



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Departamento de Ingeniería Metalúrgica

TESIS

**Diseño de celda para evaluación
electroquímica de esculturas *in situ***

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

PRESENTA

Erick Brian León Torrecilla



CDMX 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez

VOCAL: Dr. Sergio López León

SECRETARIO: Dr. David Turcio Ortega

1^{ER} SUPLENTE: M. en I. Jose Fernando Flores Alvarez

2^º SUPLENTE: M. en I. Paola Roncagliolo Barrera

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

FACULTAD DE QUÍMICA EDIFICIO D LABORATORIO DE
CORROSIÓN Y PROTECCIÓN

Asesor del Tema:

Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez _____

Supervisor Técnico:

M. en I. Paola Roncagliolo Barrera _____

Sustentante:

Erick Brian León Torrecilla _____



Esta tesis de Licenciatura fue realizada gracias a los recursos otorgados por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología con la referencia: Proyecto Ciencia Básica 239938.

CONTENIDO

1 ANTECEDENTES TEÓRICOS	6
1.1 Corrosión	6
1.1.1 Estudio de la corrosión	
1.1.2 Corrosión atmosférica	
1.2 Técnicas electroquímicas	9
1.2.1 Potencial de Circuito Abierto (por sus siglas en inglés OCP) [4][5]	
1.2.2 Resistencia a la polarización (Rp) [4][5]	
1.2.3 Caída Óhmica [5]	
1.2.4 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (por sus siglas en inglés EIS) [6]	
1.2.5 Diagramas y circuitos equivalentes.	
1.3 Importancia y problemáticas de las mediciones in situ	18
1.3.1 Estructuras metálicas como patrimonio cultural	
1.3.2 Pruebas in situ.	
2 HIPÓTESIS	23
3 OBJETIVOS	24

4 METODOLOGÍA DE TRABAJO	25
4.1 Preparación de disoluciones	25
4.2 Fabricación de las celdas y medios puente	25
4.3 Tratamiento de la superficie de las placas	28
4.4 Mediciones en laboratorio	29
4.5 Medición en escultura “Máscara” del Maestro Pablo Kubli	31
5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	33
5.1 Resultados de OCP	35
5.2 Pruebas de EIS	35
5.2.1 Diagramas Bode Ángulo	
5.2.1.1 Medio puente de agar-agar	
5.2.1.2 Medio puente de esponja de celulosa.	
5.2.1.3 Medio puente de algodón.	
5.2.2 Valores de Rct y Cdl	
5.3 Selección de medio puente y concentración	44
5.4 Pruebas en escultura “Máscara” del Maestro Pablo Kubli	45
6 CONCLUSIONES	48
7 COROLARIO	49
8 BIBLIOGRAFÍA	50
9 APÉNDICE A	53
10 APÉNDICE B	61
11 APÉNDICE C	69

1 ANTECEDENTES TEÓRICOS

1.1 Corrosión

1.1.1 Estudio de la corrosión

La corrosión puede ser definido como: *el deterioro de un material por su interacción al medio ambiente* [1] [2], la cual puede iniciarse y ser acelerado por diferentes factores, como lo son: el medio al que está expuesto, agentes químicos, esfuerzos aplicados en la pieza, la temperatura, entre otros. Es por esta razón que su estudio es de vital importancia al momento de querer disminuir el impacto que esta genera.

De manera simple, la corrosión puede ser representada como un proceso “Redox”, donde: la pieza metálica sufre la oxidación y los factores externos, ya mencionados en el párrafo anterior, serán los agentes oxidantes. Debido a la facilidad con la que ocurre este proceso las pérdidas económicas son elevadas, ya que, en su mayoría se emplean metales para la construcción y fabricación de materiales para el uso cotidiano.

El estudio de la corrosión se vuelve más importante cuando se analiza el aspecto económico. Dicho estudio puede separarse en dos partes [2]: La ciencia de la corrosión, donde se estudia los mecanismos implicados para su generación y cómo poder reducir o minimizar el daño que esta genera, y la ingeniería de la corrosión, donde se emplea el conocimiento

científico para el control de esta.

Ambos estudios se orientan a un mismo fin, reducir el impacto generado por la corrosión, sin embargo, no se llevan a cabo de la misma manera. En la ciencia de la corrosión se realizan pruebas a nivel laboratorio, las cuales pueden ser aceleradas con el fin de obtener resultados de manera reproducible, sin tener la necesidad de preservar o proteger dichas piezas; mientras que en la ingeniería de la corrosión se trata de resolver la problemática de proteger bajo condiciones que no puede ser controladas o en su defecto se trata de prolongar la vida de una pieza o estructura que ya sufrió de corrosión.

1.1.2 Corrosión atmosférica

Como se mencionó en el apartado anterior, durante el fenómeno de corrosión se tienen condiciones que no pueden ser controladas a las que se expone una estructura metálica, como lo son las condiciones ambientales o condiciones atmosféricas, que son uno de los factores de mayor impacto.

La corrosión atmosférica puede ser definida como: *la corrosión de un material expuesto al aire y sus contaminantes, no inmerso en un líquido* [1], donde las condiciones climáticas y la polución determinan la intensidad en la que se presenta. Para que dé inicio a este tipo de corrosión, la superficie del material se debe encontrar humedecida, ya sea por lluvia, condensación o algún otro efecto climático; el tiempo que esta capa de humedad permanezca sobre la superficie es un factor determinante para conocer la velocidad de corrosión. Se puede calcular el tiempo que reside esta capa mediante la humedad relativa y la temperatura a la que se encuentra el medio, existiendo un valor crítico de humedad en el cual los componentes atmosféricos aceleran la velocidad de corrosión [3].

Entre los principales componentes presentes en el aire, existen 3 que son los agentes corrosivos más comunes: el NaCl, SO_x y NO_x. El primero proveniente de atmósferas cercanas a mares, el segundo y tercero incorporado por industrias y zonas urbanizadas mediante la quema de combustibles con contenido de azufre y nitrógeno.

La manera más sencilla de ilustrar las reacciones que se llevan a cabo para este tipo de corrosión es por medio de la oxidación de una superficie de hierro en presencia de una capa de humedad (Figura 1.1).

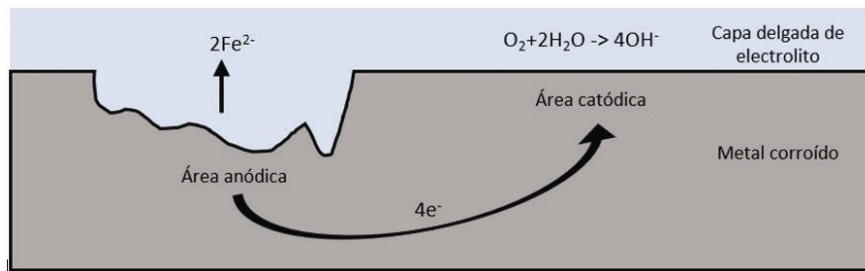
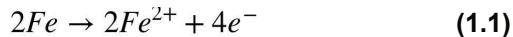


Figura 1.1 Corrosión atmosférica en una superficie de hierro.

Donde la reacción anódica y catódica se encuentran representadas de la manera siguiente:



Los tres agentes corrosivos ya mencionados entran al proceso por dilución en la capa delgada de humedad generada en la superficie de la pieza, dando como resultado sulfatos, cloruros y/o nitratos que aceleran la corrosión por aumento de la acidez en la capa.

Debido a que no pueden eliminarse estos compuestos de la atmósfera pueden emplearse recubrimientos o algún tipo de protección para mitigar el impacto de la corrosión. De igual manera pueden realizarse pruebas que determinen el efecto de la atmósfera sobre la superficie metálica de cualquier material.

1.2 Técnicas electroquímicas

La problemática que causa la corrosión da como resultado el estudio de esta en los metales, siendo la prueba gravimétrica la más conocida, y de menor costo. En ella se emplean probetas que se colocan en un medio similar al que estará la estructura metálica, para posteriormente determinar mediante pérdida de peso la velocidad de corrosión. Sin embargo, dicha prueba da un panorama muy general de las velocidades de corrosión, y debido a las dimensiones no puede ser totalmente comparable con una estructura real. Por estas razones se realizan estudios más sofisticados, como la voltamperometría, donde se emplean aparatos electroquímicos.

Dichos estudios se realizan empleando un potencióstato-galvanostato, el cual puede aplicar señales de potencial para medir su respuesta en corriente y viceversa. Comúnmente se emplea una celda de tres electrodos (figura 1.2), siendo estos: un electrodo de referencia, un electrodo de trabajo y un contraelectrodo.

En una celda de tres electrodos el material de estudio es el electrodo de trabajo, el cual puede actuar como ánodo o cátodo dependiendo de la información que se quiera obtener. Del electrodo de trabajo se conoce el área de contacto con un electrolito acuoso, dando la posibilidad de estudiar los efectos sobre la superficie sin recubrimientos, con recubrimientos o estudio de inhibidores en el electrolito.

Entre las principales técnicas usadas a nivel laboratorio para caracterizar el fenómeno corrosivo se encuentran:

- Potencial de Circuito Abierto.
- Extrapolación de Tafel.
- Espectroscopio de Impedancia Electroquímica.
- Ruido electroquímico.

Cada una de estas técnicas tiene un fin específico, brindando información referente sobre las propiedades electroquímicas

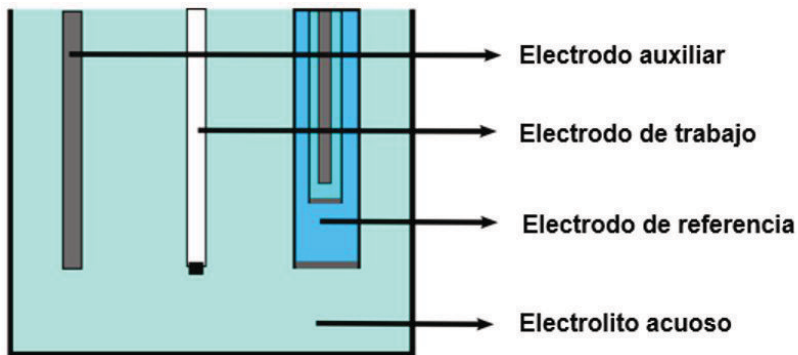


Figura 1.2 Celda electroquímica de 3 electrodos.

de la superficie. Para el presente trabajo se emplearon dos técnicas: Potencial a Circuito Abierto y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica; de las cuales se hablará con mayor detenimiento en los apartados siguientes.

1.2.1 Potencial de Circuito Abierto (por sus siglas en inglés OCP) [4][5]

Debido a la naturaleza electroquímica en un proceso de corrosión, se puede realizar la medición y relación de cantidades eléctricas como el potencial (E), corriente (I) y resistencia (R), a partir de un sistema acuoso, mediante el cual es posible dar una idea de la velocidad de las reacciones involucradas en el mismo, así como el transporte de cargas iónicas y la espontaneidad de ellas.

En una reacción electrolítica se tiene dos reacciones involucradas, una catódica y una anódica, y que, en muchos casos, no son de sentido reversible ya que no está involucrado un equilibrio entre las especies reactivas en el medio. Con base en esto, se puede suponer que en toda la superficie de una pieza metálica se tiene un potencial similar, el cual es conocido como potencial de corrosión o potencial de circuito abierto (OCP, por sus siglas en inglés), el cual está asociado a la polarización entre las zonas catódicas y anódicas a lo largo de la superficie de toda la pieza.

1.2.2 Resistencia a la polarización (R_p) [4][5]

Este procedimiento se realiza comúnmente aplicando una señal en potencial y midiendo su respuesta en corriente, asumiendo esto último se puede hacer una relación con Ley de Ohm (1.3), obteniendo una ecuación de la siguiente manera (1.4):

$$I = \frac{E}{R} \quad (1.3)$$

$$I = \frac{E_c - E_a}{\Sigma R} \quad (1.4)$$

Donde E_c y E_a son los potenciales catódicos y anódicos respectivamente y es la suma de todas las resistencias encontradas en el sistema metal-medio.

El valor del OCP se encuentra entre los valores del potencial catódico y anódico, el cual puede ser medido con ayuda de un electrodo de referencia de potencial conocido y estable, el cual estará ubicado entre las áreas anódicas y catódicas. A su vez la suma de las resistencias puede ser desglosada como:

Donde R_m es la resistencia del metal, R_e es la resistencia del electrolito, R_a es la resistencia de las áreas anódicas y R_c es la resistencia de las áreas catódicas. Las primeras dos pu-

$$\Sigma R = R_m + R_e + R_c + R_a \quad (1.5)$$

diendo ser despreciables debido a que, en su mayoría, los metales suelen ser buenos conductores al igual que los electrolitos por los iones disueltos, siendo así que las resistencias de mayor importancia serían la catódica y la anódica, generando que el OCP se encuentre siempre ente los potenciales de estas dos áreas.

En el caso de que las resistencias anódicas sean mayores a las catódicas, la polarización anódica será mayor, por lo que el OCP tendrá un valor más positivo y podrán presentarse

procesos de corrosión localizada y precipitación de productos de corrosión sobre áreas anódicas, dando lugar a una disminución en la velocidad de corrosión, lo que da lugar al llamado control anódico. Sin embargo, la polarización anódica puede ser afectada por la presencia de iones conductores, los cuales generen rompimiento de la capa pasiva causando un desplazamiento del OCP a valores más negativos y con ello aumentando la velocidad de corrosión.

En caso contrario, las reacciones catódicas no están limitadas por el área sino por la cinética de la reacción, a su vez asociada a una energía de activación, la cual, entre mayor sea, mayor será el control catódico y por lo tanto el OCP será de menor valor, debido a la acumulación de cargas negativas en la superficie. Sin embargo, esto no genera un aumento en la velocidad de corrosión, en todos los casos, ya que puede existir un reactivo limitante de la reacción que genere una reducción en el OCP pero la velocidad de la reacción catódica se reduce de igual manera.

El estudio de estos dos controles tiene como implicación el conocimiento del aumento o disminución de la velocidad de corrosión en condiciones específicas de trabajo, sin embargo, pueden presentarse problemas como la caída óhmica.

1.2.3 Caída Óhmica [5]

Aunque se mencionó que la resistencia del electrolito puede ser despreciada debido a su naturaleza conductora, esta existe, y aunque los equipos suelen tener un sistema de compensación para la “caída óhmica”, esta puede causar errores, así como desplazamientos en la curva generada y dando un valor de OCP diferente al real.

Este fenómeno puede presentarse si la resistencia a la polarización es baja o si la conductividad del electrolito es baja. Es por esto por lo que se debe tener en cuenta la naturaleza del sistema y la conductividad del electrolito al momento de realizar las mediciones, y compensar la resistencia generada por este último.

1.2.4 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (por sus siglas en inglés EIS) [6]

La técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) consiste en el uso de una señal de corriente alterna (CA) aplicada a un electrodo y dando una respuesta en corriente. Como se mencionó en el apartado 1.1.1, comúnmente se hacen mediciones de corriente aplicando una señal de potencial, sin embargo, es posible aplicar una señal pequeña de corriente a diferentes frecuencias y medir su respuesta en potencial, dando como resultado un espectro de impedancias.

En el estudio de la corrosión se emplea la técnica de EIS para generar “circuitos equivalentes”, los cuales están compuestos por resistencias, capacitancias (C), inductancias (L), etc. Por lo tanto, la impedancia describe la resistencia eléctrica utilizando circuitos de corriente alterna, los cuales pueden ser igualmente descritos mediante Ley de Ohm (1.6) usando una expresión equivalente:

$$E = IZ \quad (1.6)$$

Donde Z es la impedancia del circuito, es decir, la resistencia del sistema es escrita como la impedancia en un circuito de CA, donde esta dependerá de la frecuencia (f) de la señal aplicada.

Sin embargo, los equipos empleados no miden la impedancia, sino la admitancia (Y) (1.7), la cual es el recíproco de la impedancia y es un parámetro importante al momento de realizar cálculos.

$$Y = \frac{1}{Z} = \frac{I}{E} \quad (1.7)$$

El espectro de impedancia en un sistema se define por la razón entre la amplitud de la señal de corriente alterna y la

amplitud de la señal de potencial alterno, y el ángulo de fase.

Los valores resultantes de impedancia se describen como vectores giratorios, los cuales son representados en un plano complejo (Diagrama de Argand). Debido a la complejidad con la que pueden ser explicados dichos diagramas, se recomienda consultar bibliografía que contenga dichos temas con mayor claridad y precisión para su estudio [7,12,13].

El fin de la generación de estos diagramas es poder llegar a la representación del sistema con base en un arreglo sencillo, el cual suele simularse como una resistencia y un capacitor unidas en paralelo, estos representando a la “resistencia a la transferencia de carga” (por sus siglas en inglés R_{ct}) y un pseudo capacitor, también conocido como “capacitancia de doble capa” (por sus siglas en inglés C_{dl}). La medición de sus magnitudes se debe realizar en conjunto, ya que de otra forma se volvería un sistema de mayor complejidad de estudio y experimentación. Por lo que se realiza un método denominado “análisis de impedancia en el plano complejo”.

Asumiendo el arreglo ya mencionado la impedancia puede ser definida de la siguiente manera:

$$Z = R + \frac{1}{j\omega C} \quad (1.8)$$

Donde j es $\sqrt{-1}$ y ω es la frecuencia angular, siendo R la parte real del sistema y

$$\frac{1}{j\omega C}$$

es correspondiente a la parte imaginaria. Usando esto, se puede obtener la siguiente ecuación.

$$Z = Z' + Z'' \quad (1.9)$$

Con estos dos partes (real e imaginaria) puede simularse, mediante un semicírculo, la representación gráfica del sistema resistivo-capacitivo y con ello obtener los valores de R_{ct} y C_{dl} , a este tipo de representación se le conoce como diagrama de Nyquist, donde: a partir de R_{ct} se puede obtener el

valor de densidad de corriente y C_{dl} muestra el tipo de corrosión que se está llevando a cabo, para valores mayores a 10^{-5} F/cm² [14] se habla sobre una corrosión localizada.

1.2.5 Diagramas y circuitos equivalentes.

Como ya se ha mencionado una de las representaciones es el diagrama de Nyquist, el cual emplea los valores reales e imaginarios para su generación.

Teniendo en cuenta el ejemplo más sencillo donde solo exista una resistencia y un pseudo capacitor, se tendría un diagrama similar al de la figura 1.3, donde los valores de Z' son los valores reales y Z'' los imaginarios, los cuales fueron multiplicados por -1 debido a su valor matemático.

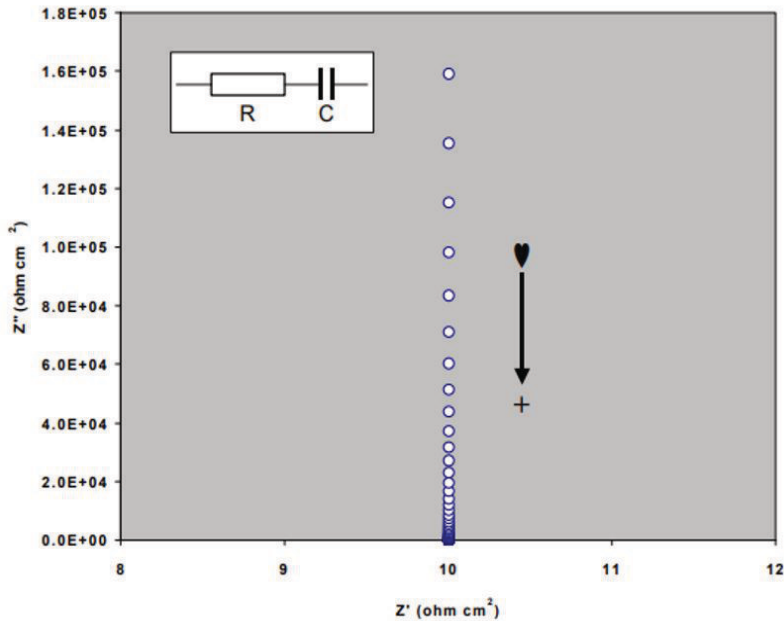


Figura 1.3 Diagrama de Nyquist para un circuito compuesto de una resistencia y un pseudo capacitor en serie ($R=10$ ohm, $C=0.0001$ F cm⁻²), la flecha indica la dirección en la que aumenta la frecuencia. Con fines demostrativos se representa una asimetría en los ejes. [6]

Teniendo ahora un sistema en paralelo conformado por los mismos componentes (resistencia y capacitor), se tiene un comportamiento diferente, el cual da como resultado la presencia de un semicírculo (figura 1.4), donde a bajas

frecuencias la impedancia es totalmente resistiva debido a que la reactancia del capacitor es muy grande.

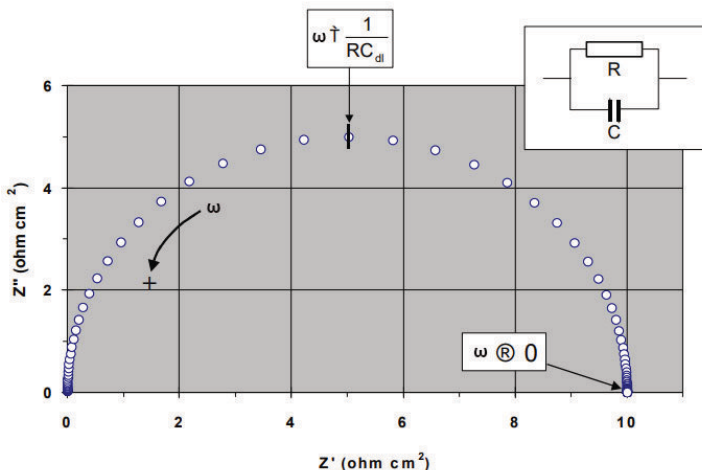


Figura 1.4 Diagrama de Nyquist para un circuito compuesto de una resistencia y un pseudo capacitor en paralelo ($R=10\text{ ohm}$, $C=0.0001\text{ F cm}^{-2}$), la flecha indica la dirección en la que aumenta la frecuencia. [6]

Sin embargo, para realizar una similitud más cercana a una reacción electroquímica, es necesario colocar una resistencia en serie al arreglo en paralelo RC, siendo dicha resistencia, la resistencia de la solución (R_{sol}), generando que el semicírculo sea desplazado a valores mayores en el eje Z' (figura 1.5).

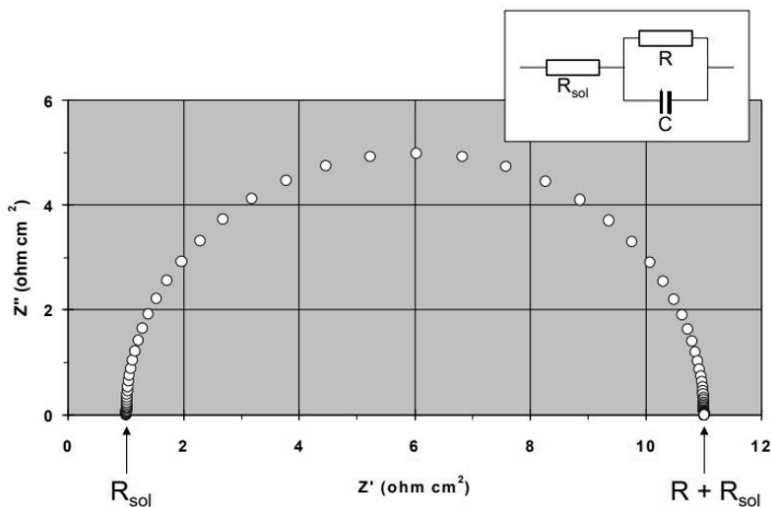


Figura 1.5 Diagrama de Nyquist para un circuito compuesto de una resistencia en serie con un arreglo RC, donde se ilustra el valor de R_{sol} y $R+R_{sol}$ ($R=10\text{ ohm}$, $C=0.0001\text{ F cm}^{-2}$, $R_{sol}=1\text{ ohm}$), la flecha indica la dirección en la que aumenta la frecuencia. [6]

De esta manera se puede hacer un símil con mediciones

realizadas en laboratorio, y así obtener valores referentes a la R_{ct} y C_{dl} , mediante la simulación de un circuito eléctrico.

Aunque pueda parecer sencilla la manera en que se generan estos circuitos equivalentes en el diagrama de Nyquist, este tiene dos limitaciones: en primera es que la frecuencia no es un valor explícito, sin embargo se conoce que las frecuencias más altas se encuentran a la izquierda y las más bajas a la derecha, en segunda, al ser un tratamiento lineal, muchos de los valores más próximos a altas y bajas frecuencias se pierden, por lo que es difícil saber si existe otro fenómeno presente. Esto aunado a que puede haber presencia de más de un arreglo en el mismo sistema, haciendo más práctico el empleo de otros tipos de diagramas que brinde más información.

Los diagramas de Bode son diferentes representaciones de la frecuencia contra parámetros resultados de la impedancia, entre los diagramas de Bode más comunes están:

- Logaritmo base 10 de la frecuencia (f) contra el logaritmo base 10 del módulo de la impedancia ($|Z|$) (Figura 1.6).
- Logaritmo base 10 de la frecuencia (f) contra el ángulo de fase (Φ) (Figura 1.7).

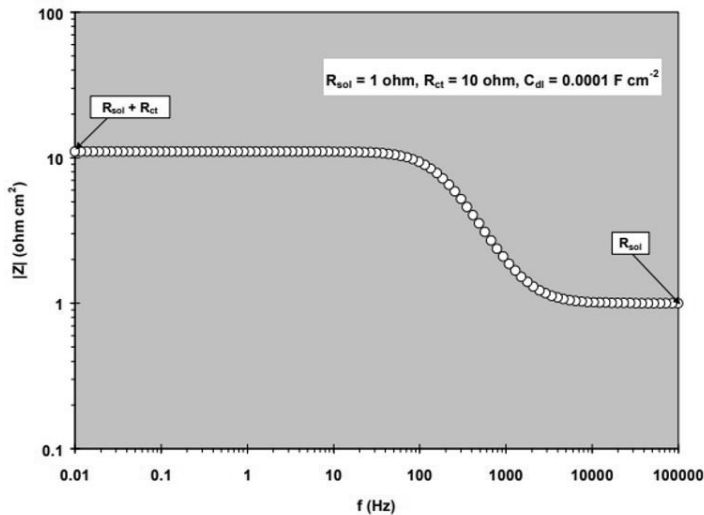


Figura 1.6
Diagrama Bode
módulo a las
mismas
condiciones del
presentado en la
figura 1.5. [6]

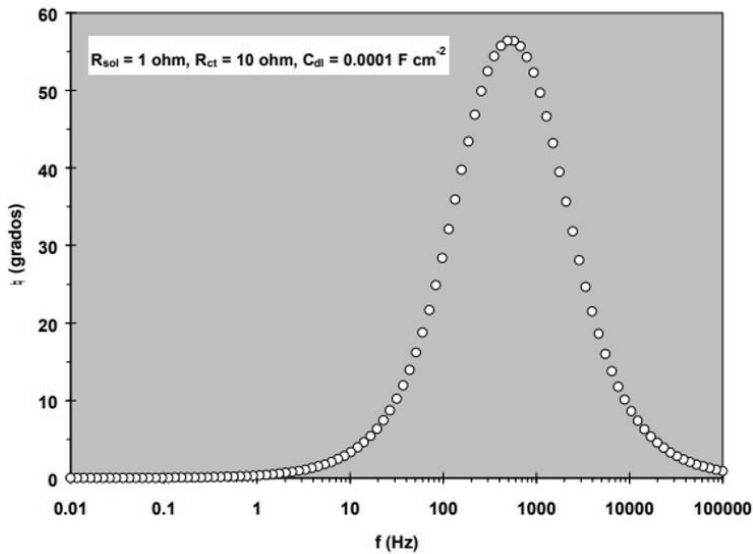


Figura 1.7
Diagrama Bode
Angulo a las
mismas
condiciones del
presentado en la
figura 1.5. [6]

El primer diagrama (figura 1.6) permite determinar cuántas resistencias tiene el sistema con base en la cantidad de mesetas, mientras el diagrama Bode ángulo, por cada cambio de ángulo hace referencia a un arreglo eléctrico diferente. Por lo que, una manera de comprobar que las simulaciones generadas en Nyquist para los semicírculos son ciertas, es mediante el uso de estos dos diagramas, siendo el Bode ángulo el que daría un mejor panorama sobre la cantidad de arreglos eléctricos presentes en el sistema.

1.3 Importancia y problemáticas de las mediciones *in situ*

1.3.1 Estructuras metálicas como patrimonio cultural

Las estructuras metálicas que son empleadas de interés ingenieril, principalmente son hierros y aceros. Los cimientos y estructuras de la mayoría de los edificios están constituidos de este tipo de materiales (vigas, varillas, pernos, tuercas, etc.), sin embargo, se tiene un especial cuidado y normatividad para evitar cualquier tipo de daño por medios exteriores,

como puede ser la corrosión.

Por otro lado, no solo existen inmuebles construidos a base de materiales metálicos, también hay muebles que en su mayor parte están constituidos por una matriz metálica, como lo son un coche, libreros, ordenadores, equipo de oficina, etc. Pero de igual manera que los inmuebles, se tiene normativas para su cuidado y protección.

Pese a lo antes mencionado, existen elementos arquitectónicos que no suponen un riesgo estructural para los edificios, estas estructuras son elementos de interés histórico, artístico y cultural, por ejemplo las esculturas.

Las esculturas son categorizadas en su mayoría como muebles, debido a que fueron creadas en un taller artístico para después ser desplazada al lugar de emplazamiento [15]. Algunos ejemplos de esculturas son: las esculturas conmemorativas, esculturas artísticas, relojes, placas conmemorativas, entre otras. Todas estas pudiendo estar compuestas o no en su totalidad de material metálico.

Podría considerarse que una escultura puede ser manejada igual que una viga metálica, con base en su constitución, es decir, se siguen las mismas normativas que se tienen para un componente de construcción, siempre que se conozca su composición. No obstante, existen esculturas que llevan siglos de creación, de las cuales se desconoce la composición de su matriz metálica, siendo un problema el cuidado que se tiene que tener o las propiedades de su superficie.

En general, las esculturas tienen un contexto sociocultural e histórico, lo que hace importante tener conciencia sobre el tratamiento que se tiene al momento de querer aplicar algún tipo de mantenimiento o restauración sobre ella. Es importante tener en cuenta que el estado de la pieza es parte de un contexto que fue generado por la sociedad o en su caso del mismo autor. De igual manera se debe investigar si se tiene documentación sobre la protección de la pieza o notas que haya dejado el artista sobre su tratamiento. Cabe aclarar que no debe confundirse la labor de mantenimiento con la de restauración, donde se debe tener personal especializado en

el área para su tratamiento.

Al igual que cualquier otra estructura metálica, las esculturas tienen el mismo problema con la corrosión, pero no pueden ser tratadas de la misma manera que una viga o una silla, ya que el daño sobre la pieza puede traer no solo consecuencias visuales sino legales a las personas que lleven a cabo el trabajo de preservación, protección o restauración. Debido a que no se tienen ningún tipo de procedimiento o normatividad para dichos procesos de mantenimiento sobre esculturas, se pueden crear métodos de estudio sobre estas obras que no dañen su integridad y brinden información de manera reproducible y confiable.

1.3.2 Pruebas in situ.

Como ya se mencionó en el apartado 1.2, las pruebas electroquímicas brindan información sobre la superficie y sus resistencias. A pesar de ello, se tienen problemas al momento de realizar dichas pruebas. Entre las principales problemáticas se encuentran:

- La pieza de estudio no puede ser trasladada a un laboratorio para la realización de pruebas.
- Se tienen geometrías complejas que dificultan la ejecución de las pruebas.
- No pueden usarse celdas convencionales, debido a que estas no siempre pueden adaptarse al espacio o a la posición para realizar la medición.
- Para el caso de esculturas se desea evitar cualquier tipo de daño sobre la superficie, ya que esta puede tener alguna importancia histórica o cultural.

En los últimos años se han realizado evaluaciones electroquímicas de esculturas *in situ* con resultados que han sido discutibles en función de la manera en que se lleva a cabo la medición. Para realizar una medida confiable, debe tenerse una celda electroquímica en la que se pueda tener un contac-

to íntimo con el metal y que quede garantizada la adecuada distribución de líneas de campo eléctrico.

Un ejemplo de celda (figura 1.8) con un electrolito en un puente es la diseñada por el Dr. Emilio Cano Díaz [8], con la que realizó pruebas electroquímicas, empleando una celda de acrílico, el electrolito contenido en agar-agar, un electrodo de referencia de plata y una malla de acero inoxidable como contraelectrodo; dando resultados similares al ser comparados con valores obtenidos en el electrolito acuoso [9], siendo una de las principales alternativas para la realización de pruebas *in situ*.

Dicha celda puede ser construida con otros “medios puentes”, que contengan al electrolito sin necesidad que esté de forma acuosa en la celda, con un diseño similar al reportado por el Dr. Emilio Cano Díaz.

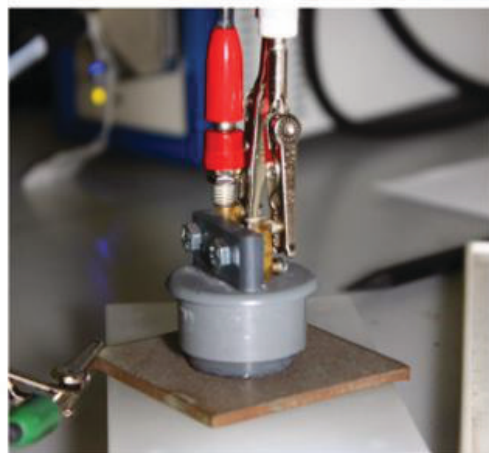
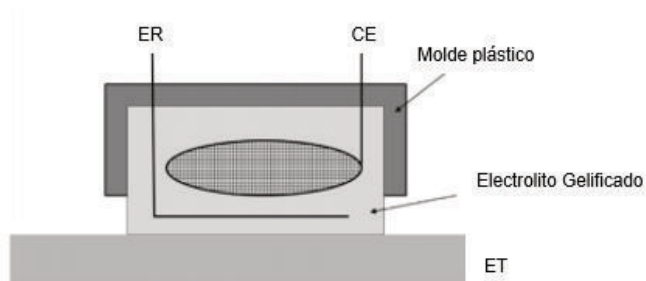


Figura 1.8 Diseño de celda empleada por el Dr. Emilio Cano Díaz para sus pruebas *in situ*, donde: ER: electrodo de referencia, CE: Contra electrodo y ET: Electrodo de trabajo. [8]

Otro ejemplo del que se tiene conocimiento es el uso de esponjas como medio puente, por su capacidad de adaptarse a la superficie y posición, para realizar la medición de una manera más sencilla.

Como último ejemplo de medio puente, se tiene el uso de un material absorbente, como lo es el algodón, que al igual que la esponja, tiene la capacidad de adaptarse a la superficie donde se coloque y permite el cambio de posiciones.

Por estas razones es posible generar una celda no convencional, la cual emplee estos medios propuestos, con el fin de adaptarse a la complejidad de la pieza y evitar daños sobre la misma, siendo sus mediciones confiables y reproducibles a las realizadas en laboratorio.

2 HIPÓTESIS

Es posible generar una celda electroquímica que incluya un medio puente del electrolito para abatir la caída óhmica y realizar mediciones electroquímica confiables in situ en una escultura.

3 OBJETIVOS

- Diseñar una celda similar a la del Dr. Emilio Cano Díaz [9], con diferentes medios puentes, la cual pueda ser empleada para la medición en pruebas *in situ* dando resultados confiables y reproducibles.
- Determinar la influencia del contacto en una medida electroquímica para caracterizar una escultura, evaluando varias formas de establecer contacto iónico.
- Seleccionar entre varios medios de contacto a través de mediciones de caída óhmica y resistencia total entre los electrodos de referencia, auxiliar y el electrodo de trabajo, el más adecuado para fabricar una celda electroquímica.
- Determinar cuál es la concentración y puente que tiene mejor desempeño para las mediciones electroquímicas y con base en esto construir una celda para pruebas *in situ*.
- Validar la celda electroquímica propuesta a través de mediciones de potencial e impedancia electroquímica *in situ* en la escultura “Máscara”

4 METODOLOGÍA DE TRABAJO

4.1 Preparación de disoluciones

Se preparó un litro de tres diferentes disoluciones empleando Na_2SO_4 , las concentraciones fueron de: 0.01% wt, 0.1% wt y 1% wt; estas fueron envasadas y empleadas para los medios propuestos.

A su vez, a éstas se les midió la conductividad y se registró en la tabla 4.1 ya calculada como conductancia.

Tabla 4.1 Valores de concentración y conductancia de las soluciones

Solución	Concentración [%wt]	Concentración [M]	Conductancia [mS]
Na_2SO_4	0.01	0.0007	0.168
Na_2SO_4	0.1	0.0070	3.75
Na_2SO_4	1	0.0704	19.56

4.2 Fabricación de las celdas y medios puente

Para la elaboración de las celdas se emplearon recipientes pequeños sin tapa (figura 4.1, 4.2 y 4.3), se les hizo un agujero en la parte inferior del recipiente para que entrara el electrodo de referencia y en el lugar de la tapa se colocó una

mallas de acero inoxidable con el fin de tener un área de contra electrodo grande. El área de las mallas generadas fue de 28 cm² (4 cm x 7 cm) y 25 cm² (5 cm x 5 cm).



Figura 4.1 Vista superior de las celdas electroquímicas, el recipiente del lado izquierdo tiene un área de 28 cm² y el de la derecha es 25 cm².



Figura 4.2 Vista inferior de las celdas electroquímicas, el recipiente del lado izquierdo tiene un área de malla de 28 cm² y el de la derecha 25 cm².

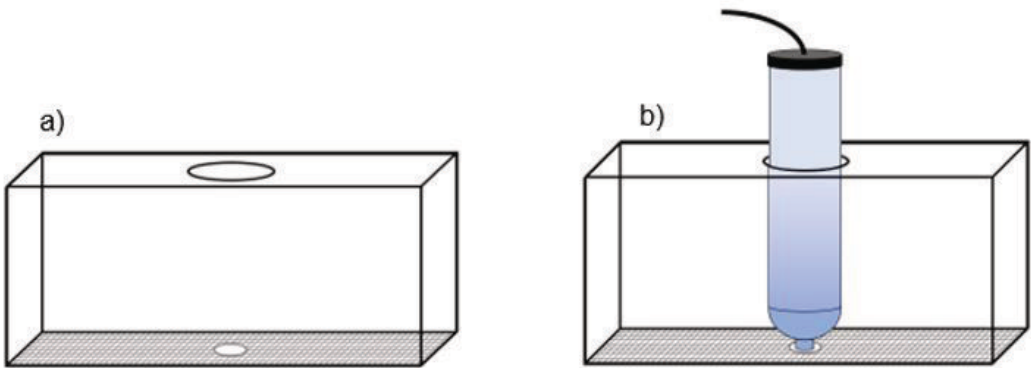


Figura 4.3. Diagrama de un de las celdas electroquímicas, A) celda sin electrodo de referencia, B) Celda con electrodo de referencia colocado.

Para no tener un electrolito acuoso, se realizaron “medios puentes” de electrolito siendo una manera de contenerlo para realizar las pruebas, dichos medios puentes puede realizarse de diferentes formas con el fin de poder ser transportados con mayor facilidad y a su vez puedan adaptarse a la superficie de estudio. Con base en otros estudios realizados para el mismo fin [8] [9], fueron seleccionados tres medios puente diferentes: agar-agar, esponjas de celulosa y algodón.



Figura 4.4 Disco de agar-agar y esponja de celulosa.

Para el agar-agar (figura 4.4.), se emplearon las soluciones del apartado 4.1, en la fabricación se utilizó un recipiente de forma cilíndrica de 3.17 mm de diámetro. Con ayuda de un vaso de precipitados de 50 mL, se colocó un volumen de 25 mL de la solución a gelificar, se calentó en una parrilla eléctrica a 60° C, llegada a la temperatura le fue agregado aproximadamente 1.5 g de agar-agar en pequeñas porciones, teniendo como fin conseguir una consistencia rígida que permitiera colocar la celda sin que el disco se expandiera sobre toda la malla. El disco fue cortado en tres porciones de espesores similares y almacenado sumergiéndolo en la disolución con que fue elaborado, a fin de que no perdiera su concentración y a la vez no se deshidratara. Este procedimiento fue realizado para cada una de las soluciones por triplicado para conseguir discos similares, después de cada prueba, el disco era desechado y se empleaba otro de los almacenados.

Se contaba con 2 esponjas de celulosa (figura 4.4) con áreas similares para las pruebas. Una esponja medía 3 cm x 8.22 cm x 3 cm; la otra medía 5 cm x 5 cm x 1.5 cm; la primera fue recortada en su espesor para ser similar a la segunda, dando un área de 24.66 cm² para la primera y 25 cm² para la segunda, ambas con un espesor de 1.5 cm. En cada prueba las esponjas eran hidratadas primero en la tarja vertiendo la disolución que se empleaba, para después ser sumergido aproximadamente 10 minutos en un recipiente con la misma disolución. Antes y después de cada secuencia de mediciones la esponja era lavada con agua destilada.

El algodón fue recortado con un área de 11.86 cm². Para evitar el contacto entre el electrodo de trabajo y el contra electrodo por el espesor del algodón, se diseñó una celda diferente, que constaba de un contraelectrodo de grafito colocado en paralelo al electrodo de referencia. Para su hidratación se vertía la disolución con la que se trabajaría sobre el algodón en la tarja y para cada prueba se empleaba un algodón diferente.

Para los tres medios puentes en caso de que estuvieran sobre hidratos, se secaban un poco con ayuda de una toalla de papel, para que no hubiera disolución acuosa sobre la placa metálica.

4.3 Tratamiento de la superficie de las placas

Para las mediciones se emplearon placas de acero inoxidable 316, las cuales fueron decapadas y lijadas hasta lija 600, para quitar la mayor cantidad de óxido sobre la superficie, solo en la mitad de la placa (figura 4.5). Estas placas eran lavadas y desengrasadas entre cada prueba y no volvieron a ser decapadas.

En primera instancia se pensaba realizar pruebas solo en placas con superficie lijada hasta lija 600, sin embargo, en su mayoría las esculturas no tienen una superficie lisa o lijada, por lo que se decidió hacer pruebas en placas simplemente

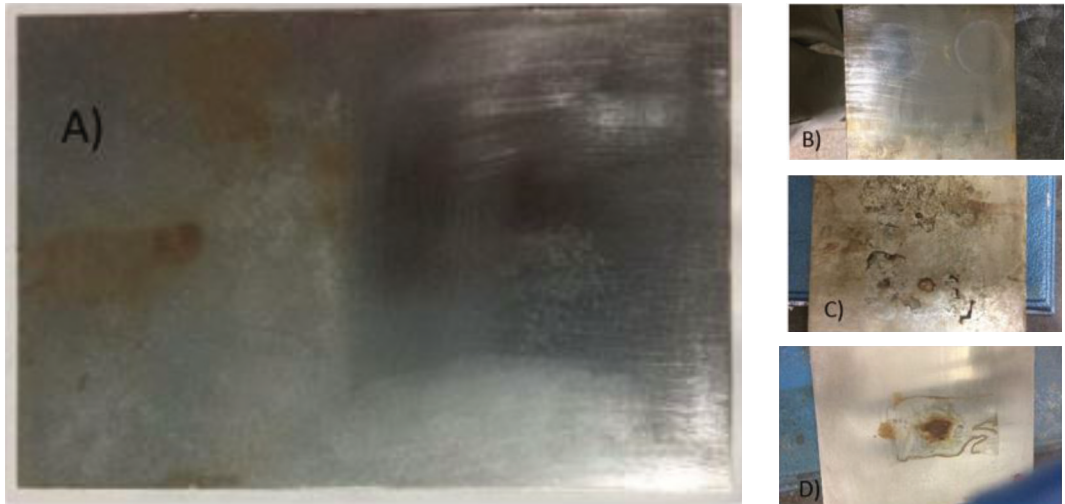


Figura 4.5 A) Placa empleada para las mediciones, de lado derecho decapada y lijada hasta lija 100 y del izquierdo solamente decapada y vista de las placas después de las pruebas B) Superficie con agar-agar 1%wt, C) Superficie con esponja 1%wt y D) Superficie con algodón 1%wt.

decapadas y con presencia aún de óxido, dando una superficie rugosa que puede ayudar a observar como esta afecta la medición electroquímica.

4.4 Mediciones en laboratorio

Para las mediciones en laboratorio se empleó un equipo Gill AC, un electrodo de referencia de Ag/AgCl, un contraelectrodo compuesto de una malla de acero inoxidable colocado sobre el medio puente, como se aprecia en la figura 4.6 y 4.7, el mismo arreglo se usaba para la esponja.

En los casos de agar-agar y esponja se trataba de no ejercer mucha presión al momento de apoyar la celda sobre los medios puentes, siendo de apoyo un soporte universal y una pinza de tres dedos, que sujetaban al electrodo de referencia, evitando así que el peso de la celda estuviera sobre el medio puente.

Para el algodón se colocaban a la misma altura en paralelo la punta del electrodo de referencia y electrodo de grafito,

apoyados ambos electrodos, al igual que en la esponja y el agar-agar, por el soporte universal y la pinza de tres dedos.

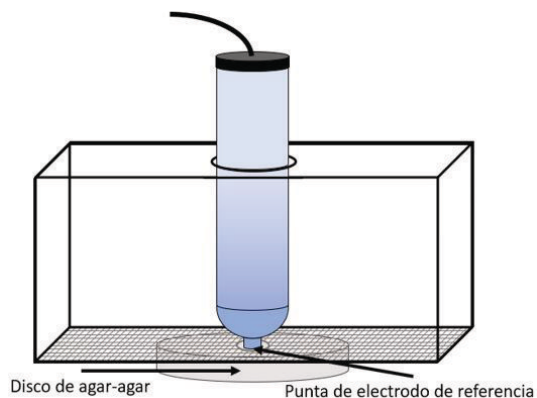


Figura 4.6 Diagrama de la celda electroquímica y el medio puente de agar-agar.

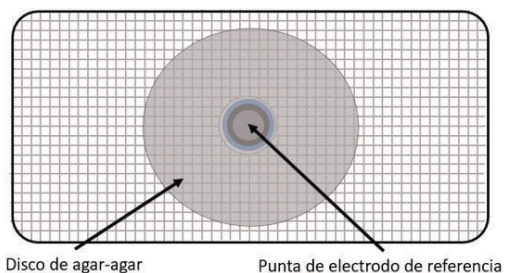


Figura 4.7 Diagrama de la celda electroquímica y el medio puente de agar-agar desde una vista inferior.

Estos 3 arreglos fueron colocados sobre las placas, como se presenta en la figura 4.8, para las mediciones electroquímicas.

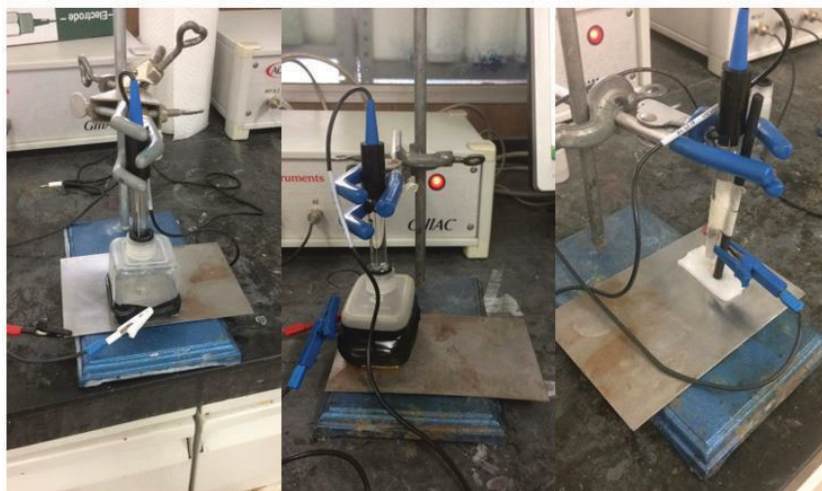


Figura 4.8 Sistema montado para las pruebas electroquímicas, de izquierda a derecha: discos de agar-agar, esponja de celulosa y algodón.

La secuencia de las pruebas electroquímicas es la siguiente:

Medición de potencial a circuito abierto (OCP), seguida por Impedancia electroquímica (EIS). Entre cada medición se quitaba la celda y se dejaba reposar a las probetas 5 minutos, para que regresen al estado estacionario. De igual manera cada secuencia fue realizada por triplicado con el fin de mostrar la confiabilidad de las pruebas.

La medición de OCP se realiza durante 15 minutos a una velocidad de muestreo de 1 punto/s. Para EIS la amplitud de la señal fue de 10 mV y el intervalo de frecuencias fue de 10 kHz a 10 mHz.

Una vez realizadas las pruebas se trataron los datos mediante el programa ACM Analysis v4, para realizar curvas de potencial contra tiempo, diagramas de Nyquist y diagramas Bode Ángulo; con la ayuda del mismo programa se realizaron simulaciones de semicírculos, para poder obtener los valores de resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) y capacitancia de doble capa (C_{dl}).

4.5 Medición en escultura “Máscara” del Maestro Pablo Kubli

Para las mediciones realizadas en la escultura “Máscara” (figura 4.6), se tuvieron como puntos de interés: la base, la parte interna y externa, una de las tuercas y en la cuerda de un esparrago. El detalle de la localización de las zonas muestreadas se indica en el apartado 5.4.



Figura 4.9 Detalle de la escultura “Máscara”.

La selección de estas zonas fue por su localización y geometría, siendo la cuerda del esparrago la de geometría más compleja.

Estas pruebas se realizaron desplazando uno de los equipos Gill AC en donde se encuentra la escultura, se usó el medio puente de esponja de celulosa con una concentración de sulfato de sodio de 1%wt, y se realizaron pruebas no mayores a 5 min. En caso de no detectar ninguna respuesta, no se continuaba haciendo la prueba.

Para esta prueba se empleó la celda presentada en la figura 4.10. Debido a la posición de las localizaciones, no se ocupó el soporte universal ni la pinza de tres dedos, se sujetaba la celda sobre la zona donde se realizaba la prueba, sin ejercer mucha presión para simular lo realizado en las pruebas de laboratorio.

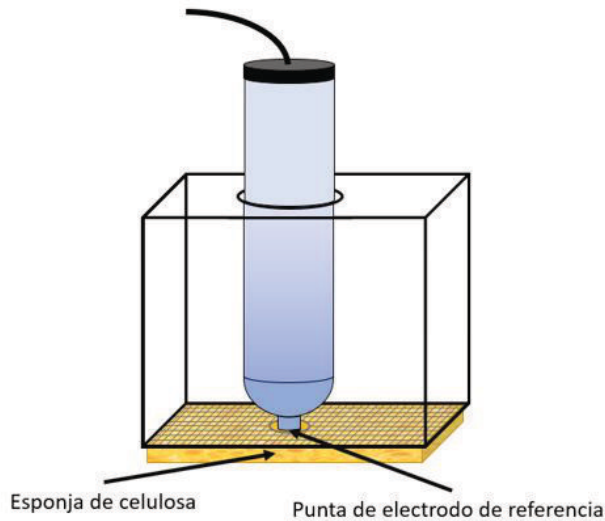


Figura 4.10
Diagrama de la celda electroquímica empleada para la medición in-situ en la escultura "Máscara".

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Resultados de OCP

En las figuras 5.1 a 5.4, se hace una comparación entre las gráficas de potencial contra tiempo a diferente estado superficial (figuras 5.1 y 5.2), diferente concentración del electrolito (Figuras 5.2 y 5.4) y diferente puente (figuras 5.1 y 5.3).

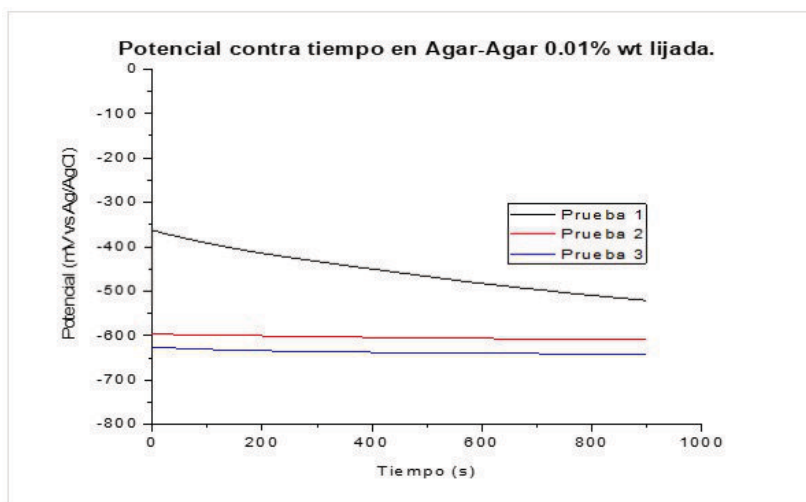


Figura 5.1
Potencial contra tiempo para el medio puente de agar-agar con una concentración de 0.01%wt de Na_2SO_4 sobre una superficie lijada.

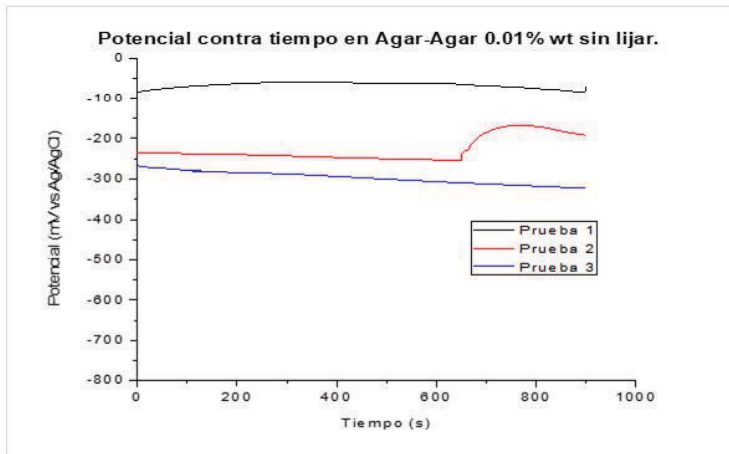


Figura 5.2
Potencial contra tiempo para el medio de agar-agar con una concentración de 0.01%wt de Na_2SO_4 sobre una superficie sin lijar.

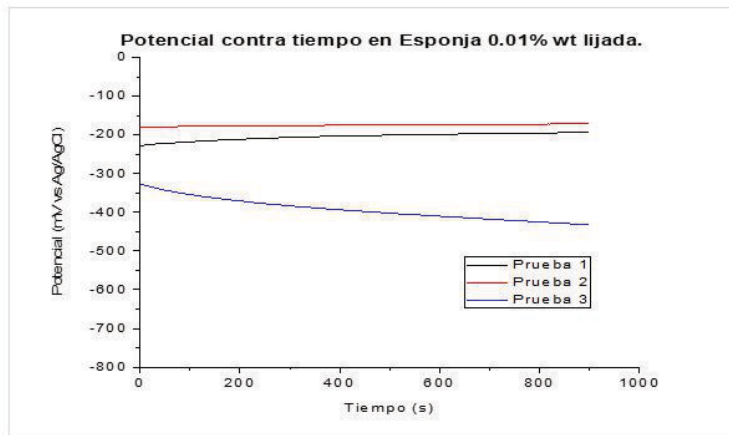


Figura 5.3
Potencial contra tiempo para el medio en esponja con una concentración de 0.01%wt de Na_2SO_4 sobre una superficie lijada

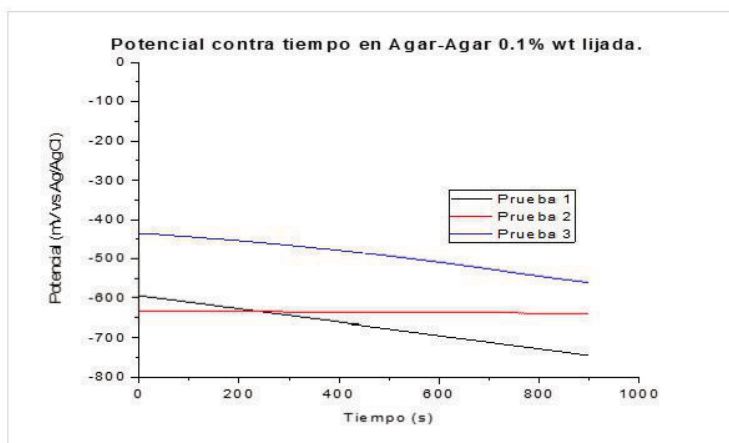


Figura 5.4
Potencial contra tiempo para el medio puente de agar-agar con una concentración de 0.1%wt de Na_2SO_4 sobre una superficie sin lijar.

Como se observa en la comparativa de los gráficos, en su mayoría las curvas tienen una tendencia a permanecer en un estado estacionario, es decir, las variaciones entre inicio y final de la misma prueba no superan los 30 mV en los 15 min de duración. La disminución presente en las pendientes del potencial de corrosión puede ser debido a la depolarización anódica o la polarización catódica, siendo un cambio en la pendiente de la curva anódica o catódica en un diagrama de Evans el causante de la modificación en el valor de potencial de corrosión. Para dilucidar cual cambio de pendiente es el causante de este efecto, se requiere conocer la velocidad de corrosión y analizarla en conjunto con el potencial de corrosión.

Pese a tener en algunos de los casos valores superiores a los 250 mV entre dos de las tres pruebas, muchas de los triplicados no superan los 150 mV entre ellos, que es un indicativo de que se tiene un estado estacionario.

Aunque existen algunas curvas con anomalías, como en la figura 5.2 (prueba 2), no se requiere hacer un análisis profundo debido a que no se presentan en todas las pruebas, dichas anomalías pueden ser debidas a un “artefacto” (*un artefacto es una interferencia de tipo capacitivo debido a los contactos o longitud del cable*).

Los gráficos del resto de las pruebas se encuentran en el Apéndice A

5.2 Pruebas de EIS

5.2.1 Diagramas Bode Ángulo

En este apartado solamente se usaron algunos de los diagramas que son representativos, sin embargo, todos los diagramas de Nyquist y Bode Ángulo generados están mostrados en el Apéndice B. A su vez, todos los resultados fueron puestos con sus respectivos triplicados, con el fin de poder hacer una comparación de las curvas obtenidas.

5.2.1.1 Medio puente de agar-agar

Con respecto a los valores obtenidos, en el caso del medio puente de agar-agar se tenían diagramas de Bode Ángulo similares en las tres pruebas, se consideró la presencia de una sola constante de tiempo con base al circuito equivalente empleado para la simulación (figura 5.5).

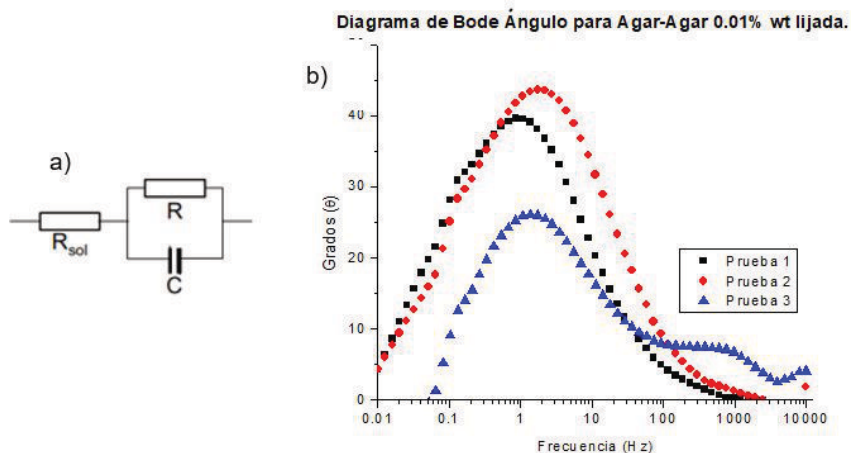


Figura 5.5
a) Circuito equivalente empleado para la obtención de las constantes de tiempo
b) Diagrama de Bode Ángulo en el medio puente de agar-agar 0.01%wt de Na_2SO_4 sobre una superficie lijada. Se aprecia la presencia de 1 sola constante de tiempo a una frecuencia de 1 Hz.

De igual manera se presentan diagramas de Bode Ángulo similares en las pruebas sin lijar de agar-agar, siendo más notorios los cambios de los valores numéricos de R_{ct} y C_{dl} presentados en el apartado 5.2.2, que en los diagramas.

5.2.1.2 Medio puente de esponja de celulosa.

Para el medio puente de esponja se presentaron irregularidades en la tercera prueba, esto debido a que se empleó la primera esponja. La diferencia más grande entre las esponjas era la porosidad, que es el factor principal, dado a que se cortaron el mismo espesor (como fue expresado en el apartado 4.2). El uso de esta esponja diferente dio como resultado la inconsistencia en el triplicado (figura 5.6).

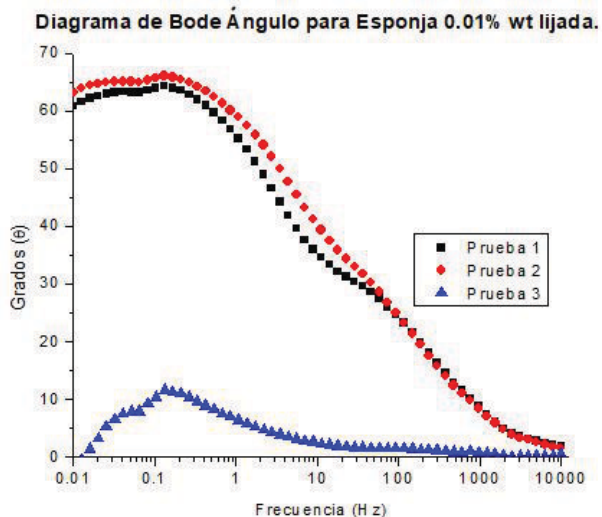


Figura 5.6
Diagrama de Bode Ángulo en el medio puente de esponja 0.01%wt de Na_2SO_4 sobre una superficie lijada. Se presenta una diferencia en la tercera prueba.

Una vez observados estos resultados, se realizaron tres pruebas con la misma esponja para determinar si la anomalía era por falta de reproducibilidad en las mediciones, no obstante estas tres pruebas resultaron ser similares entre sí (figura 5.7), concluyendo que la reproducibilidad no es un problema al usar este medio puente, sino el uso de dos esponjas que a simple vista parecían iguales.

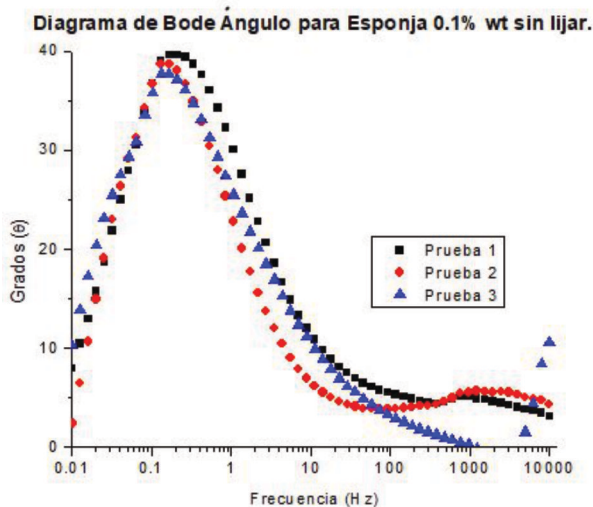


Figura 5.7
Diagrama de Bode Ángulo en el medio puente de esponja 0.1%wt de Na_2SO_4 sobre una superficie sin lijar.

Por esta razón para el medio puente de esponja solo se usaron las curvas generadas por las pruebas 1 y 2, ya que, al analizar los diagramas obtenidos por las pruebas y los valores de R_{ct} y C_{dl} , ambos, tanto gráficamente como numéricamente, son similares.

5.2.1.3 Medio puente de algodón.

En el medio puente de algodón pese a que parece existir una sola constante de tiempo, esta no se presenta en la misma frecuencia (figura 5.8). Conforme aumenta la concentración de sulfato de sodio las constantes de tiempo presentan su máximo en la misma frecuencia (figura 5.9).

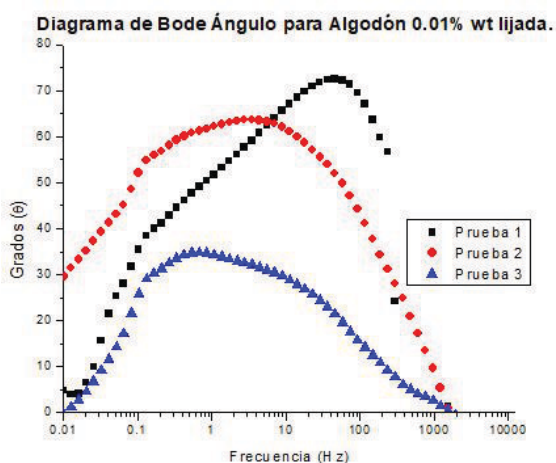


Figura 5.8. Diagrama de Bode Ángulo en el medio puente de algodón 0.01%wt de Na_2SO_4 sobre una superficie lijada.

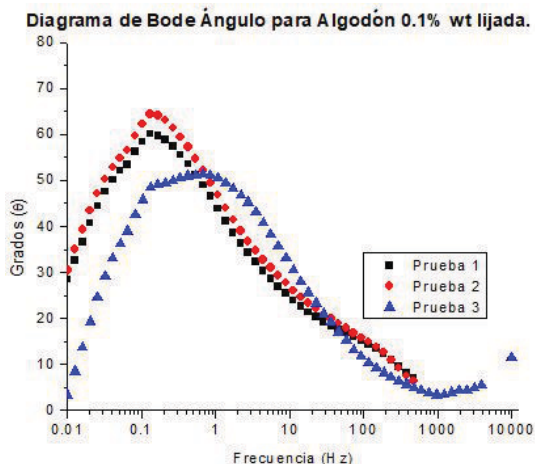


Figura 5.9. Diagrama de Bode Ángulo en el medio puente de algodón 0.1%wt de Na_2SO_4 sobre una superficie lijada.

En altas frecuencias se presentaba un artefacto, el cual daba valores de ángulo negativo.

5.2.2 Valores de R_{ct} y C_{dl}

Para obtener los valores de R_{ct} y C_{dl} se realizaron diagramas

de Nyquist y se simuló mediante circuitos eléctricos equivalentes con ayuda del programa ACM Analysis v4 empleando el circuito representado en la figura 5.5 a).

La simulación se realizó en todas las pruebas como se observa en la figura 5.10. Los valores de R_{ct} y C_{dl} obtenidos fueron recolectados en un archivo de Excel y posteriormente tratados para obtener su valor promedio el cual está presente en la Tabla 5.1. Las tablas con todos los valores obtenidos de la simulación se presentan en el apéndice C.

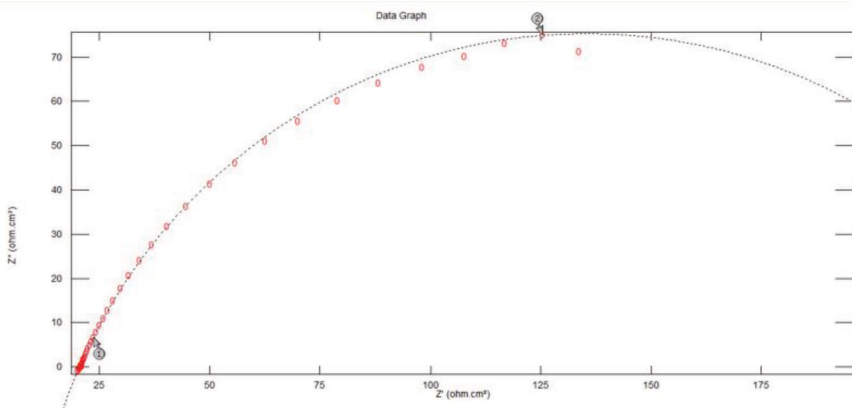


Figura 5.10 Diagrama de Nyquist en el medio de agar-agar 0.01%wt de Na₂SO₄ sobre una superficie lijada. En él se aprecian un ejemplo de la simulación de los semicírculos realizados con una línea punteada para la obtención de sus valores de R_{ct} y C_{dl} .

Tabla 5.1 Valores promedio de R_{ct} y C_{dl} en diferentes concentraciones, medios y superficies.

Superficie	Medio	Promedio a 0.01%wt		Promedio a 0.1%wt		Promedio a 1%wt	
		R_{ct}	C_{dl}	RCT	CDL	RCT	Cdl
		ohm cm ²	F/cm ²	ohm cm ²	F/cm ²	ohm cm ²	F/cm ²
Lijada	Agar-agar	1.84E+04	5.45E-04	1.31E+04	2.84E-04	2.07E+03	2.80E-04
	Esponja	3.52E+05	1.16E-07	2.36E+03	5.32E-06	1.50E+03	1.75E-05
	Algodón	2.86E+04	6.47E-05	2.31E+03	6.15E-04	1.73E+03	1.33E-04
Sin lijar	Agar-agar	3.35E+04	4.75E-05	2.53E+03	6.54E-04	8.45E+03	1.06E-03
	Esponja	2.10E+06	2.88E-06	2.17E+03	9.03E-05	1.12E+03	9.47E-05
	Algodón	3.43E+03	2.11E-04	2.48E+03	1.64E-04	1.06E+03	5.06E-04

Para su mejor visualización se realizaron gráficos de barras (figuras 5.11 a 5.16) con los valores de Rct y Cdl a escala logarítmica.

Valores de Rct para los diferentes medios con sulfato de sodio a 0.01% wt.

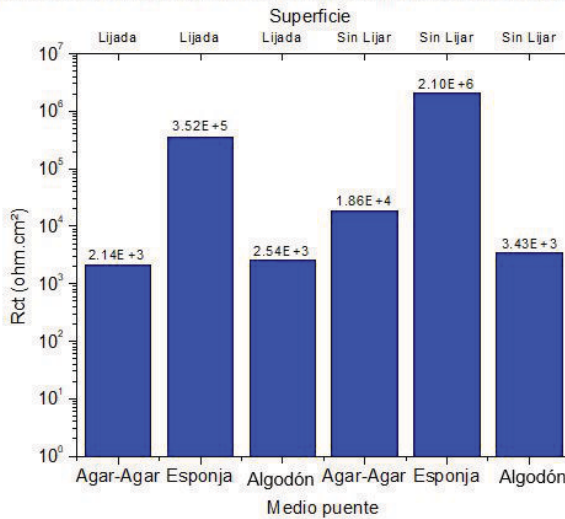


Figura 5.11. Gráfico de barras para los valores promedios de Rct obtenidos por la simulación de circuitos eléctricos equivalentes para los diferentes medios y superficies a una concentración de Na₂SO₄ 0.01% wt.

Valores de Cdl para los diferentes medios con sulfato de sodio a 0.01% wt.

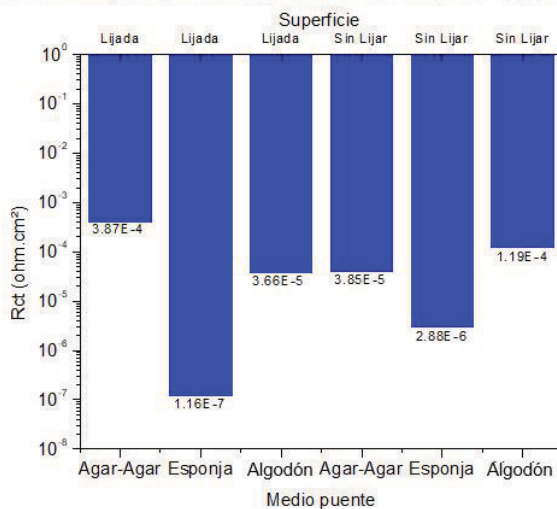


Figura 5.12. Gráfico de barras para los valores promedios de Cdl obtenidos por la simulación de circuitos eléctricos equivalentes para los diferentes medios y superficies a una concentración de Na₂SO₄ 0.01% wt.

Valores de Rct para los diferentes medios con sulfato de sodio a 0.1% wt.

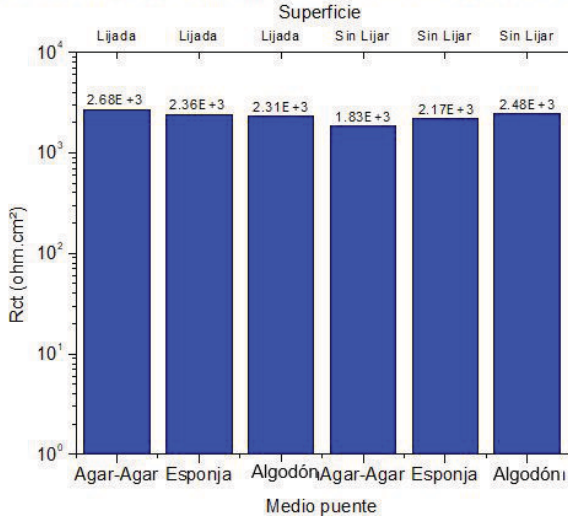


Figura 5.13. Gráfico de barras para los valores promedios de Rct obtenidos por la simulación de circuitos eléctricos equivalentes para los diferentes medios y superficies a una concentración de Na₂SO₄ 0.1% wt.

Valores de Cdl para los diferentes medios con sulfato de sodio a 0.1% wt.

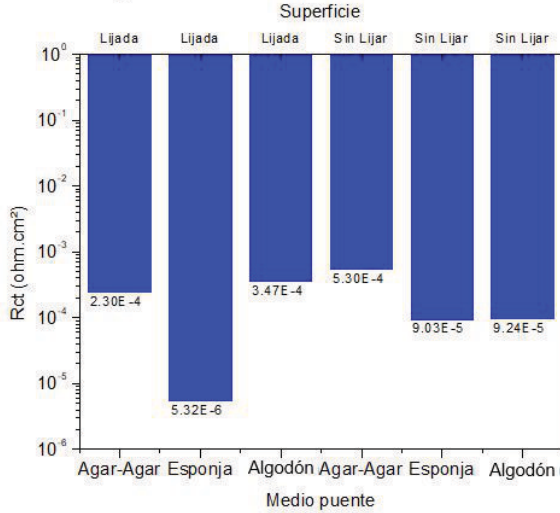


Figura 5.14. Gráfico de barras para los valores promedios de Cdl obtenidos por la simulación de circuitos eléctricos equivalentes para los diferentes medios y superficies a una concentración de Na₂SO₄ 0.1% wt.

Valores de Cdl para los diferentes medios con sulfato de sodio a 1% wt.

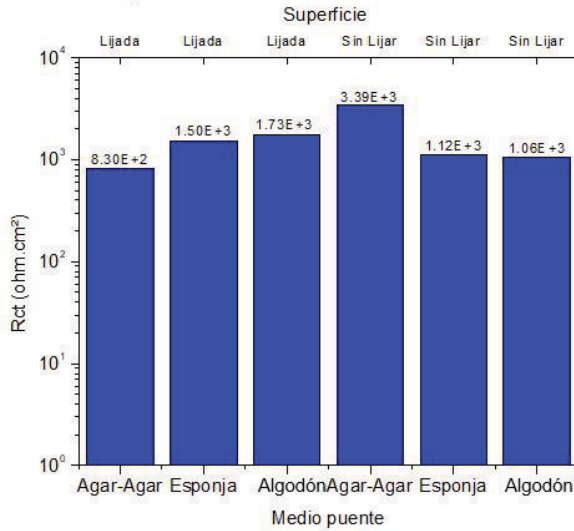


Figura 5.15. Gráfico de barras para los valores promedios de Rct obtenidos por la simulación de circuitos eléctricos equivalentes para los diferentes medios y superficies a una concentración de Na₂SO₄ 1% wt.

Valores de Rct para los diferentes medios con sulfato de sodio a 1% wt.

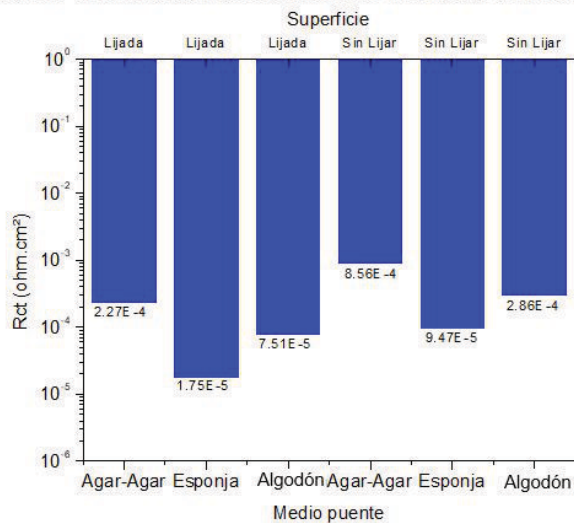


Figura 5.16. Gráfico de barras para los valores promedios de Cdl obtenidos por la simulación de circuitos eléctricos equivalentes para los diferentes medios y superficies a una concentración de Na₂SO₄ 1% wt.

Así mismo, para tener una comparación real entre los valores obtenidos de Rct y Cdl, se calculó la desviación estándar, presentado los valores en la siguiente tabla.

Tabla 5.2 Desviación estándar de Rct y Cdl en diferentes concentraciones, medios y superficies.

Superficie	Medio	Promedio a 0.01%wt		Promedio a 0.1%wt		Promedio a 1%wt	
		Rct	Cdl	RCT	CDL	RCT	Cdl
		σ	σ	σ	σ	σ	σ
Lijada	Agar-agar	2.72E+02	7.79E-05	2.22E+03	3.42E-04	3.89E+02	5.64E-05
	Esponja	3.01E+04	1.01E-08	8.90E+02	9.28E-07	6.20E+01	1.25E-05
	Algodón	4.31E+01	1.42E-05	6.48E+02	1.42E-04	1.87E+03	1.21E-05
Sin lijar	Agar-agar	5.50E+03	6.19E-05	2.19E+03	4.71E-05	2.58E+03	1.02E-04
	Esponja	4.88E+05	1.17E-06	3.16E+02	1.84E-05	1.46E+02	2.50E-05
	Algodón	9.91E+02	2.84E-05	1.18E+03	2.52E-05	2.42E+02	6.75E-05

Haciendo la comparación de las figuras 5.11, 5.13 y 5.15, a mayor concentración los valores de Rct comienzan a ser más parecidos, independientes del medio en el cual se realice la medición, al igual que de la superficie donde se realice la prueba, esto último siendo más notorio a una baja concentración (figura 5.11), donde existe una diferencia de un orden de magnitud entre el valor de Rct medido con la esponja en la superficie lijada y sin lijar. Dicho cambio en el valor de Rct puede ser debido a que los diagramas de impedancia se ven afectados por la rugosidad del metal, un cambio superficial que genera variaciones en la distribución de las líneas de campo eléctrico, distorsionando la respuesta y dificultando la simulación.

Con respecto a las figuras 5.12, 5.14 y 5.16, el valor de Cdl que se espera encontrar está cercano a $10^{-5}F/cm^2$ [14], ya que si este es mayor sugiere que se está generando un ataque localizado, debido a que el área supuesta en la prueba no es el área real a la cual está trabajando el sistema. Basados en esta condición, los medios con valores próximos a $10^{-5}F/cm^2$ son los que están contenidos en esponja y algodón.

En la comparativa de las diferentes superficies, el Cdl es similar entre cada medio, siendo (al igual que en Rct) la concentración de 0.01% (figura 5.12) la que tiene diferencia en los órdenes de magnitud en todos los medios.

De igual manera como se puede observar en la tabla 5.2 las desviaciones estándar tanto de Rct como Cdl para esponja son los de menor valor, por lo que se intuye que tienen una mejor reproducibilidad.

5.3 Selección de medio puente y concentración

Como se observa en el apartado 5.1, y con base en el criterio usado, el sistema sí llega a un estado estacionario, por lo que se puede aceptar que las pruebas se realizan en este estado.

Dando seguimiento a los diagramas de Bode Ángulo, podemos decir que el medio puente de algodón es el que presenta mayores problemas de reproducibilidad y a mayores frecuencias existe la presencia de artefactos. Siendo las pruebas con esponja y agar-agar las que presentan constantes de tiempo similares de manera gráfica.

Con lo que respecta a valores de Rct y Cdl, para todos los casos, a mayor concentración se obtienen mejores resultados, ya que los valores son más parecidos entre sí para los tres medios puentes, sobre todo en Rct, donde los valores de los tres medios puentes son similares tanto en una superficie lijada como en una sin lijar. No obstante, el valor de Cdl que presenta mejores resultados, siguiendo el criterio de tener un valor cercano o menor a 10^{-5} F/cm² [14], es en el medio puente de esponja.

De acuerdo con los dos últimos párrafos y el análisis del apartado 5.2.2: por su baja reproducibilidad y problemas a altas frecuencias, debidas a la existencia de algún artefacto, el algodón queda descartado como medio puente; pese a tener buena reproducibilidad, el valor de Cdl del agar-agar apunta a que este puede estar realizando ataques localizados, lo que reduce la confiabilidad de la medición; siendo

la esponja el mejor medio puente para las pruebas *in situ*, debido a sus valores de Cdl, reproducibilidad y estabilidad en las pruebas realizadas.

Cabe mencionar que la esponja es uno de los medios que más se adapta a las superficies debido a su capacidad de deformación, por lo que cumple a la perfección para combatir una de las problemáticas de mayor impacto, la disposición geométrica de la pieza o zona de estudio.

Por último, debido a que en todas las pruebas se obtenían similitudes gráficas y numéricas mayores a una concentración de 1% wt, para las pruebas *in situ* se empleó esta concentración.

5.4 Pruebas en escultura “Máscara” del Maestro Pablo Kubli

Para las pruebas *in situ* sobre la escultura “Máscara”, se usó la esponja y la concentración de Na_2SO_4 1% wt. Estas pruebas fueron realizadas en 5 zonas.

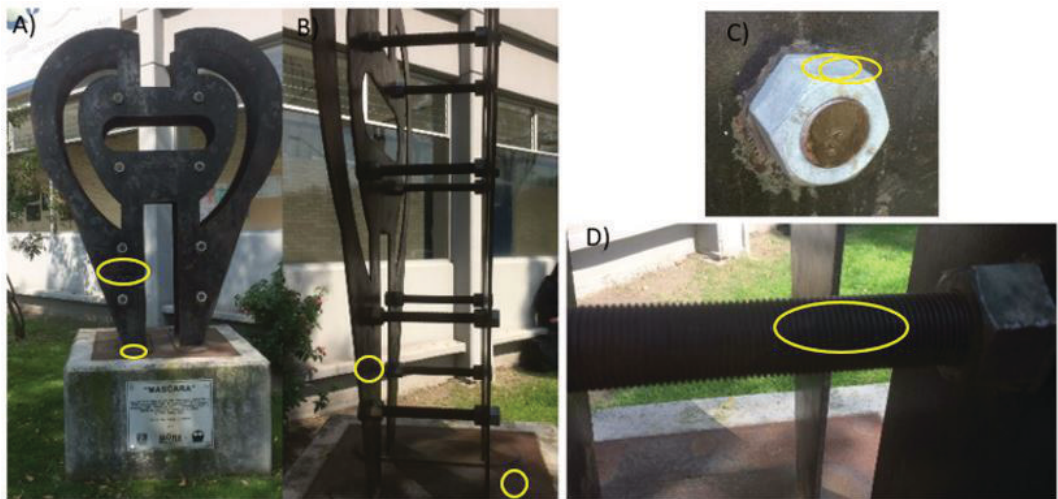


Figura 5.17. Escultura “La máscara”. Señalado con un círculo amarillo A) cara frontal y base, B) cara interior y base, C) tuerca y D) rosca del espárrago.

Se realizaron solo pruebas de impedancia sobre las superficies indicadas en la figura 5.17. A pesar de ello, no se obtuvo respuesta sobre las caras internas y externas, la base de la escultura y el espárrago, solo se registraron sobre la tuerca. Muy probablemente debido a que no está recubierta como el resto de las zonas evaluadas.

A simple vista se presenta un recubrimiento en la escultura conformado por dos capas. A partir de los archivos del maestro Kubli, se sabe que es de poliuretano y está aplicado para proteger contra la corrosión. Existen estudios sobre superficies de poliuretano o recubrimientos de este tipo [16] [17], no obstante, los recubrimientos de poliuretano se caracterizan por tener una alta resistencia eléctrica, lo que resulta en dispersión de la señal eléctrica y en consecuencia las técnicas de bajo campo que se emplearon en este trabajo no son eficientes para la evaluación. Para hacer una evaluación del estado del metal debería introducirse un estímulo eléctrico mucho más grande, considerar un área de muestra más grande o hacer un daño en el barniz. Las tuercas que sujetan los espárragos se encuentran libres de recubrimiento y eso permite realizar las mediciones sobre ellos.

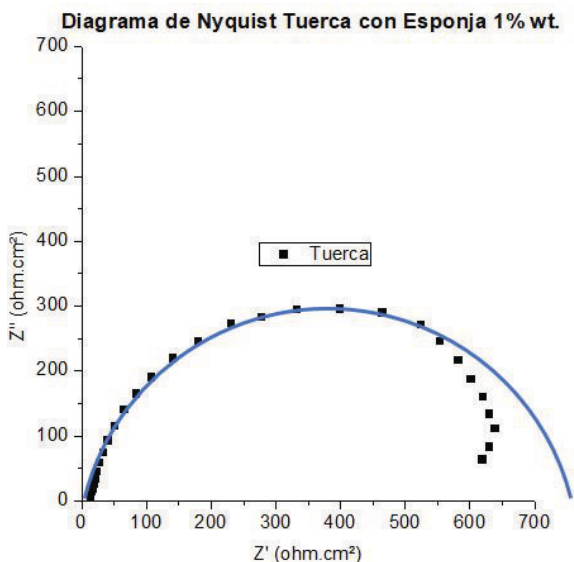


Figura 5.18 Diagrama de Nyquist de la prueba de impedancia sobre la tuerca con esponja y Na₂SO₄ 1% wt.

Como se observa en la figura 5.18, se usó el circuito eléctrico equivalente de la figura 5.5 a), dando valores de $6.800E+02 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$ y $8.008E-06 \text{ F/cm}^2$. Estos valores dan pauta de que en superficies no recubiertas puede ser posible la realización de las pruebas *in situ*, y pueden dar valores confiables, los cuales pueden ser usados con fines académicos o de protección en piezas o estructuras metálicas.

6 CONCLUSIONES

- La reproducibilidad en los sistemas generados con esponja y agar-agar es alta, ya que estos presentan una sola constante de tiempo (para cada caso) a una frecuencia parecida, siendo la esponja más confiable al tener valores de desviación estándar menores
- Debe emplearse la misma esponja para todas las pruebas, ya que el cambiar el grosor o el tener diferente porosidad, afecta en el sistema dando diferentes valores de medición.
- En las mediciones realizadas con menor concentración de electrolito es más fácil apreciar las diferencias en preparación superficial, siendo los valores de R_{ct} , donde se aprecian dichas diferencias.
- El medio (puente) que resultó mejor fue la esponja, ya que permitía un mejor contacto y a su vez una buena reproducibilidad.
- Solamente se pudieron realizar mediciones en una de las tuercas de la escultura debido a que se encuentran libres de recubrimientos.

7 COROLARIO

- Pese a que el agar-agar no fue el mejor medio, pueden hacerse estudios comparativos con diferentes electrolitos, con el fin de observar si algún otro pueda generar un mejor contacto.
- Puede hacerse un estudio sobre diferentes recubrimientos para conocer en cuales de ellos es factible la realización de pruebas *in situ*.

8 BIBLIOGRAFÍA

1. Roberge, P. (2002). *Handbook of corrosion engineering*. Norwich, NY: Knovel.
2. Moran, P. (2002). *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*. Philadelphia: Taylor & Francis Group.
3. Chico, B., De la Fuente, D., & Morcillo, M. (2000). Corrosión atmosférica de metales en condiciones climáticas extremas. *Boletín De La Sociedad Española De Cerámica Y Vidrio*, 39(3), 329-332. doi: 10.3989/cyv.2000.v39.i3.850
4. Yunny Meas (2002). *Técnicas electroquímicas para la medición de la velocidad de corrosión, Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión*. México, D.F., Edición Genesca Llongueras, J. UNAM, Programa Universitario de Ciencia e Ingeniería de Materiales.
5. Zelinsky A.G., Pirogov B. Ya., Yurjev O. A. (2004). *Open circuit potential transients and electrochemical quartz crystal microgravimetry measurements of dissolution of copper in acidic sulfate solutions*. *Corros. Sci.* Vol. 46. pp. 1083-1093.
6. Mendoza Flores J., Duran Romero R., (2002). *Espec-troscopía de impedancia electroquímica en corrosión, Téc-*

nicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión. México, D.F.; Edición Genesca Llongueras, J. UNAM, Programa Universitario de Ciencia e Ingeniería de Materiales.

7. Cottis R. Turgoose S. (1999). *Electrochemical Impedance and Noise*, serie Corrosion Testing Made Easy; Syrett B.C editor, NACE International; USA.
8. Cano, E., Crespo, A., Lafuente, D., & Ramirez Barat, B. (2014). *A novel gel polymer electrolyte cell for in-situ application of corrosion electrochemical techniques*. *Electrochemistry Communications*, 41, 16-19. doi: 10.1016/j.elecom.2014.01.016.
9. Ramírez Barat, B., & Cano, E. (2015). *The use of agar gelled electrolyte for in situ electrochemical measurements on metallic cultural heritage*. *Electrochimica Acta*, 182, 751-762. doi: 10.1016/j.electacta.2015.09.116.
10. Calderón A. J., Mattos R. O., Barcia O. E., (2006), *Análisis de la evolución del potencial de circuito abierto del cobalto en medio levemente alcalino*. Revista Facultad de Ingeniería No. 38. pp. 20-30.
11. J.R. Scully, D.C. Silverman, and M.W. Kendig, (1993), *Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation*, editors, ASTM.
12. Mansfeld, F., *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) as a new tool for investigation methods of corrosion protection*, (1990), *Electrochimica Acta*, 35 1533.
13. Walter, G.W., *A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals*, (1986), *Corrosion Science*, 26 681.

14. Walter, G. (1991). The application of impedance spectroscopy to study the uptake of sodium chloride solution in painted metals. *Corrosion Science*, 32(10), 1041-1058. doi: 10.1016/0010-938x(91)90093-5
15. Garcés C. Mariana, López S. María, (2015), *Patrimonio cultural mueble Mantenimiento de esculturas conmemorativas y artísticas ubicadas en el espacio público de Colombia*, Ministerio de Cultura de Colombia.
16. Peng, C., Hsu, C., Lin, K., Li, P., Hsieh, M., & Wei, Y. et al. (2011). Electrochemical corrosion protection studies of aniline-capped aniline trimer-based electroactive polyurethane coatings. *Electrochimica Acta*, 58, 614-620. doi: 10.1016/j.electacta.2011.10.002
17. González-García, Y., González, S., & Souto, R. (2007). Electrochemical and structural properties of a polyurethane coating on steel substrates for corrosion protection. *Corrosion Science*, 49(9), 3514-3526. doi: 10.1016/j.corsci.2007.03.018

9 APÉNDICE A

Nota: Origin 8 no permite colocar tilde, por lo que en los siguientes gráficos el título no tendrá tildes.

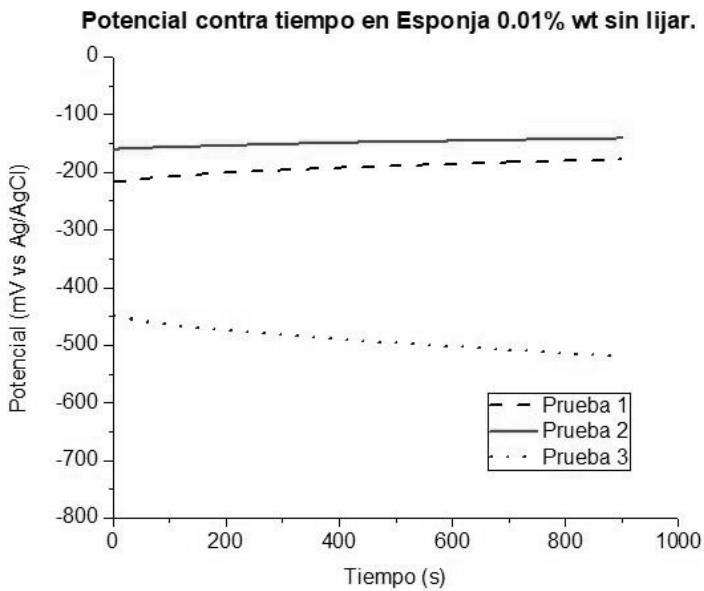


Figura A 1
Potencial contra tiempo para el medio en esponja con una concentración de 0.01%wt de Na_2SO_4 sobre una superficie sin lijar.

Potencial contra tiempo en Algodon 0.01% wt lijada.

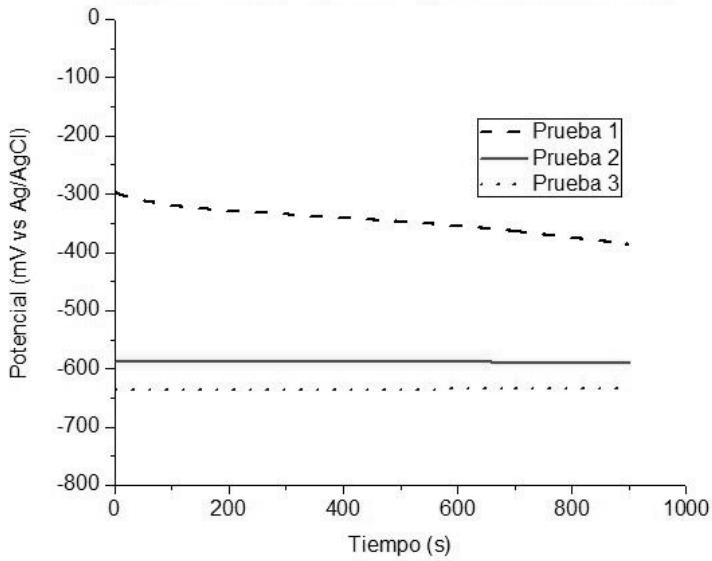


Figura A 2
Potencial contra tiempo para el medio en algodón con una concentración de 0.01%wt de Na_2SO_4 sobre una superficie lijada.

Potencial contra tiempo en Algodon 0.01% wt sin lijar.

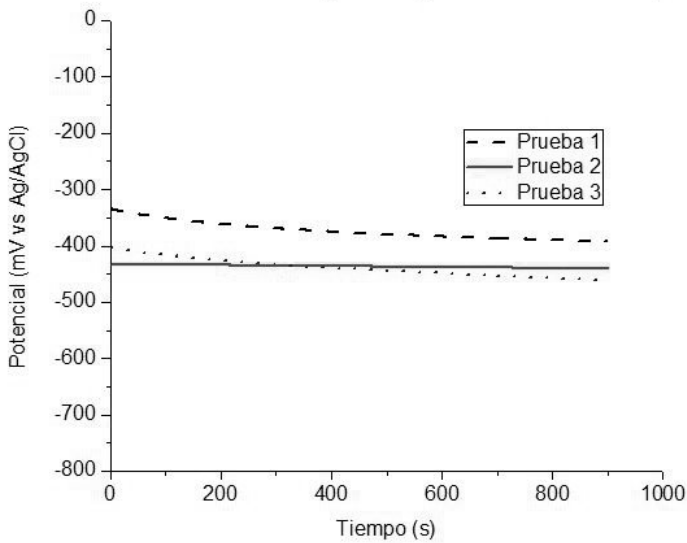


Figura A 3
Potencial contra tiempo para el medio en algodón con una concentración de 0.01%wt de Na_2SO_4 sobre una superficie sin lijar.

Potencial contra tiempo en Agar-Agar 0.1% wt lijada.

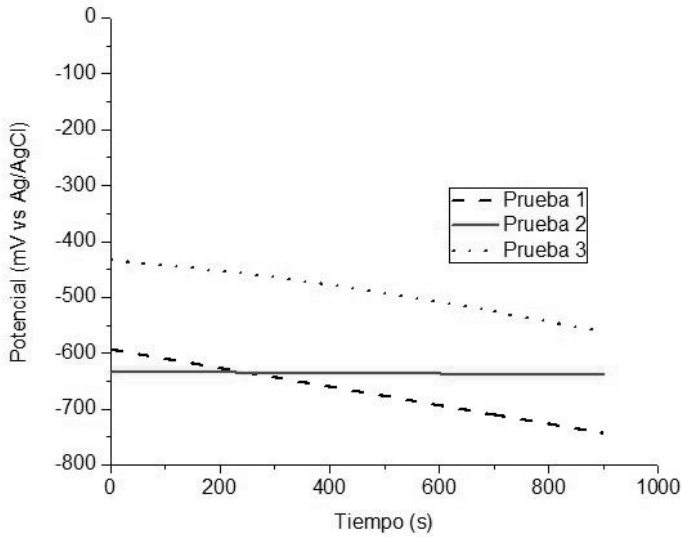


Figura A 4
Potencial contra tiempo para el medio en agar-agar con una concentración de 0.1%wt de Na_2SO_4 sobre una superficie sin lijada.

Potencial contra tiempo en Esponja 0.1% wt lijada.

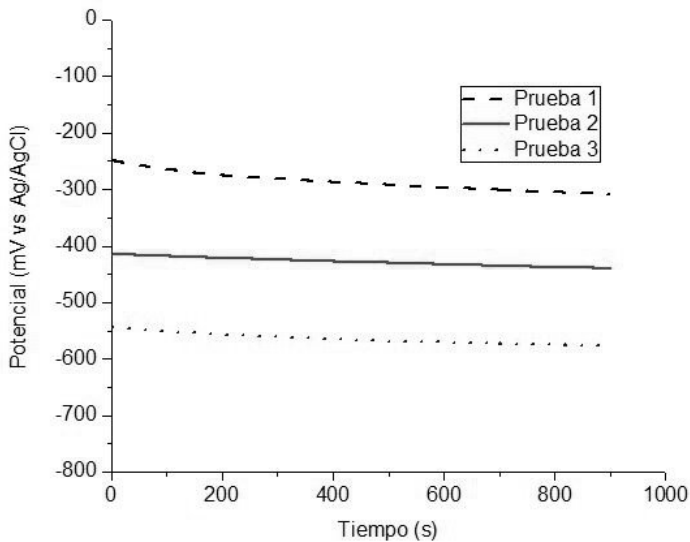


Figura A 5
Potencial contra tiempo para el medio en esponja con una concentración de 0.1%wt de Na_2SO_4 sobre una superficie lijada.

Potencial contra tiempo en Esponja 0.1% wt sin lijar.

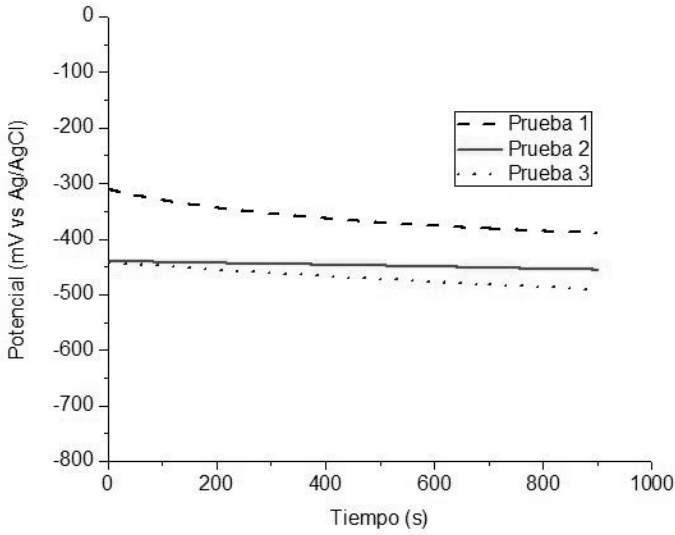


Figura A 6
Potencial contra tiempo para el medio en esponja con una concentración de 0.1%wt de Na_2SO_4 sobre una superficie sin lijar.

Potencial contra tiempo en Algodon 0.1% wt lijada.

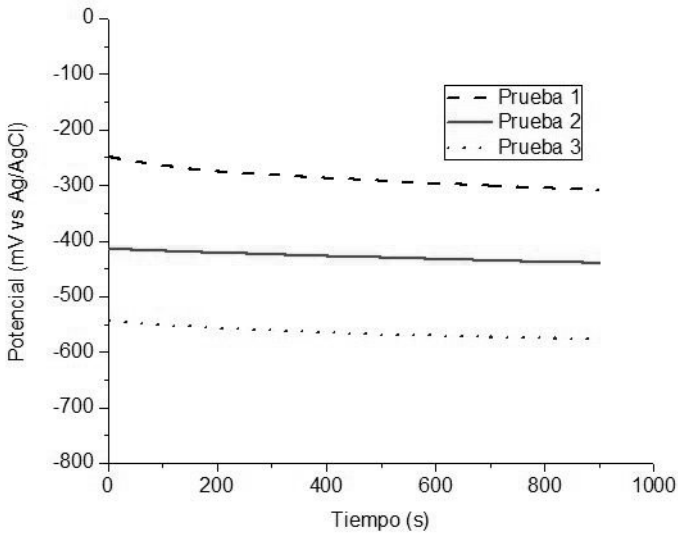


Figura A 7
Potencial contra tiempo para el medio en algodón con una concentración de 0.1%wt de Na_2SO_4 sobre una superficie lijada.

Potencial contra tiempo en Algodon 0.1% wt sin lijar.

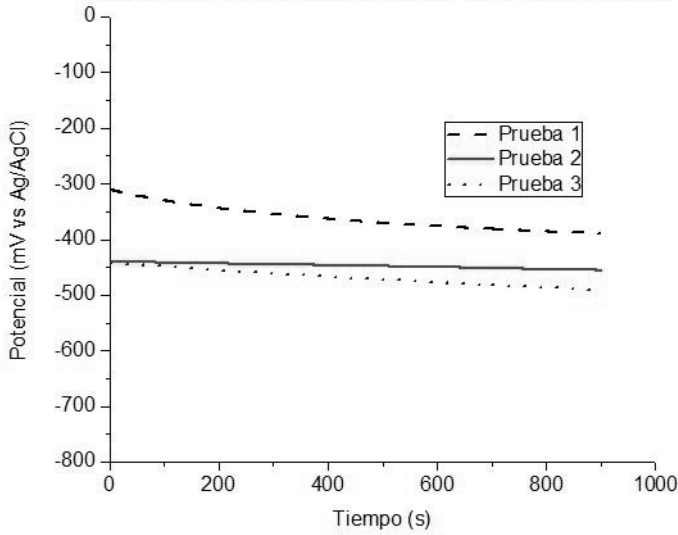


Figura A 8
Potencial contra tiempo para el medio en algodón con una concentración de 0.1%wt de Na_2SO_4 sobre una superficie sin lijar.

Potencial contra tiempo en Agar-Agar 1% wt lijada.

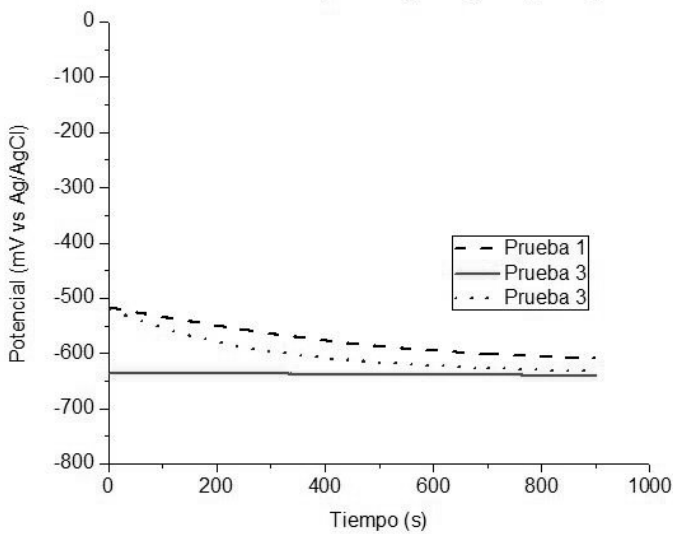


Figura A 9
Potencial contra tiempo para el medio en agar-agar con una concentración de 1%wt de Na_2SO_4 sobre una superficie lijada.

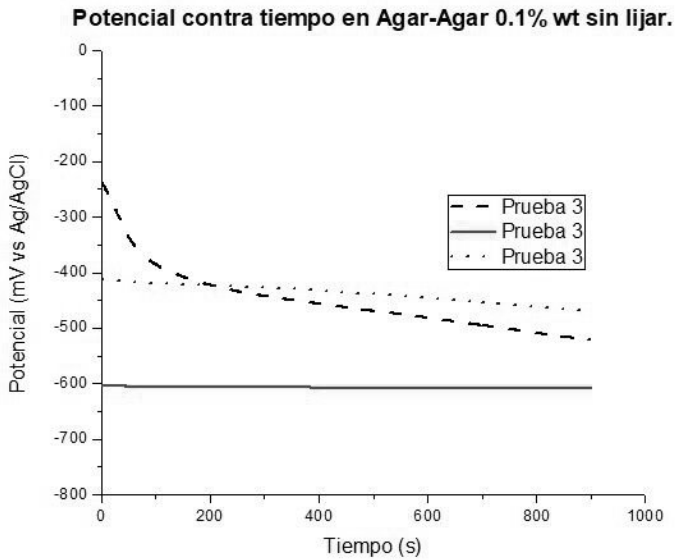


Figura A 10
Potencial contra tiempo para el medio en agar-agar con una concentración de 1%wt de Na_2SO_4 sobre una superficie sin lijar.

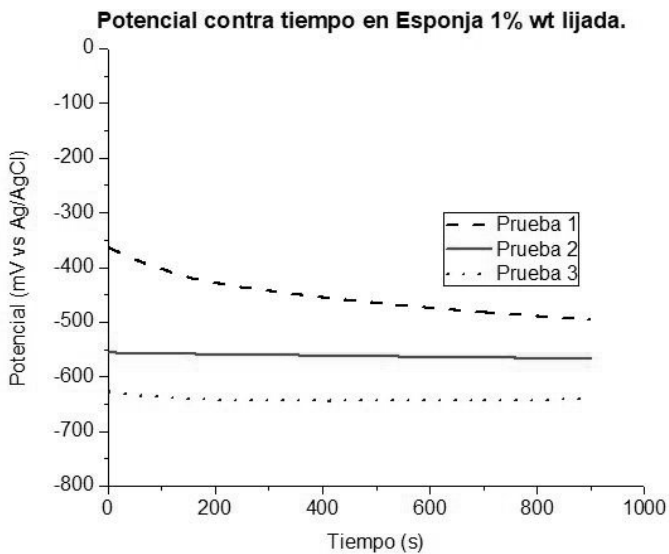


Figura A 11
Potencial contra tiempo para el medio en esponja con una concentración de 1%wt de Na_2SO_4 sobre una superficie lijada.

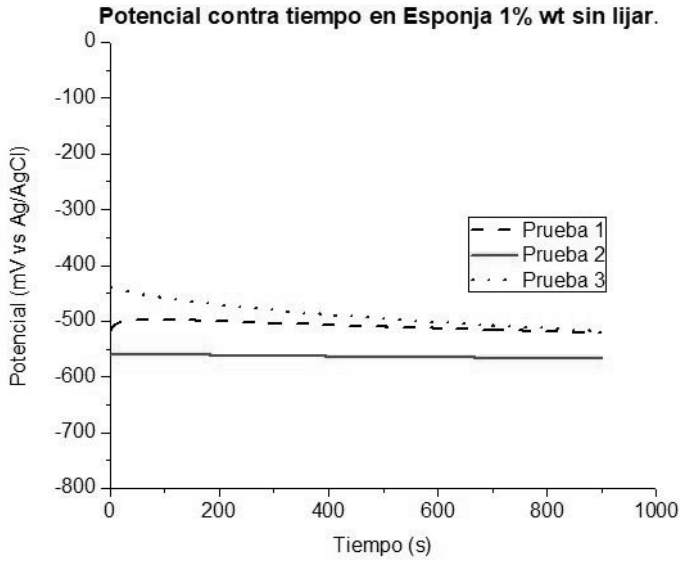


Figura A 12
Potencial contra tiempo para el medio en esponja con una concentración de 1%wt de Na_2SO_4 sobre una superficie sin lijar.

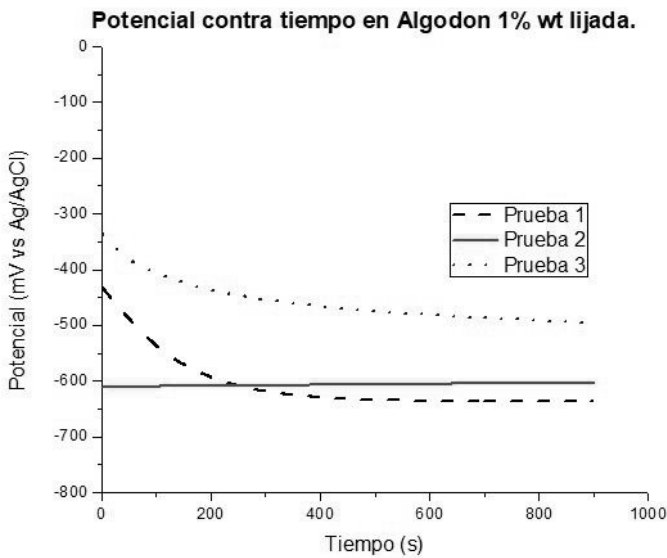


Figura A 13
Potencial contra tiempo para el medio en algodón con una concentración de 1%wt de Na_2SO_4 sobre una superficie lijada.

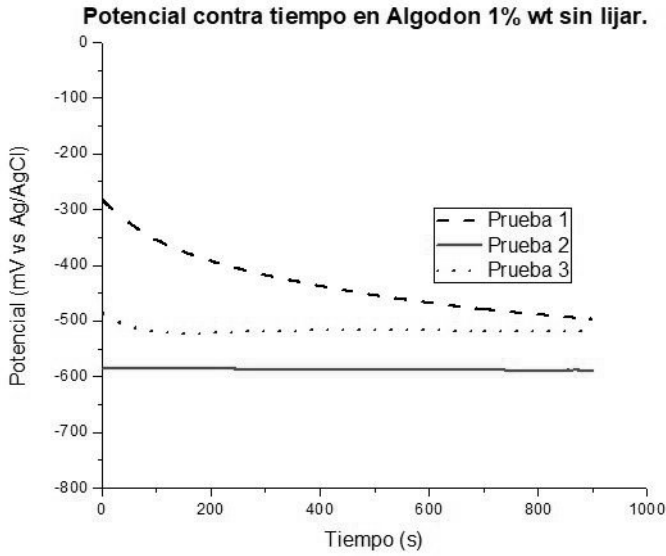


Figura A 14
Potencial contra
tiempo para el
medio en algodón
con una
concentración de
1%wt de Na_2SO_4
sobre una
superficie sin lijar.

10 APÉNDICE B

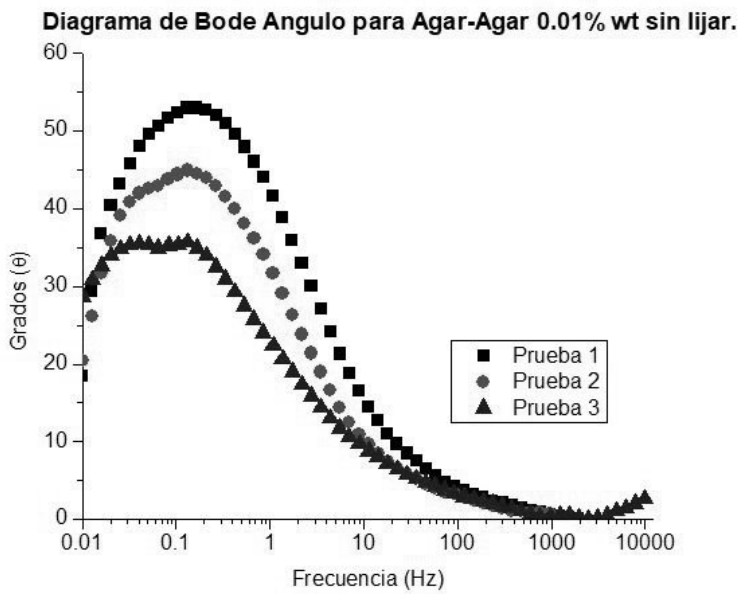


Figura B 1
Diagrama de Bode
Ángulo en el medio
de agar-agar
0.01%wt de
 Na_2SO_4 sobre una
superficie sin lijar.

Diagrama de Bode Angulo para Esponja 0.01% wt sin lijar.

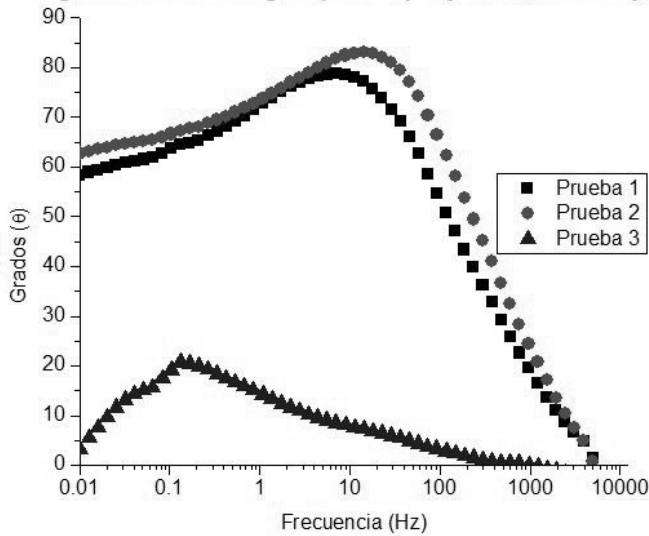


Figura B 2.
Diagrama de Bode
Ángulo en el medio
de esponja
0.01%wt de
Na₂SO₄ sobre una
superficie sin lijar.

Diagrama de Bode Angulo para Algodon 0.01% wt sin lijar.

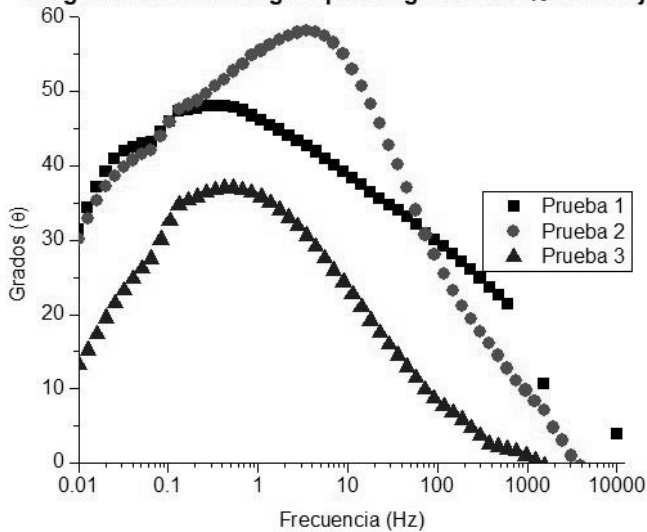


Figura B 3
Diagrama de Bode
Ángulo en el medio
de algodón
0.01%wt de
Na₂SO₄ sobre una
superficie sin lijar.

Diagrama de Bode Angulo para Algodon 0.01% wt sin lijar.

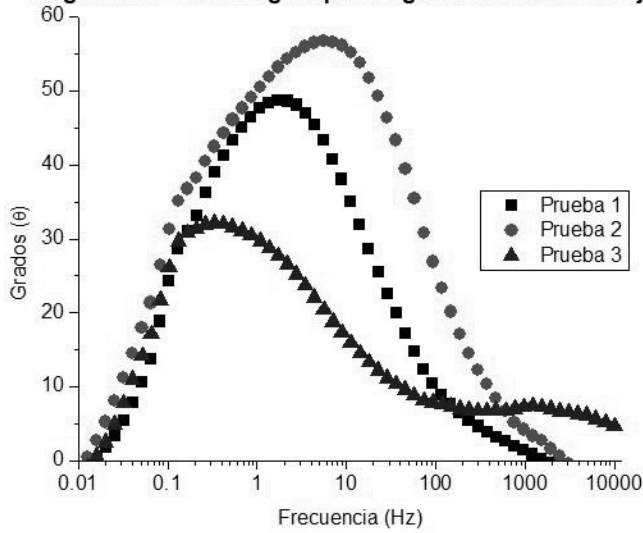


Figura B 4
Diagrama de Bode
Ángulo en el medio
de agar-agar
0.1%wt de Na₂SO₄
sobre una
superficie lijada.

Diagrama de Bode Angulo para Algodon 0.01% wt sin lijar.

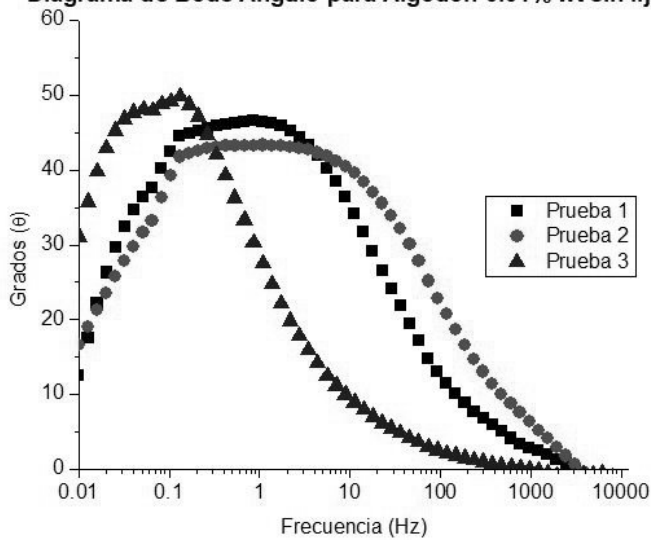


Figura B 5
Diagrama de Bode
Ángulo en el medio
de agar-agar
0.1%wt de Na₂SO₄
sobre una
superficie sin lijar.

Diagrama de Bode Angulo para Esponja 0.1% wt lijada.

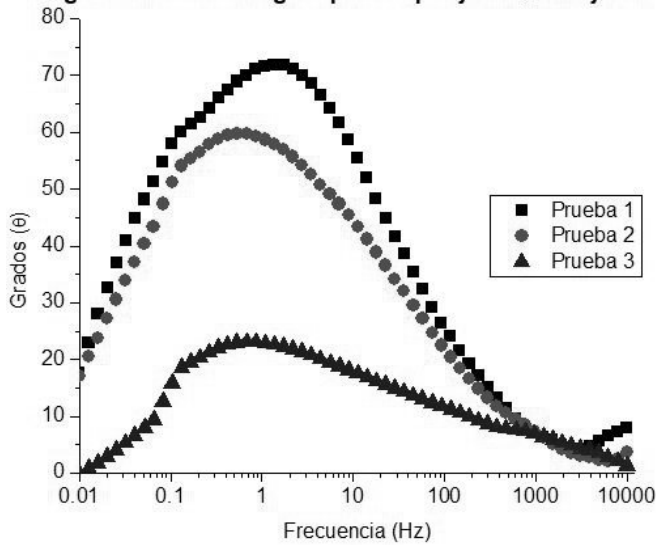


Figura B 6
Diagrama de Nyquist en el medio de esponja 0.1%wt de Na₂SO₄ sobre una superficie lijada.

Diagrama de Bode Angulo para Algodon 0.01% wt sin lijar.

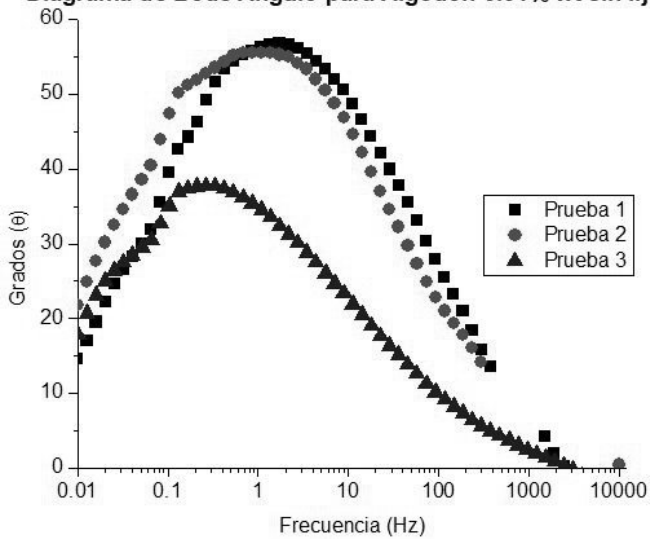


Figura B 7
Diagrama de Bode Ángulo en el medio de algodón 0.1%wt de Na₂SO₄ sobre una superficie sin lijar.

Diagrama de Bode Angulo para Algodon 0.01% wt sin lijar.

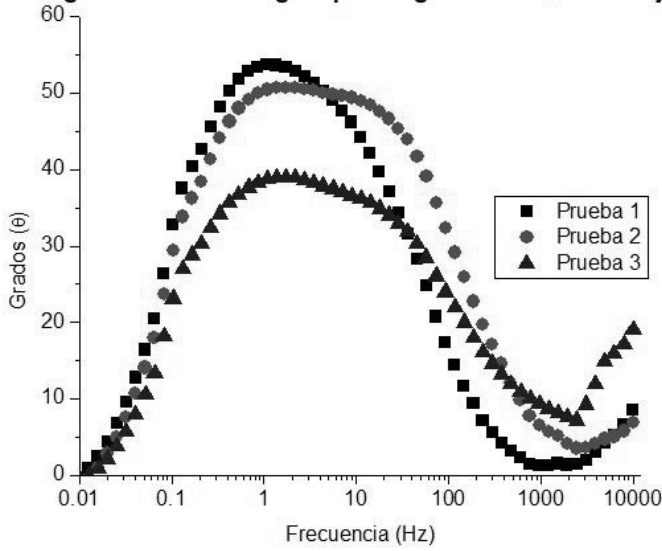


Figura B 8
Diagrama de Bode
Ángulo en el medio
de agar-agar 1%wt
de Na₂SO₄ sobre
una superficie
lijada.

Diagrama de Bode Angulo para Algodon 0.01% wt sin lijar.

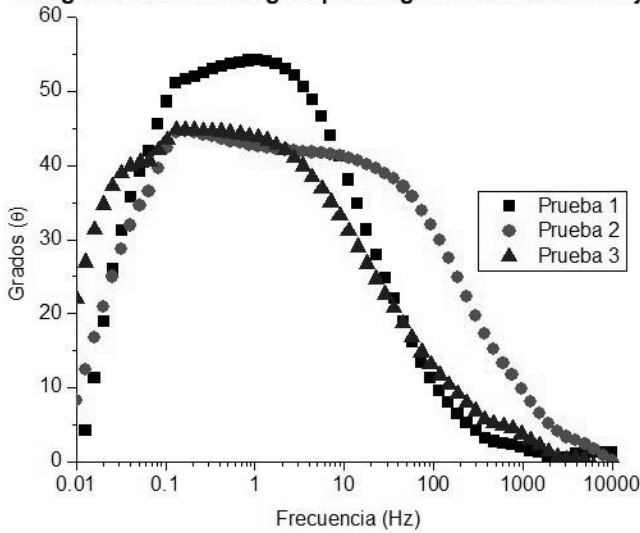


Figura B 9
Diagrama de Bode
Ángulo en el medio
de agar-agar 1%wt
de Na₂SO₄ sobre
una superficie sin
lijar

Diagrama de Bode Angulo para Esponja 1% wt lijada.

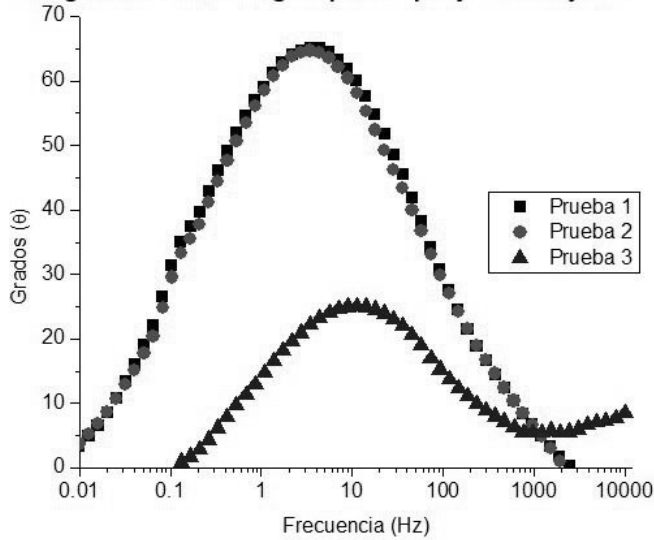


Figura B 10.
Diagrama de Bode
Ángulo en el medio
de esponja 1%wt
de Na₂SO₄ sobre
una superficie
lijada.

Diagrama de Bode Angulo para Esponja 1% wt sin lijar.

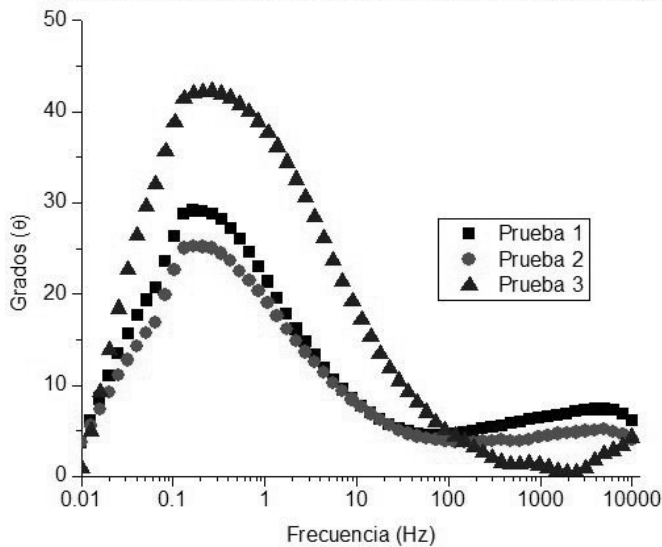


Figura B 11
Diagrama de Bode
Ángulo en el medio
de esponja 1%wt
de Na₂SO₄ sobre
una superficie sin
lijar.

Diagrama de Bode Angulo para Algodon 1% wt lijada.

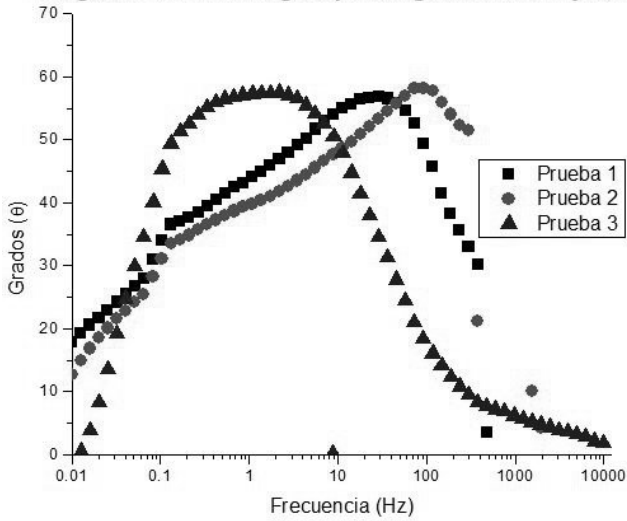


Figura B 12
Diagrama de Bode
Ángulo en el medio
de algodón 1%wt
de Na₂SO₄ sobre
una superficie
lijada.

Diagrama de Bode Angulo para Algodon 1% wt sin lijar.

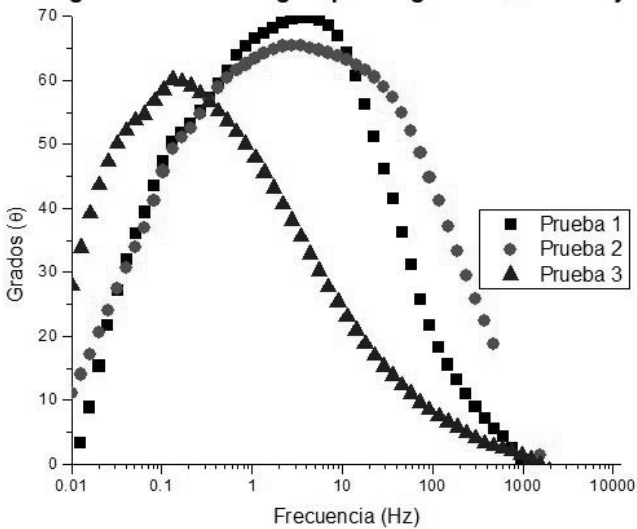


Figura B 13
Diagrama de Bode
Ángulo en el medio
de algodón 1%wt
de Na₂SO₄ sobre
una superficie sin
lijar.

Diagrama de Bode Angulo Tuerca con Esponja 1% wt.

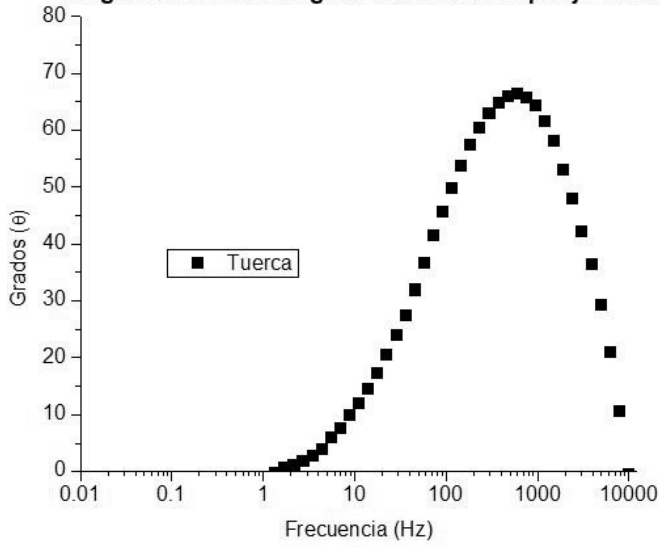


Figura B 14
Diagrama de Bode
Ángulo en el medio
de esponja 1%wt
de Na_2SO_4 sobre
tuerca de
escultura.

11 APÉNDICE C

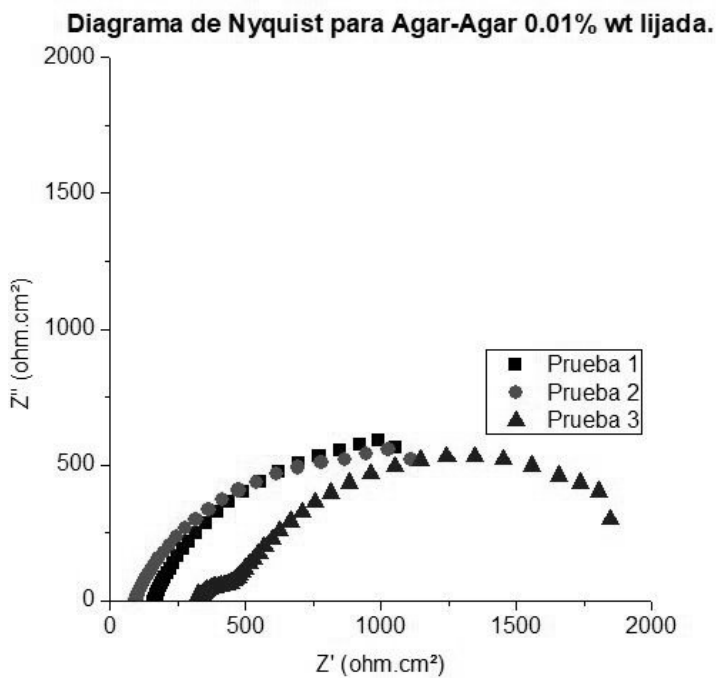


Figura C 1
Diagrama de Nyquist en el medio de agar-agar 0.01%wt de Na₂SO₄ sobre una superficie lijada.

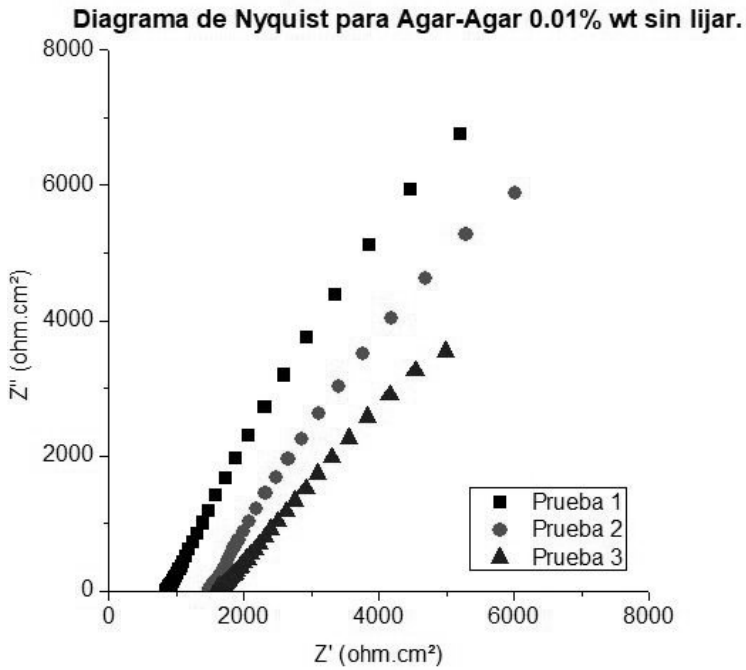


Figura C 2
Diagrama de Nyquist en el medio de agar-agar 0.01%wt de Na₂SO₄ sobre una superficie sin lijar.

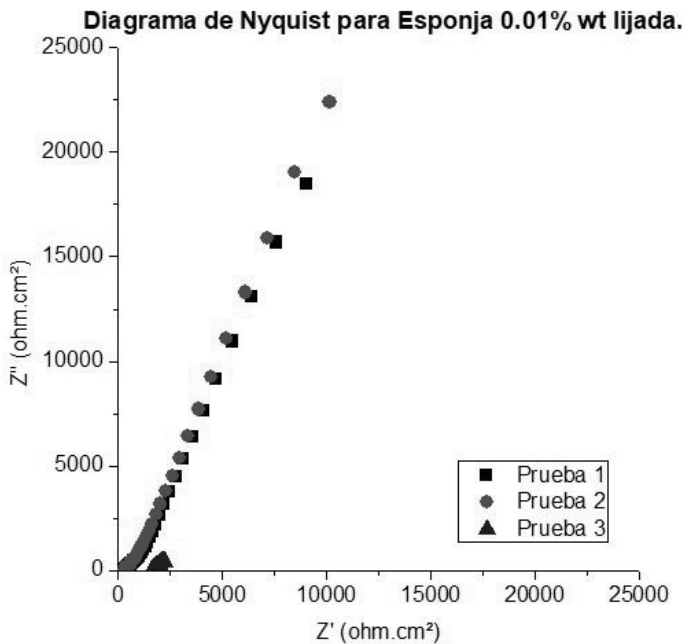


Figura C 3
Diagrama de Nyquist en el medio de esponja 0.01%wt de Na₂SO₄ sobre una superficie lijada.

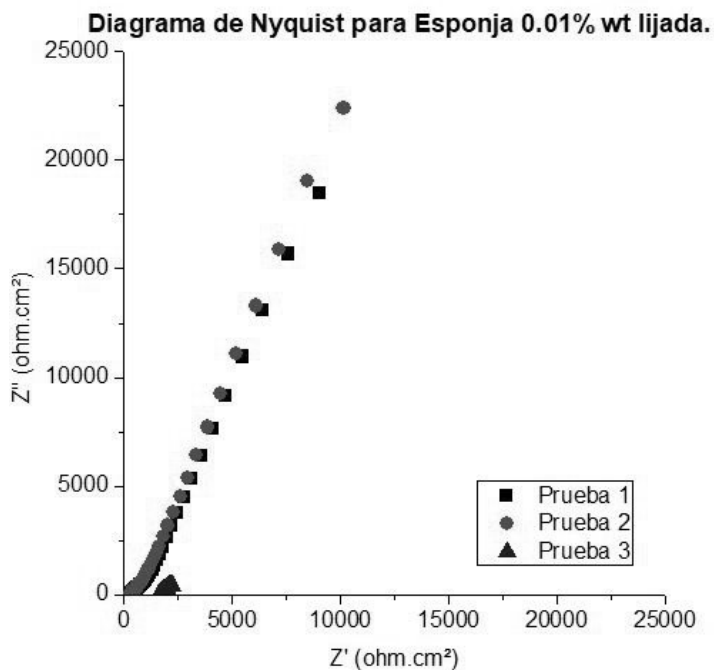


Figura C 4
Diagrama de Nyquist en el medio de esponja 0.01%wt de Na₂SO₄ sobre una superficie sin lijar.

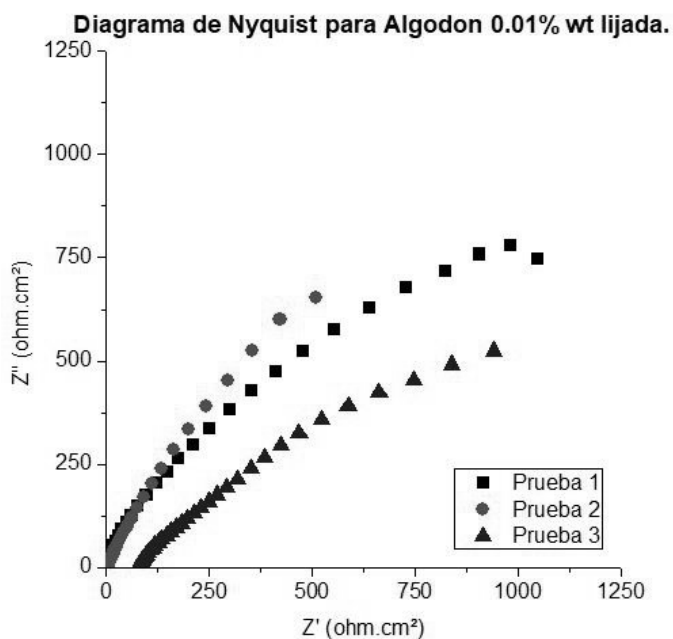


Figura C 5
Diagrama de Nyquist en el medio de algodón 0.01%wt de Na₂SO₄ sobre una superficie lijada.

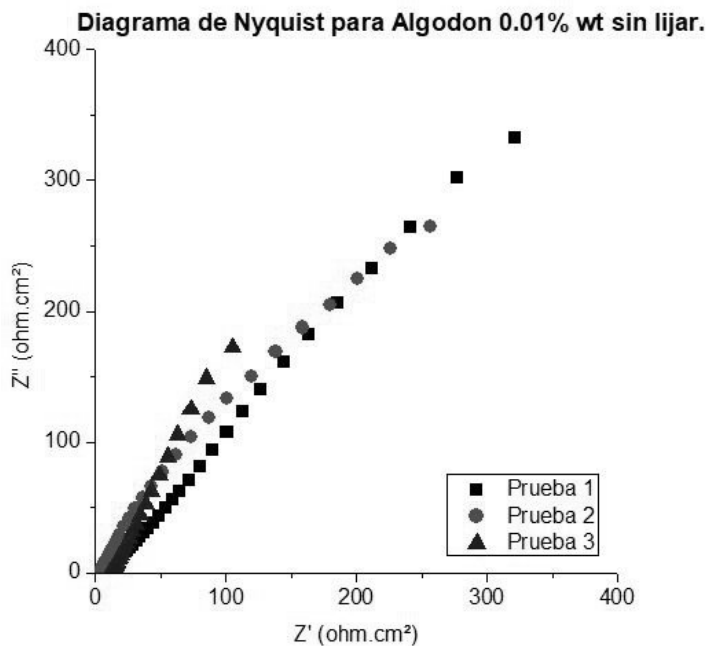


Figura C 6
Diagrama de Nyquist en el medio de algodón 0.01%wt de Na₂SO₄ sobre una superficie sin lijar.

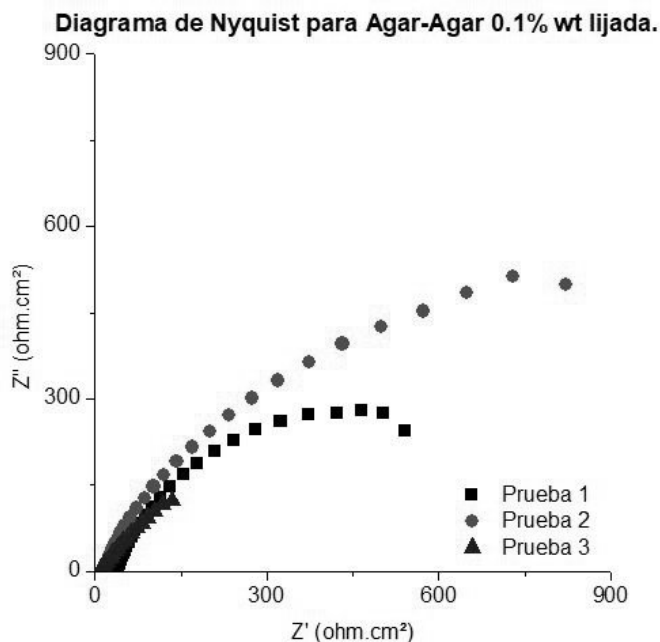


Figura C 7
Diagrama de Nyquist en el medio de agar-agar 0.1%wt de Na₂SO₄ sobre una superficie lijada.

Diagrama de Nyquist para Agar-Agar 0.1% wt sin lijar.

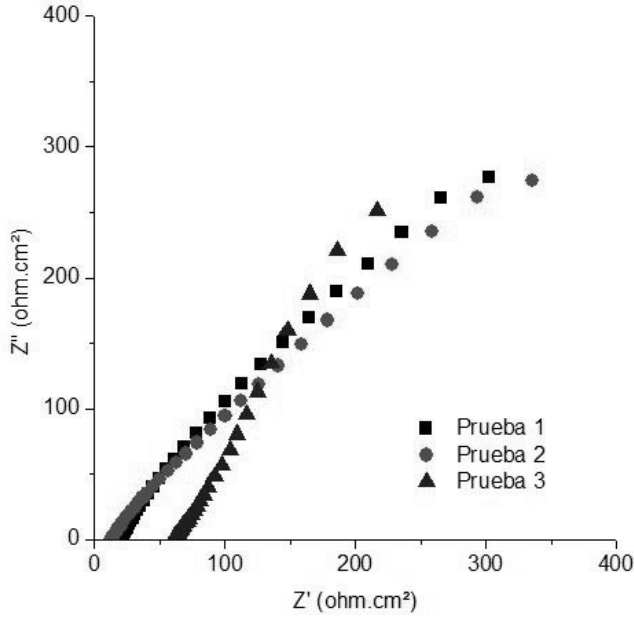


Figura C 8
Diagrama de Nyquist en el medio de agar-agar 0.1%wt de Na₂SO₄ sobre una superficie sin lijar.

Diagrama de Nyquist para Esponja 0.1% wt sin lijar.

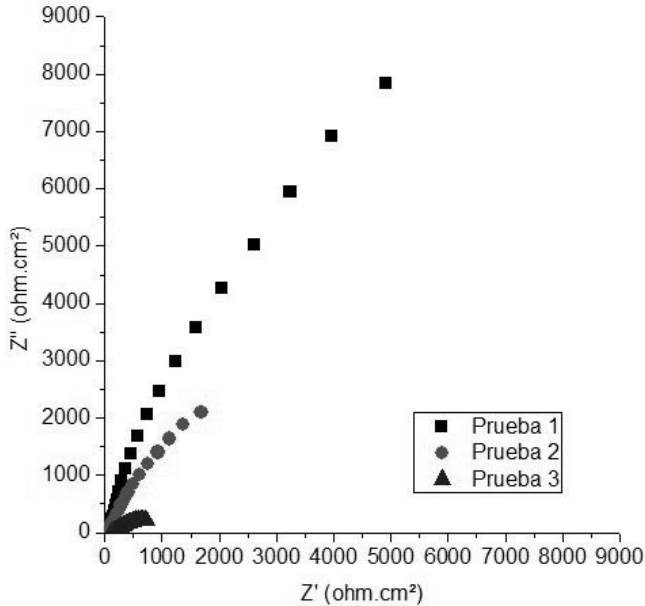


Figura C 9
Diagrama de Nyquist en el medio de esponja 0.1%wt de Na₂SO₄ sobre una superficie lijada.

Diagrama de Nyquist para Esponja 0.1% wt sin lijar.

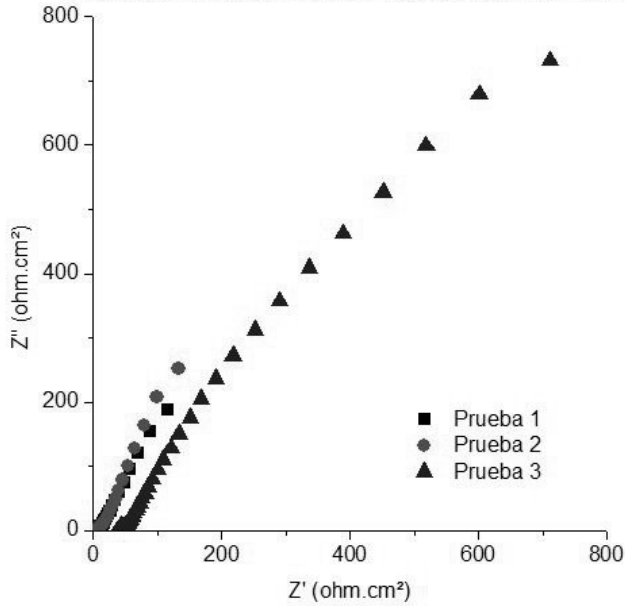


Figura C 10
Diagrama de Nyquist en el medio de esponja 0.1%wt de Na_2SO_4 sobre una superficie sin lijar.

Diagrama de Nyquist para Algodon 0.1% wt lijada.

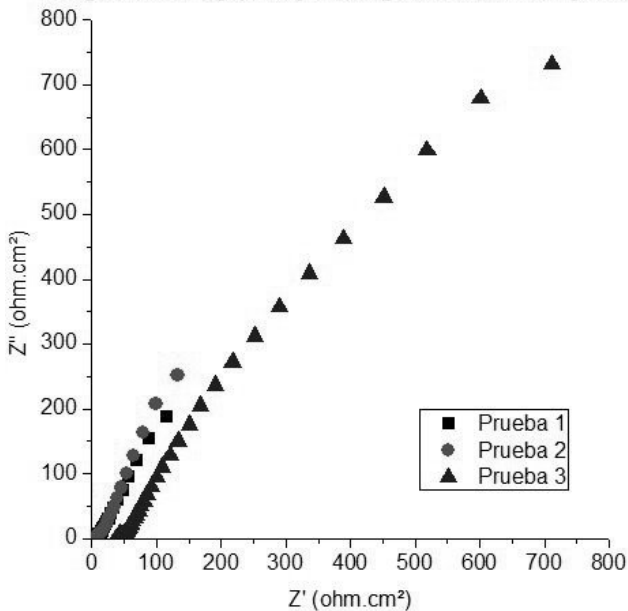


Figura C 11
Diagrama de Nyquist en el medio de algodón 0.1%wt de Na_2SO_4 sobre una superficie lijada.

Diagrama de Nyquist para Algodon 0.1% wt sin lijar.

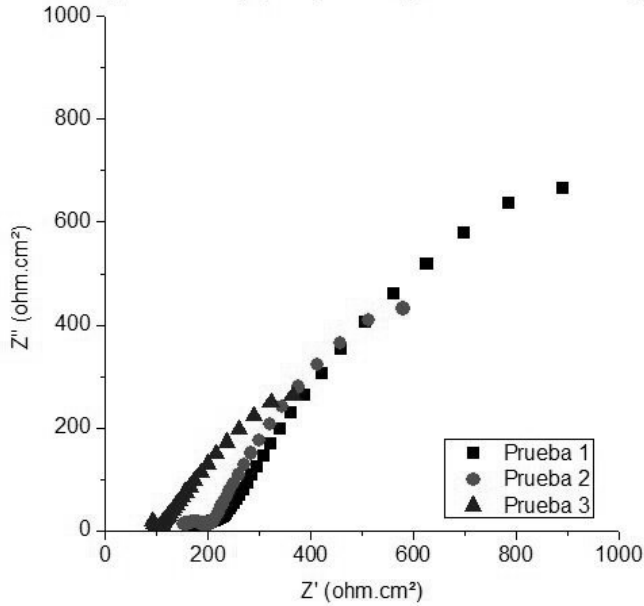


Figura B 12
Diagrama de Nyquist en el medio de algodón 0.1%wt de Na₂SO₄ sobre una superficie sin lijar.

Diagrama de Nyquist para Agar-Agar 1% wt lijada.

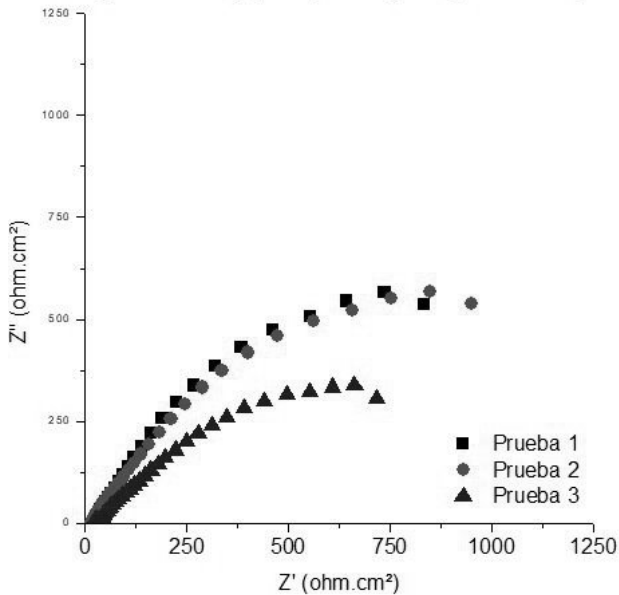


Figura C 13
Diagrama de Nyquist en el medio de agar-agar 1%wt de Na₂SO₄ sobre una superficie lijada.

Diagrama de Nyquist para Agar-Agar 1% wt sin lijar.

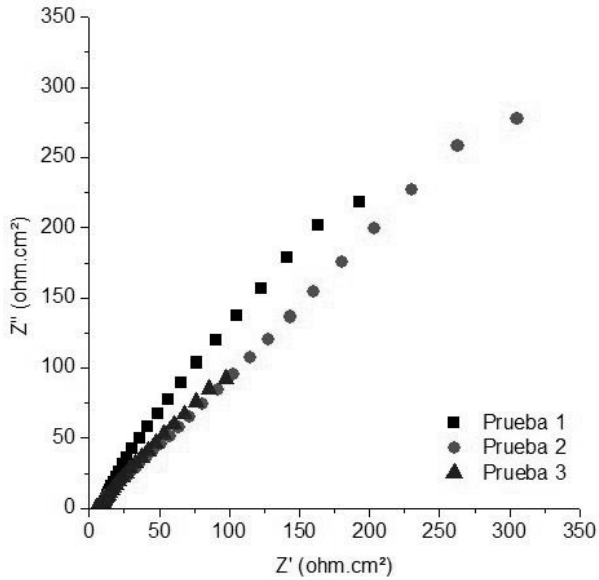


Figura C 14
Diagrama de Nyquist en el medio de agar-agar 1%wt de Na₂SO₄ sobre una superficie sin lijar

Diagrama de Nyquist para Algodon 1% wt lijada.

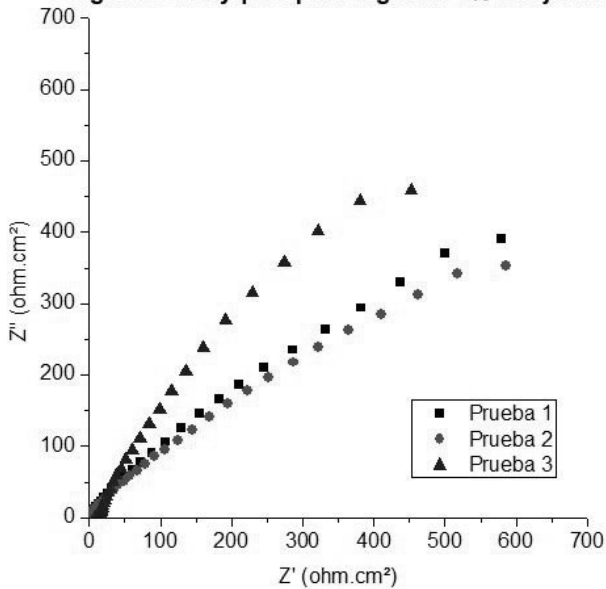


Figura C 15
Diagrama de Nyquist en el medio de esponja 1%wt de Na₂SO₄ sobre una superficie lijada.

Diagrama de Nyquist para Algodon 1% wt sin lijar.

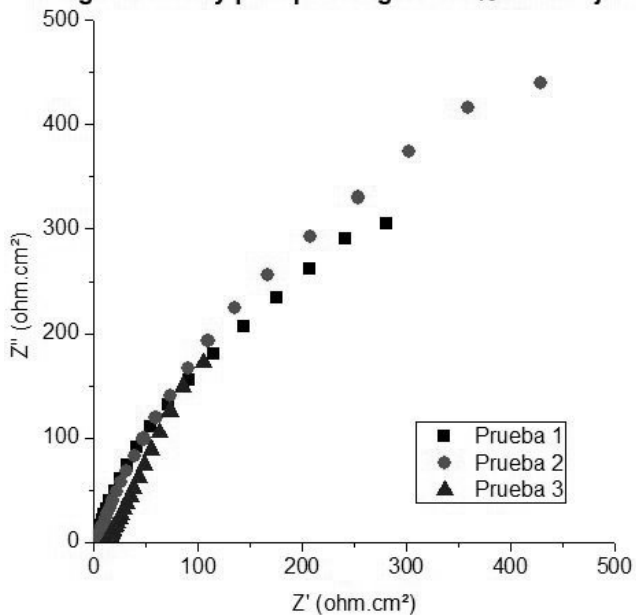


Figura C 16.
Diagrama de Nyquist en el medio de esponja 1%wt de Na₂SO₄ sobre una superficie sin lijar.

Diagrama de Nyquist para Esponja 1% wt sin lijar.

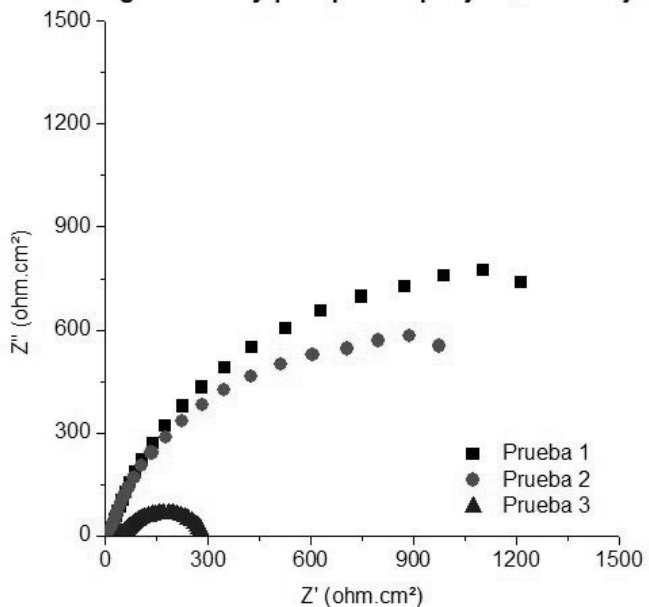


Figura C 17
Diagrama de Nyquist en el medio de algodón 1%wt de Na₂SO₄ sobre una superficie lijada.

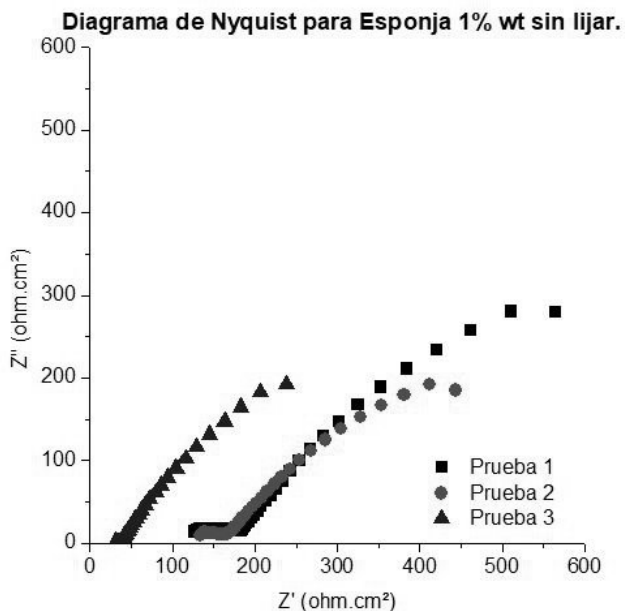


Figura C 18.
Diagrama de Nyquist en el medio de algodón 1%wt de Na₂SO₄ sobre una superficie sin lijar.

Tabla B 1 Valores de Rct y Cdl obtenidos de la simulación para la concentración de 0.01%wt de Na₂SO₄.

Superficie	Medio	Prueba	Rct ohm cm ²	Cdl F/cm ²
Lijada	Agar-agar	1	1.86E+04	5.62E-04
		2	1.81E+04	5.27E-04
		3	1.76E+03	3.43E-04
	Esponja	1	3.22E+05	1.07E-07
		2	3.83E+05	8.71E-08
		3	2.11E+04	1.55E-07
	Algodón	1	3.09E+04	5.30E-05
		2	2.97E+04	1.54E-05
		3	2.52E+04	7.65E-05
Sin lijar	Agar-agar	1	4.33E+04	4.75E-05
		2	3.13E+04	4.75E-05
		3	2.59E+04	2.09E-04
	Esponja	1	1.83E+06	3.43E-06
		2	2.38E+06	2.33E-06
		3	3.33E+04	5.45E-05
	Algodón	1	4.66E+03	2.13E-04
		2	3.41E+03	2.09E-04
		3	2.23E+03	1.04E-04

Tabla B 2 Valores de Rct y Cdl obtenidos de la simulación para la concentración de 0.1%wt de Na₂SO₄.

Superficie	Medio	Prueba	Rct ohm cm ²	Cdl F/cm ²
Lijada	Agar-agar	1	8.22E+03	3.07E-04
		2	1.81E+04	2.61E-04
		3	2.06E+03	1.18E-03
	Esponja	1	3.25E+03	6.25E-06
		2	8.68E+03	2.23E-05
		3	1.47E+03	4.39E-06
	Algodón	1	2.02E+03	5.65E-04
		2	1.70E+03	6.65E-04
		3	3.20E+03	8.74E-05
Sin lijar	Agar-agar	1	1.34E+04	6.87E-04
		2	2.68E+03	7.02E-04
		3	2.39E+03	5.72E-04
	Esponja	1	2.72E+03	3.88E-05
		2	2.09E+03	7.56E-05
		3	1.70E+03	1.05E-04
	Algodón	1	7.50E+02	1.92E-04
		2	1.44E+03	1.98E-04
		3	3.52E+03	1.01E-04

Tabla B 3 Valores de Rct y Cdl obtenidos de la simulación para la concentración de 1%wt de Na₂SO₄.

Superficie	Medio	Prueba	Rct ohm cm ²	Cdl F/cm ²
Lijada	Agar-agar	1	1.94E+03	3.04E-04
		2	2.20E+03	2.56E-04
		3	1.65E+03	1.38E-04
	Esponja	1	2.02E+03	2.19E-05
		2	1.57E+03	3.07E-05
		3	1.44E+03	5.56E-06
	Algodón	1	5.65E+03	8.91E-05
		2	1.38E+03	1.26E-04
		3	2.07E+03	1.40E-04
Sin lijar	Agar-agar	1	1.46E+03	1.29E-03
		2	1.54E+04	9.83E-04
		3	8.95E+02	1.13E-03
	Esponja	1	1.23E+03	8.72E-05
		2	8.79E+02	1.02E-04
		3	1.00E+03	1.46E-04
	Algodón	1	1.03E+03	4.85E-04
		2	1.57E+03	2.55E-04
		3	1.08E+03	5.26E-04

