Algunos aspectos sobre el mecanismo y la cinética de la pasivación anódica Cadmio en solución de $NaHCO_3$

R. D. Pascual Marqui

Dpto. de Corrosión, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Ciudad de La Habana, Cuba

Recibido: 12 de diciembre de 1978

ABSTRACT. A reaction mechanism is proposed for the explanation of the anodic passivation for Cd in $NaHCO_3$ solution, supposing it is due to the adsorption of electrochemical oxidation products on the metal surface. The mechanism is studied mathematically and theoretically. Potentiodynamic and chronoamperometric curves are deduced. Theoretical potentiodynamic curves are fitted to experimental data by means of a non-linear least squares method. Kinetic parameters are calculated together with the ratio true electrode area to geometric area. The deduced kinetic parameters are substituted into the theoretical chronoamperometric equation and compared with the experimental curve.

RESUMEN. Se propone un mecanismo de reacción para explicar la pasividad anódica del Cd en solución de $NaHCO_3$, suponiendo que el fenómeno se debe a la adsorción de productos de oxidación electroquímica en la superficie del metal. El mecanismo es estudiado matemáticamente y se deducen curvas potenciodinámicas y cronoamperométricas teóricas. La ecuación potenciodinámica teórica es ajustada a los datos experimentales por medio de un método no-lineal de mínimos cuadrados. Se calculan los parámetros cinéticos y la relación entre el área verdadera del electrodo con el área geométrica. Los parámetros cinéticos deducidos son sustituidas en la ecuación cronoamperométrica teórica y se compara con la curva experimental.

INTRODUCCION

La pasivación anódica de materiales metálicos en medios acuosos ha sido extensamente investigada[1-4]; pero son pocos y recientes los trabajos que han estudiado los mecanismos de reacción electroquímicos desde el punto de vista cinético, deduciendo ecuaciones teóricas entre la corriente, el potencial y el tiempo[5-19].

En el presente trabajo se estudian curvas de polarización potenciodinámicas y curvas cronoamperométricas a potencial constante para el Cd en solución acuosa de $NaHCO_3$

El objetivo consiste en proponer un mecanismo de reacción para la pasivación anódica del Cd y deducir las ecuaciones teóricas que describen las curvas potenciodinámicas y cronoamperométricas. Mediante la comparación entre los resultados experimentales y teóricos se evalúa la validez del mecanismo propuesto y del desarrollo teórico[5].

MATERIALES Y METODOS

Se utilizó un electrodo de Cd cilíndrico en un portaelectrodo de resina de poliéster (diámetro del electrodo: 0.935 cm).

El contenido de impurezas del Cd se determinó mediante un análisis semicuantitativo por espectroscopia de emisión. Los resultados se muestran en la Tabla I.

TABLA I

Contenido de impurezas de Cd

Impurezas:	Pb	Cu	Ag	Zn
% aproximado	0.003	0.0002	0.0001	0.015

El electrólito utilizado fue $NaHCO_3$ (químicamente puro) 0.25 N en agua destilada.

Antes de comenzar cada medición electroquímica se pulía el electrodo mecánicamente con papel de esmeril hasta grado 400 y se introducía en la celda. A continuación, durante 30 minutos se mantenía el potencial del electrodo en -900 mV/E.C.S. y simultáneamente se pasaba argón por el electrólito para extraer el O_2 disuelto. Pasados los 30 minutos cesaba el burbujeo de argón y se comenzaban las mediciones para obtener la curva electroquímica. Con este pretratamiento, se puede afirmar que al comienzo de las mediciones la cantidad de productos de oxidación sobre la superficie del electrodo era despreciable.

Se hicieron curvas de polarización anódica potenciodinámicas con velocidades de barrido de potencial de 0.024 y 0.0119 volt/seg. Las dos curvas experimentales que se presentan son promedio, cada una, de cuatro repeticiones.

Las curvas cronoamperométricas se realizaron haciendo saltar el potencial de electrodo desde — 900 mV/E.C.S. hasta — 790 mV/E.C.S. y manteniéndolo constante en este último valor. La curva experimental que se presenta es promedio de tres repeticiones.

Todas las mediciones electroquímicas se efectuaron con un potenciostato AMEL (mod. 551). Se utilizó un electrodo de calomel saturado como referencia y un electrodo de Pt como auxiliar. Se trabajó a temperatura ambiente.

Mecanismo de reacción y su tratamiento cinético matemático

Se propone el mecanismo siguiente:

1. $Cd_{(s)} \rightarrow Cd^{+2}_{(aq)} + 2e$
2. $Cd_{(s)} + A_{1(aq)} \rightarrow CdZ_{(ads)} + B_{1(aq)}\ e$
3. $CdZ_{(ads)} + A_{2(aq)} \rightarrow Cd^{+2}_{(aq)} + B_{2(aq)} + e$
4. $CdZ_{(ads)} + A_{3(aq)} \rightarrow CdY_{(ads)} + B_{3(aq)} + e$

Las especies A_n y B_n son componentes del electrolito (H_3O^+, OH^-, H_2O, HCO_3^-, etc.). CdZ puede ser CdOH o $CdHCO_3$ y CdY puede ser CdO o $CdCO_3$. Se considerará que todas las reacciones anteriores ocurren con sobrevoltaje de transferencia, de modo que puede escribirse para la n-ésima reacción:

$$i_n = K_n \exp(\emptyset a_n) \qquad (1)$$

$$a_n = \alpha_n M_n F/RT \qquad (2)$$

donde:

i_n — densidad de corriente

K_n — constante pre-exponencial

$\emptyset$ — potencial de electrodo

α_n — coeficiente de transferencia anódico

M_n — número de electrones transferidos en la reacción

F — constante de Faraday

R — constante de los gases ideales

T — temperatura absoluta

Bajo ciertas condiciones[5], las siguientes ecuaciones son válidas:

$$S_1 + S_2 + S_3 = A \tag{3}$$

$$I = S_1 (i_1 + i_2) + S_2 (i_3 + i_4) \tag{4}$$

$$\frac{dS_1}{dt} = - S_1 b\, i_2 + S_2 b\, i_3 \tag{5}$$

$$\frac{dS_2}{dt} = b S_1 i_2 - b S_2 (i_3 + i_4) \tag{6}$$

$$b = c/e \tag{7}$$

donde:

A — área real del electrodo

S_1 — área correspondiente al Cd

S_2 — área correspondiente al CdZ

S_3 — área correspondiente al CdY

c — área media de un átomo superficial de Cd

e — valor absoluto de la carga del electrón

En el caso en que se considere que α_n tiene el mismo valor para las cuatro reacciones, la ecuación (1) puede escribirse como:

$$\left.\begin{aligned} i_1 &= K_1 X^2 \\ i_n &= K_n X, \text{ para } n = 2, 3, 4 \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

donde:

$$X = \exp (a \varnothing) \tag{9}$$

$$a = \alpha F/RT \tag{10}$$

Curva potenciodinámica teórica.

De la ecuación (9) se puede deducir:

$$\frac{dS_n}{dt} = avX \frac{dS_n}{dx} \tag{11}$$

donde:

$$v = d\emptyset/dt$$

Sustituyendo las ecuaciones (8) y (11) en (5) y (6) se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias:

$$\left.\begin{array}{l} (D + B_2)\, S_1 - B_3\, S_1 = 0 \\ -B_2\, S_1 + (D + B_3 + B_4)\, S_1 = 0 \\ S_1 + S_2 + S_3 = A \end{array}\right\} \tag{12}$$

donde:

$$B_n = b\, K_n/av$$

D — operador diferencial d/dX

Resolviendo (12) con las condiciones: cuando $X \simeq 0$, $S_1 \simeq A$ y $S_2 \simeq 0$, y sustituyendo los resultados en (4) se obtiene:

$$\frac{I}{A} = H_1 X^2 U_1 + H_2 X^2 U_2 + H_3 X U_1 + H_4 X U_2 \tag{13}$$

donde:

$$U_n = \exp (D_n X/av)$$

$$D_1 = \tfrac{1}{2} \{-(F_2 + F_3 + F_4) - \sqrt{(F_2 - F_4)^2 + F_3^2 + 2F_2F_3 + 2F_3F_4}\} \tag{14}$$

$$D_2 = \tfrac{1}{2} \{-(F_2 + F_3 + F_4) + \sqrt{(F_2 - F_4)^2 + F_3^2 + 2F_2F_3 + 2F_3F_4}\} \tag{15}$$

$$F = b\, K_n$$

$$H_1 = 2\, K_1 \frac{D_2 + F_2}{D_2 - D_1} \tag{16}$$

$$H_2 = 2\,K_1 \frac{D_1 + F_2}{D_1 - D_2} \tag{17}$$

$$H_3 = K_2 \frac{D_2 + F_2}{D_2 - D_1} + (K_3 + K_4) \frac{D_2 + F_2}{D_2 - D_1} \cdot \frac{D_1 + F_2}{F_3} \tag{18}$$

$$H_4 = K_2 \frac{D_1 + F_2}{D_1 - D_2} + (K_3 + K_4) \frac{D_1 + F_2}{D_1 - D_2} \cdot \frac{D_2 + F_2}{F_3} \tag{19}$$

Curva cronoamperométrica teórica

La solución matemática de este problema se simplifica mucho debido a que en las ecuaciones (5) y (6), i_2, i_3 e i_4 son constantes. El sistema de ecuaciones (3), (5) y (6) se puede resolver con las condiciones siguientes: cuando $t = 0$, $S_1 \simeq A$ y $S_2 \simeq 0$; y sustituir en (4) para obtener:

$$\frac{I}{A} = (H_1 X_0^2 + H_3 X_0) \exp(D_1 X_0 t) + (H_2 X_0^2 + H_4 X_0) \exp(D_2 X_0 t) \tag{20}$$

donde:

$$X_0 = \exp(a\emptyset_0) \tag{21}$$

$\emptyset_0$ — es el potencial al cual se salta y que se mantiene constante.

RESULTADOS Y DISCUSION

En las Figuras 1 y 2 se muestran las curvas potenciodinámicas con 0.024 y 0.0119 volt/seg, respectivamente.

Se hizo un ajuste por mínimos cuadrados para ecuaciones no-lineales entre la ecuación teórica (13) y los datos experimentales. Se utilizaron los valores $\alpha = 0{,}9$ y $T = 302°K$ (esta fue la temperatura promedio durante los experimentos). Las operaciones matemáticas fueron programadas y se efectuaron con una mini-computadora CID-201B. De este modo quedaron determinadas las constantes H_1, H_2, H_3, H_4, D_1 y D_2.

El sistema de ecuaciones (14)-(19) en las incógnitas K_1, K_2, K_3, K_4 y b no es lineal; pero es demostrable mediante simples operaciones algebraicas que existe una solución única y exacta.

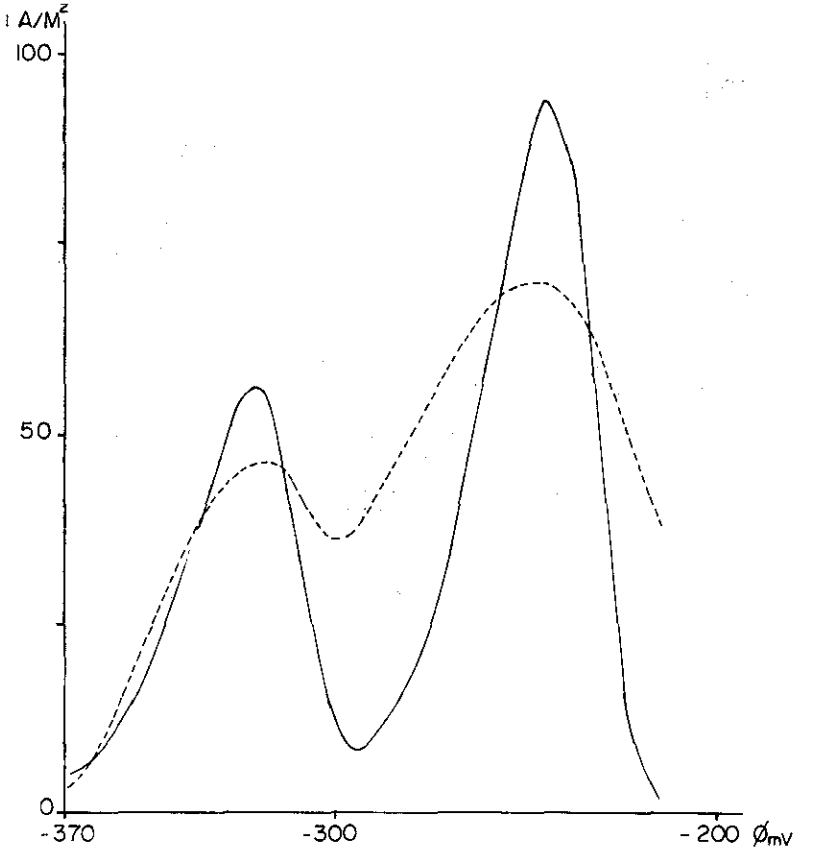


Fig. 1. Curvas potenciodinámicas teórica (———) y experimental (.....). V = 0.024 volt/seg. El potencial 0 corresponde a — 450 mV/E.C.S.

En la Tabla II se presentan los valores obtenidos para H_n, K_n, D_n y b ($n = 1, 2, 3, 4$; $m = 1,2$).

En la Figura 3 se muestran las curvas teóricas y experimental crono-amperométrica a potencial constante.

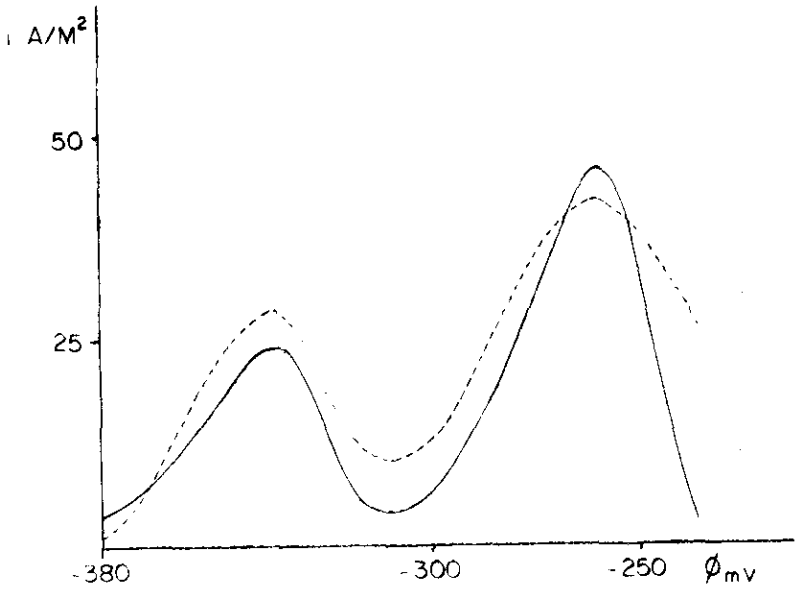


Fig. 3. Curva cronoamperométrica teórica (————) y experimental (.....). V = 0.0119 volt/seg. El potencial 0 corresponde a —450 mV/E.C.S.

TABLA II

Valores de los parámetros cinéticos para el mecanismo de reacción propuesto

$H_1 = 9.326 \cdot 10^9$ A/M²	$K_1 = 4.663 \cdot 10^9$ A/M²
$H_2 = 9.115 \cdot 10^3$ A/M²	$K_2 = 1.781 \cdot 10^6$ A/M²
$H_3 = 1.766 \cdot 10^6$ A/M²	$K_3 = 7.752 \cdot 10^{-1}$ A/M²
$H_4 = 1.502 \cdot 10^4$ A/M²	$K_4 = 6.709 \cdot 10^3$ A/M²
$D_1 = -1.314 \cdot 10^4$ (seg)$^{-1}$	b = $7.379 \cdot 10^{-3}$M²/C
$D_2 = -4.931 \cdot 10$ (seg)$^{-1}$	

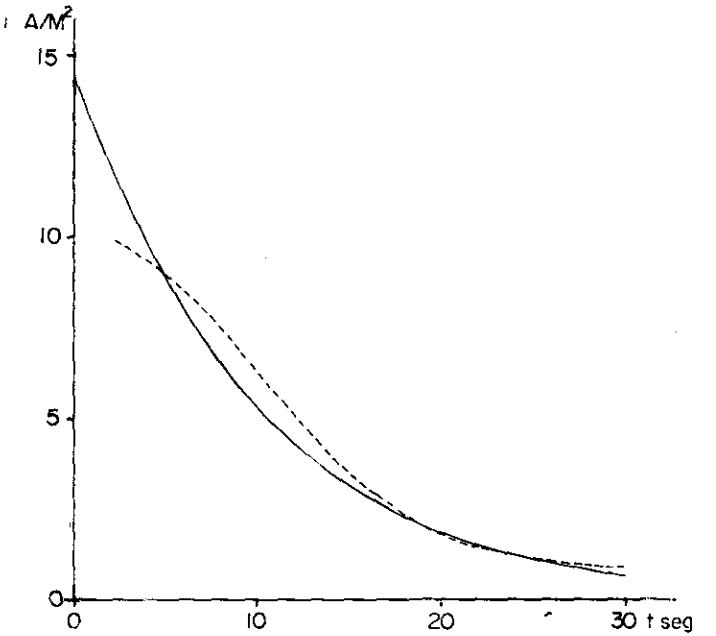


Fig. 3. Curva cronoamperométrica teórica (———) y experimental (— — — —).

En este caso la curva teórica corresponde a la ecuación (20), sustituyendo en ella los valores de los parámetros cinéticos obtenidos de las curvas potenciodinámicas (Tabla II) y con $\emptyset_0 = -340$ mV (el 0 de potencial corresponde a −450 mV/E.C.S.).

Se aprecia de las Figs. 2 y 3 que el ajuste entre las curvas teóricas y experimentales es satisfactorio. En el caso de la curva potenciodinámica (v = 0,024 volt/seg) de la Fig. 1, el ajuste no es muy bueno; sin embargo, este ajuste es considerablemente mejor a los obtenidos por otros autores al estudiar curvas potenciostáticas[7-15-17] y cronoamperométricas a potencial constante[9-10-15] para el Fe y el Ni en soluciones de H_2SO_4.

Es de señalar que por lo general[6-19] los parámetros cinéticos del mecanismo de reacción no se han calculado por métodos estadísticos, sino que sencillamente se prueban distintos valores hasta hacer que las curvas teórica y experimental se parezcan en algo.

Está reportado en literatura solamente un trabajo[17] sobre curvas potenciodinámicas con su ecuación teórica correspondiente. Aquí no se comparan curvas teóricas y experimentales y además, la ecuación teórica planteada al parecer es errónea[5].

En el estudio del Fe y el Ni en soluciones de H_2SO_4[6-18] se han tenido que plantear mecanismos de reacciones diferentes para explicar cuantitativamente las curvas potenciostáticas[7], cronoamperométricas[9-11] y otras[13-18] a pesar de que se tiene exactamente el mismo sistema. Posiblemente estas inconsistencias se deban a que en los mecanismos propuestos no se tiene en cuenta la formación de compuestos con Fe (III) y Ni (III), pues solamente se consideran compuestos con números de oxidación +1 y +2.

En el presente trabajo se ha propuesto un solo mecanismo para explicar las curvas potenciodinámicas y cronoamperométricas; además, los parámetros cinéticos obtenidos a partir de las curvas potenciodinámicas explican muy bien la curva cronoamperométrica.

Otro hecho que confirma la correspondencia satisfactoria entre los planteamientos teóricos y los resultados experimentales es el cálculo de la relación entre el área real del electrodo y el área geométrica (A/A_g): en el miembro izquierdo de la ecuación (13) aparece el cociente I/A. Sin embargo, los valores experimentales para la densidad de corriente se obtienen dividiendo la corriente I por el área geométrica A_g. Teniendo en cuenta, es demostrable que la ecuación (7) debe escribirse como:

$$c = e \cdot b \cdot (A/A_g)$$

de donde se obtiene:

$$\frac{A}{A_g} = \frac{c}{b \cdot e} \qquad (22)$$

El valor de c es aproximadamente 10 Å^2 (20), por lo que se obtiene $A/A_g \simeq 84$. Este valor debe al menos corresponder al mismo orden de magnitud con el real.

Las simplificaciones que se han hecho en este trabajo son las siguientes:

1. Se supuso que cada átomo de Cd superficial puede ser un sitio de adsorción para el CdZ o el CdY.

2. No se consideró la auto oxidación reducción del compuesto CdZ.
3. No se tuvo en cuenta la posible formación de multicapas de $CdZ_{(ads)}$ o $CdY_{(ads)}$.
4. No se tuvo en cuenta la posible adsorción de otros compuestos que no fueran CdZ y CdY.
5. Se despreció el efecto de la estructura de la doble capa eléctrica sobre la cinética de las reacciones.
6. Se le dio a α el valor 0.9 y se supuso igual para todas las reacciones.
7. No se consideraron las reacciones de reducción catódica para el CdZ y CdY.

Las simplificaciones contenidas implícitamente en otros trabajos[6-19] son considerablemente mayor en número.

CONCLUSIONES

1. Las curvas potenciodinámicas con $V = 0.0119$ volt/seg y la cronoamperometría quedan satisfactoriamente explicadas por el mecanismo propuesto, no siendo así para la curva potenciodinámica con $V = 0.024$ vol/seg. De aquí que pueda afirmarse que el mecanismo propuesto no debe ser muy diferente del verdadero.
2. Es posible calcular los parámetros cinéticos del mecanismo de reacción propuesto y el valor del área real del electrodo al ajustar por métodos estadísticos las ecuaciones teóricas que describen las curvas potenciodinámicas y cronoamperométricas con curvas experimentales.
3. Los aspectos teóricos desarrollados[5] y utilizados aquí se ven satisfactoriamente comprobados, aunque solo es de modo parcial.

REFERENCIAS

1 TOMASHOV N.D. AND CHERNOVA G.P. Passivity and Protection of Metals Against Corrosion. Plenum Press. New York, 1967.

2. STAEHLE R.W. AND OKADA H. Passivity and its Breakdown on Iron and Iron Base Alloys. NACE. Houston. Texas, 1976.

3. VERMILYEA *D.A. Ann Rev. Mat. Sci. 1,* 373, 1971.

4. STAEHLE R.W. *Corrosion. 33,* 382, 1977.

5. PASCUAL R.D. *Revista CENIC, Ciencias Fisicas 10,* 1979.

6. NOVOSELSKY I.M., ANDREEV I.N. KHAKIMOI M.G. *Electrokhimiya* 7, 421, 1971.

7. ANDREEV I.N. NOVOSELSKY I.M. KHAKIMO M.G. *Electrokhimiya* 7, 1004, 1971.

8. NOVOSELSKY I.M. ANDREEV I.N., KHAKIMOV *M.G. Electrokhimiya* 7, 1137, 1971.

9. NOVOSELSKY I.M. ANDREEV I.N., KHAKIMOV M.G., *Gizatullin N. Sh. Electrokhimiya* 8, 1474, 1972.

10. NOVOSELSKY I.M. *Electrokhimiya 8,* 1608, 1972.

11. NOVOSELSKY I.M., KHAKIMOV M.G. *Electrokhimiya 9,* 38, 1973.

12. KORTUN V.N., MOGILENKO V.F., GALUSHKO V.N. *Electrokhimiya 9,* 889, 1973

13. NOVOSELSKY I.M., GIZATULLIN N. Sh. *Electrokhimiya 9,* 1473, 1973.

14. ANDREEV I.N., NOVOSELSKY I.M., GIZATULLIN N.S.H. *Electrokhimiya 10,* 91, 1974.

15. SHWABE K. Corros. Week. Manifestation Eur. Fed. Corros. 41st 1968.

16. SHWABE K., EBERSBACH U. WISS. *Z Th Ilmenau 16,* 125, 1970.

17. EBERSBACH U. *Zashch. Met. 7,* 376, 1971.

18. NOVOSELSKY I.M., KHAKINOV M.G. *Electrokhimiya 9,* 484, 1973.

19. EL MILIGY A.A., GEANA D., LORENZ W.J. *Electrochim. Acta 20,* 273, 1975.

20. PEARSON W.B. A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys. Vol. 8, No. 2. Pergamon Press, London 1967.