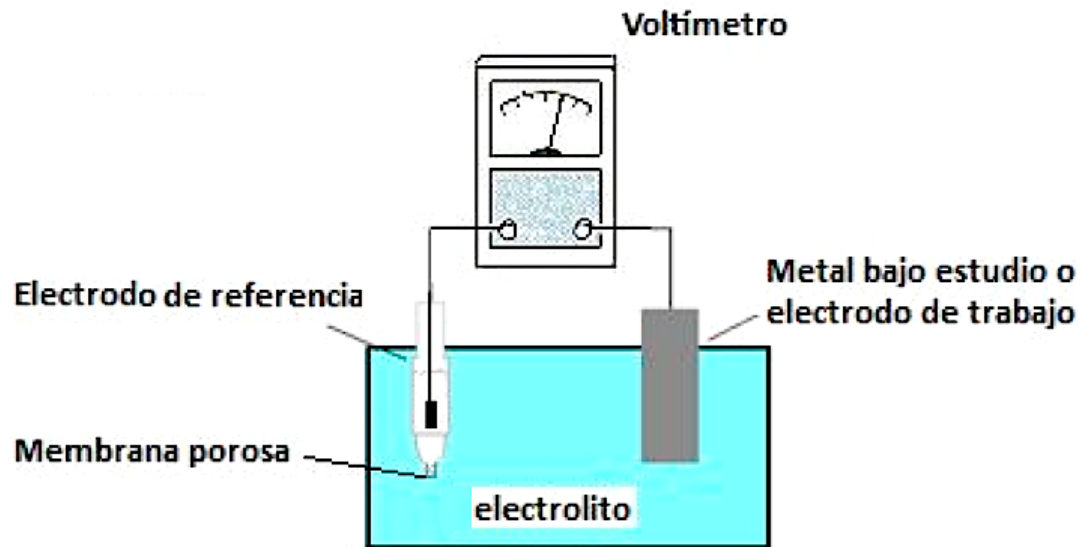


Figura 12. Medición de ΔE con un electrodo de referencia.

como electrodo normal de hidrógeno (ENH), que se representa esquemáticamente en la figura 11. En la parte inferior del dispositivo se coloca una membrana que permite el contacto iónico sin mezcla mecánica de electrolitos, lo que permite hacer una medición entre interfases electrificadas (Figura 11).

La medición del ΔE de cualquier interfase electrificada se realiza utilizando un electrodo de referencia y un voltmetro. Para esto se conecta una terminal del voltmetro al metal que está en contacto con un electrolito y la otra terminal al electrodo de referencia, el cual está en contacto con el electrolito de interés a través de la membrana porosa como se muestra en la figura 12.

Cuando se mide la ΔE de un metal en contacto con una solución acuosa de sus iones a temperatura y presión estándar utilizando el ENH como electrodo de referencia se registran una serie de valores de ΔE que permite determinar características de cada interfase electrificada. La serie de valores de ΔE se le llama serie electromotriz o serie de potenciales estándar, un ejemplo de lo anterior se muestra en la siguiente Tabla (Figura 13).

ELECTRODO	REACCION	E(Volts)
Au ⁺³ /Au	Au ⁺³ +3e ⁻ =Au	+1.498
O ₂ /H ₂ O	O ₂ +4H ⁺ +4e ⁻ =2H ₂ O	+1.229
Pt ⁺² /Pt	Pt ⁺² +2e ⁻ =Pt	+1.2
Pd ⁺² /Pd	Pd ⁺² +2e ⁻ =Pd	+0.987
Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ +e ⁻ =Ag	+0.799
Hg ₂ ⁺² /Hg	Hg ₂ ⁺² +2e ⁻ =2Hg	+0.788
Fe ⁺³ /Fe ⁺²	Fe ⁺³ +e ⁻ =Fe ₊₂	+0.771
O ₂ /OH ⁻	O ₂ +2H ₂ O+4E ⁻ =4OH ⁻	+0.401
Cu ⁺² /Cu	Cu ⁺² +2e ⁻ =Cu	+0.337
Sn ⁺⁴ /Sn ⁺²	Sn ⁺⁴ +2e ⁻ =Sn ⁺²	+0.15
H ⁺ /H ₂	2H ⁺ +2e ⁻ =H ₂	0
Pb ⁺² /pb	Pb ⁺² +2e ⁻ =Pb	-0.126
Sn ⁺² /Sn	Sn ⁺² +2e ⁻ =Sn	-0.136
Ni ⁺² /Ni	Ni ⁺² +2e ⁻ =Ni	-0.250
Co ⁺² /Co	Co ⁺² +2e ⁻ =Co	-0.277
Cd ⁺² /Cd	Cd ⁺² +2e ⁻ =Cd	-0.403
Fe ⁺² /Fe	Fe ⁺² +2e ⁻ =Fe	-0.440
Cr ⁺³ /Cr	Cr ⁺³ +3e ⁻ =Cr	-0.744
Zn ⁺² /Zn	Zn ⁺² +2e ⁻ =Zn	-0.763
Al ⁺³ /Al	Al ⁺³ +3e ⁻ =Al	-1.662
Mg ⁺² /Mg	Mg ⁺² +2e ⁻ =Mg	-2.663

Figura 13. Serie electromotriz o de potenciales estándar (Pourbaix, 1974).

Con la información contenida en la serie electromotriz, se puede determinar el potencial estándar de la celda, de diferentes reacciones electroquímicas, el cual está dado por la diferencia absoluta entre los potenciales estándar de electrodo o sea:

$$\Delta E_{\text{celda}} = \Delta E^{\circ} \text{cátodo} - \Delta E^{\circ} \text{ánodo}$$

Para el caso de la celda tipo Daniell que se estudio anteriormente se tiene que:

$$\Delta E^{\circ}_{\text{celda}} = \Delta E^{\circ}_{\text{Cu}} - \Delta E^{\circ}_{\text{Zn}} = 0.337 - (-0.763) = 1.1 \text{ Volts}$$

Este resultado contesta la pregunta de cómo medir la diferencia de potencial en una interfase electrificada o interfase electrodo-electrolito y da validez al uso del ENH. También permite hacer predicciones de lo que sucede si se hace una celda galvánica con dos metales diferentes.

El metal con el valor de ΔE o más positivo o menos negativo se comporta como cátodo y el de mayor valor negativo o menor valor positivo será el ánodo. Esto permite selec-

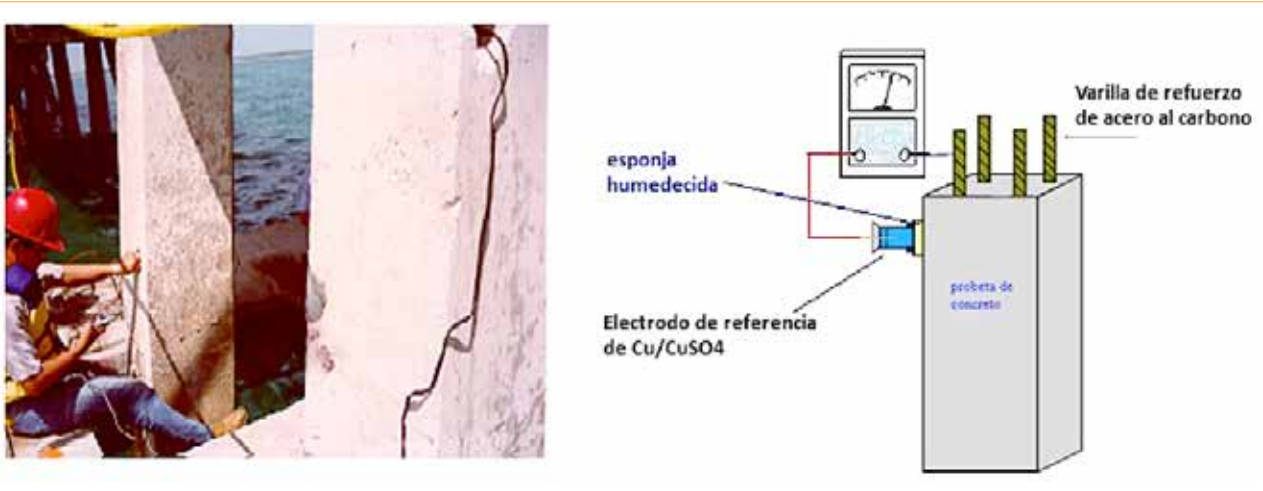


Figura 14. Ejemplos esquemático y real de medición de potencial de corrosión.

cionar por ejemplo al Zn o al Al como ánodos de sacrificio para protección catódica de estructuras de acero al carbono. Cuando se conecta una pieza de Zn a una estructura de acero y ambos están en contacto con un electrolito, el Zn se disolverá y la carga eléctrica liberada fluirá al acero al carbono haciendo que se comporte como cátodo, evitando así la corrosión del acero.

Sin embargo el uso del ENH es muy complicado aún en el laboratorio, por eso se utilizan otras interfases electrificadas estables capaces de operar en ambientes no tan controlados. A éstos se les llama electrodos de referencia y

operan con el mismo principio que el ENH.

La Figura 14 muestra esquemáticamente y en fotografía la medición de ΔE de la varilla de refuerzo en una estructura de concreto inmersa parcialmente en agua de mar. Cuando se mide el ΔE de un metal en contacto con un electrolito que no contiene sus iones se dice que se mide el ΔE de corrosión. En muchos libros se describe como E_{Corr} .

La medición del E_{Corr} por sí misma no dice mucho respecto a la condición en la que se encuentra el refuerzo de acero. Se requiere entonces establecer parámetros para determinar la condición que guarda el componente o estructura

bajo estudio. Para eso, se hace uso de mapas termodinámicos que tienen como variables el pH del electrolito y el ΔE del metal de interés (diagramas termodinámicos E vs pH o diagramas de Pourbaix). Por ejemplo, para el caso de estructuras de acero al carbono se utiliza el diagrama de Pourbaix del Fe en contacto con agua. Si bien no es exac-

tamente el metal bajo estudio, sí proporciona una buena aproximación del sistema.

Se hace la medición del E_{corr} para una estructura de concreto reforzada con varilla de acero al carbono como lo muestra la figura 13, y se compara el valor obtenido con el diagrama simplificado de la figura 14. En este mapa termodinámico para el Fe aparecen tres regiones o zonas bien diferenciadas: inmunidad, corrosión y pasivación. Para las varillas de acero embebidas en concreto el pH de la pasta de concreto con la que están en contacto es de alrededor de 12.5 y la condición de pasivo es la que asegura que la varilla prácticamente no se corroa, lo que correspondería a ubicarnos en el punto azul del diagrama de Pourbaix del Fe en la Figura 15. Si el pH cambia por contaminación del agua de mar o carbonatación del concreto, el potencial de la varilla cambiará. Para una estructura de acero al carbono en agua de mar y que se encuentra protegida catódicamente, se espera que el potencial que se mida se ubique por debajo de los -800 mV vs ENH y al pH del agua de mar que es de alrededor de 8.2, la medición debería estar en el punto verde del diagrama.

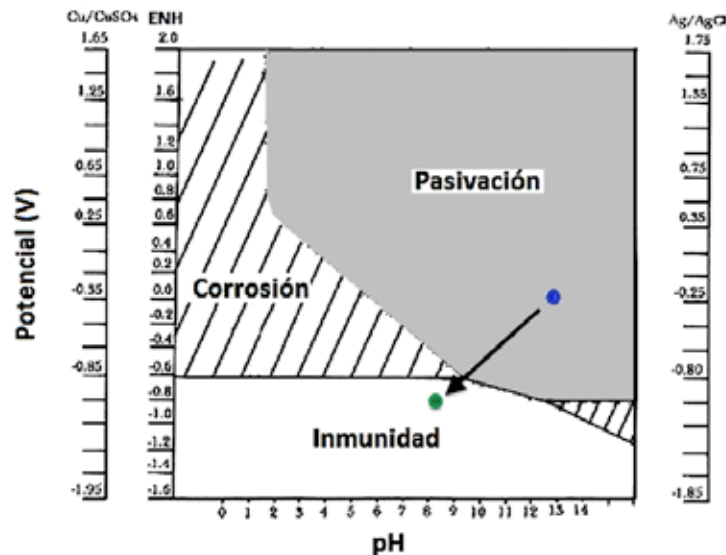


Figura 15. Diagrama de Pourbaix del hierro donde se ilustra el cambio de la zona de pasividad a la de inmunidad.

COMENTARIOS FINALES

Lo expuesto anteriormente es una introducción al interesante mundo del estudio de la electroquímica y de la corrosión. Sería necesario completar esta introducción con aspectos termodinámicos de los fenómenos electroquímicos para poder entender los aspectos cinéticos de la electroquímica aplicados al estudio de la corrosión, por ejemplo, saber cómo se determina la rapidez de corrosión. En otros espacios podríamos abordar el tema y ampliar el conocimiento básico de los problemas de degradación por corrosión de metales utilizados en los sistemas constructivos.

Se recomienda leer el libro *Más allá de la Herrumbre I y II* (Ávila y Genescá, 1987 y 1989), y el capítulo 17 del texto *Fisicoquímica de Castellan* (1987), como una buena base para el estudio de la electroquímica aplicada al proceso de corrosión de los metales de uso en sistemas constructivos.

FUENTES CONSULTADAS

- L. Shreir, R. Jarman. G. T. Burstein, (Eds). 2000. *Corrosion, Vol I, Metal/environment reactions*. Butterworth-Heinemann, Oxford.
- Castellan Gilbert W. 1987. Físicoquímica, Pearson, México, Capítulo 17, 393-427.
- Reacciones químicas. Disponible en: <http://quimicaunmundofascinante.blogspot.mx/2011/06/reacciones-quimicas.html>, consultado en mayo de 2014.
- Lemon Battery, Disponible en: http://www.hilaroad.com/camp/projects/lemon/lemon_battery.html, consultado en mayo de 2014.
- Pourbaix, Marcel. 1974. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, traducido del francés por James A. Franklin, Segunda edición en inglés, National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas y Centre Belge d' Etude de la Corrosion (CEBELCOR), Bruselas, Bélgica.
- Ávila Javier y Joan Genescá. 1987. *Más allá de la herrumbre*, La Ciencia desde México, Fondo de Cultura Económica, México D.F.
- Ávila Javier y Joan Genescá. 1989. *Más allá de la herrumbre, Vol. II*, La Lucha Contra la Corrosión, La Ciencia desde México, Fondo de Cultura Económica, México D.F.

JORGE ANTONIO GONZÁLEZ SÁNCHEZ

Director científico del Centro de Investigación en Corrosión de la Universidad Autónoma de Campeche. Ingeniero Químico Metalúrgico por la Facultad de Química, UNAM, Maestría en Metalurgia y Ciencia de Materiales por la Facultad de Química, UNAM. Doctorado por el Materials Research Institute, Sheffield Hallam University, Reino Unido. Miembro del Sistema Nacional de Investigadores SNI nivel 2. Cuenta con múltiples artículos científicos publicados en revistas internacionales y dirección de tesis de doctorado, maestría y licenciatura. Imparte clases de electroquímica y corrosión desde 1996.

LUIS ROMÁN DZIB PÉREZ

Jefe del Departamento de Materiales y Corrosión del Centro de Investigación en Corrosión, Universidad Autónoma de Campeche. Doctor en Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México. Maestría en Metalurgia y Ciencia de Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México. Químico Farmacéutico Biólogo, Universidad Autónoma de Campeche. Miembro del Sistema Nacional de Investigadores (SNI), Nivel 1. Miembro del Cuerpo Académico Consolidado: Ciencia e Ingeniería de Corrosión.