

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DEL CINC
EN DIFERENTES MEDIOS *

DR. VICENTE F. VETERE** Y LIC. MARIA I. FLORIT

- * Trabajo realizado con la contribución económica de los organismos patrocinantes.
- ** Responsable del Area Estudios Electroquímicos aplicados a Problemas de Corrosión y Anticorrosión del CIDEPINT; Profesor de Química Analítica, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP.

SUMMARY*

By means of the study of samples of pure zinc we try to establish a general systematic that may allow to determine which are the chemical and electrochemical processes involved in the behaviour of the metal in service, specially when it is used as sacrificial anode.

A sequence of electrochemical and chemical experiences are proposed. The first experiences try to establish the incidence of the charge transference, the diffusion-convection and the ohmic phenomena on the behaviour in service and the anodic efficiency of the metal.

The chemical experiences are done in order to determine the type of chemical reactions which occur between the metal and the environment, the analysis of the reaction's products and the study of the attack characteristics.

The electrochemical tests include the study of the processes of charge transference by measures in transient state, the study of the influence of the convection and of the solution applying potentiostatic techniques and the study of the anodic efficiency by means of galvanostatic measures.

The chemical tests performed are the analysis of the environment and of the reaction products, the identification of the characteristics of the attack suffered by the electrode, the synthesis of the chemical reactions observed and the determination of the corrosion velocity of the metal in different mediums (without passage of current).

It is used an acrylic cell, 200 ml of volume, with a hole in the inferior part where the electrode of work is adjusted by means of a piston. This electrode is a zinc wire, with a surface polished and electrocrystallized. A saturated calomel macroelectrode is used as the reference one. The auxiliary electrode is a zinc bar immersed in the electrolyte for the transference measures or separated from it by a saline bridge in the other cases.

The process of charge transference was established by measures in transient state of the potential and of the current in time for different electrolytes. The curves of transference show a certain influence of the oxygen in the air and they also show greater overpotentials in the polished electrodes than in the electrocrystallized electrode. The lack of zinc ions in the electrolyte produces greater overpotentials.

With reference to potentiostatic measures, anodic tests are

done in order to determine the influence of the conductivity and of the convection under service conditions. The polarization curves depend on the concentration of the electrolyte and of the agitation velocity.

For measuring the anodic efficiency, the system employed is the same but the geometric area of the work electrode varies between 0.2 and 2 cm². Densities of current of 100, 250, 500, 1000, 2000, 4000, 6000 and 8000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ are applied in a galvanostatic way during different periods, where the potential of the work electrode and the pH of the anodic compartment are measured.

The quantity of zinc dissolved is determined by chemical analysis.

The chemical tests show the presence of solid products of reaction (fundamentally zinc basic salts). The quantity of solids is directly related to the density of current and to the diffusional convective and ohmic influence on the total overpotential. As a consequence, it is inferred that the anodic performance of the electrode is highly influenced by chemical and electrochemical parameters and it is necessary to determine their practical value in order to predict the behaviour of the electrode in service.

* Vetere V. & Florit M. I.- Study on the behaviour of zinc in different mediums. CIDEPINT-Anales, 1981, 121-160.

INTRODUCCION

La bibliografía cita numerosos estudios referentes al comportamiento electroquímico del cinc (1). En este trabajo no se intenta una nueva contribución a la interpretación de los mecanismos electroquímicos de dicho metal, sino que se trata de establecer, a través de un estudio sobre probetas de cinc puro, una sistemática general que permita determinar la incidencia de los sobrepotenciales electroquímicos (2) y de las reacciones químicas asociadas sobre el comportamiento del metal en servicio, cuando se lo utiliza como ánodo de sacrificio y además hacer extensiva esa metodología al estudio de otros tipos de ánodos.

Se propone una secuencia de experiencias que pueden dividirse en ensayos de tipo electroquímico, tendientes a establecer la contribución de los fenómenos de transferencia de carga, difusión-convección y óhmicos sobre la eficiencia anódica del metal y una serie de ensayos químicos que permitirán el conocimiento de las reacciones entre el metal y el medio, la composición de los productos de reacción y las características del ataque.

Los pasos a seguir pueden esquematizarse de la siguiente forma:

Ensayos electroquímicos:

a) estudio de los procesos de transferencia de carga globales por medidas en estado no estacionario (3); b) estudio de la influencia de la difusión-convección y de la resistividad de la solución mediante técnicas potenciostáticas (4); y c) estudio de la eficiencia anódica por medio de medidas galvanostáticas (5, 6).

Ensayos químicos:

a) análisis del medio y de los productos de reacción; b) observación macroscópica de las características del ataque sufrido por el electrodo; c) síntesis de las principales reacciones químicas detectadas; y d) determinación de la velocidad de autocorrosión del metal en diferentes medios.

PARTE EXPERIMENTAL

I. ENSAYOS ELECTROQUIMICOS

Celdas de electrólisis

La celda de electrólisis puede observarse en la figura 1.

Consiste en un recipiente de acrílico de 200 ml de capacidad, que tiene un orificio en su parte inferior y con un reborde que permite apoyar la pastilla del electrodo de trabajo.

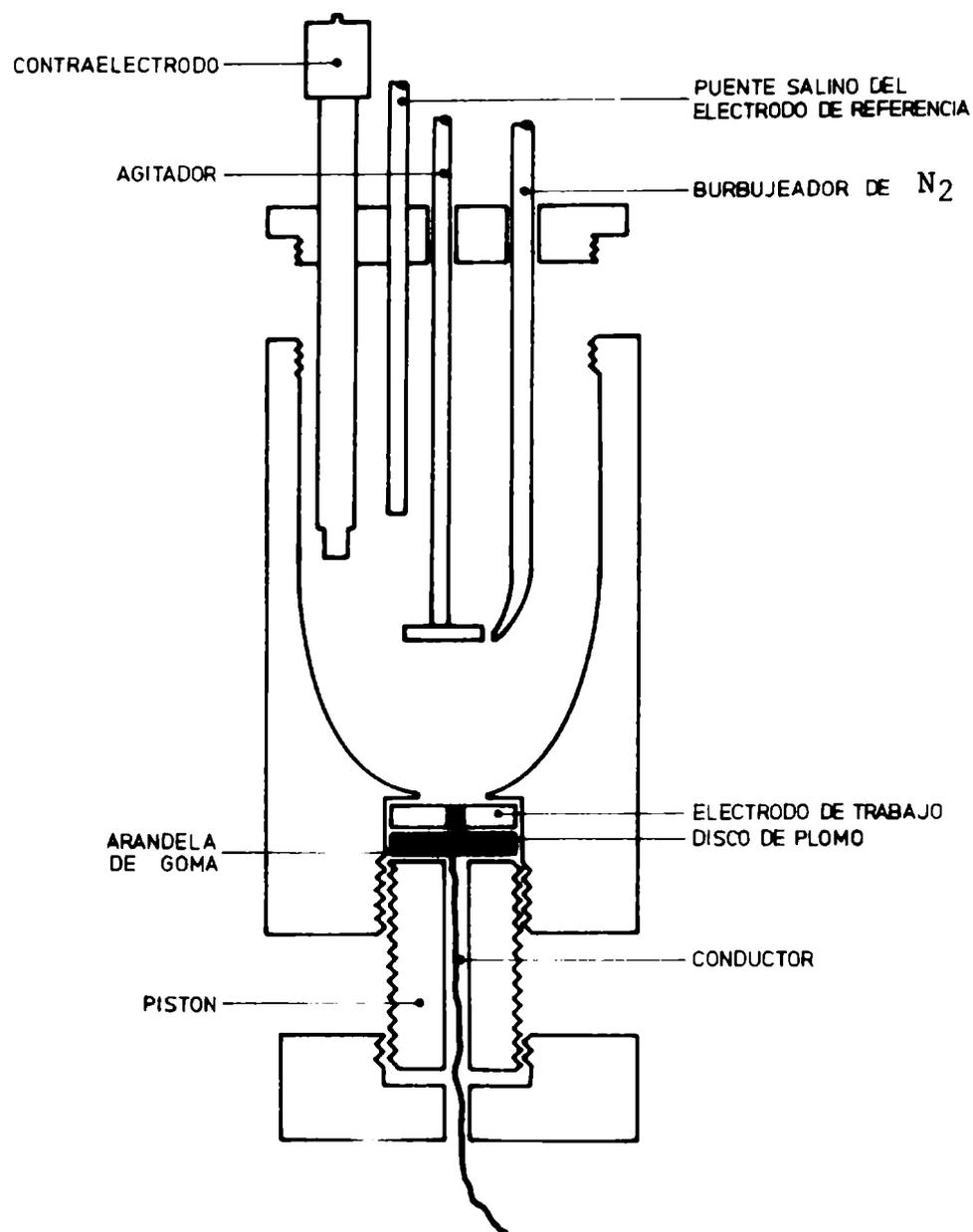


Figura 1

Por medio de un pistón de acrílico roscado, con una perforación en el centro, se ajusta el electrodo a la celda. Entre el pistón y la pastilla se coloca un disco de plomo de 2 cm de diámetro, que lleva soldado un conductor de cobre en el centro y que sirve como conexión eléctrica del electrodo. A su vez, entre el disco de plomo y el pistón, se coloca una arandela de goma para

asegurar el correcto ajuste del electrodo mediante el pistón.

La celda está provista de una tapa de acrílico roscada, con perforaciones para poder introducir el contraelectrodo, el puente salino que conecta con el electrodo de referencia, el agitador y el tubo burbujeador de nitrógeno.

Electrodo de trabajo (E_t)

Se construye empotrando un alambre de cinc en una pastilla de teflón y soldando uno de los extremos a un disco de plomo, que sirve como contacto electrónico. El área geométrica del electrodo es de $0,2 \text{ cm}^2$ para los ensayos en estado no estacionario y potenciostáticos. En las medidas de eficiencia anódica se utilizan áreas que oscilan entre $0,2$ y 2 cm^2 . Se trabaja con superficies de electrodo pulidas y electrocristalizadas.

Electrodo de referencia (E_r)

Se utiliza un macroelectrodo de calomel saturado.

Contraelectrodo (C_e)

Se emplea una barra de cinc 99,9 por ciento de pureza, directamente en contacto con la solución, para las medidas de transferencia, o separado de ella por medio de un puente salino, en los otros casos.

a) Proceso de transferencia de carga

Se establece por medidas en estado no estacionario del potencial y la corriente en función del tiempo, utilizando el circuito de la figura 2. Las soluciones ensayadas se detallan en la tabla I.

Las experiencias se realizan sobre soluciones aireadas y desaireadas por medio de nitrógeno. Además se utilizan electrodos pulidos y electrocristalizados.

Según se ha mencionado en un trabajo anterior, por cada valor de tensión aplicada, la diferencia de potencial que se manifiesta entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, se mide en uno de los canales del osciloscopio y el flujo de corriente entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo en otro canal mediante la introducción de un resistor en serie.

El examen de las curvas experimentales permite determinar cuál es el rango de velocidad de registro en que se puede trabajar sin efectos difusionales. Tal como se indica en la figura 3, la curva (η vs t) comienza con una zona de bajo sobrepotencial (a) que no se ve afectada por la agitación. Al cabo de un tiempo, el sobrepotencial aumenta hasta alcanzar un valor límite (b); en esta zona,

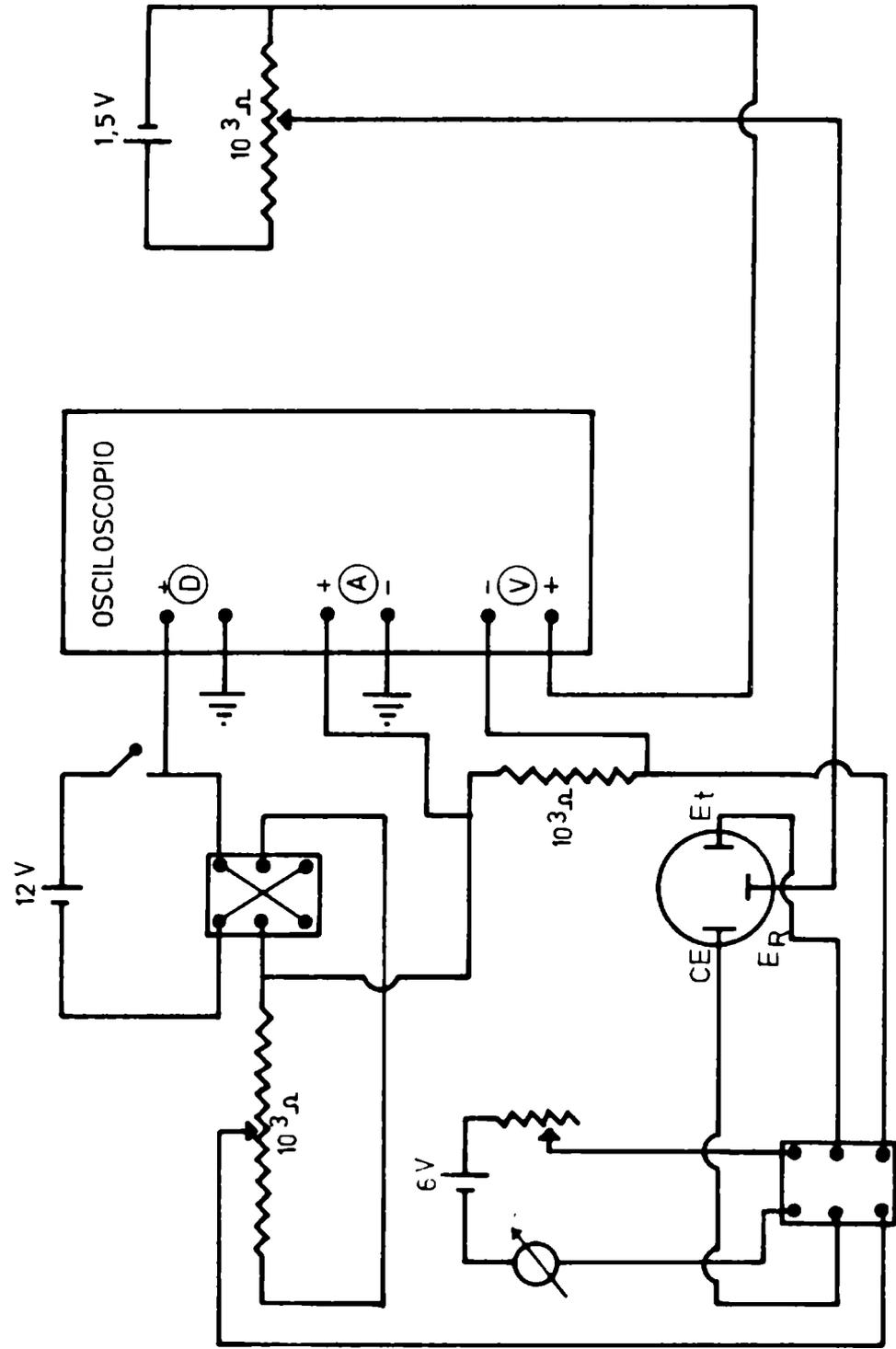


Figura 2

si se agita el sistema, el sobrepotencial cae bruscamente (c) y al cortar la agitación vuelve a su valor límite (d). Se ha encontrado que trabajando con una velocidad de 1 miliseg/div se registra sólo el fenómeno de transferencia, ya que la curva no se ve afectada por la agitación. Las manifestaciones difusionales aparecen, en las condiciones de trabajo, en el orden de los 1000 miliseg/div. Por lo tanto las medidas potencial-tiempo y corriente-tiempo se registran a la velocidad de 1 miliseg/div. Se utiliza una llave de mercurio para sincronizar el disparador de la base tiempo del osciloscopio, con la aplicación de tensión al sistema.

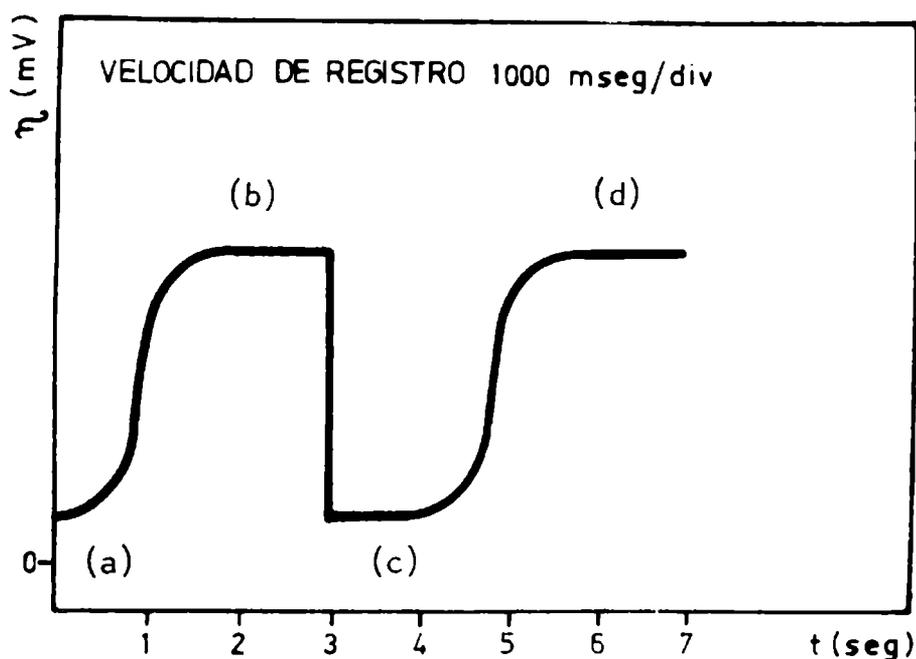
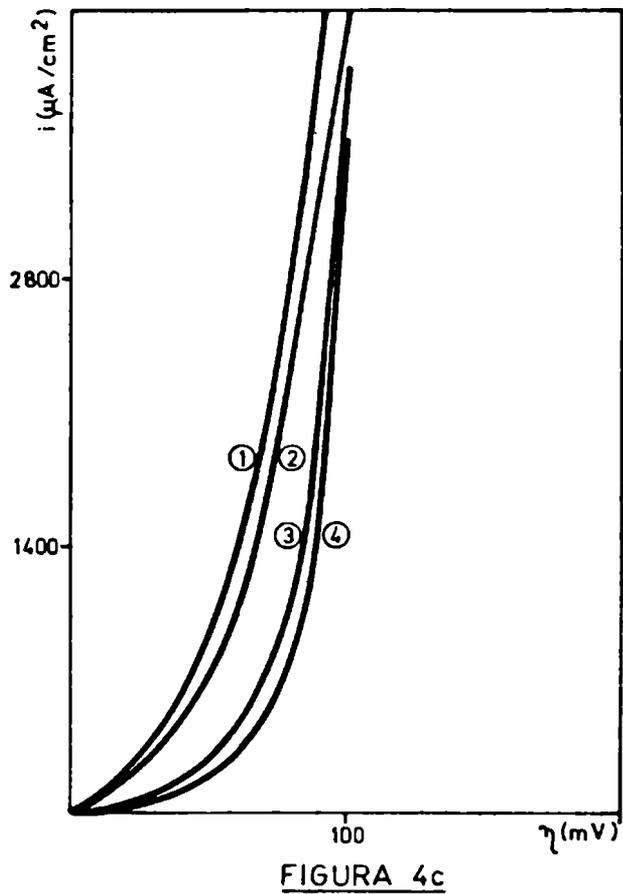
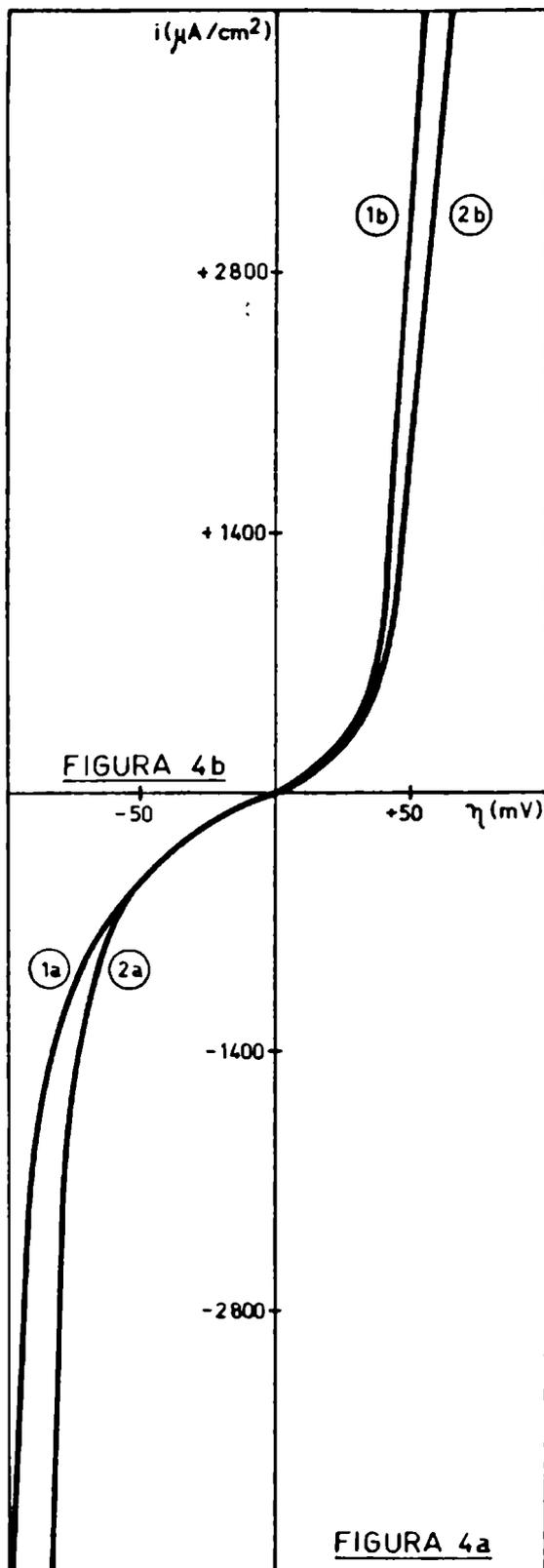


Figura 3.- Evidencia de la zona difusional

El electrodo de trabajo se ensayó en pasos de disolución y depósito.

Del análisis de las curvas conteniendo perclorato de sodio y perclorato de cinc, se observa que por debajo de pH 3 y en concentraciones de ión Zn^{++} por debajo de 10^{-4} molar, aparecen perturbaciones debidas a la acidez del medio, fundamentalmente en las correspondientes a la reacción catódica. Además, el electrodo pulido no tiene buena reproducibilidad en la reacción de reducción a concentraciones de cinc menores a 10^{-4} M. Las respuestas son concordantes y libres de interferencia, tanto para el electrodo pulido como para el electrodo electrocristalizado, en concentraciones de cinc entre 10^{-3} y 10^{-1} M y para valores de pH comprendidos entre 4 y 5.

De acuerdo con estas experiencias se seleccionó como sistema de referencia, por estar dentro del rango de respuesta óptima, al sistema formado por perclorato de sodio 1 M, perclorato de cinc



REFERENCIAS

4a-Curvas catódicas patrones

- 1-Electrodo pulido
- 2-Electrodo cristalizado

4b-Curvas anódicas patrones

- 1-Electrodo pulido
- 2-Electrodo cristalizado

4c-Curvas anódicas características de los sistemas de ensayo

- 1-Electrodo cristalizado en ausencia de O_2
- 2-Electrodo cristalizado en presencia de O_2
- 3-Electrodo pulido en ausencia de O_2
- 4-Electrodo pulido en presencia de O_2

0,1 M, pH 4, y electrodo de cinc pulido o electrocristalizado, en solución desaireada por burbujeo de nitrógeno. Las curvas obtenidas de este sistema (figuras 4a y 4b), se considera que constituyen la respuesta óptima que pueden dar los electrodos ensayados en las condiciones de trabajo y se utilizan para comparar la respuesta de los otros sistemas, cuyas curvas características aparecen en la figura 4c.

b) *Medidas potencioestáticas*

Como en este caso se pretende determinar la influencia de la convección y la conductividad de la solución sobre la curva anódica, para aplicar en condiciones de servicio, sólo se realizan las medidas en situaciones de disolución, con electrodo pulido y en presencia de aire. Se realizan los ensayos con las soluciones número 4, 7, 12 y 14 a 23 (tabla I), y con velocidades de agitación de 0, 250, 500, 750, 1000, 2000, 3000 y 5000 rpm. De este modo, con la gama de conductividades de las soluciones empleadas y con las distintas velocidades de agitación, se puede calcular la influencia óhmica y difusional-convectiva de los sistemas de trabajo.

Para la realización del trabajo se utiliza la celda descrita, pero separando el contraelectrodo por medio de un puente salino, con el objeto de evitar reacciones secundarias debido a los productos de la reacción catódica.

Las experiencias se realizan potencioestáticamente con velocidades de barrido de potencial que oscilan entre 0 y 200 milivolt/seg, utilizando un Electroscan 30. Se obtienen curvas iguales en el rango de velocidades comprendido entre 0 y 4 milivolt/seg. Algunas curvas características de los sistemas ensayados pueden verse en la figura 5.

c) *Eficiencia anódica*

Este ensayo se realiza con el objeto de determinar qué influencia tiene el medio y los distintos tipos de sobrepotencial sobre el rendimiento anódico del electrodo.

El sistema de celda, soluciones y velocidad de agitación, es igual al empleado para las medidas potencioestáticas. También se trabaja con electrodo de cinc pulido, pero en este caso el área geométrica del mismo oscila entre 0,2 y 2 cm².

La experiencia se efectúa aplicando galvanostáticamente densidades de corriente de 125, 250, 500, 1000, 2000, 4000, 6000 y 8000 microampere/cm², durante lapsos variables, que pueden llegar hasta 30 días. Durante el ensayo, se mide el potencial del electrodo de trabajo y el pH del compartimiento anódico.

La cantidad total de cinc disuelto o desprendido del elec-

TABLA I

Solución n°	Electrolito (M/l)	Zn ⁺⁺ (M/l)	pH
ClO ₄ Na			
1	1	0	2
2	1	10 ⁻³	2
3	1	10 ⁻¹	2
4	1	0	3
5	1	10 ⁻³	3
6	1	10 ⁻¹	3
7	1	0	4
8	1	10 ⁻⁴	4
9	1	10 ⁻³	4
10	1	10 ⁻²	4
11	1	10 ⁻¹	4
12	1	0	5
13	1	10 ⁻²	5
14	1	0	7
15	0,1	0	7
16	0,01	0	7
17	0,001	0	7
ClNa			
18	1	0	7
19	0,1	0	7
20	0,01	0	7
21	0,001	0	7
22	Agua corriente	0	7,5
23	Agua de mar	0	7,3

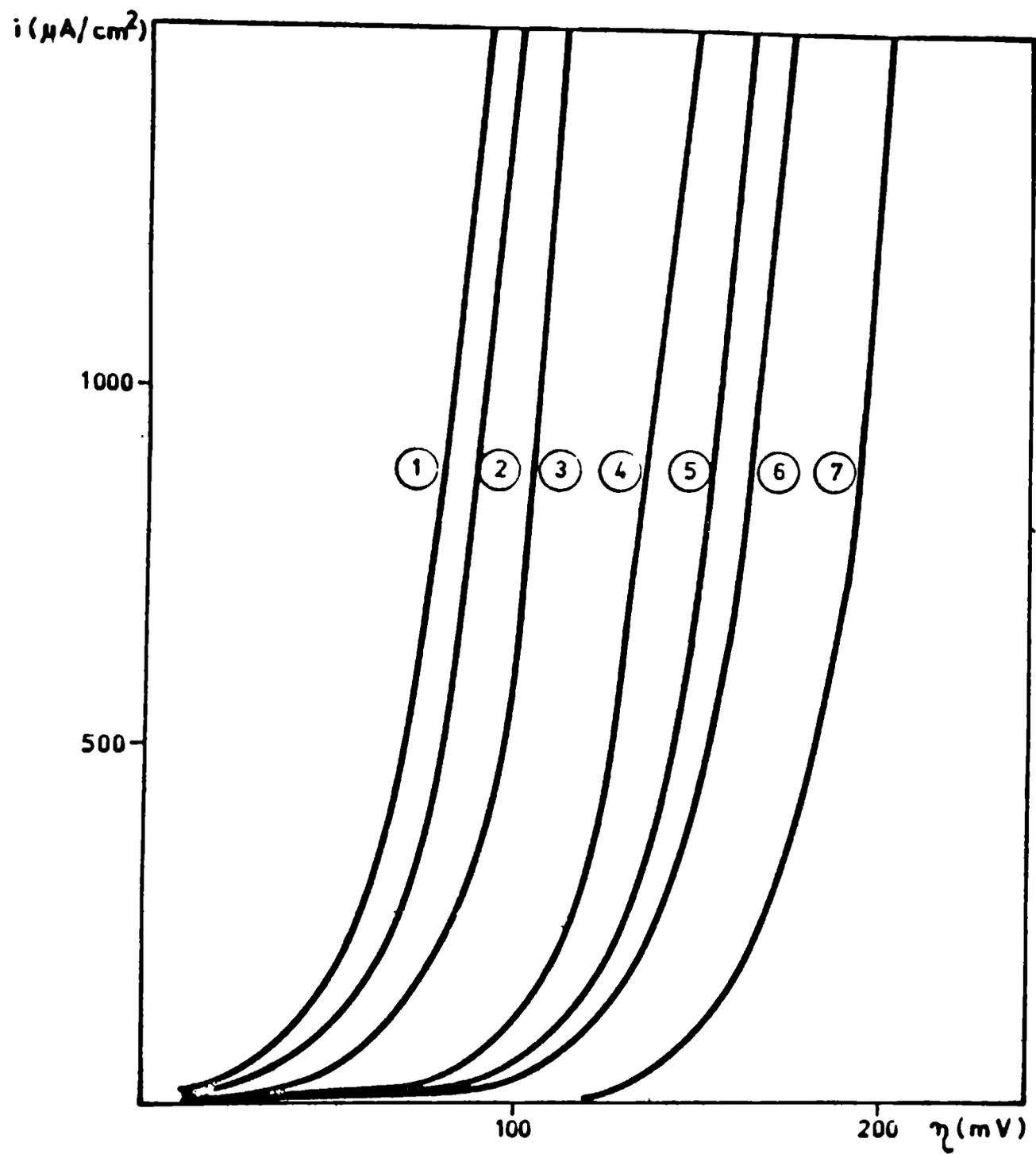


Figura 5

Referencias:

Curva	rpm	ρ (Ω cm)
1	transferencia de carga	
2	1000	10
3	500	10
4	250	10
5	0	10
6	0	10^3
7	0	10^4

T A B L A II

Resistencia específica p (Ω cm)	rpm	R = a _T /a _x	Eficiencia por ciento (ε)							
			i = 125	i = 250	i = 500	i = 1000	i = 2000	i = 4000	i = 8000	
10	0	51,0	99,7	99,4	98,7	97,5	95,0	90,0	80,0	
	250	23,2	99,8	96,6	99,2	98,3	96,6	93,2	86,5	
	500	4,1	99,9	99,8	99,6	99,3	98,6	97,1	94,3	
	1000	1,6	99,9	99,9	99,8	99,5	99,1	98,2	96,4	
	2000	1,1	99,9	99,9	99,8	99,6	99,2	98,5	97,0	
	3000	1,1	99,9	99,9	99,8	99,6	99,3	98,5	97,1	
5000	1,0	99,9	99,9	99,8	99,6	99,3	98,6	97,2		
100	0	54,6	99,7	99,3	98,7	97,4	94,8	89,6	79,3	
	250	26,8	99,8	99,5	99,1	98,2	96,4	92,7	85,5	
	500	7,7	99,9	99,7	99,6	99,0	98,0	96,1	92,2	
	1000	5,2	99,9	99,8	99,6	99,2	98,4	96,8	93,6	
	2000	4,7	99,9	99,8	99,6	99,2	98,5	96,9	93,9	
	3000	4,7	99,9	99,8	99,6	99,2	98,5	96,9	93,9	
5000	4,6	99,9	99,8	99,6	99,2	98,5	96,9	93,9		
1000	0	90,6	99,6	99,1	98,3	96,7	93,3	86,6	73,3	
	250	62,8	99,6	99,3	98,6	97,2	94,4	88,9	77,8	
	500	43,7	99,7	99,4	98,8	97,7	95,4	90,7	81,5	
	1000	41,2	99,7	99,4	98,9	97,7	95,5	91,0	82,0	
	2000	40,7	99,7	99,4	98,9	97,8	95,5	91,1	82,1	
	3000	40,7	99,7	99,4	98,9	97,8	95,5	91,1	82,1	
5000	40,6	99,7	99,4	98,9	97,8	95,5	91,1	82,1		
10000	0	451,0	99,1	98,1	96,3	92,6	85,1	70,3	40,5	
	250	423,0	99,1	98,2	96,4	92,8	85,6	71,2	42,4	
	500	404,0	99,1	98,2	96,5	92,9	85,9	71,8	43,7	
	1000	401,0	99,1	98,2	96,5	92,9	85,9	71,9	43,9	
	2000	401,0	99,1	98,2	96,5	92,9	85,9	71,9	43,9	
	3000 - 5000	401,0	99,1	98,2	96,5	92,9	85,9	71,9	43,9	
17	0	51,3	99,7	99,4	98,7	97,5	94,9	89,9	79,9	
	250	23,5	99,8	99,6	99,1	98,3	96,6	93,2	86,4	
	500	4,4	99,9	99,8	99,6	99,3	98,5	97,1	94,1	
	1000	1,9	99,9	99,9	99,7	99,5	98,1	96,1	96,1	
	2000	1,4	99,9	99,9	99,8	99,6	99,2	98,3	96,7	
	3000	1,3	99,9	99,9	99,8	99,6	99,2	98,4	96,7	
5000	1,3	99,9	99,9	99,8	99,6	99,2	98,4	96,8		

i = densidad de corriente aplicada (μA/cm²); R = a_T/a_x (ecuación 3)

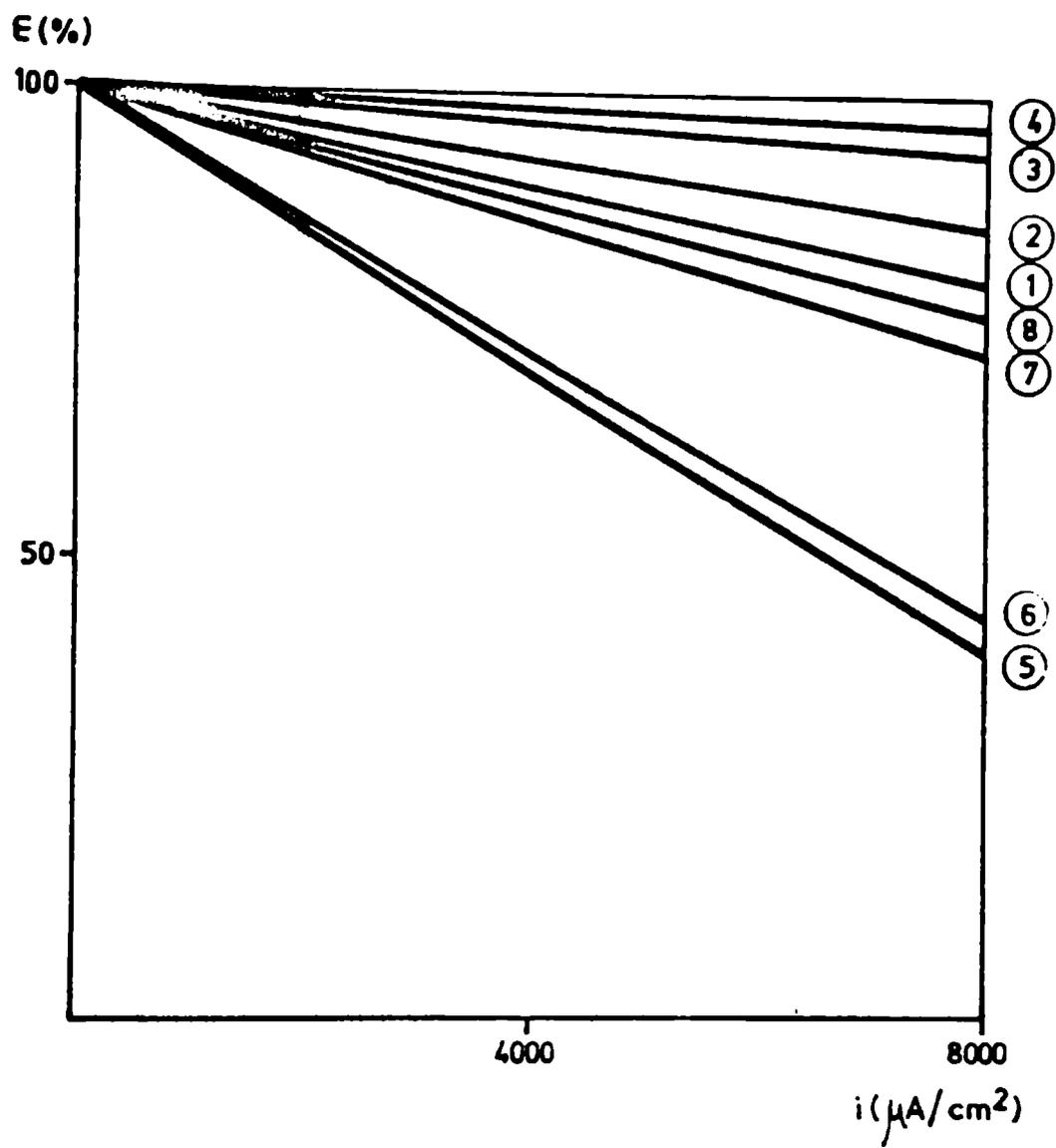


Figura 6

Referencias:

Curva	rpm	ρ (Ω cm)
1	0	10
2	250	10
3	500	10
4	2000 a 5000	10
5	0	10^4
6	500 a 5000	10^4
7	0	10^3
8	250	10^3

trodo se determina por análisis químico, estableciendo el contenido de cinc en los productos sólidos y en la solución o por pérdida de peso del electrodo, cuando esto es posible.

La eficiencia por ciento se calcula de acuerdo con la fórmula:

$$\epsilon \% = \frac{\text{Número de Faradays de corriente que ha circulado}}{\text{Número de equiv. del cinc perdido por el electrodo}} \times 100$$

Los resultados obtenidos aparecen en la tabla II y la representación gráfica de algunos casos característicos en la figura 6.

II. ENSAYOS QUIMICOS

Se realizaron con el objeto de interpretar o corroborar algunos aspectos relacionados con los resultados de las experiencias electroquímicas. Comprenden una serie de pasos, donde por una parte se determina la velocidad de corrosión natural del cinc en los diferentes medios estudiados, a fin de establecer si es necesario o no tenerla en cuenta en los cálculos de eficiencia anódica. Por otro lado se hace un estudio de los procesos químicos originados a raíz del ensayo de eficiencia anódica, que comprenden análisis de la solución, de los productos finales de reacción, de las características de ataque del electrodo y finalmente síntesis de algunas reacciones químicas que se consideran de interés.

El ensayo de agresividad del medio sobre el cinc se efectúa introduciendo chapas de cinc puro 99,9 por ciento, de 2 x 2 x 0,1 cm, en las soluciones que se detallan en la tabla III, durante 30 días, y tomando muestras periódicamente para analizar el cinc total disuelto (incluyendo los productos de reacción sólidos). Los resultados de velocidad de corrosión, expresados en términos de densidad de corriente ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) se pueden ver en la última columna de la misma tabla.

En otro orden de cosas, luego de analizar la cantidad y tipo de productos de reacción originados por el proceso de disolución anódica galvanostática y vincularlos con la densidad de corriente, velocidad de reacción y conductividad, se trata de relacionarlos con los productos que se obtienen por precipitación directa del cinc a partir de una solución de ión Zn^{++} en distintos medios, por agregado de hidróxido de sodio.

Las titulaciones alcalimétricas se realizan sobre las soluciones que figuran en la tabla IV y las curvas de titulación correspondientes pueden verse en la figura 7. La síntesis de los productos de reacción se efectúa con los sistemas indicados en la tabla V, en la que también figura la composición de los precipitados, el pH de reacción y el porcentaje de cinc que permanece en solución.

TABLA III

Solución	Velocidad de ataque ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
ClO_4Na 1 M (pH = 2).....	300
ClO_4Na 1 M (pH = 3).....	17
ClO_4Na 1 M (pH = 4).....	0,8
ClO_4Na 1 M (pH = 7).....	3
Agua de mar filtrada (pH = 7,3).....	3
Agua corriente (pH = 7,5).....	1,6

TABLA IV

Solución	Zn^{++} 0,1 M (ml)	Electrolito (90 ml)
A	10	agua destilada
B	10	ClO_4Na 1 M
C	10	ClNa 1 M
D	10	agua corriente
E	10	agua de mar
F	0	agua de mar

RESULTADOS

I. ENSAYOS ELECTROQUIMICOS

a) *Curvas de transferencia*

En las figuras 4a y 4b están graficadas las curvas potencial-corriente pertenecientes al paso global de transferencia de carga del sistema de comparación y en la figura 4c las curvas representativas de los demás sistemas que figuran en la tabla I (soluciones numeradas 14 a 23). Estas últimas curvas muestran una independencia del pH y de la naturaleza y concentración de los electrolitos empleados, notándose en cambio una cierta influencia por la presencia del oxígeno del aire y por las características de la superficie del electrodo (pulido o electrocristalizado). La diferencia de estas curvas anódicas, con respecto al sistema de comparación (curva 4b) no es muy notable, lo cuál lleva a suponer que los mecanismos de disolución deben ser bastante similares para todos los sistemas ensayados.

b) *Curvas de polarización*

Las curvas representativas de algunos de los sistemas ensayados pueden verse en la figura 5. Estas curvas responden a una ecuación general del tipo:

$$\ln i = \ln a + b \eta$$

La pendiente b es en todos los casos igual a 0,055 (expresando η en mV e i en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$). El valor de $\ln a$ varía según las condiciones de trabajo, como puede verse en la tabla VI.

Los ensayos demuestran que las curvas obtenidas no dependen del electrolito empleado (ClNa o ClO_4Na) pero si de su concentración y de la velocidad de agitación. Para establecer la influencia de estos parámetros se realizaron los cálculos indicados a continuación.

1. Influencia de la resistividad de la solución

Se estudia la influencia de la resistividad de la solución en condiciones donde la contribución difusional-convectiva al sobrepotencial total es mínima. Para esto se toma la serie de valores de ordenadas al origen (tabla VI) pertenecientes a todas las concentraciones de electrolito empleadas (a_x) y a la velocidad de agitación de 5000 rpm. Este valor se relaciona con la ordenada al origen correspondiente a la curva de transferencia (a_T) y se grafica a_T/a_x en fun-

TABLA V

Solución	HONa 0,1 M (ml)	Composición del precipitado (aproximada)	% de Zn ⁺⁺ en solución
Agua destilada.....	5	ClZnOH	75
Agua destilada.....	10	50 % ClZnOH y 50 % Zn(OH) ₂	55
Agua destilada.....	15	25 % ClZnOH y 75 % Zn(OH) ₂	20
Agua de mar.....	5	ClZnOH	75
Agua de mar.....	10	50 % ClZnOH y 50 % Zn(OH) ₂	50
Agua de mar.....	15	25 % ClZnOH y 75 % Zn(OH) ₂	15
ClNa 1 M.....	5	ClZnOH	60
ClNa 1 M.....	10	50 % ClZnOH y 50 % Zn(OH) ₂	40
ClNa 1 M.....	15	25 % ClZnOH y 75 % Zn(OH) ₂	20

Nota.- En todos los casos se agrega a 100 ml de la solución 10 ml de Cl₂Zn 0,1 M

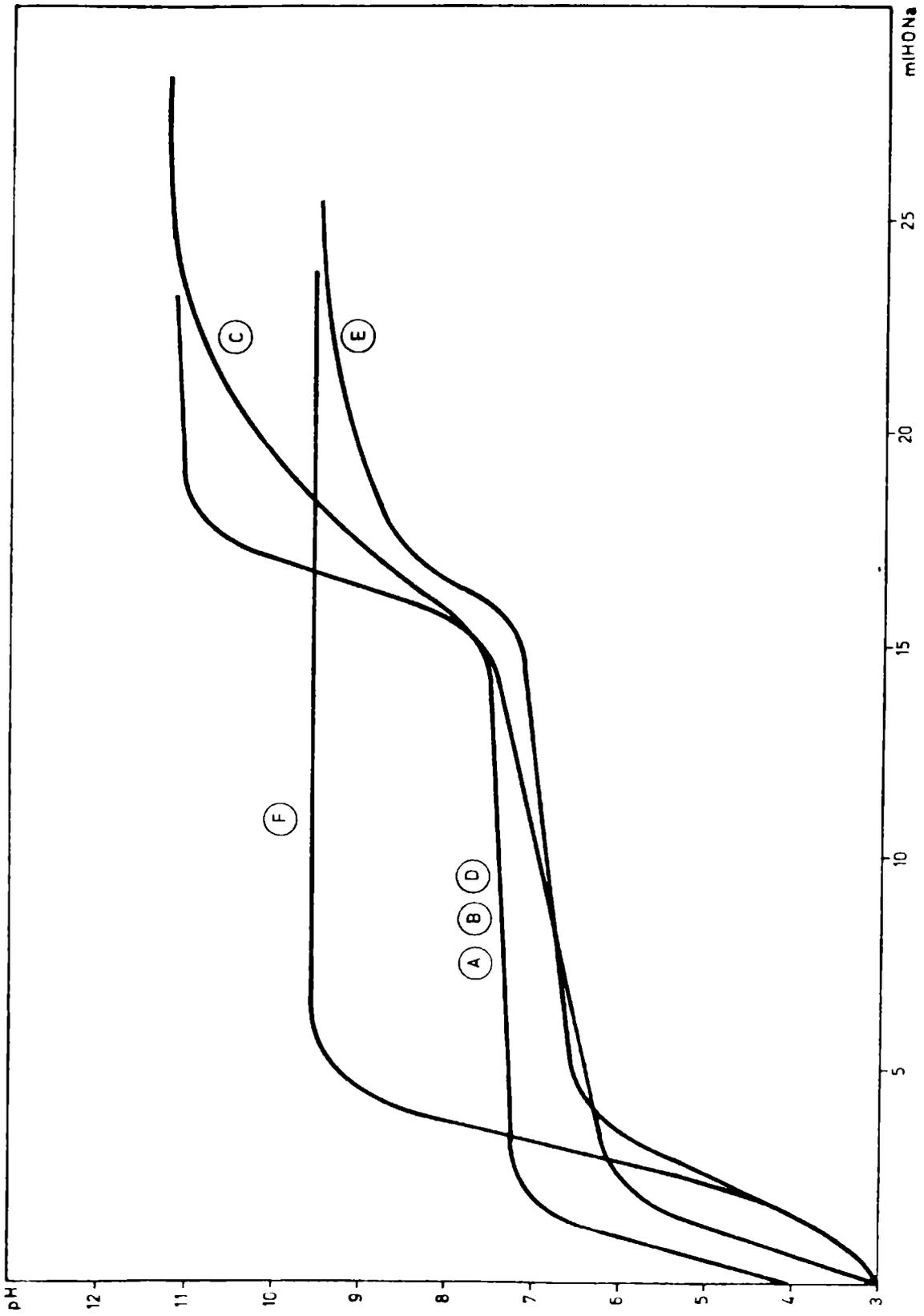


Figure 7

ción de la resistividad de la solución (ρ_x). De esta forma se obtiene una recta cuya ecuación experimental es:

$$a_T/a_x = 0,6 + \rho/25 \quad (1)$$

2. Influencia de la velocidad de agitación

Para determinar la influencia difusional convectiva se grafica la relación a_T/a_x en función de la velocidad de agitación (rpm) para la solución de mínima resistencia (1 M; $\rho = 10 \Omega\text{cm}$), obteniéndose la curva de la figura 8.

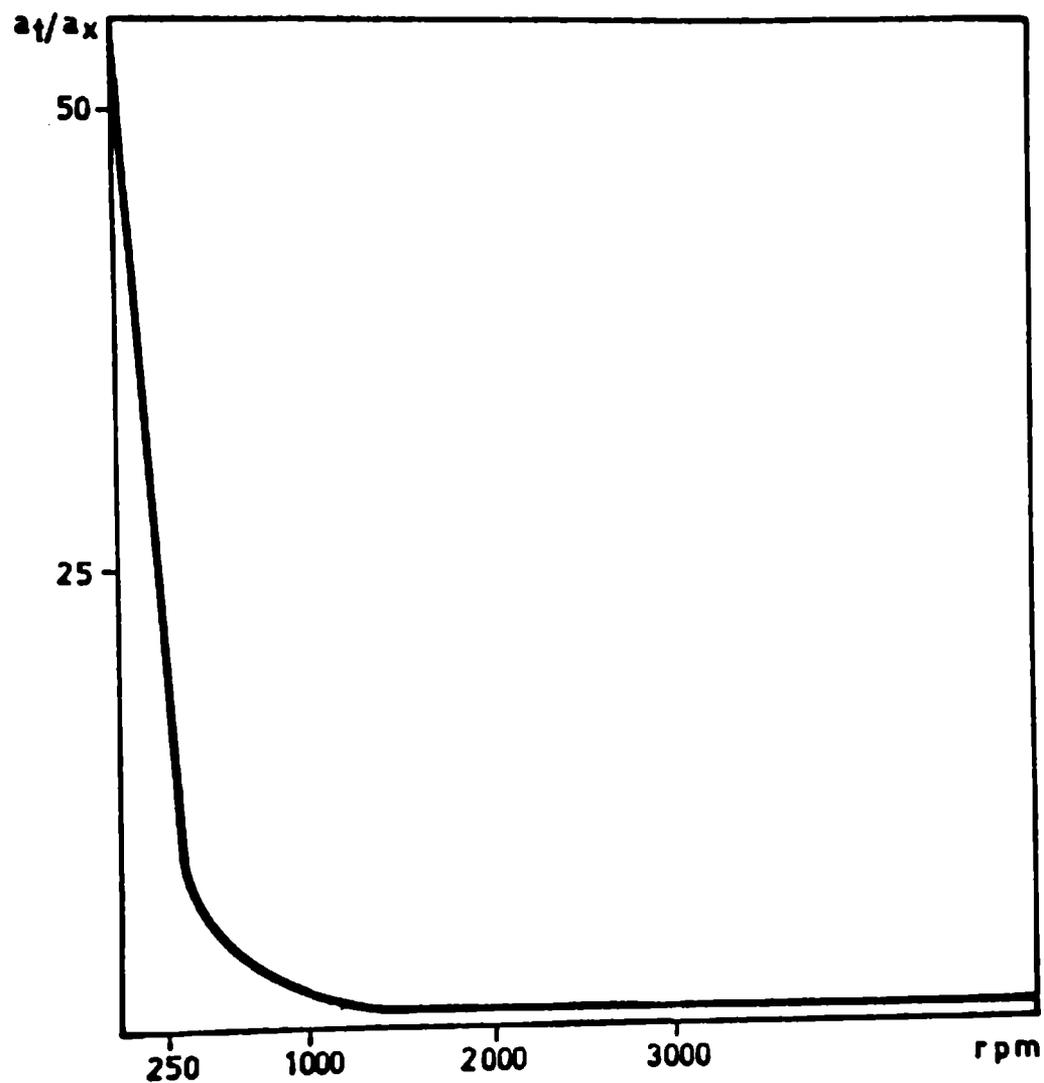


Figura 8

La ecuación representativa correspondiente a dicha curva es:

$$a_T/a_x = 1 + 5 \cdot 10^5 / (x - 100)^2 \quad (2)$$

TABLA VI. VALORES DE ORDENADA EN EL ORIGEN

rpm	$\rho = 10$		$\rho = 100$		$\rho = 1\ 000$		$\rho = 10\ 000$		$\rho = 17$	
	$\ln a$	a	$\ln a$	a	$\ln a$	a	$\ln a$	a	$\ln a$	a
0	- 1,53	0,22	- 1,60	0,20	- 2,11	0,12	- 3,71	0,024	- 1,54	0,21
250	- 0,74	0,48	- 0,89	0,41	- 1,74	0,18	- 3,65	0,026	- 0,76	0,47
500	0,98	2,66	0,35	1,42	- 1,38	0,25	- 3,60	0,027	0,92	2,51
1 000	1,92	6,82	0,75	2,12	- 1,32	0,27	- 3,59	0,028	1,76	5,81
2 000	2,27	9,68	0,84	2,32	- 1,31	0,27	- 3,58	0,028	2,05	7,77
3 000	2,34	10,38	0,86	2,36	- 1,31	0,27	- 3,59	0,028	2,11	8,25
5 000	2,38	10,80	0,87	2,39	- 1,37	0,27	- 3,59	0,028	2,14	8,50

Curva de transferencia: $\ln a = 2,40$
 $a = 11,00$

ρ = resistencia específica (Ω cm)
rpm = revoluciones por minuto
 a = ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)

T A B L A VII

rpm	$R = a_T/a_x$				
	$\rho = 10$	$\rho = 100$	$\rho = 1\ 000$	$\rho = 10\ 000$	$\rho = 17$
0	51,0	54,6	90,6	451	51,3
250	23,2	26,8	62,8	423	23,5
500	4,13	7,73	43,7	404	4,41
1 000	1,62	5,23	41,2	401	1,90
2 000	1,14	4,74	40,7	401	1,42
3 000	1,06	4,66	40,7	401	1,34
5 000	1,02	4,62	40,6	401	1,30

De la ecuación (1) y (2) se obtiene la ecuación general

$$R = a_T/a_x = 0,6 + \rho/25 + 5 \times 10^5/(x - 100)^2 \quad (3)$$

En todos los casos los valores de R calculados a partir de la ecuación (3) muestran una buena concordancia con los obtenidos a partir de las relaciones a_T/a_x (tabla VII). Con esto se demuestra que la ecuación (3) resulta satisfactoria para expresar la contribución experimental de la resistividad de la solución y de los fenómenos difusional-convectivos al sobrepotencial total, como también para establecer una relación entre la curva correspondiente al paso de transferencia de carga y las curvas de polarización generales.

c) Eficiencia anódica

Los resultados se expresan en la tabla II y algunas curvas características se pueden ver en la figura 6. La eficiencia está fuertemente influenciada por la densidad de corriente; la resistividad de la solución y la velocidad de agitación.

Las eficiencias máximas se obtienen para altas concentraciones de electrolito, altas velocidades de agitación y bajas densidades de corriente. Un estudio matemático sobre la serie de ensayos correspondientes a las soluciones de cloruro de sodio indica una relación experimental entre la eficiencia (ϵ) y la densidad de corriente (i) igual a:

$$\epsilon \% = 100 - 3,5 \times 10^{-4} i R^{1/2} \text{ (rpm)} \quad (4)$$

donde R tiene el significado dado en la ecuación (3), i es la densidad de corriente en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

La ecuación (4) muestra que a medida que aumenta la densidad de corriente la eficiencia decae y esto se hace mucho más marcado a medida que el sobrepotencial deja de estar gobernado por el fenómeno de transferencia y comienza a ser notable la influencia difusional-convectiva y óhmica del sistema.

II. ENSAYOS QUIMICOS

a) Productos de reacción sólidos

Durante el ensayo de eficiencia anódica se observa la forma-

ción de productos de reacción sólidos, que están fundamentalmente constituidos por sales básicas de cinc, hidróxido del mismo metal y en ciertos casos se pueden observar pequeñas partículas de cinc metálico provenientes de la desintegración parcial de la estructura del electrodo. El tipo, cantidad y adherencia al electrodo de estos productos depende marcadamente de las condiciones de trabajo. En efecto, en las soluciones cuyo pH está comprendido entre 3 y 4, no hay formación de sólidos y además el pH se mantiene durante el curso de la experiencia. En cambio, en todas las soluciones probadas de pH inicial 7, hay formación de sólidos durante el ensayo de eficiencia anódica. Si el electrolito es perclorato de sodio, el pH del compartimiento anódico baja a valores entre 6,0 y 6,8 y el precipitado blanco formado responde a la fórmula global de un hidróxido de cinc hidratado. En cambio si el electrolito es cloruro de sodio, aunque también el pH de trabajo desciende algunas décimas respecto al inicial, la composición del precipitado contiene cantidades variables de cloruro básico de cinc e hidróxido de cinc hidratados. La relación entre ambos productos depende de las condiciones experimentales. En condiciones de trabajo donde el sobrepotencial de transferencia es el predominante, se obtiene sólo ClZnOH , pero a medida que los sobrepotenciales óhmicos y de concentración comienzan a prevalecer, se forma simultáneamente Zn(OH)_2 , llegando a condiciones de baja conductividad de la solución y sin agitación, a obtener un sólido que contiene 25 por ciento de ClZnOH y 75 por ciento de Zn(OH)_2 .

En todos los casos la cantidad de sólidos formados es mayor a mayor densidad de corriente y cuando ésta es muy alta aparecen también pequeños cristallitos de cinc metálico desprendidos del electrodo y la cantidad de éstos es mayor cuanto más marcada es la influencia difusional convectiva y óhmica al sobrepotencial total.

Es de hacer notar que en los precipitados correspondientes a las soluciones de agua de mar y agua corriente, se observa la presencia de sílice pero no de carbonatos ni iones alcalino-térreos.

b) *Incrustaciones sobre el electrodo*

La composición química de las mismas corresponde a la de los productos sólidos que se originan en los distintos casos mencionados.

El grado de incrustación es mayor a mayor densidad de corriente y menor agitación y es más adherente cuanto menos conductora es la solución.

c) *Características de ataque del electrodo*

Para altas velocidades de agitación y conductividad de la solución se observa un ataque generalizado del electrodo, cualquiera sea la densidad de corriente aplicada, pero a medida que disminuye la agitación y/o la conductividad aparecen ataques localizados que son

más profundos cuanto mayor es la densidad de corriente, llegando en condiciones límite de estos tres parámetros a una desintegración importante de la estructura del electrodo.

d) Síntesis de los productos de reacción

Para determinar la correspondencia entre los productos de reacción formados, la composición del electrolito y el pH, se realizaron dos experiencias a fin de reproducir las condiciones de reacción química de los diferentes medios.

La primera consistió en la titulación alcalimétrica de las soluciones de la tabla IV, pudiendo observarse en las curvas de titulación de la figura 7 que el pH de precipitación de los compuestos del cinc oscila entre 6,0 y 6,8, notándose una ligera variante según el electrolito empleado. En la curva de titulación del cinc en cloruro de sodio o perclorato de sodio se observa un salto brusco hasta pH 11, mientras que si la solución es agua de mar, luego de la precipitación del cinc, el pH se establece alrededor de 9,5 hasta la precipitación total del calcio y magnesio como carbonato e hidróxido respectivamente. Esto explica la no aparición de compuestos alcalino-térreos en los productos de reacción de los ensayos de eficiencia anódica. Pero de no separarse los compartimientos de la celda, la alcalinidad originada por la reacción catódica eleva el pH de la solución a un valor lo suficientemente alto como para producir la precipitación del calcio y magnesio y los productos así formados producen una incrustación mucho más adherente y compacta sobre el ánodo, llegando en algunas condiciones a aislarlo eléctricamente del medio y por lo tanto a inhibirlo en su función.

El análisis de los productos de reacción de los sistemas de la tabla V concuerdan perfectamente con los que se obtienen del estudio de las especies químicas formadas durante el ensayo de eficiencia, demostrando de esta manera que el producto final de reacción depende de las condiciones químicas del sistema (naturaleza y concentración del electrolito, pH, cantidad de cinc disuelto) más que de los parámetros electroquímicos.

CONSIDERACIONES FINALES

Puede observarse que el rendimiento anódico del electrodo ensayado está fuertemente influenciado por los factores químicos y electroquímicos.

Durante el trabajo pudo establecerse cuali y cuantitativamen-

te la influencia de cada uno de ellos. En lo que respecta a los parámetros electroquímicos se encuentra que la máxima eficiencia se obtiene en condiciones de trabajo donde se manifiesta en forma predominante el sobrepotencial de transferencia. Por lo tanto, para comparar rendimientos óptimos entre diferentes ánodos, habría que hacerlo bajo estas condiciones experimentales.

En otro orden de cosas se comprueba también que la eficiencia de un mismo ánodo varía fundamentalmente según el sistema de trabajo, pudiendo obtenerse rendimientos muy diferentes si se varían los parámetros hidrodinámicos, óhmicos y químicos. Por lo tanto, para determinar el rendimiento en servicio, hay que establecer perfectamente el valor práctico de estos factores para predecir el comportamiento anódico.

Lo expuesto precedentemente concuerda con las diferencias observadas en el funcionamiento del mismo tipo de ánodos según se trate de cañerías enterradas, protección en sistemas de aguas poco salinas o agua de mar.

Debe suponerse además que ánodos de distintas características se vean influenciados de forma diferente por los factores mencionados. Por esta razón, en futuros trabajos se aplicará la metodología expuesta a ánodos de aleaciones de cinc y aluminio.

REFERENCIAS

1. Bard, A. J.- Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements. Vol. V. M. Dekker, USA, 1976.
2. Tibor-Erdey-Grúz.- Kinetics of electrode process. Hungary. Wiley Interscience, 1972.
3. Vetere, V. F. y Florit, M. I.- Estudios en estado no estacionario. I. Diferenciación de potenciales y análisis del circuito a utilizar. CIDEPINT-Anales, 1979, 43-57.
4. Delahay, P.- New Instrumental Methods in Electrochemistry. Interscience, N. Y., 1954.
5. Sluyters-Rehbach, M., Brenkel J. S. & Sluyters, J. H.- Electroanalytical Chemistry, 19, 85, 1968.
6. Hush, M. S., Blackledge J. J.- Electroanalytical Chemistry, 5, 420, 1963.