

L3  
2º



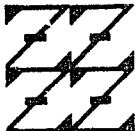
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
ZARAGOZA

ESTUDIO ELECTROQUIMICO DE ALGUNOS  
INHIBIDORES DE CORROSION EN COBRE PARA SU  
IDENTIFICACION COMO ANODICOS, CATODICOS O  
MIXTOS EN UNA SOLUCION DE NaOH 0.2 N.

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A N :  
ANA LILIA MALDONADO ARELLANO  
JOSE GUADALUPE RODRIGUEZ ROMERO



LO HUMANO ES  
DE NUESTRA REFLEXION

MEXICO, D. F.

1993

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# I N D I C E

## INDICE

1. INTRODUCCION.....	1
2. ASPECTOS FUNDAMENTALES.....	6
2.1 INHIBIDORES DE CORROSION.....	10
2.2 METODOS DE EVALUACION DE LOS INHIBIDORES.....	14
3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	38
4. OBJETIVOS.....	39
5. HIPOTESIS.....	40
6. DESAROLLO EXPERIMENTAL.....	41
6.1 MATERIAL Y EQUIPO.....	41
6.2 EVALUACION DE LOS INHIBIDORES.....	45
7. ANALISIS DE RESULTADOS.....	49
7.1 POTENCIAL DE CORROSION.....	50
7.2 METODO DE EXTRAPOLACION DE TAFEL.....	53
7.3 METODO DE RESISTENCIA A LA POLARIZACION.....	70
7.4 METODO DE LOS CUATRO PUNTOS.....	83
7.5 METODO DE BANDY.....	87
7.6 COMPARACION DE METODOS.....	91
7.7 COMPORTAMIENTO DE LOS INHIBIDORES.....	93
8. CONCLUSIONES.....	101
9. BIBLIOGRAFIA.....	102

# 1. INTRODUCCION

## 1. INTRODUCCION

La corrosión metálica es el resultado del ataque del material por el medio que lo rodea.

En la industria química mexicana, los problemas de corrosión son debidos principalmente a:

- corrosión atmosférica
- corrosión por soluciones químicas
- corrosión a temperaturas elevadas
- corrosión por aguas saladas
- corrosión por suelos
- corrosión por aguas dulces

En la figura 1, se proporciona un diagrama de barras que muestra la frecuencia de cada tipo; se observa que la corrosión atmosférica y la corrosión por soluciones químicas son las más frecuentes (1).

Avila M.J. y colaboradores (1) consideran que los métodos de protección más usados para combatir la corrosión son:

- a) Control de la corrosión mediante recubrimiento por pintura.
- b) Control de la corrosión por metales y aleaciones resistentes a la corrosión.
- c) Control de la corrosión por uso de inhibidores.
- d) Control de la corrosión por recubrimientos metálicos.
- e) Control de la corrosión por empleo de protección catódica.

En la figura 2, se presenta una gráfica con los porcentajes de utilización de los anteriores métodos, se observa que el control de la corrosión por el uso de inhibidores corresponde a un 15%.

Con respecto a los inhibidores, se pueden definir como sustancias químicas ó mezclas de ellas que adicionados en cierta concentración a un medio corrosivo, reducen eficazmente la velocidad de corrosión del metal en dicho medio (1).

El estudio de los inhibidores constituye un gran campo dentro de la ciencia de la corrosión y protección de metales. Su análisis es doblemente interesante. Desde el punto de vista electroquímico, se aportan nuevos

mecanismos de actuación de los sistemas. Por otro lado, son un banco de pruebas para las nuevas técnicas de ensayo en corrosión.

Los métodos estudio de los inhibidores pueden clasificarse en dos fundamentalmente:

1. Métodos gravimétricos.
2. Métodos electroquímicos.



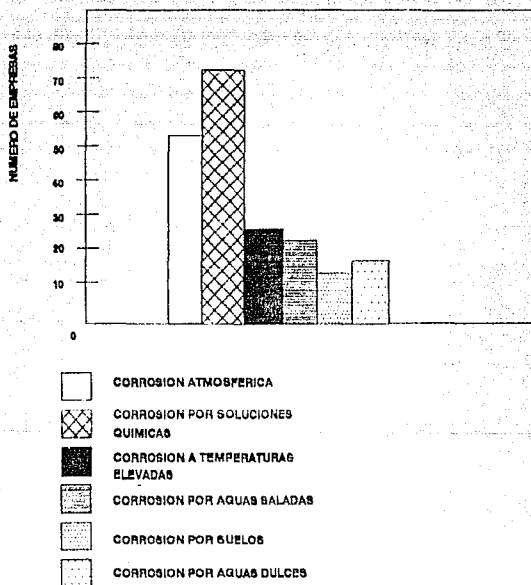
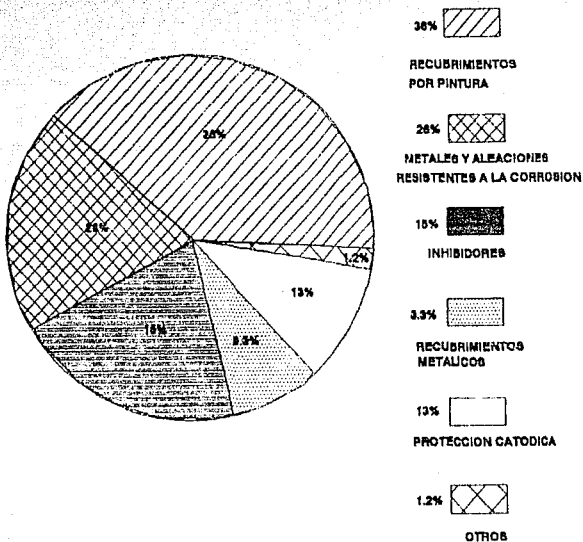


FIGURA 1. FRECUENCIA DE APARICION DE CADA TIPO DE CORROSION.



**FIGURA 2 . METODOS PREVENTIVOS DE LA CORROSION  
QUE CON MAYOR FRECUENCIA SE EMPLEAN.**

## **2. ASPECTOS FUNDAMENTALES**

## 2. ASPECTOS FUNDAMENTALES

La corrosión de los metales es en cierto sentido inevitable, debido a que son pocos los metales que se encuentran en estado natural, como el oro, platino, etc.; la mayoría de los metales existen en la naturaleza combinados con otros elementos químicos ( $O_2$ , S y Cl,) formando minerales como: óxidos, sulfuros y cloruros, y sólo por el esfuerzo del hombre pasan al estado metálico. Cuanto mayor es el trabajo necesario para esta transformación, mayor es la tendencia a volver a su estado original; teniendo en cuenta al mismo tiempo, el ambiente en que se encuentra expuesto: la atmósfera, agua de mar, salmueras, soluciones ácidas, neutras o alcalinas, etc. (1).

— En el caso del cobre, este se encuentra en estado libre en la naturaleza. Es un metal color rojo característico, muy dúctil y maleable. Es muy buen conductor de calor y de la electricidad. Es bastante denso.

La corrosión de los metales es un proceso espontáneo el cual es originado por la existencia de pilas electroquímicas, las cuales pueden ser de dos tipos:

a) Pilas galvánicas: cuando se hallan en contacto dos metales distintos.

b) Pilas de concentración: cuando existen regiones de actividad diversa en la superficie de un mismo metal.

En ambos casos se caracterizan por la existencia de una zona anódica que será el área más activa donde se localiza el ataque electroquímico; una zona catódica donde se lleva a cabo un proceso de reducción; y la presencia de un electrolito.

La zona más activa en una pila electroquímica se podrá predecir con ayuda de las series galvánica y electroquímica. Ejemplos de reacciones de reducción son las siguientes:



El cobre en la serie electroquímica presenta un potencial de 0.34V medido con respecto al del hidrógeno, que por definición se le asigna un valor de cero; por lo tanto se excluye la disolución con desprendimiento de hidrógeno que sufren casi todos los metales comunes en los ácidos no oxidantes como el clorhídrico, sulfúrico y el acético (1).

El cobre podría considerarse como un metal noble y resistente a la corrosión si no se presentasen otras reacciones, tales como la polarización producida por el oxígeno disuelto en el medio corrosivo o por otros agentes oxidantes, entre los cuales hay que contar a los iones cúpricos (divalentes) y férricos (trivalentes).

La tendencia de los dos estados de oxidación del cobre (monovalente y divalente) para formar compuestos complejos contribuyen en el proceso de la corrosión (3).

El cobre monovalente se oxida a divalente por la acción del oxígeno y en esa forma divalente puede actuar como oxidante (3).

## 2.1 INHIBIDORES DE CORROSION

El principio del funcionamiento de los inhibidores es polarizar la pila responsable de la corrosión, actuando en la superficie del (los) electrodo (s) por cualquiera de las siguientes formas:

- a) Adsorción de una película delgada sobre la superficie del metal.
- b) Formación de una capa pasivante, a veces de naturaleza desconocida y tan delgada que resulta inapreciable.
- c) Formación por conversión de una capa de productos de corrosión apreciable a simple vista.
- d) Modificación de las características corrosivas del medio, por formación de precipitados protectores que lo separan del metal, o bien eliminando o desactivando el constituyente corrosivo.

Estas formas de actuación de los inhibidores sobre la superficie del (los) electrodo (s) de la pila se traducen en impedimentos a la realización de los procesos parciales anódicos (oxidación del metal) o catódicos (reducción de algunos constituyentes) o bien, simultáneamente ambas reacciones. Otros incrementan la



resistencia óhmica del sistema electrolítico, controlando eléctricamente el desarrollo de uno o ambos procesos parciales (5).

El efecto común de cualquier tipo de inhibidor es la reducción de la intensidad de corrosión, es decir, de la actividad de las pilas locales responsables del ataque (5).

Los inhibidores de corrosión se pueden clasificar según diversos criterios. De acuerdo a su mecanismo de actuación.

1. Inhibidores anódicos.
2. Inhibidores catódicos.
3. Inhibidores mixtos.

#### 2.1.1 INHIBIDORES ANODICOS

Son aquellos que tienden a oponerse a la reacción anódica, se conocen también como pasivantes, por dar lugar a la formación de una capa pasiva sobre el metal, algunos son oxidantes como cromatos, nitritos, molibdatos. La capa pasiva que se forma puede ser: óxido, fosfato, silicato, etc.; de acuerdo con la naturaleza del inhibidor y de las condiciones termodinámicas.

Los inhibidores anódicos oxidantes pueden, a la par frenar la reacción anódica del proceso de corrosión y favorecer la reacción catódica, precisamente por aportar el oxígeno necesario para dicho proceso. A concentraciones demasiado bajas estos inhibidores se vuelven peligrosos porque, por una parte, no bloquean todos los puntos anódicos del metal y por otra, favorecen la reacción catódica, a pesar de que el ataque global se haya reducido, y se dará lugar a una intensa corrosión localizada.

Los inhibidores anódicos ofrecen ciertos riesgos a pesar de que suelen ser los más eficaces cuando se hallan en concentraciones suficientes (5).

### 2.1.2 INHIBIDORES CATODICOS

Son aquellos que tienden a oponerse a la reacción catódica; como reducir la reducción de iones hidrógeno a hidrógeno gas en medio ácido, tal es el caso de algunos cationes  $As^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$  y  $Sb^{3+}$  que se depositan sobre las zonas catódicas y es el metal correspondiente depositado el que impide o frena la reacción (5).

Otro grupo de inhibidores actua bloqueando las zonas catódicas aprovechando el incremento de la alcalinidad en las zonas adyacentes al catódo, de ésta manera, iones como  $\text{Ca}^{2-}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  pueden precipitar como óxidos para formar una capa protectora sobre el metal.

Otro grupo de inhibidores actuan reaccionando con el oxigeno disuelto, por ejemplo los sulfitos que al combinarse se transforman en sulfatos, impidiendo de ésta manera que la reacción de reducción del oxígeno,



se desplace de izquierda a derecha con lo que queda inhibido el proceso catódico (12).

### 2.1.3 INHIBIDORES MIXTOS

Son aquellos que frenan simultaneamente las semireacciones anódica y catódica.

## 2.2 METODOS DE EVALUACION DE LOS INHIBIDORES

El mecanismo de control de la corrosión por el uso de inhibidores es de naturaleza electroquímica, por esta razón, los métodos de estudio de los inhibidores no difieren de los empleados en fenómenos de corrosión.

Ambos procesos, corrosión e inhibición han sido evaluados por varias técnicas las cuales pueden clasificarse en general en:

- Métodos gravimétricos;

La eficacia de un inhibidor se mide en función de la pérdida de peso del metal en condiciones idénticas en soluciones con y sin inhibidor. La velocidad de corrosión se expresa en función de la pérdida de masa por unidad de tiempo y de superficie.

Es un método que no permite conocer los mecanismos del proceso de inhibición, resulta útil cuando se trata de una corrosión uniforme pero no en procesos de corrosión localizada; otra desventaja es la necesidad de grandes períodos de exposición.

Por métodos gravimétricos Desal y Rana (14), analizaron algunos inhibidores de corrosión para proteger el cobre en soluciones de NaOH, en la tabla 1 se muestra el porcentaje de inhibición encontrado para cada uno en una solución de NaOH 0.2N.

#### - Métodos electroquímicos

Recientemente se han desarrollado métodos basados en conceptos electroquímicos, usando instrumentos que proporcionan velocidades de corrosión en probetas del metal en estudio expuestas en ambientes corrosivos.

Por estos métodos es posible conocer en cual de las reacciones, la anódica (disolución metálica), la catódica (reducción) o en ambas es sobre la que actúa el inhibidor.

También es posible obtener valores instantáneos de la velocidad de corrosión así como aportar mecanismos que permiten explicar los fenómenos de corrosión/inhibición.

A continuación se describen algunos métodos electroquímicos para el estudio de los inhibidores de corrosión (2).

**TABLA 1 PORCIENTO DE INHIBICION DEL COBRE  
EN UNA SOLUCION 0.2N DE NaOH.  
(POR METODOS GRAVIMETRICOS)**

INHIBIDOR	CONCENTRACION	%INHIBICION
PIROGALOL	1.0	82
RESORCINOL	1.0	100
B-NAFTOL	1.0	100
m-CRESOL	1.0	23
GLUCOSA	1.0	90
$\alpha$ -NAFTOL	0.5	80
$\alpha$ -NAFTOL	1.0	--
CATECOL	0.1	75
CATECOL	1.0	0

### 2.2.1 POTENCIAL DE CORROSION

En la celda electroquímica los potenciales de equilibrio  $E^{\circ}$  de cada una de las reacciones que se llevan a cabo simultáneamente se desvían de su valor para alcanzar un potencial de electrodo llamado potencial de corrosión  $E_{corr}$ , en donde la corriente anódica de disolución  $i_a$  es igual a la corriente catódica  $i_c$  y por lo tanto no hay flujo neto de electrones.

$$i_a = i_c = i_{corr}$$

A este flujo de electrones generados en la reacción de disolución el cual es igual al flujo de electrones consumidos en la reacción de reducción se le llama densidad de corriente.

La desviación de las condiciones de equilibrio por el paso de corriente desplazará el  $E_{corr}$  modificando las magnitudes de las velocidades anódicas y catódicas, produciéndose un flujo neto de electrones.

La densidad de corriente  $i$  para condiciones de no equilibrio era dada por la ecuación de Butler-Volmer.

$$i = i_{corr} [\exp(\alpha_a n F / RT (E - E_{corr})) - \exp(\alpha_c n F / RT (E - E_{corr}))] \quad (1)$$

donde:

$i_{corr}$  : densidad de corriente de intercambio en condiciones de equilibrio.

$\alpha_a, \alpha_c$  : coeficientes de transferencia anódica y catódica respectivamente

$n$  : número de electrones involucrados

$F$  : constante de Faraday

$R$  : constante de los gases

$T$  : temperatura absoluta

$E_{corr}$  : potencial de corrosión

$E$  : potencial aplicado

Si se define el sobrepotencial como la diferencia entre el potencial aplicado y el potencial de corrosión,

$$\mu = E - E_{corr} \quad (2)$$

Se puede reescribir la ecuación (1)

$$i = i_{corr} [(\exp(\alpha_a n F / RT \mu)) - (\exp(\alpha_c n F / RT \mu))] \quad (3)$$



La expresión (3) es la forma más conocida de la ecuación de Butler-Volmer. Es fundamental en la cinética de los procesos de corrosión y muestra la forma en que la densidad de corriente varía con el sobrepotencial, con la densidad de corriente de intercambio en condiciones de equilibrio y con los coeficientes de transferencia.

La curva corriente-potencial de esta ecuación se muestra en la figura 3. La curva sólida muestra la corriente total, la cual es la suma de los componentes  $i_a$  e  $i_c$  mostradas en las líneas discontinuas.

En el estudio de los inhibidores de corrosión puede ocurrir una variación del potencial de corrosión  $E_{corr}$  debido a la interacción de los inhibidores en la interfase metal/electrolito.

Generalmente, cuando un inhibidor influye sólo en la reacción catódica, el potencial de corrosión  $E_{corr}$  pasa a valores más negativos, cuando actúa sobre la reacción anódica el  $E_{corr}$  tiende a valores más positivos y por último cuando el inhibidor actúa sobre ambas reacciones las variaciones de  $E_{corr}$  son mínimas con respecto al potencial de corrosión de la solución sin inhibidor como se muestra en la figura (4).

Uligh (17) sugiere que para desviaciones menores a  $\pm 100$  mV puede considerarse que se trata de un inhibidor mixto aunque el efecto en ambas semirreacciones no sea en igual magnitud.

Este método debe considerarse semicualitativo sobre lo que puede estar sucediendo en el proceso.

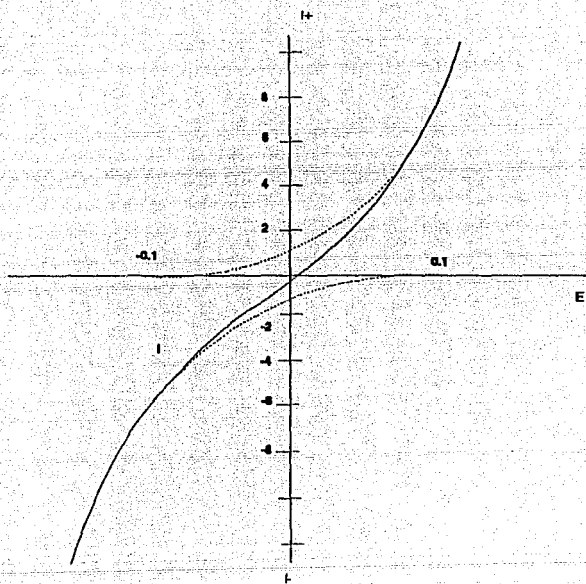


FIGURA 3. CURVA CORRIENTE-POTENCIAL OBTENIDA MEDIANTE LA ECUACION 3

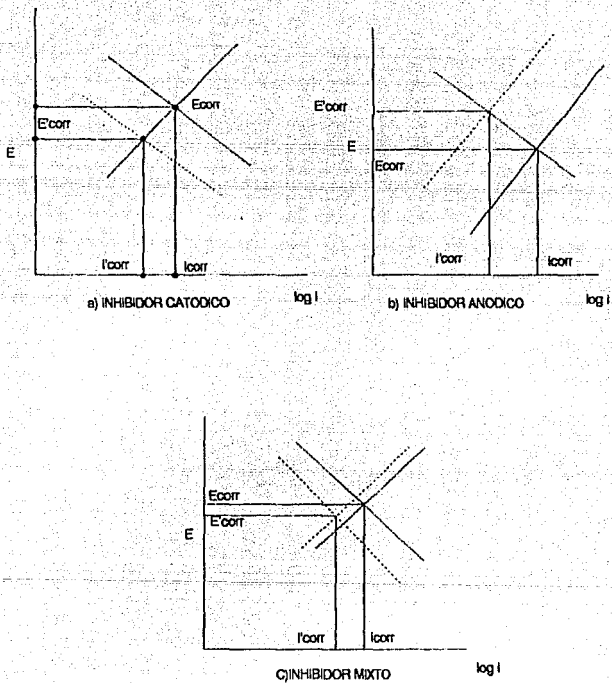


FIGURA 4 VARIACION DEL POTENCIAL POR LA ACCION DEL INHIBIDOR

### 2.2.2 CURVAS DE POLARIZACION

Las curvas de polarización permiten establecer las relaciones entre las variables potencial e intensidad, éstas pueden ser de dos tipos: potencioestáticas y galvanostáticas. En el primer caso se obliga al electrodo de trabajo a adoptar un potencial con respecto al de referencia, midiendo la respuesta en intensidad. En el segundo caso, se aplica al sistema una señal de corriente constante y se observa la respuesta en potencial. Las curvas potencioestáticas son las más usadas en el estudio de los inhibidores de corrosión, sin embargo pueden ser empleadas ambas.

Por éste método es posible obtener directamente los valores de las velocidades de corrosión.

#### - Diagramas de Tafel

De la gráfica potencial aplicado versus logaritmo de la densidad de corriente se obtienen las rectas de Tafel, en el punto de intersección se obtiene la intensidad de corrosión, figura 5, la cual puede convertirse en velocidad de corrosión a partir de la ley de Faraday.

Para altos sobrepotenciales, la densidad de corriente total es prácticamente la de oxidación lo que permite ignorar el segundo término de la ecuación 3, reescribiéndola en forma logarítmica se tiene que:

$$\log i_a = \log i_{corr} + \alpha_a n F / RT \mu \quad (4)$$

con  $\beta_a = \alpha_a n F / RT$  la ecuación 4 se puede escribir:

$$\log i_a = \log i_{corr} + \beta_a \mu \quad (5)$$

Mientras que para potenciales menores del potencial de corrosión, (el primer término de la ecuación (3) se desprecia):

$$\log i_c = \log i_{corr} - \alpha_c n F / RT \mu \quad (6)$$

con  $\beta_c = \alpha_c n F / RT$ , tenemos

$$\log i_c = \log i_{corr} - \beta_c \mu \quad (7)$$

A las ecuaciones (5) y (7) se les conoce como ecuaciones de Tafel y permiten conocer las densidades de corriente total anódica y catódica (5).

La relación de Tafel es la ecuación de una recta , la variable dependiente es la corriente representada en forma logarítmica y la variable independiente es el sobrepotencial  $\mu$ .

Esta técnica es aplicable fundamentalmente a sistemas que representan bien definidas las rectas de Tafel, es decir, cuando se trata de sistemas bajo control de transferencia de carga. Situaciones en las que no aplica este método son:

- cuando se trata de metales rugosos
- cuando se presenta un ataque selectivo
- cuando hay desorción del inhibidor

En la figura (5) se muestra el diagrama de Tafel ( $\log i$  vs.  $E$ ) para un proceso de corrosión.

En estas curvas de polarización la influencia de un inhibidor es apreciable desde el primer momento, ya que se observa modificación en la misma, ver figura (6).

Para el caso un inhibidor anódico, es de esperarse en general que el potencial de corrosión  $E_{corr}$  aumente y la corriente de corrosión  $i_{corr}$  disminuya en el sistema con inhibidor con respecto al sistema sin inhibidor. Para un control catódico, el potencial de corrosión  $E_{corr}$  y la corriente de corrosión  $i_{corr}$  disminuirán. Y finalmente para un inhibidor mixto, el potencial de corrosión  $E_{corr}$  permanecerá casi constante y la corriente de corrosión disminuirá (9).



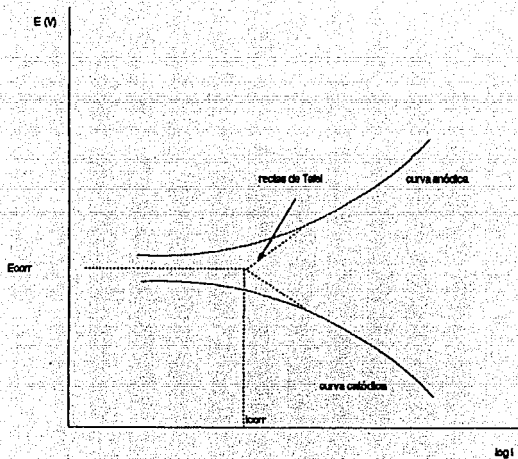


FIGURA 5. DIAGRAMA DE TAFEL PARA PROCESO DE CORROSION.

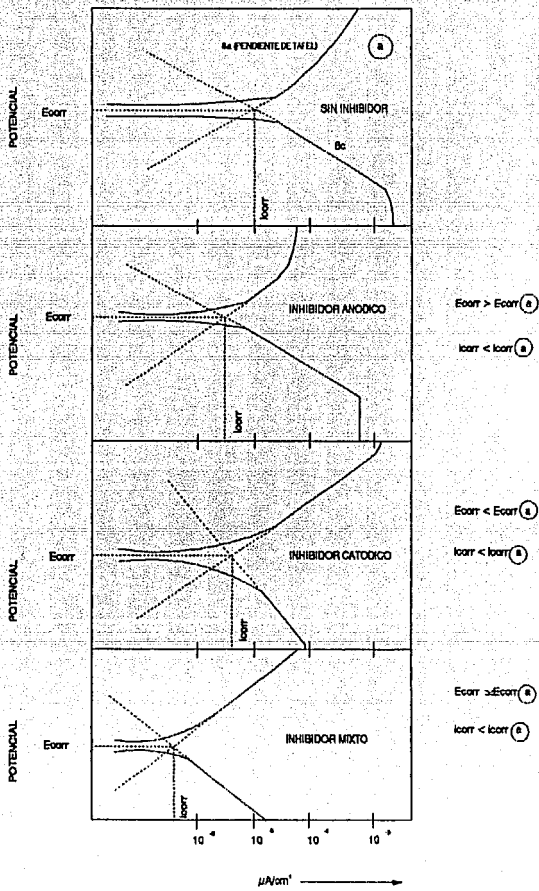


FIGURA 6 PRINCIPALES MODIFICACIONES PRODUCIDAS POR LOS DISTINTOS TIPOS DE INHIBIDORES EN LAS CURVAS DE POLARIZACION.

### 2.2.3 RESISTENCIA A LA POLARIZACION

Es uno de los métodos más utilizados, estima velocidades de corrosión mediante ensayos de polarización, se trata de un método sencillo, rápido y por su carácter no destructivo debido a las pequeñas polarizaciones utilizadas, permite seguir con una sola probeta la evolución de la corrosión con el tiempo.

Básicamente consiste en la medida de la pendiente de la curva de potencial/densidad de corriente en el potencial de corrosión; considerando que las curvas de polarización son prácticamente rectas en los puntos muy cercanos al potencial de corrosión  $E_{corr}$ , ver figura (2).

Esta técnica se fundamenta en la ecuación de Butler-Volmer (3), considera que:

cuando:

$$x \rightarrow 0$$

$$e^x = 1+x$$

y

$$e^{-x} = 1-x$$

De esta manera la ecuación de Butler-Volmer (3) en los puntos muy cercanos a  $E_{corr}$  puede escribirse como:

$$I = i_{corr}(\alpha_n F/RT - \alpha_c F/RT)$$

En el caso de una reacción sencilla controlada por transferencia de carga, Stern-Geary propusieron una solución a la ecuación de Butler-Volmer para bajos sobrepotenciales, en la que relacionan la corriente de corrosión con la resistencia a la polarización  $R_p$ :

$$i_{corr} = (\beta_a \beta_c / 2.3(\beta_a + \beta_c)) * (1/R_p) \quad (8)$$

si;

$$B = \beta_a \beta_c / (2.3(\beta_a + \beta_c)) \quad (9)$$

y

$$R_p = \Delta E / \Delta I \quad (10)$$

La ecuación (8) quedaría como:

$$i_{corr} = B/R_p \quad (11)$$

donde:

$i_{corr}$  = corriente de corrosión

$\beta_a, \beta_c$  = pendiente anódica y catódica de Tafel

$R_p$  = pendiente de la gráfica potencial-corriente en el potencial de corrosión.

$B$  = constante de corrosividad

Este tipo de medidas se realizan aplicando una polarización de  $\pm 10$  mV y anotando la respuesta en intensidad. Cuanto más pequeña sea el valor de  $R_p$  mayor será la velocidad de corrosión. Este método es aplicable para los siguientes casos:

- La corrosión debe ser uniforme.
- Los mecanismos de corrosión deben ser los mismos mientras se realiza la medida.
- La resistencia óhmica debe ser pequeña comparada con la de polarización (2).

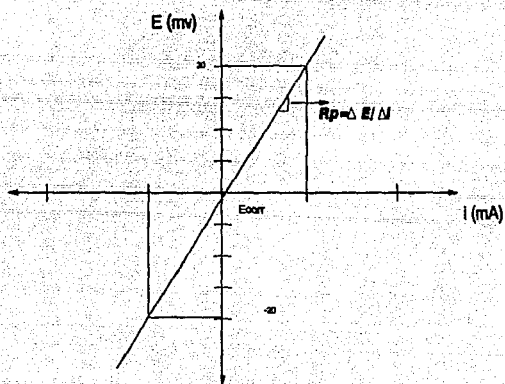


FIG. 7 RESISTENCIA A LA POLARIZACION

#### 2.2.4 METODO DE LOS CUATRO PUNTOS

El método de resistencia a la polarización usado para determinar velocidades de corrosión requiere de conocer las pendientes de Tafel en un rango lineal muy estrecho, cerca del potencial de corrosión,  $E_{corr}$ , pero si existen diferencias entre los valores de las pendientes (debe ser una línea recta que pasa por el origen) se incrementará el error para determinar la corrosión del proceso.

El método de los cuatro puntos determina la corriente de corrosión y la pendientes de Tafel de las curvas de polarización en los puntos cercanos al potencial de corrosión.

Para calcular  $i_{corr}$ , de las curvas de polarización se seleccionan cuatro potenciales cercanos al  $E_{corr}$ , dos de la curva anódica ( $\Delta E$  y  $2\Delta E$ ) y dos de la curva catódica ( $-\Delta E$  y  $-2\Delta E$ ). Se sugiere que estos puntos se localicen por abajo del rango de Tafel debido a que en esta región no existe una marcada curvatura y además están ausentes la caída de voltaje óhmico y de polarización por concentración. J.Jankowski y R.Juchniewicz (1), sugieren valores de  $\Delta E = \pm 10$  mV.

Ellos consideran que la curva de polarización es descrita por la ecuación (12).

$$i = i_{corr}(\exp(\Delta E/\beta_{1a}) - \exp(-\Delta E/\beta_{2c})) \quad (12)$$

donde:

$\beta_{1a}$  = pendiente anódica.

$\beta_{2c}$  = pendiente catódica.

Considerando las siguientes relaciones:

$$X = \exp(\Delta E/\beta_{1a})$$

$$Y = \exp(-\Delta E/\beta_{2c})$$

$$i_1 = i_{corr}(X-Y)$$

$$i_{-1} = i_{corr}(Y^{-1}-X^{-1})$$

$$i_2 = i_{corr}(X^2-Y^2)$$

$$i_{-2} = i_{corr}(Y^{-2}-X^{-2})$$

se obtiene por medio de arreglos algebraicos la expresión matemática que permite evaluar la corriente de corrosión:

$$i_{corr} = (i_1 i_{-1}) / (i_2 i_{-2} - 4 i_1 i_{-1})^{1/2} \quad (13)$$



donde

$i_1$  = corriente en el potencial  $\Delta E$

$i_{-1}$  = corriente en el potencial  $-\Delta E$

$i_2$  = corriente en el potencial  $2\Delta E$

$i_{-2}$  = corriente en el potencial  $-2\Delta E$

Para determinar las pendientes de Tafel, se calcula el factor B con la ecuación (14) y posteriormente las pendientes anódicas y catódicas con las ecuaciones (15) y (16) respectivamente.

$$B = \Delta E / (\cosh^{-1}(i_2 i_{-2} / 2i_1 i_{-1}) - 1) \quad (14)$$

$$\beta_a = \Delta E / \log(i_1 / i_{corr} (1 - \exp(-\Delta E/B))) \quad (15)$$

$$\beta_c = B_a B \ln 10 / B_a - B \ln 10 \quad (16)$$

### 2.2.5 METODO DE BANDY.

Bandy (11) propone un método analítico que permite determinar simultáneamente la resistencia a la polarización  $R_p$  y las pendientes de Tafel. Para calcular la  $i_{corr}$ , al igual que el método de los cuatro puntos, propone seleccionar de las curvas de polarización, cuatro datos cercanos al potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ), dos de la curva anódica ( $\Delta E$  y  $2\Delta E$ ) y dos de la curva catódica ( $-\Delta E$  y  $-2\Delta E$ ):

$i_1$  = corriente en el potencial  $\Delta E$

$i_{-1}$  = corriente en el potencial  $-\Delta E$

$i_2$  = corriente en el potencial  $2\Delta E$

$i_{-2}$  = corriente en el potencial  $-2\Delta E$

Para evaluar la velocidad de corrosión  $i_{corr}$  se calcula  $m$  con la ecuación 17:

$$\frac{(i_1(i_{-1}/i_1)^n)/(i_2(i_{-2}/i_2)^n) - 1}{(i_1(i_{-1}/i_1)^n)/(i_2(i_{-2}/i_2)^n) - 1} = \frac{(\Delta E + (m^2(\Delta E)^2/6))}{(\Delta E + (m^2(2\Delta E)^2/6))} \quad (17)$$

donde

$$m = \left\{ \frac{\Delta E - 2\Delta E \left( \frac{i_1(i_{-1}/i_1)^n}{i_2(i_{-2}/i_2)^n} \right)}{(2\Delta E^2/6 \left( \frac{i_1(i_{-1}/i_1)^n}{i_2(i_{-2}/i_2)^n} \right) - \Delta E^2/6)} \right\}^n \quad (18)$$

Sustituyendo este valor de  $m$  en la ecuación (19) se obtiene el valor de  $R_p$ :

$$R_p = [(m^2(\Delta E)^2)/6 + \Delta E]/(i_1 - i_2) \quad (19)$$

El valor de la  $i_{corr}$  se determina con la ecuación (20).

$$i_{corr} = (2mR_p)^{-1} \quad (20)$$

Para evaluar las pendientes de Tafel se resuelven las ecuaciones (21) y (22) y se obtiene los parámetros  $b_a$  y  $b_c$  que se substituyen en las ecuaciones (23) y (24) para calcular los valores de las pendientes anódicas y catódicas respectivamente.

$$1/b_a + 1/b_c = (\ln i_1/i_2)/\Delta E \quad (21)$$

$$1/b_a + 1/b_c = [1 - (i_1 R_p (i_1/i_2))^6 - \Delta E] / 6(\Delta E)^2 \quad (22)$$

$$\beta_a = b_c/0.434 \quad (23)$$

$$\beta_c = b_a/0.434 \quad (24)$$

### **3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

### 3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los métodos gravimétricos para el estudio de la corrosión de metales y sus aleaciones son muy usados, sin embargo, presentan algunas desventajas tales como: se requieren períodos muy largos de exposición, sólo son aplicables a sistemas sometidos a corrosión uniforme, no es posible establecer el efecto del inhibidor en las reacciones involucradas, por otro lado las ventajas de las técnicas electroquímicas como la rapidez en las determinaciones, facilidad de conocer el mecanismo por el cual ocurre el proceso de inhibición y una mayor precisión, han hecho posible que actualmente éstas técnicas sean cada vez más ampliamente usadas.

Debido a lo anterior, es de interés evaluar el efecto de los inhibidores: pirogalol, resorcinol,  $\beta$ -naftol, *m*-cresol, glucosa,  $\alpha$ -naftol y catecol sobre la corrosión del cobre en medios alcalinos mediante técnicas electroquímicas.

## 4. O B J E T I V O S

#### 4. OBJETIVOS

1. Realizar un estudio electroquímico de inhibidores de corrosión para el cobre en medio alcalino.
2. Determinar el efecto de los inhibidores sobre las reacciones anódica y catódica para caracterizarlos como anódicos, catódicos o mixtos.
3. Determinar la eficiencia de los inhibidores analizados.
4. Comparar la precisión y rapidez de los métodos electroquímicos con respecto a los gravimétricos.

## 5. HIPOTESIS



## 5. HIPOTESIS

La aplicación de técnicas electroquímicas permitirá evaluar el efecto sobre las reacciones anódica y catódica así como la eficiencia de inhibidores como: pirogalol, resorcinol,  $\beta$ -naftol, m-cresol, glucosa,  $\alpha$ -naftol, y catecol en la inhibición de la corrosión que sufre el cobre en medios alcalinos.

## 6. DESARROLLO EXPERIMENTAL

## 6. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

Para satisfacer el objetivo de este estudio, se llevó a cabo el siguiente desarrollo experimental.

### 6.1 MATERIAL Y EQUIPO.

Las mediciones fueron realizadas en una celda convencional de tres electrodos según se muestra en la figura (8). Como electrodo de trabajo se utilizó una barra de cobre con un área transversal de  $0.0635 \text{ cm}^2$ , la cual se encapsuló con resina epóxica tal como se muestra en la figura (9). Se usó una malla de platino de  $2 \times 2 \text{ cm}^2$  como contraelectrodo y como electrodo de referencia se empleó un electrodo de calomel saturado (ECS); todos los potenciales están referidos a éste electrodo.

Como electrolito base se empleó una solución de NaOH 0.2N a temperatura ambiente y se estudió el efecto inhibitor de la corrosión del cobre en éste medio de siete inhibidores: pirogalol, resorcinol,  $\beta$ -naftol, m-cresol, glucosa,  $\alpha$ -naftol y catecol. En la tabla 6.1 se muestra la composición de los electrolitos utilizados.

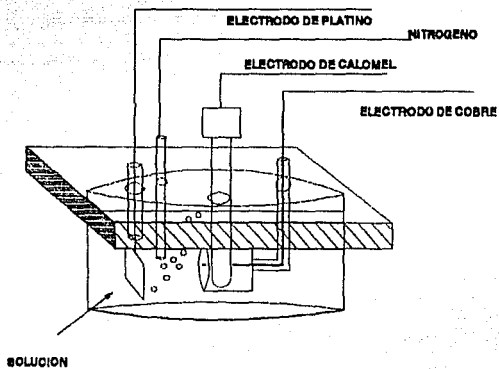


FIGURA 6 . CELDA DE TRABAJO

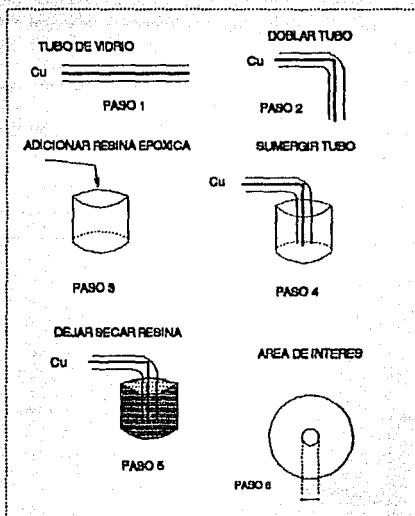


FIGURA 6. PREPARACION DEL ELECTRODO DE COBRE

TABLA 6.1 SOLUCIONES ELECTROLITICAS

SOLUCION ELECTROLITICA	CONCENTRACION DEL INHIBIDOR % EN PESO
NaOH 0.2N + SIN INHIBIDOR	—
NaOH 0.2N + PIRÓGALOL	1
NaOH 0.2N + RESORCINOL	1
NaOH 0.2N + B-NAFTOL	1
NaOH 0.2N + m-CRESOL	1
NaOH 0.2N + GLUCOSA	1
NaOH 0.2N + $\alpha$ -NAFTOL	0.5
NaOH 0.2N + $\alpha$ -NAFTOL	1
NaOH 0.2N + CATECOL	0.1
NaOH 0.2N + CATECOL	1

Previamente a la experimentación el electrodo de trabajo se pulió con lija grado 600 y con alumina de 0.5, 0.3 y 0.05 $\mu$ , se enjuagó con agua desionizada para después introducirlo en la solución electrolítica.

La celda se acopló a un potencióstato BAS modelo CV-27 y éste a un graficador BAS X-Y con objeto de realizar barridos de potencial y obtener las curvas corriente vs. potencial.

En la figura (9a) se muestra un esquema del sistema utilizado.

## 6.2 EVALUACION DE LOS INHIBIDORES.

Para evaluar los inhibidores por cada uno de los métodos se realizó lo siguiente:

### 6.2.1 POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO.

Para establecer el potencial de corrosión,  $E_{corr}$ , ó potencial a circuito abierto se determinó la diferencia de potencial entre el electrodo de (Cu) y el electrodo de referencia ECS en la solución de NaOH 0.2 N (sin

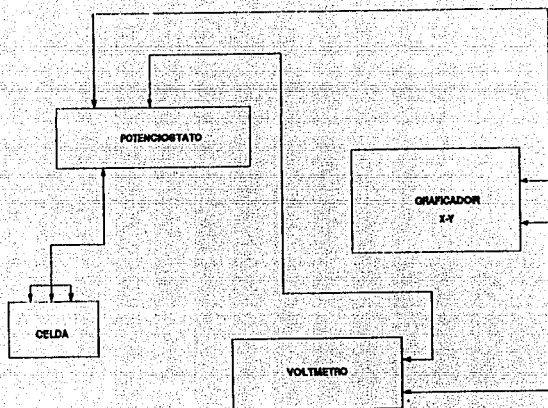


FIG. 8A SISTEMA UTILIZADO



inhibidor) y en las 9 soluciones electrolíticas conteniendo a los inhibidores. Para cada uno de estos sistemas se registró la variación de potencial en función del tiempo hasta obtener un valor constante, el cual fue considerado como el  $E_{c,orr}$ .

### 6.2.2 EXTRAPOLACION DE TAFEL.

A partir del  $E_{c,orr}$  se llevó a cabo un barrido de potencial en dirección catódica de  $-250$  mV a una velocidad de  $16$  mVs<sup>-1</sup> (curva catódica). Una vez alcanzado dicho potencial límite, el electrodo de trabajo se retiró de la celda experimental, posteriormente fue enjuagado, pulido e introducido nuevamente a la celda con la solución electrolítica renovada, se esperó el tiempo necesario para alcanzar el  $E_{c,orr}$  y se procedió a hacer un barrido de potencial nuevamente pero ahora en dirección anódica de  $+250$  mV a la misma velocidad (curva anódica).

Con los puntos corriente (I), potencial (E) de las curvas anódica y catódica obtenidas se procedió a graficar E vs log I para obtener las rectas de Tafel anódica y catódica descritas por las ecuaciones 5 y 7 respectivamente.

### 6.2.3 RESISTENCIA A LA POLARIZACION ( $R_p$ ).

#### Y METODO DE LOS CUATRO PUNTOS

El electrodo de trabajo pulido y enjuagado se introdujo a la celda que contenia la solución renovada, se esperó el tiempo necesario para alcanzar el  $E_{corr}$  y a partir de éste se afectuó un barrido de potencial en dirección catódica de  $-20$  mV a una velocidad de  $16$  mVs $^{-1}$  (curva catódica). Una vez alcanzado dicho potencial limite, el electrodo de trabajo se retiró de la celda, se pulió y enjuagó. Se renovó la solución y nuevamente fué introducido a la solución, se esperó a alcanzar el  $E_{corr}$  y se hizo un barrido de potencial pero ahora en dirección anódica de  $+20$  mV a la misma velocidad (curva anódica).

Con los puntos (i, E) de las curvas anódicas y catódicas obtenidas, se hizo un ajuste por mínimos cuadrados para obtener la pendiente  $R_p$ .

### 6.2.4 METODO DE BANDY

Se utilizaron las curvas de polarización obtenidas por lo métodos de  $R_p$  y cuatro puntos para calcular la  $i_{corr}$ .

## 7. ANALISIS DE RESULTADOS

## 7. ANALISIS DE RESULTADOS

En el presente estudio se evaluaron mediante métodos electroquímicos algunos inhibidores de corrosión para el cobre en una solución de NaOH 0.2N.

Los inhibidores estudiados fueron: pirogalol, resorcinol,  $\beta$ -naftol, m-cresol, glucosa,  $\alpha$ -naftol, catecol a una concentración del 1% en peso y el  $\alpha$ -naftol y el catecol al 0.5% y 0.1% respectivamente.

Para su evaluación se determinó el potencial de corrosión o potencial a circuito abierto  $E_{corr}$ , la velocidad de corrosión  $i_{corr}$  por los métodos de Tafel, cuatro puntos, resistencia a la polarización y el método de Bandy, y mediante la comparación de las pendientes obtenidas por el método de los cuatro puntos se caracterizaron como anódicos, catódicos o mixtos.

## 7.1 POTENCIAL DE CORROSION

La variación de potencial (E) en función del tiempo fue obtenido para cada una de las soluciones electrolíticas y a partir de él se estableció el potencial de corrosión ó potencial a circuito abierto ( $E_{corr}$ ).

En la figura 10 se muestra la variación de potencial con el tiempo del cobre en la solución de NaOH 0.2N sin inhibidor. Se observa que el potencial aumenta durante los primeros minutos, pero a partir de los 80 minutos aproximadamente la variación es pequeña para mantenerse a un valor constante de -0.246V después de 90 minutos, por lo que se tomó este valor como  $E_{corr}$ .

Para las soluciones electrolíticas restantes se observó un comportamiento similar. En la tabla 7.1 se resumen los valores de  $E_{corr}$  para cada sistema.

En el caso de la solución conteniendo resorcinol se presentaron problemas de estabilización del  $E_{corr}$ , motivo por el cual se fijaron criterios para establecerlo, de esta manera se consideró el  $E_{corr}$  cuando la variación del potencial registrada fuera del orden de 10 mV.

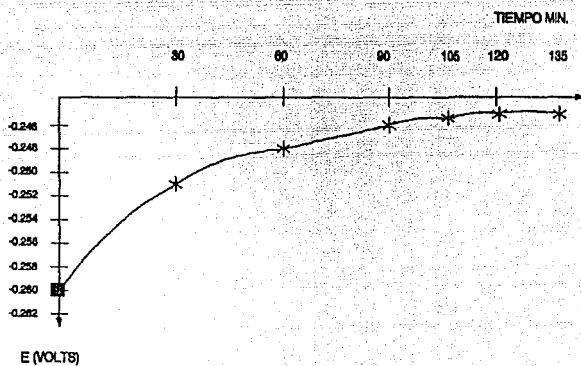


FIG. 10 VARIACION DEL POTENCIAL CON EL TIEMPO  
PARA EL SISTEMA  $\text{Cu}/\text{NiOH}$  O 2H.

**TABLA 7.1 POTENCIALES DE CORROSION DETERMINADOS EN CONDICIONES DE CIRCUITO ABIERTO**

SISTEMA	$E_{corr}$ (V)
NaOH 0.2N + SIN INHIBIDOR	-0.246
NaOH 0.2N + PIROGALOL 1%	-0.400
NaOH 0.2N + RESORCINOL 1%	-0.180
NaOH 0.2N + B-NAFTOL 1%	-0.236
NaOH 0.2N + m-CRESOL 1%	-0.217
NaOH 0.2N + GLUCOGA 1%	-0.320
NaOH 0.2N + $\alpha$ -NAFTOL 0.5%	-0.249
NaOH 0.2N + $\alpha$ -NAFTOL 1%	-0.238
NaOH 0.2N + CATECOL 0.1%	-0.530
NaOH 0.2N + CATECOL 1%	-0.500

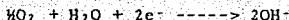
## 7.2 METODO DE EXTRAPOLACION DE TAFEL

En la figura 11 se muestra la curva de polarización anódica potenciodinámica del cobre en una solución de NaOH 0.2N, obtenida a partir del potencial a circuito abierto,  $E_{corr} = -0.246V$ , hasta un potencial de  $E = E_{corr} + 0.250V$ .

Se observa un incremento en la corriente debido a la corrosión del cobre de acuerdo a la reacción siguiente:



La curva de polarización catódica para el mismo sistema obtenida también a partir del  $E_{corr} = -0.246V$  hasta un potencial de  $E = E_{corr} - 0.250V$  se muestra en la figura 12; en este caso el incremento en la corriente catódica es debida a la reacción de reducción:





En la figura 13, se muestran ambas curvas de polarización.

A partir de las curvas de polarización (fig. 13) se obtuvieron los valores de potenciales (E) y corriente (i) y se graficó  $\log i$  vs sobrepotencial ( $E-E_{corr}$ ) (fig. 14). Se trazaron las líneas de Tafel y de su extrapolación se obtuvo la corriente de corrosión  $i_{corr}$  ( $1.10E-3$  mA) (ver figura 14).

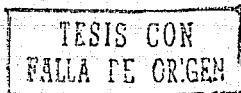
Con el punto ( $\log 10E-3, 0.666$ ) localizado sobre la curva anódica y el punto ( $\log 1.1E-3, 0$ ) (intersección de las rectas de Tafel) se evaluó la pendiente anódica:

$$\begin{aligned} \beta_a &= (0.666 - 0) / (\log 10E-3 - \log 1.1E-3) \\ &= 69.47 \text{ mV} \end{aligned}$$

Para la pendiente catódica con los puntos ( $\log 3.6E-3, -0.1518$ ) localizado sobre la curva catódica y ( $\log 1.1E-3, 0$ ) se evaluó la pendiente catódica:

$$\begin{aligned} \beta_c &= (-0.1518 - 0) / (\log 3.6E-3 - \log 1.1E-3) \\ &= 295.2 \text{ mV} \end{aligned}$$

De forma similar se obtuvieron los valores de  $i_{corr}$ ,  $\beta_a$  y  $\beta_c$  para los sistemas restantes, los cuales se muestran en la tabla 7.2, y las gráficas en las figuras 15 a 23.



Considerando como criterio si  $i_{corr}$  sin inhibidor  $>$   $i_{corr}$  con inhibidor, podemos establecer que el inhibidor si actúa como tal para el sistema Cu/NaOH 0.2N.

Del análisis de la tabla 7.2 se observó que el sistema NaOH 0.2N + m-cresol 1% no inhibe la corrosión del cobre en NaOH ( $1.10E-3$  mA S/I  $>$   $1.15E-3$  mA C/I). Del resto de los sistemas el que mejor la inhibe es el Cu/NaOH 0.2N + resorcinol 1% ( $1.10E-3$  mA S/I  $>$   $0.29E-3$  mA C/I). El orden de protección sería:

Resorcinol 1%  $>$  Glucosa 1%  $>$  Catecol 0.1%  $>$  Catecol 1%  $>$   $\alpha$ -naftol 1%  $>$   $\alpha$ -naftol 0.5 % = Pirogalol 1%  $>$  Sin inhibidor.

Por este método el trazado de las pendientes es muy subjetivo y depende de factores como el control difusional de oxígeno, reacciones acopladas, reproducibilidad, etc., por lo que generalmente se obtienen los valores de  $i_{corr}$ ,  $B_a$  y  $B_c$  por otros métodos.

$i$  (mA)

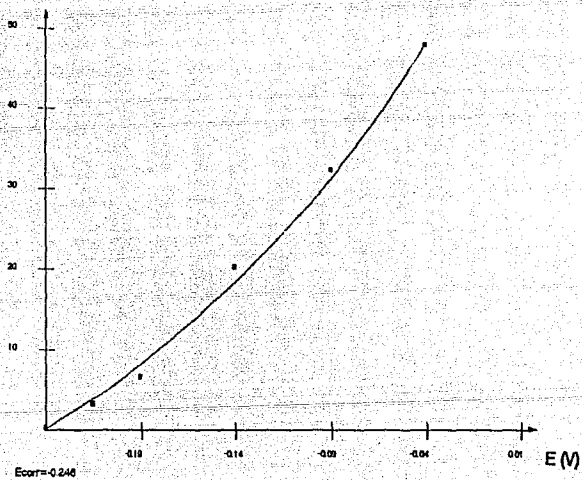


FIG. 11 CURVA DE POLARIZACION ANODICA PARA EL SISTEMA  $Cu^{2+}/Cu$  0.2M

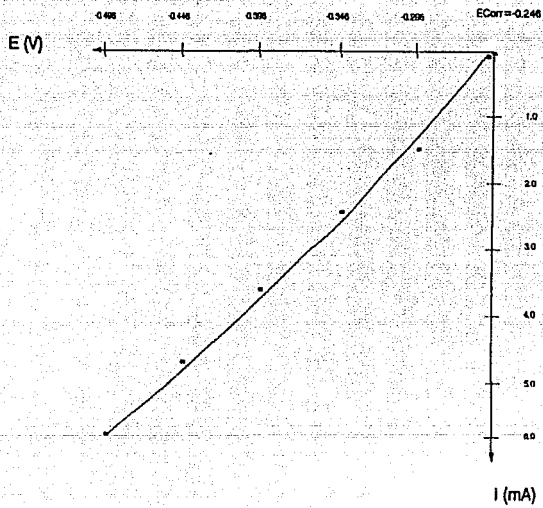


FIG. 12 CURVA DE POLARIZACIÓN CÁTODICA PARA EL SISTEMA Cu/Ni(OH)<sub>2</sub>

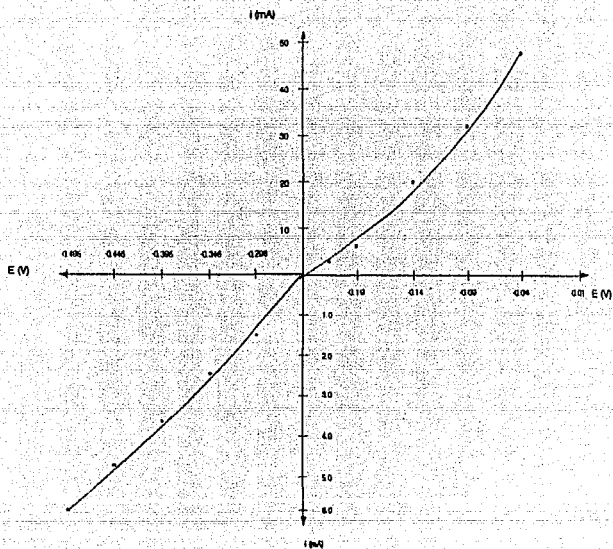


FIG. 13 CURVA DE POLARIZACION PARA EL SISTEMA  $\text{Cu}/\text{NaOH } 0.2\text{N}$

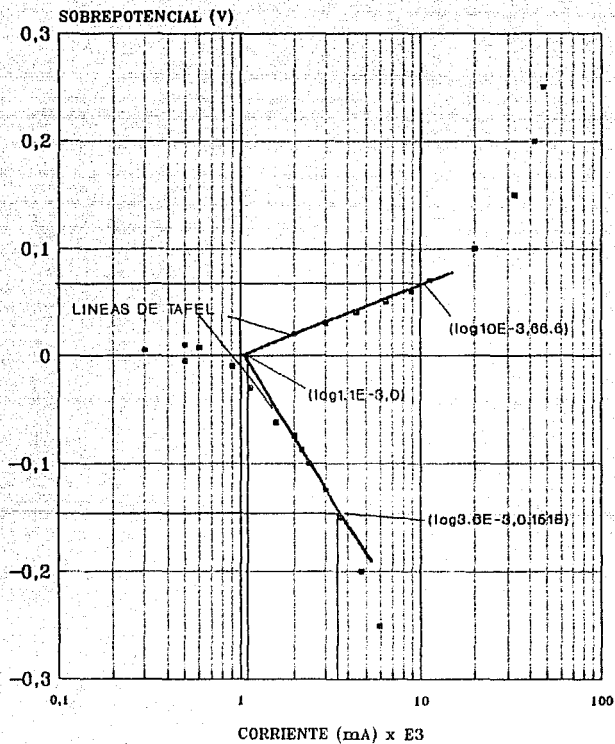


FIG. 14 CURVAS POTENCIODINAMICAS DEL COBRE EN UNA SOLUCION DE NaOH 0.2N V-16mVS

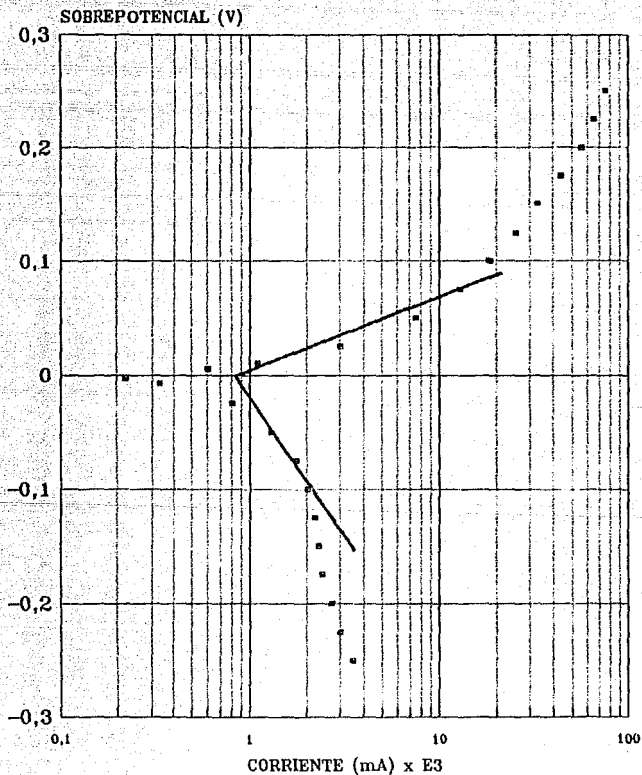


FIG. 15 CURVAS POTENCIODINAMICAS DEL COBRE EN UNA SOLUCION DE NaOH 0.2N + PIROGALLOL 1% V-16 mVS

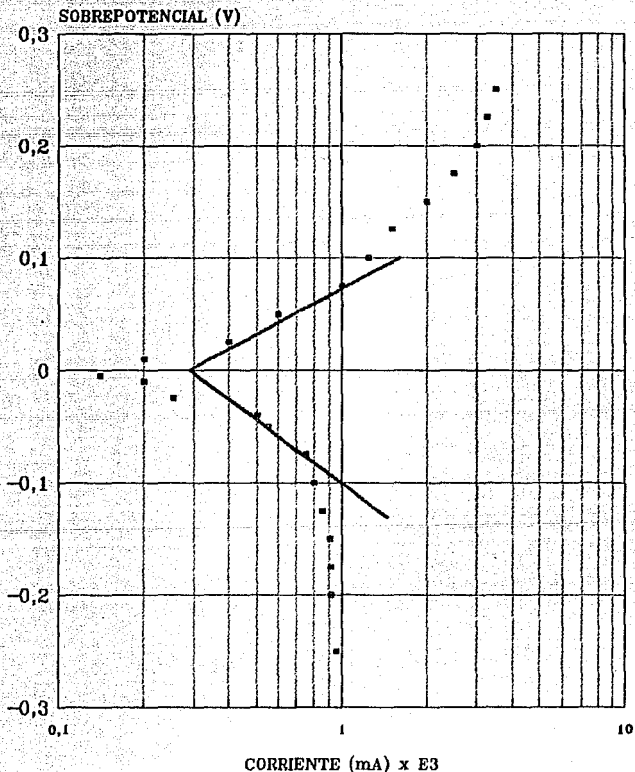


FIG. 16 CURVAS POTENCIODINAMICAS DEL COBRE EN UNA SOLUCION DE NaOH 0.2N + RESORCINOL 1% V-16 mVS



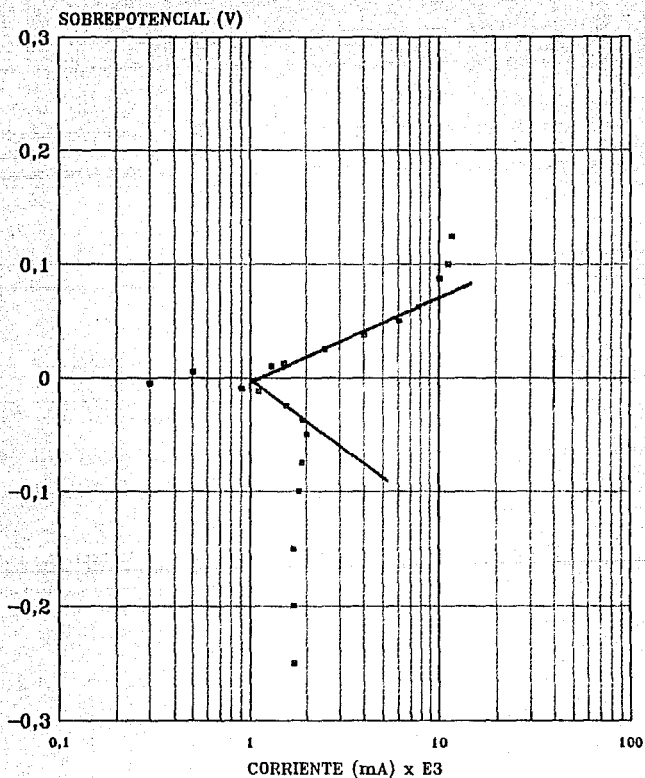


FIG. 29 CURVAS POTENCIODINAMICAS DEL COBRE EN UNA SOLUCION DE NaOH 0.2N +  $\beta$ -NAFTOL 1% V-16 mVS

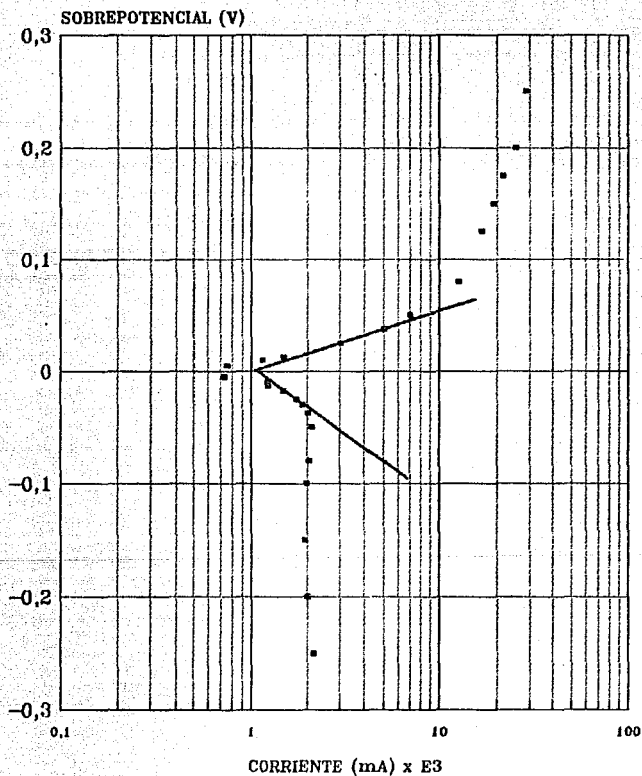


FIG. 18 CURVAS POTENCIODINAMICAS DEL COBRE EN UNA SOLUCION DE NaOH 0.2N + m-CRESOL 1% V-16 mVS

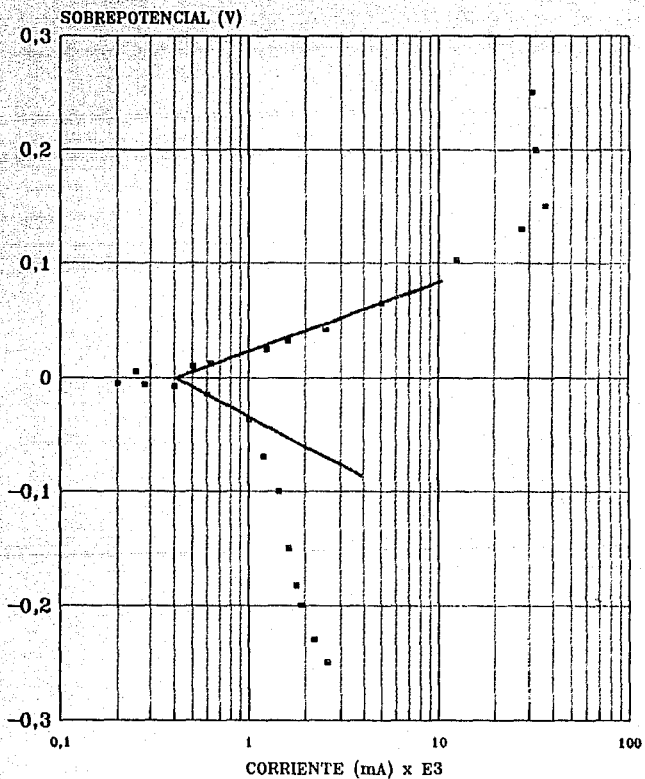


FIG. 19 CURVA POTENCIODINAMICA DEL COBRE EN UNA SOLUCION DE NaOH 0.2N + GLUCOSA 1% V-16 mVS

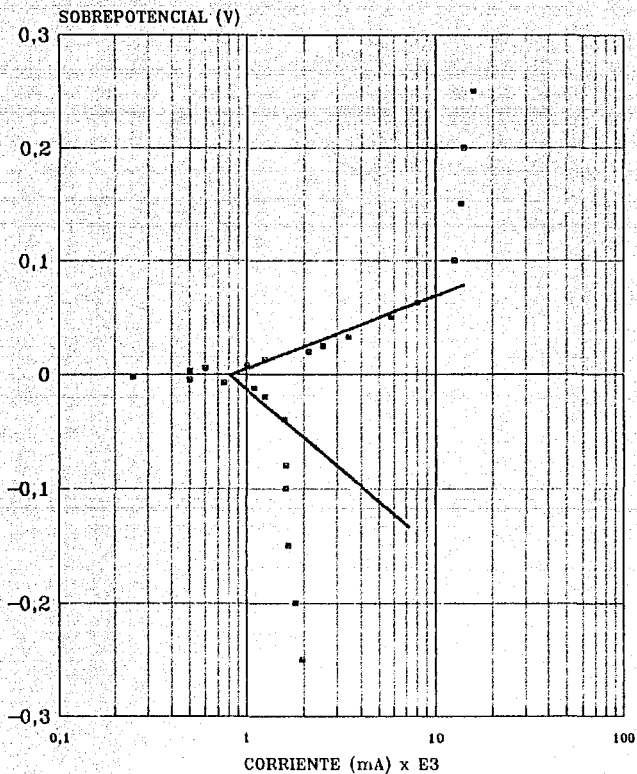


FIG. 20 CURVAS POTENCIODINAMICAS DEL COBRE EN UNA SOLUCION DE NaOH 0.2N + A-NAFTOL 0.5% V-18 mVS

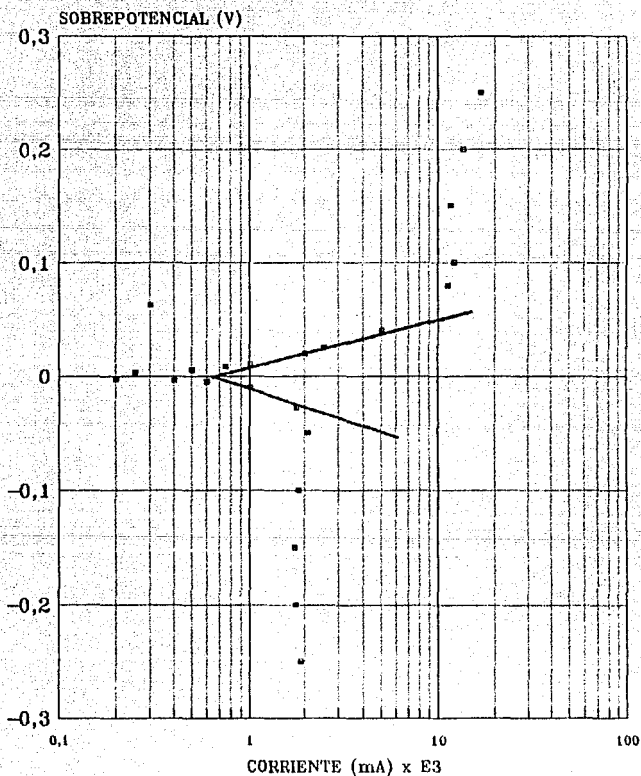


FIG. 21 CURVAS POTENCIODINAMICAS DEL COBRE EN UNA SOLUCION DE NaOH 0.2N + A-NAFTOL 1% V-16 mVS

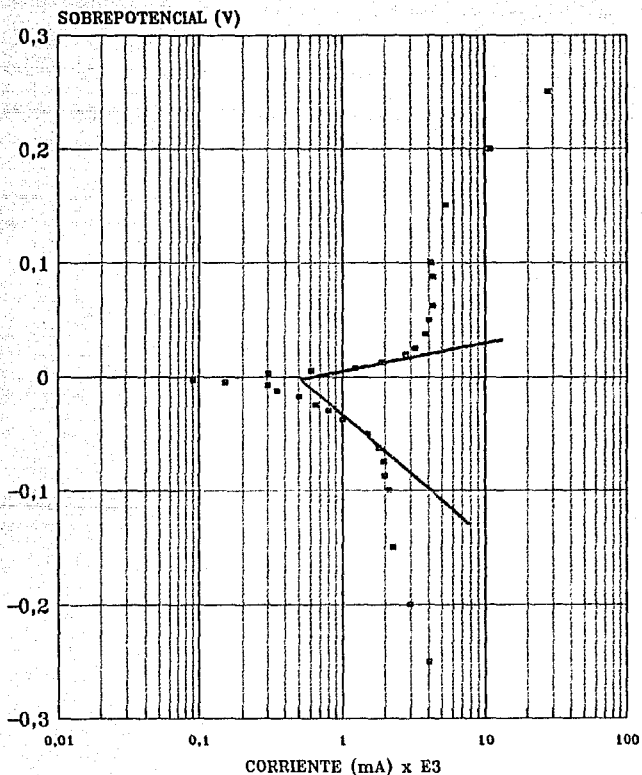


FIG. 22 CURVAS POTENCIODINAMICAS DEL COBRE EN UNA SOLUCION DE NaOH 0.2N + CATECOL 0.1% V-16 mVS

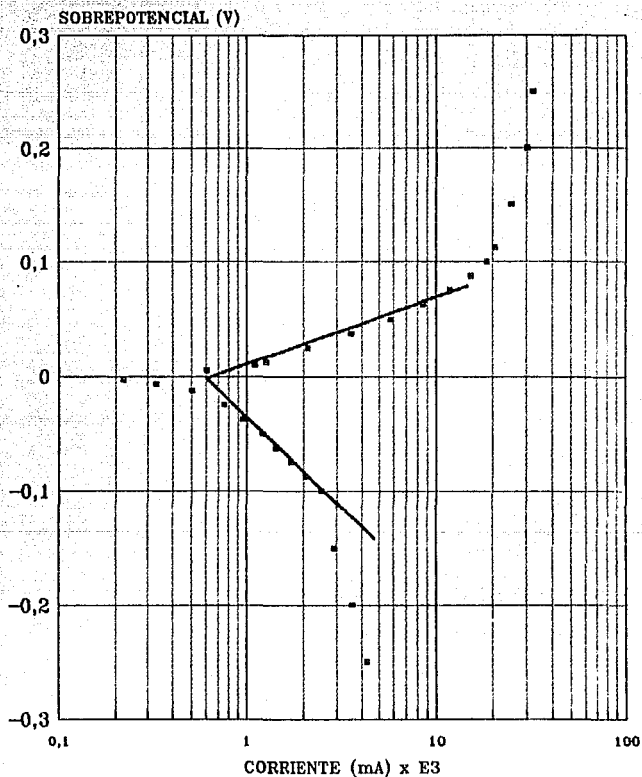


FIG. 23 CURVA POTENCIODINAMICA DEL COBRE EN UNA SOLUCION DE NaOH 0.2N + CATECOL 1% V-16 mVS

**TABLA 7.2 CORRIENTES DE CORROSION  $i_{corr}$  Y PENDIENTES ANODICAS  
 Y CATICAS ( $\beta_a$ ,  $\beta_c$ ) OBTENIDAS POR EL METODO DE EXTRAPOLACION DE TAFEL**

SISTEMA	$i_{corr}$ (mA)	$\beta_a$ mV/DEC	$\beta_c$ mV/DEC
NaOH 0.2N + SIN INHIBIDOR	1.10E-3	69.47	295.20
NaOH 0.2N + PIRÓGALOL 1%	0.80E-3	63.61	251.20
NaOH 0.2N + RESORCINOL 1%	0.29E-3	132.40	179.80
NaOH 0.2N + $\beta$ -NAFTOL 1%	1.00E-3	71.39	132.70
NaOH 0.2N + <i>m</i> -CRESOL 1%	1.15E-3	61.35	109.00
NaOH 0.2N + GLUCOSA 1%	0.40E-3	60.62	73.51
NaOH 0.2N + $\alpha$ -NAFTOL 0.5%	0.80E-3	65.88	121.70
NaOH 0.2N + $\alpha$ -NAFTOL 1%	0.65E-3	50.15	58.60
NaOH 0.2N + CATECOL 0.1%	0.42E-3	27.97	98.30
NaOH 0.2N + CATECOL 1%	0.60E-3	47.65	169.90



### 7.3 METODO DE RESISTENCIA A LA POLARIZACION

Para evaluar la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) definida como la pendiente de la curva potencial-corriente en el potencial de corrosión  $E_{corr}$ , de la curva de polarización mostrada en la figura 24, se hizo un ajuste por mínimos cuadrados utilizando los siguientes puntos:

$$\begin{array}{ll} \Delta E_1 = 10\text{mV} & i_1 = 0.5\text{E-}3 \\ \Delta E_{-1} = -10\text{mV} & i_{-1} = 0.4\text{E-}3 \\ E_0 = 0 & i_0 = 0 \end{array}$$

Obteniéndose un valor de  $R_p = 22131$

Debido a que este método requiere de las pendientes de Tafel para evaluar  $i_{corr}$ , (con la ecuación 8), se emplearon las obtenidas por el método de los cuatro puntos  $\beta_a = 71.4$  y  $\beta_c = 232.5$ .

$$i_{corr} = (\beta_a \beta_c) / (2.3(\beta_a + \beta_c)) (1/R_p) \quad (8)$$

$$i_{corr} = 1.07E-3 \text{ mA}$$

Los 9 sistemas restantes se analizaron de la misma manera; en las figuras 25 a 33 se muestran los puntos experimentales y las líneas de ajuste obtenidas; en la tabla 7.3 se resumen los valores obtenidos para  $R_p$  e  $i_{corr}$  para los 10 sistemas.

Se observa que para el sistema Cu/NaOH 0.2N resulta  $i_{corr} = 1.07E-3 \text{ mA}$ , por lo tanto los sistemas Cu/NaOH 0.2N +  $\beta$ -naftol 1%  $i_{corr} = 1.11E-3 \text{ mA}$ , Cu/NaOH 0.2N + m-cresol 1%  $i_{corr} = 1.17E-3 \text{ mA}$  no inhiben la corrosión. El mejor sistema de inhibición es el sistema Cu/NaOH 0.2N + resorcinol 1% con un  $i_{corr} = 0.32E-3 \text{ mA}$ .

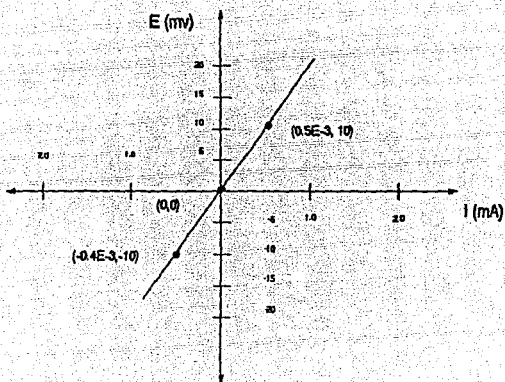


FIG. 24 RESISTENCIA A LA POLARIZACION PARA EL SISTEMA NaOH 0.2N.

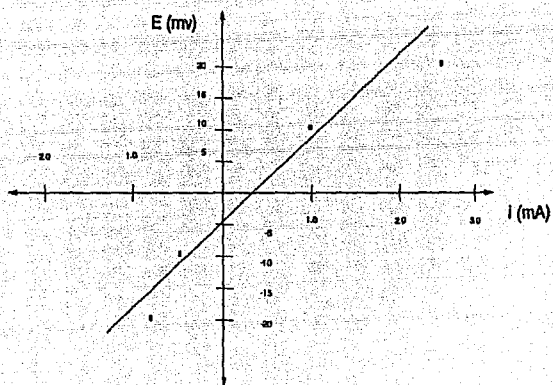


FIG. 28 RESISTENCIA A LA POLARIZACION PARA EL SISTEMA NaOH 0.2N + PIROGALOL 1%.

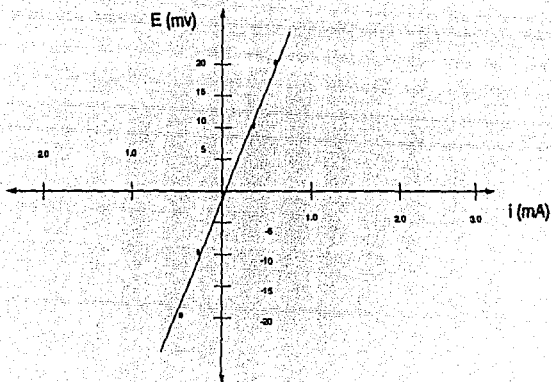


FIG. 26 RESISTENCIA A LA POLARIZACION PARA EL SISTEMA  $\text{NaOH } 0.2\text{N} + \text{RESORCINOL } 1\%$ .

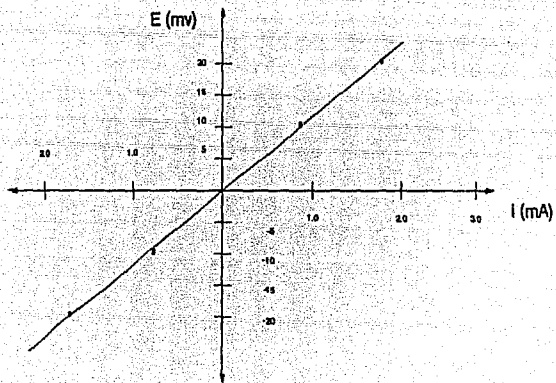


FIG. 27 RESISTENCIA A LA POLARIZACION PARA EL SISTEMA NaOH 0.2N + B-NAFTOL 1%.

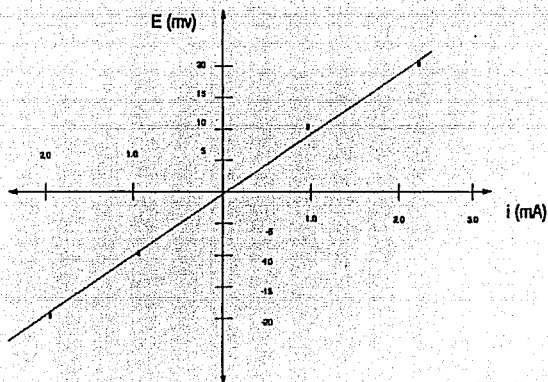


FIG. 28 RESISTENCIA A LA POLARIZACION PARA EL SISTEMA NaOH 0.2N + m-CRESOL 1%.

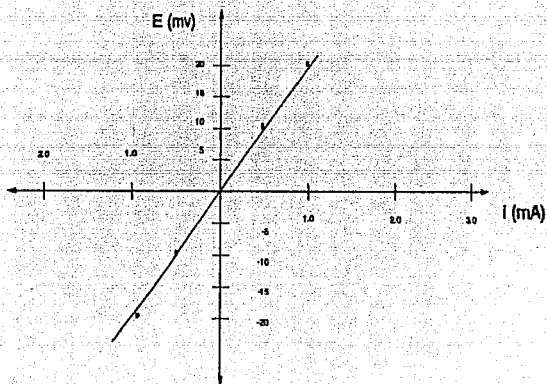


FIG. 29 RESISTENCIA A LA POLARIZACION PARA EL SISTEMA  $\text{NaOH } 0.2\text{N} + \text{GLUCOSA } 1\%$ .



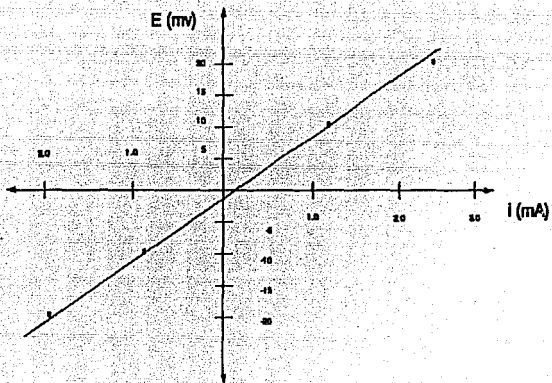


FIG. 30 RESISTENCIA A LA POLARIZACION PARA EL SISTEMA NaOH 0.2N +  $\alpha$ -NAFTOL 0.5%

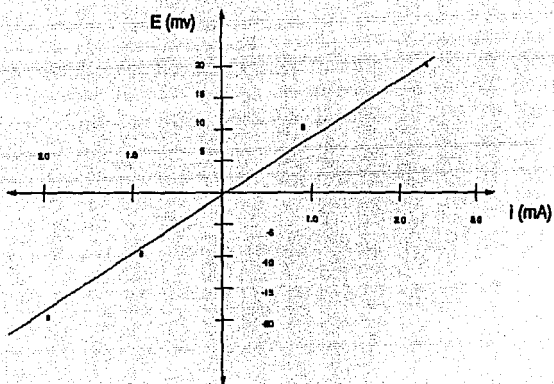


FIG. 31 RESISTENCIA A LA POLARIZACION PARA EL SISTEMA NaOH 0.2N +  $\alpha$ -NAFTOL 1%

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

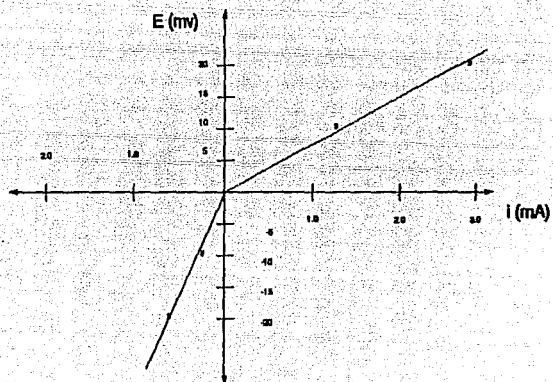


FIG. 32 RESISTENCIA A LA POLARIZACION PARA EL SISTEMA NaOH 0.2N + CATECOL 0.1%

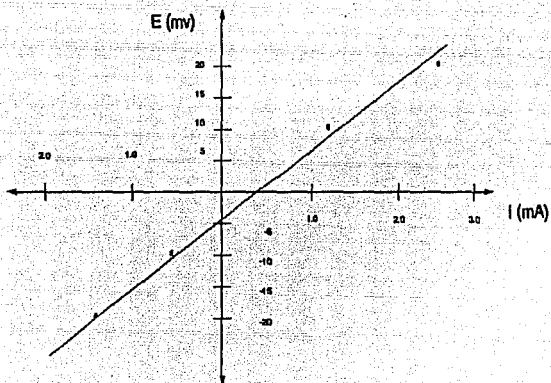


FIG. 33 RESISTENCIA A LA POLARIZACION PARA EL SISTEMA NaOH 0.2N + CATECOL 1%

**TABLA 7.3 VALORES OBTENIDOS POR EL METODO DE RESISTENCIA A LA  
 POLARIZACION.**

SISTEMA	$i_{corr}$ (mA)	$R_p$
NaOH 0.2N + SIN INHIBIDOR	1.07E-3	22131
NaOH 0.2N + PIROGALOL 1%	0.81E-3	13461
NaOH 0.2N + RESORCINOL 1%	0.32E-3	41592
NaOH 0.2N + $\beta$ -NAFTOL 1%	1.11E-3	12323
NaOH 0.2N + m-CRESOL 1%	1.17E-3	10361
NaOH 0.2N + GLUCOSA 1%	0.44E-3	22979
NaOH 0.2N + $\alpha$ -NAFTOL 0.5%	1.04E-3	10147
NaOH 0.2N + $\alpha$ -NAFTOL 1%	0.71E-3	11235
NaOH 0.2N + CATECOL 0.1%	0.52E-3	11640
NaOH 0.2N + CATECOL 1%	0.81E-3	11249

#### 7.4 METODO DE LOS CUATRO PUNTOS

- Velocidad de corrosión.

A partir de las curvas de polarización anódica y catódica obtenidas para cada uno de los sistemas estudiados por el método de resistencia a la polarización, figuras 24 a 33, se procedió a evaluar  $i_1$ ,  $i_{-1}$ ,  $i_2$  e  $i_{-2}$  a los potenciales  $\Delta E$ ,  $-\Delta E$ ,  $2\Delta E$  y  $-2\Delta E$ , considerando a  $\Delta E=10$  mV.

Los valores obtenidos para el sistema Cu/NaOH 0.2N son:

$$i_1 = 0.50E-3$$

$$i_{-1} = 0.40E-3$$

$$i_2 = 1.1E-3$$

$$i_{-2} = 0.76E-3$$

Con estos valores y de acuerdo al procedimiento propuesto por J.Jankowski (8), se evaluó la  $i_{corr}$  con la ecuación 13.

$$i_{corr} = (i_1 i_{-1}) / (i_2 i_{-2} - 4 i_1 i_{-1})^{1/2} \quad (13)$$

Sustituyendo los valores obtenidos en las gráficas:

$$i_{corr} = 1.001E-3 \text{ mA}$$

-Pendientes anódica y catódica

Para calcular  $\beta_a$  y  $\beta_c$  se requiere calcular previamente el valor del factor B dado por la ecuación

$$B = (\Delta E) / (\cosh^{-1}(i_2 i_{-2} / i_1 i_{-1})) \quad (14)$$

Sustituyendo valores y considerando  $\Delta E = 10$  mV.

$$B = 23.74$$

Sustituyendo este valor en la ecuación para la pendiente anódica:

$$\beta_a = (\Delta E) / (\log(i_1 / (i_{corr}(1 - \exp(-\Delta E/B))))))$$

$$\beta_a = 71.4 \text{ mA}$$

y para la pendiente catódica:

$$\beta_c = \beta_a \beta_n / (\beta_a - \beta_n)$$

$$\beta_c = -232.5 \text{ mA}$$

Se analizaron de manera similar los 9 sistemas restantes, en la tabla 7.4 se resumen las corrientes de corrosión  $i_{corr}$  y las pendientes anódica y catódica para los 10 sistemas estudiados y calculados por este procedimiento.

Tomando el criterio de  $i_{corr} \text{ sin inhibidor} > i_{corr} \text{ con inhibidor}$  por este método se observa que para los sistemas Cu/NaOH 0.2N +  $\beta$ -naftol 1% y el Cu/NaOH 0.2N + m-cresol 1%, se obtienen un valor de  $i_{corr} = 1.080E-3$  mA y  $i_{corr} = 1.14E-3$  mA respectivamente, que comparado con el valor del sistema Cu/NaOH 0.2N  $i_{corr} = 1.001E-3$  mA, es mayor por lo tanto no inhiben la corrosión del Cu en NaOH 0.2N.

De los sistemas restantes el que mejor inhibe la corrosión es el sistema Cu/NaOH 0.2N + resorcinol 1% con un  $i_{corr} = 0.304E-3$  mA.



**TABLA 7.4 CORRIENTES DE CORROSION  $i_{corr}$  Y PENDIENTES ANODICAS Y CÁTODICAS ( $\beta_a$ ,  $\beta_c$ ) OBTENIDAS POR EL METODO DE CUATRO PUNTOS.**

SISTEMA	$i_{corr}$ (mA)	$\beta_a$ (mV/DEC)	$\beta_c$ (mV/DEC)
NaOH 0.2N + SIN INHIBIDOR	1.001E-3	71.40	232.50
NaOH 0.2N + PIROGALOL 1%	0.850E-3	28.00	241.50
NaOH 0.2N + RESORCINOL 1%	0.304E-3	37.70	182.70
NaOH 0.2N + $\beta$ -NAFTOL 1%	1.080E-3	52.00	78.00
NaOH 0.2N + m-CRESOL 1%	1.140E-3	54.00	58.00
NaOH 0.2N + GLUCOSA 1%	0.430E-3	50.62	44.00
NaOH 0.2N + $\alpha$ -NAFTOL 0.5%	0.980E-3	35.00	80.00
NaOH 0.2N + $\alpha$ -NAFTOL 1%	0.660E-3	36.10	37.40
NaOH 0.2N + CATECOL 0.1%	0.460E-3	18.80	87.30
NaOH 0.2N + CATECOL 1%	0.720E-3	25.00	134.00

## 7.5 METODO DE BANDY

- Velocidad de corrosión.

De la curva de polarización para el sistema NaOH 0.2N mostrada en la figura 34, los cuatro potenciales cercanos a  $E_{corr} = -0.246V$  seleccionados:

$$\Delta E_1 = 10 \text{ mV} \quad i_1 = 0.50E-3 \text{ mA}$$

$$\Delta E_2 = 20 \text{ mV} \quad i_2 = 1.10E-3 \text{ mA}$$

$$\Delta E_{-1} = -10 \text{ mV} \quad i_{-1} = 0.40E-3 \text{ mA}$$

$$\Delta E_{-2} = -20 \text{ mV} \quad i_{-2} = 0.76E-3 \text{ mA}$$

se utilizaron para evaluar  $i_{corr}$  de la siguiente manera:

Cálculo del parámetro  $m$ :

$$m = \frac{[(\Delta E_1 - \Delta E_2) \{ (i_1 (1 - i_{-1}/i_1))^m / (i_2 (1 - i_{-2}/i_2))^m \} ]}{(\Delta E_2^2 / 6 (i_1 (1 - i_{-1}/i_1))^m / i_2 (1 - i_{-2}/i_2))^m - \Delta E_1^2 / 6} \quad (18)$$

sustituyendo valores:

$$m = 211$$

Cálculo de  $R_p$ .

$$R_p = [(m^2(\Delta E)^2)/6 + \Delta E]/(i_1 i_{-1}) \quad (19)$$

$$R_p = 22527$$

Cálculo de  $i_{corr}$ .

$$i_{corr} = (2mR_p)^{-1}$$

$$i_{corr} = 1.040E-3 \text{ mA}$$

- Pendientes anódica y catódica de Tafel:

$$(1/b_a - 1/b_c) = \ln(i_1/i_{-1})/\Delta E \quad (21)$$

$$= 0.02231$$

$$(1/b_a + 1/b_c) = 2[(i_1 R_p (i_{-1}/i_1)^m - \Delta E)6/\Delta E^3]^m \quad (22)$$

$$= 0.04234$$

resolviendo el sistema de ecuaciones (21) y (22):

$$b_a = 30.92$$

$$b_c = -99.92$$

finalmente:

$$\beta_a = b_a / 0.434 \quad (23)$$

$$\beta_c = b_c / 0.434 \quad (24)$$

$$\beta_a = 71.2 \text{ mV/Década.}$$

$$\beta_c = -230.0 \text{ mV/Década.}$$

Los 10 sistemas se analizaron de esta forma; en la tabla 7.5 se resumen los valores de  $i_{corr}$  y pendientes anódica y catódica para los 10 sistemas estudiados.

Considerando el criterio anterior, por el método Bandy se observa que los sistemas Cu/NaOH 0.2N +  $\beta$ -naftol 1% con  $i_{corr} = 1.061E-3$  mA y el Cu/NaOH 0.2 N + m-cresol 1% con  $i_{corr} = 1.117E-3$  mA no inhiben la corrosión ya que para el sistema Cu/NaOH 0.2N se calcula una  $i_{corr} = 1.040E-3$  mA; resultando que el sistema Cu/NaOH 0.2N + resorcinol 1% con  $i_{corr} = 0.300E-3$  mA inhibe mejor la corrosión.

**TABLA 7.5 CORRIENTES DE CORROSIÓN  $i_{corr}$  Y PENDIENTES ANÓDICAS  
 Y CATÓDICAS ( $\beta_a$ ,  $\beta_c$ ) OBTENIDAS POR EL MÉTODO DE BANDY**

SISTEMA	$i_{corr}$ (mA)	$\beta_a$ (mV/DEC)	$\beta_c$ (mV/DEC)
NaOH 0.2N + SIN INHIBIDOR	1.040E-3	71.2	230.0
NaOH 0.2N + PIROGALOL 1%	0.838E-3	27.8	258.0
NaOH 0.2N + RESORCINOL 1%	0.300E-3	37.4	174.0
NaOH 0.2N + $\beta$ -NAFTOL 1%	1.061E-3	51.0	77.0
NaOH 0.2N + m-CRESOL 1%	1.117E-3	53.0	57.0
NaOH 0.2N + GLUCOSA 1%	0.415E-3	49.2	42.9
NaOH 0.2N + $\alpha$ -NAFTOL 0.5%	0.950E-3	34.5	78.0
NaOH 0.2N + $\alpha$ -NAFTOL 1%	0.624E-3	34.3	35.5
NaOH 0.2N + CATECOL 0.1%	0.442E-3	18.3	95.0
NaOH 0.2N + CATECOL 1%	0.693E-3	25.0	120.0

## 7.6 COMPARACION DE METODOS ELECTROQUIMICOS.

En la tabla 7.6 se resumen las corrientes de corrosión  $i_{corr}$  obtenidas por las técnicas de Tafel, cuatro puntos, Rp y Bandy donde se observa que los valores de  $i_{corr}$ ,  $B_a$  y  $B_c$  para los sistemas estudiados son similares por estos tres últimos métodos, difieren con el método de extrapolación de Tafel (principalmente en los valores de las pendientes) debido a que el trazado de las pendientes por este método es muy subjetivo.

TABLA 7.6. COMPARACION DE METODOS

METODO	E <sub>corr</sub> (mV)	I <sub>corr</sub> (E-3)	I <sub>a</sub> mV/DEC	I <sub>c</sub> mV/DEC
NaOH 5M TAFEL 4 PUNTOS I <sub>p</sub> BANDY	-0.246	1.10 1.084 1.07 1.04	69.6 71.4 — 71.2	295.2 232.5 — 230.0
PIROGALOL 1% TAFEL 4 PUNTOS I <sub>p</sub> BANDY	-0.400	0.80 0.882 0.811 0.636	63.8 29.0 — 27.6	251.2 241.5 — 258.0
RESORCINOL 1% TAFEL 4 PUNTOS I <sub>p</sub> BANDY	-0.180	0.29 0.304 0.327 0.30	132.4 37.7 — 37.4	179.8 182.7 — 170.0
5-NAFTOL 1% TAFEL 4 PUNTOS I <sub>p</sub> BANDY	-0.238	1.0 1.08 1.11 1.061	71.3 52.0 — 51.0	132.7 78.0 — 77.0
m-CREBOL 1% TAFEL 4 PUNTOS I <sub>p</sub> BANDY	-0.217	1.15 1.142 1.178 1.117	61.3 54.0 — 53.0	106.0 58.0 — 57.0
GLUCOSA 1% TAFEL 4 PUNTOS I <sub>p</sub> BANDY	-0.520	0.4 0.429 0.447 0.415	60.6 50.0 — 49.2	73.6 44.0 — 42.9
α-NAFTOL 0.5% TAFEL 4 PUNTOS I <sub>p</sub> BANDY	-0.249	0.8 0.88 1.04 0.95	66.8 36.0 — 34.5	121.7 80.0 — 76.0
α-NAFTOL 1% TAFEL 4 PUNTOS I <sub>p</sub> BANDY	-0.236	0.65 0.665 0.711 0.624	50.1 36.1 — 34.3	56.6 37.4 — 35.8
CATECOL 0.1% TAFEL 4 PUNTOS I <sub>p</sub> BANDY	-0.530	0.42 0.482 0.521 0.442	26.9 16.6 — 16.3	96.3 87.4 — 96.0
CATECOL 1% TAFEL 4 PUNTOS I <sub>p</sub> BANDY	-0.800	0.8 0.72 0.814 0.693	47.6 25.0 — 25.0	169.9 134.0 — 120.0

### 7.7 COMPORTAMIENTO DEL INHIBIDOR.

Para determinar el efecto del inhibidor sobre las reacciones anódica y catódica para clasificarlo como anódico, catódico o mixto, se compararon las pendientes obtenidas para el sistema con inhibidor y sin inhibidor; también se evaluó la eficiencia de protección de cada uno,  $P(i_{corr})$ , definida como el porcentaje de la reducción relativa de la velocidad de corrosión debida a la presencia de una cierta concentración del inhibidor.

$$P(i_{corr}) = ((1 - i_{corr2})/i_{corr1}) * 100$$

donde  $i_{corr2}$  e  $i_{corr1}$  son las corrientes de corrosión en presencia y ausencia del inhibidor respectivamente.

Para ambos casos se utilizaron los resultados obtenidos por el método de los cuatro puntos.

-Pirogalol 1%/sin inhibidor.

La presencia del pirogalol provocó un desplazamiento del  $E_{corr}$  de  $-0.246V$  a  $-0.400V$ , de la  $i_{corr}$  de  $1.054E-3$  mA a  $0.852E-3$  mA; la pendiente catódica prácticamente es la misma. De lo anterior podemos establecer que el pirogalol afecta la reacción de oxidación del metal, por lo que podría clasificarse de tipo anódico. La eficiencia de protección es de 19.16%.



-Resorcinol 1%/sin inhibidor.

Para este caso hay un desplazamiento de la  $E_{corr}$  de  $-0.246V$  a  $-0.180V$  y de la  $i_{corr}$  de  $1.054E-3$  mA a  $0.304E-3$  mA las pendientes anódicas y catódicas disminuyen en un 47.19% y 21.41% respectivamente; de esta manera el resorcinol afecta tanto a la reacción de reducción de oxígeno como la de oxidación del metal por lo tanto se clasifica como inhibidor mixto. La corrosión se ve reducida en un 71.15%.

- $\beta$ -naftol 1%/sin inhibidor.

El  $\beta$ -naftol ocasiona un ligero desplazamiento de la  $E_{corr}$  de  $-0.246V$  a  $-0.236V$ ; la  $i_{corr}$  de  $1.054E-3$  mA a  $1.08E-3$  mA; las pendientes disminuyen en un 27.18% la anódica y en 66.45% la catódica lo que nos indica que tanto la reacción de oxidación del metal como de reducción de oxígeno son afectadas por lo que se trata de un inhibidor del tipo mixto. Reduce la corrosión en 2.46%.

-m-cresol 1%/sin inhibidor.

Para el m-cresol se observa un desplazamiento de  $E_{corr}$  de  $-0.246V$  a  $-0.217V$  y la  $i_{corr}$  cambia de  $1.054E-3$  mA a  $1.142E-3$  mA; la pendiente anódica disminuye un 24.36% y la catódica un 75.05% por lo que se trata de un inhibidor tipo mixto, se deduce que este compuesto actúa sobre las reacciones de oxidación del metal y reducción del oxígeno pero no inhibe la corrosión ya que se presenta un aumento de la corrosión de 8.34%.

-Glucosa 1%/sin inhibidor.

La glucosa genera un desplazamiento de  $E_{corr}$  de  $-0.246V$  a  $-0.320V$ , la  $i_{corr}$  disminuye de  $1.054E-3$  mA a  $0.429E-3$  mA reduciendo la corrosión del cobre en un 59.29%; la pendiente anódica disminuye en un 29.97% y la catódica en un 81.07% respecto a esta última podría ser debido a que la velocidad de reducción del oxígeno disminuye ya que deberá difundirse a través de la película de glucosa presente en la superficie del metal. Dado que afecta ambas reacciones se trata de un inhibidor de tipo mixto.

- $\alpha$ -naftol 0.5%/sin inhibidor.

El  $\alpha$ -naftol 0.5% no afecta  $E_{corr}$  (de 0.246V a -0.249V) sin embargo disminuye la  $i_{corr}$  de  $1.054E-3$  mA a  $0.880E-3$  mA, es decir reduciendo la corrosión un 16.5%; las pendientes anódicas y catódicas disminuyen en un 50.98 y 65.59% respectivamente, existe un control difusional de oxígeno responsable de dicho efecto. Se clasifica como mixto ya que afecta ambas reacciones.

- $\alpha$ -naftol 1%/sin inhibidor.

La presencia de este inhibidor provoca un desplazamiento de la  $E_{corr}$  de -0.246V a -0.236V y de la  $i_{corr}$  de  $1.054E-3$  mA a  $0.665E-3$  mA reduciendo la corrosión en un 36.90%; la pendiente anódica disminuye en un 49.43% mientras que la catódica en un 83.91% debido también al proceso de control difusional de oxígeno; por lo tanto se trata de un inhibidor mixto que afecta ambas reacciones.

-Catecol 0.1%/sin inhibidor.

El catecol 0.1% conduce a un desplazamiento de la  $E_{corr}$  de  $-0.246V$  a  $-0.530V$  y la  $i_{corr}$  de  $1.054E-3$  mA a  $0.462E-3$  mA, las pendientes anódicas y catódicas disminuyen en un 76.75% y 62.42% respectivamente. Este inhibidor actúa sobre la reacción de oxidación y reducción por lo que se trata de un inhibidor mixto. Reduce la corrosión en un 56.16%.

-Catecol 1%/sin inhibidor.

Se produce un cambio de  $E_{corr}$  de  $-0.246V$  a  $-0.500V$  y una  $i_{corr}$  de  $1.054E-3$  mA a  $0.72E-3$  mA reduciendo así la corrosión del metal en un 31.68%; las pendientes anódicas y catódicas disminuyen en un 64.98% y 42.36% respectivamente. Se trata de un inhibidor mixto ya que actúa sobre la reacción de oxidación del metal y la de reducción de oxígeno.

En la tabla 7.7 se resume el comportamiento de cada uno de los inhibidores estudiados.

En la tabla 7.8 se resume la eficiencia de protección, se observa que el sistema resorcinol 1% es el que mejor inhibe la corrosión, con una eficiencia del 71.15%; por el contrario el sistema m-cresol 1% no reduce la corrosión y si la favorece; se observa que los métodos gravimétricos y electroquímicos predicen si la especie química inhibe o no la corrosión teniendo en cuenta que los resultados obtenidos via un estudio electroquímico son más precisos y exactos debido al control que se tiene en estos métodos de variables claves como el suministro de corriente y tiempo de estabilización principalmente.

**TABLA 7.7 COMPORTAMIENTO DE LOS INHIBIDORES UTILIZANDO  
PENDIENTES OBTENIDAS POR EL METODO DE LOS CUATRO PUNTOS**

INHIBIDOR	COMPORTAMIENTO
PIROGALOL 1%	ANODICO
RESORCINOL 1%	MIXTO
B-NAFTOL 1%	MIXTO
m-CRESOL 1%	MIXTO
GLUCOSA 1%	MIXTO
$\alpha$ -NAFTOL 0.5%	MIXTO
$\alpha$ -NAFTOL 1%	MIXTO
CATECOL 0.1%	MIXTO
CATECOL 1%	MIXTO

**TABLA 7.8 EFICIENCIAS DE PROTECCION**

SISTEMA	GRAVIMETRICO (% DE INHIBICION)	EFICIENCIA DE PROTECCION (%)
NaOH 0.2N + PIROGALOL 1%	82	19.18
NaOH 0.2N + RESORCINOL 1%	100	71.15
NaOH 0.2N + $\beta$ -NAFTOL 1%	100	2.48
NaOH 0.2N + m-CRESOL 1%	25	-8.34
NaOH 0.2N + GLUCOSA 1%	90	59.29
NaOH 0.2N + $\alpha$ -NAFTOL 0.5%	80	16.50
NaOH 0.2N + $\alpha$ -NAFTOL 1%	90-100	36.90
NaOH 0.2N + CATECOL 0.1%	75	56.16
NaOH 0.2N + CATECOL 1%	0	31.68

## CONCLUSIONES



## 8. CONCLUSIONES

1. El pirogalol 1% resultó de tipo anódico y el resto de los inhibidores de comportamiento mixto.

2. El inhibidor más eficiente del grupo de inhibidores estudiados fué el resorcimol 1%.

3. El orden de inhibición fué:

resorcimol 1% > glucosa 1% > catecol 0.1% > catecol 1% >  
 $\alpha$ -naftol 0.5% = pirogalol 1% >  $\beta$ -naftol 1% > m-cresol 1%.

4. El tiempo empleado para el análisis de los sistemas de inhibición (aproximadamente 15 días) demuestra la rapidez de las técnicas electroquímicas. Estos métodos son más precisos al tener control sobre las variables críticas.

## BIBLIOGRAFIA

9. BIBLIOGRAFIA

1. AVILA MENDOZA J., GENESCA LLONGUERAS J.,  
CORROSION Y PROTECCION EN LA INDUSTRIA MEXICANA.  
CIENCIA Y DESARROLLO. 64:103-111(1988)
2. DAMBORENEA J., METODOS DE ESTUDIO DE LOS  
INHIBIDORES DE CORROSION. REVISTA PUBLICADA POR EL  
CENTRO NACIONAL DE INVESTIGACIONES METALURGICAS  
(C.S.I.C.). 417:391-400(1988).
3. EVANS U. R. AND INTRODUCTION TO METALLIC CORROSION.  
3a.EDICION, GRAN BRETAÑA 1981.
4. AVILA MENDOZA J., GENESCA LLONGUERAS J., MAS ALLA DE  
LA HERRUMBRE. ED. FONDO DE CULTURA ECONOMICA, MEXICO  
1986.
5. GONZALES J.A., TEORIA Y PRACTICA EN LA LUCHA CONTRA LA  
CORROSION. ED. C.S.I.C. MADRID 1984.
6. DESAI M.N., S.S. RANA, . INHIBITION OF CORROSION OF  
COPPER IN SODIUM HIDRIXIDE SOLUTIONS. 2ND EUROP.  
SYMP. ON CORROSION INH. 2:609-647(1966)
7. UHLIG HERBERT H. CORROSION Y CONTROL DE LA CORROSION.  
ED. URMO, ESPAÑA 1970.

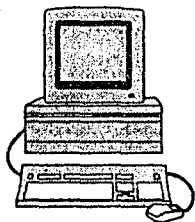
8. JANKOWSKY J., R. JUCHNIEWIEZ., A FOR POINT METHOD FOR CORROSION RATE DETERMINATION. CORROSION SCI. 20:841-851(1980)

9. NATHAN C.C., CORROSION INHIBITORS. U.S.A. 1973.

10. MANSFELD F., TAFEL SLOPES AND CORROSION RATES FROM POLARIZATION RESISTANCE MEASUREMENTS. CORROSION. 29(10):397-402(1973)

11. BANDY R., THE SIMULTANEOUS DETERMINATION OF TAFEL CONSTANTS AND CORROSION RATE A NEW METHOD. CORROSION SCI. 20:1017-1028(1980)

12. NACE, BASIC CORROSION COURSE. U.S.A. 1984.



**ESTA TESIS FUE ELABORADA EN SU TOTALIDAD  
EN LOS TALLERES DE MECANOGRAFIA, IMPRESION,  
ENCUADERNACION, COMPUTACION Y DISEÑO GRAFICO  
DE TESIS NEW LIFE**

**PUENTE TITLA No. 100 EDIF. B Depto. 110  
Col. Estrella del Sur Ixtapalapa, D.F.  
Tel. 670-1694**

