



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**FACULTAD DE QUÍMICA**

**EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE DOS INHIBIDORES DE ORIGEN NATURAL  
EN LA PROTECCIÓN DE BRONCE RECUBIERTO CON PARALOID**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO**

**PRESENTA**

**Ángel Ignacio Casimiro Alcántar**



**CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX 2016**



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 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: PROFESORES**

**PRESIDENTE: FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ**

**VOCAL: CARLOS RODRÍGUEZ RIVERA**

**SECRETARIO: DAVID TURCIO ORTEGA**

**1er. SUPLENTE: JOSÉ FERNANDO FLORES ÁLVAREZ**

**2° SUPLENTE: PAOLA RONCAGLIOLO BARRERA**

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**FACULTAD DE QUÍMICA, LABORATORIO DE CORROSIÓN**

**ASESOR DEL TEMA:**

\_\_\_\_\_

**DR. FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ**

**SUPERVISOR TÉCNICO:**

\_\_\_\_\_

**M. EN I. PAOLA RONCAGLIOLO BARRERA**

**SUSTENTANTE:**

\_\_\_\_\_

**Ángel Ignacio Casimiro Alcántar**

# I. Índice

		<b>1</b>
<b>I.</b>	<b>ÍNDICE</b>	<b>3</b>
<b>II.</b>	<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>	<b>5</b>
<b>III.</b>	<b>ÍNDICE DE TABLAS</b>	<b>7</b>
<b>1.</b>	<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>8</b>
1.1	HIPÓTESIS	8
1.2	OBJETIVOS	8
1.3	CONSERVACIÓN DE PATRIMONIO HISTÓRICO	9
1.4	COBRE Y ALEACIONES DE COBRE	10
1.5	CORROSIÓN	11
1.5	RESINAS SINTÉTICAS	11
1.5.1	PARALOID B72	12
1.6	INHIBIDORES DE LA CORROSIÓN	12
1.6.1	CLASIFICACIÓN DE INHIBIDORES	13
1.6.2	SELECCIÓN DE INHIBIDORES DE CORROSIÓN	14
1.6.3	PEREZONA	15
1.6.4	GLUCÓSIDO	16
1.6.5	BENZOTRIAZOL	17
1.7	TÉCNICAS DE EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN	17
1.7.1	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIE)	17
<b>2.</b>	<b>DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	<b>22</b>
2.1	METALOGRAFÍAS	22
2.2	MATERIAL METÁLICO, INHIBIDORES Y DIFERENTES CONCENTRACIONES	22
2.3	PREPARACIÓN DE SUPERFICIES	26
2.4	APLICACIÓN DE PROTECCIÓN TEMPORAL	26
2.5	COMPARACIÓN CON BENZOTRIAZOL	27
2.6	EVALUACIÓN POR MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS	27
2.7	ANÁLISIS CON EC-LAB	29
<b>3.</b>	<b>RESULTADOS, MANEJO DE RESULTADOS Y ANÁLISIS</b>	<b>30</b>
3.1	METALOGRAFÍAS Y ANÁLISIS QUÍMICO	30
3.1	DIAGRAMAS DE NYQUIST Y BODE	33
3.2	SIMULACIONES CON EC-LAB	49
3.3	CONCENTRACIONES IDEALES Y PREPARACIÓN DE PROTECCIÓN TEMPORAL	56

<b><u>4.</u></b>	<b><u>CONCLUSIONES</u></b>	<b><u>65</u></b>
<b><u>5.</u></b>	<b><u>BIBLIOGRAFÍA</u></b>	<b><u>66</u></b>

## II. Índice de Figuras

Figura 1: Estructura química de la perezona (Cuevas, 2012).....	16
Figura 2: Estructura del glucósido (Silvia Bruni, 2011).....	16
Figura 3: Representación del vector Impedancia en el plano complejo. (Orazem, 2008) ..	19
Figura 4: Señal de Voltaje Sinusoidal (Orazem, 2008) .....	20
Figura 5: Representación del Diagrama de Nyquist (Orazem, 2008) .....	21
Figura 6: Placa sin pulir y pulida ya con recubrimiento.....	23
Figura 7: Arreglo de las placas con tubo para inmersión, equipo Gill AC y computadora personal utilizada para las pruebas de impedancia.....	27
Figura 8: Celda electroquímica completa para prueba de EIE. ....	28
Figura 9: Placas después de la prueba de inmersión durante 5 días. ....	28
Figura 10: Bronce C62 atacado con cloruro férrico (izquierda) y con dicromato de potasio (derecha). 5x. ....	30
Figura 11: Bronce C62 atacado con cloruro férrico (izquierda) y con dicromato de potasio (derecha). 20x.....	30
Figura 12: Bronce C62 atacado con cloruro férrico (izquierda) y con dicromato de potasio (derecha). 50x.....	31
Figura 13: Bronce C62 atacado con cloruro férrico (izquierda) y con dicromato de potasio (derecha). 100x.....	31
Figura 14: Bronce C62 atacado con cloruro férrico (izquierda) y con dicromato de potasio (derecha). 500x.....	31
Figura 15: Comparación entre placa de bronce recubierta con Paraloid con diferentes preparaciones superficiales. Nyquist.....	33
Figura 16: Comparación entre el metal desnudo y recubierto con Paraloid con diferentes preparaciones superficiales. Bode.....	33
Figura 17: Diagrama de Nyquist para comparar los diferentes tipos de preparación de superficie con inhibidores aplicados.....	35
Figura 18: Diagrama de Bode para comparar los diferentes tipos de preparación de superficie con inhibidores aplicados.....	35
Figura 19: Diagrama de Nyquist para las diferentes concentraciones de perezona, usando el Paraloid como referencia. Día 1 .....	36
Figura 20: Diagrama de Bode para diferentes concentraciones de Perezona en el día 1, con referencia al Paraloid y al testigo. ....	37
Figura 21: Diagrama de Nyquist para las diferentes concentraciones de perezona, usando el Paraloid como referencia. Día 2 .....	38
Figura 22: Diagrama de Bode para diferentes concentraciones de perezona, usando Paraloid y placa testigo como referencia, día 2.....	38
Figura 23 Diagrama de Nyquist para las diferentes concentraciones de perezona, usando el Paraloid como referencia. Día 3. ....	39
Figura 24: Diagrama de Bode para las diferentes concentraciones de perezona, comparando con Paraloid y el metal testigo. Día 3. ....	39
Figura 25: Diagrama de Nyquist para las diferentes concentraciones de perezona, usando el Paraloid como referencia. Día 4 .....	40
Figura 26: Diagrama de Bode para las diferentes concentraciones de perezona, usando el Paraloid y el metal testigo como referencia. Día 4.....	40

Figura 27: Diagrama de Nyquist para las diferentes concentraciones de perezona, usando el Paraloid como referencia. Día 5 .....	41
Figura 28: Diagrama de Bode para las diferentes concentraciones de perezona, usando el Paraloid y el metal testigo como referencia. Día 5.....	41
Figura 29: Diagrama de Nyquist para las diferentes concentraciones de glucósido, usando el Paraloid como referencia. Día 1. ....	43
Figura 30: Diagrama de Bode para las diferentes concentraciones de glucósido, usando el Paraloid y el metal desnudo como referencia. Día 1. ....	43
Figura 31: Diagrama de Nyquist para las diferentes concentraciones de glucósido, usando el Paraloid como referencia. Día 2. ....	44
Figura 32: Diagrama de Bode para las diferentes concentraciones de glucósido, usando como referencia el Paraloid y el metal desnudo. Día 2.....	44
Figura 33: Diagrama de Nyquist para las diferentes concentraciones de glucósido, usando el Paraloid como referencia. Día 3 .....	45
Figura 34: Diagrama de Bode para las diferentes concentraciones de glucósido, usando el Paraloid y el metal desnudo como referencia. Día 3. ....	45
Figura 35: Diagrama de Nyquist para las diferentes concentraciones de glucósido, usando el Paraloid como referencia. Día 4. ....	46
Figura 36: Diagrama de Bode para las diferentes concentraciones de glucósido, usando el Paraloid y el metal desnudo como referencia. Día 4. ....	46
Figura 37: Diagrama de Nyquist para las diferentes concentraciones de glucósido, usando el Paraloid como referencia. Día 5. ....	47
Figura 38: Diagrama de Bode para las diferentes concentraciones de glucósido, usando el Paraloid y el metal desnudo como referencia. Día 4. ....	47
Figura 39: Circuito equivalente usado para las simulaciones .....	49
Figura 40: Logaritmo de Resistencia de poros (Rpo) contra número de días de inmersión para Paraloid y perezona .....	52
Figura 41: Logaritmo de Rpo contra tiempo del Paraloid y glucósido.....	53
Figura 42: Logaritmo de la Q de la Perezona con respecto a los días.....	55
Figura 43: Logaritmo de la Q del glucósido con respecto a los días .....	56
Figura 44: Diagrama de Nyquist de concentración ideal de perezona más simulaciones. ....	57
Figura 45: Diagrama de Nyquist para la concentración ideal de glucósido más simulaciones.....	58
Figura 46: Diagrama de Nyquist para el benzotriazol con 50 ppm en mezcla con zoom... ..	60
Figura 47: Capacitancia a lo largo de los días para los tres inhibidores. ....	64

### III. Índice de Tablas

Tabla 1: Composición química del bronce C62.....	10
Tabla 2: Matriz Experimental.....	22
Tabla 3: Área de cada placa ocupada en centímetros y metros cuadrados.....	23
Tabla 4: Cantidad de perezona ocupada por placa.....	24
Tabla 5: Espesor de la capa de perezona y Paraloid.....	25
Tabla 6: Cantidad de glucósido usado por placa.....	25
Tabla 7: Espesor de la capa de glucósido y Paraloid.....	25
Tabla 8: Comparación entre la composición nominal y la experimental del bronce C62 ...	32
Tabla 9: Resultados de las simulaciones con EC-Lab, Día 1 .....	50
Tabla 10: Resultados de las simulaciones con EC-Lab, Día 2 .....	50
Tabla 11: Resultados de las simulaciones con EC-Lab, Día 3 .....	51
Tabla 12: Resultados de las simulaciones con EC-Lab, Día 4.....	51
Tabla 13: Resultados de la simulación con EC-Lab, Día 5.....	51
Tabla 14: Simulaciones con el EC-Lab de las concentraciones óptimas de los inhibidores en comparación con el benzotriazol.....	62
Tabla 15: Valores de Capacitancia para las concentraciones óptimas .....	63



## 1. Introducción

El estudio de la conservación del patrimonio artístico y cultural realizado en bronce ha sido una de las actividades más importantes para los profesionales del área de la restauración y conservación, y muchas de las técnicas continúan siendo empíricas, sin evaluaciones científicas, que de manera cuantitativa permitan discriminar entre diferentes tipos de protección. En años recientes, la aplicación de técnicas electroquímicas en el ámbito de la Restauración y Conservación ha ido en aumento para validar los procedimientos y buscar otras alternativas.

En la práctica, cuando los restauradores emplean películas poliméricas acrílicas (Paraloid) e inhibidores para la protección de metales, se aplican directamente en el metal y posteriormente se cubren con el polímero.

Por otra parte, los inhibidores de corrosión pueden clasificarse en dos ramas, siendo unos de origen natural y otros de origen sintético. Se ha trabajado mucho con inhibidores sintéticos, pero algunos de ellos tienen alto impacto en la naturaleza. Por otra parte, se han realizado extractos de plantas para obtener mezclas de algunas sustancias que se consideran inhibidores. El mayor problema es que cuando se tiene un extracto, es muy difícil caracterizar las sustancias activas que lo forman y los efectos que, por separado, tiene cada componente. Por eso, en el Grupo de Corrosión se ha optado por trabajar con sustancias puras, en este caso suministradas por el Departamento de Farmacia de la Facultad de Química de la UNAM.

En este trabajo se realizó la evaluación de dos inhibidores de corrosión: perezona (ácido pipitzahoico) y un glucósido (5-O- $\beta$ -D-glucoperanosil-7-metoxi-3',4'-dihidroxi-4-fenilcumarina, o 4PC) utilizando técnicas electroquímicas.

### 1.1 Hipótesis

Los inhibidores de origen natural están compuestos por moléculas orgánicas que contienen uno o varios grupos funcionales con electrones libres que se adsorben en la superficie metálica; la perezona y el glucósido actúan como inhibidores de la corrosión una vez aplicados sobre la superficie del bronce.

El bronce tiene una composición similar a la del material que comúnmente se utiliza para estatuas y otras piezas de bronce históricas y decorativas.

### 1.2 Objetivos

Determinar si la perezona o el 4PC tienen efecto inhibitor cuando se aplican junto con el Paraloid en la superficie del bronce.

Determinar el acabado superficial óptimo del bronce para la aplicación de los inhibidores.

Determinar la concentración óptima de cada uno de los inhibidores a partir de tres concentraciones diferentes (10, 50 y 100 ppm).

Determinar la preparación de la protección temporal óptima para los dos inhibidores.

Comparar la resistencia de los inhibidores de origen natural con benzotriazol (inhibidor usado en patrimonio cultural de cobre) y determinar si la perezona o el glucósido pueden sustituir al benzotriazol.

### 1.3 Conservación de Patrimonio Histórico

Hoy en día la conservación de materiales metálicos se basa en la prevención. La conservación preventiva es el conjunto de acciones destinadas a asegurar la salvaguarda de un objeto. El conservador está obligado a planificar un programa de conservación que proteja al objeto de su destrucción o deterioro. En los objetos metálicos la preservación significa la protección del objeto contra el proceso natural de destrucción por deterioro físico, químico o biológico. Así se puede diferenciar entre conservación preventiva (medios que evitan el deterioro material de los objetos) y restauración (intervención para recuperar o restituir).

No obstante, la restauración sigue siendo la actividad principal del especialista en conservación. Los museos resguardan objetos que requieren ser restaurados y que, a pesar del esfuerzo por protegerlos, continúan deteriorándose en el propio museo. Por consiguiente, la preservación y la restauración son actividades simultáneas en el museo. Es por ello que es necesaria la aplicación de técnicas de conservación dentro del museo y a su vez mejorar las técnicas museográficas.

Gracias al desarrollo en años recientes en la investigación científica y en la metodología experimental ha sido posible ampliar el conocimiento objetivo de los tratamientos de inhibición de corrosión sobre metales de interés histórico-artístico, permitiendo comprobar su efectividad en el tiempo.

Sin embargo, a la hora de llevar a la práctica este objetivo se choca con un obstáculo que es una característica que se repite siempre en los trabajos de investigación en restauración, nos referimos a encontrar material de estudio que sea representativo. Este material diverso debe ser lo más parecido posible entre sí. Ha de ser material con composición química similar, haber tenido la misma técnica de elaboración, proceder del mismo yacimiento arqueológico y tener un grado de alteración semejante. No es fácil reunir todos estos requisitos, y en ocasiones se elige material simulado, pero los resultados experimentales no dejan de ser una aproximación. Por lo cual se ocupó material disponible con la composición química lo más parecida posible al patrimonio histórico que posee el país (Mendez, 2009)

## 1.4 Cobre y aleaciones de cobre

El cobre es uno de los metales más utilizados en la industria en la actualidad debido a sus excelentes propiedades eléctricas y térmicas, además de buenas propiedades mecánicas. Además, una de sus mejores características es su resistencia a la corrosión en diferentes medios, ya que forma una capa pasiva en la superficie del metal que no permite el contacto con su alrededor.

Por otro lado, el cobre es uno de los primeros metales que trabajó el hombre en la antigüedad, ya que solía hallarse en estado puro a pocas profundidades, además de que es fácilmente moldeable. Es por eso que este metal y sus aleaciones más conocidas con estaño y zinc han sido utilizadas desde tiempos antiguos con fines artísticos y conmemorativos. Es por eso que en el presente trabajo se utilizó como aleación base un bronce C62. En la tabla 1, se presenta la composición nominal (ASM, 1992).

**Tabla 1: Composición química del bronce C62**

Elemento	Nominal
Cu	91.44
Fe	0.03
Mg	N/D
Ni	0.08
P	N/D
Sn	8.3
Zn	0.15

\*N/D: No detectado.

Las aleaciones de cobre con estaño, conocidas como bronce, presentan una buena resistencia a la corrosión, debido a que forma una capa uniforme de óxido en la superficie del metal, que, además esta capa tiene un acabado suave.

El cobre y sus aleaciones son usados en diferentes ambientes y aplicaciones, ya que combinan una excelente resistencia a la corrosión con otras propiedades deseables, como conductividad eléctrica y térmica, además de propiedades mecánicas aceptables y fácil fabricación de diferentes elementos. La velocidad de corrosión del cobre es despreciable en aire puro, agua y ácidos no oxidantes (Davis, 2008).

Las aleaciones de cobre son resistentes a la corrosión en disoluciones salinas, alcalinas y químicos orgánicos. Sin embargo, el cobre es susceptible a un ataque rápido en ácidos oxidantes ( $\text{HNO}_3$ ), sales oxidantes de metales pesados, azufre, amoníaco y algunos compuestos de azufre y amonio.

## 1.5 Corrosión

Es el ataque destructivo de un metal por reacción química o electroquímica con su medio ambiente la transformación indeseable de un material como consecuencia del medio que lo rodea.

Existen diferentes tipos de corrosión, que generalmente están relacionadas entre sí. Aunque en ciertas condiciones es posible observar un solo tipo de corrosión. Aquí se muestra una clasificación de los diferentes tipos, con base en el mecanismo:

- Corrosión uniforme: ataque o reacción de corrosión que ocurre por igual en toda la superficie, causando una pérdida general del metal.
- Corrosión intergranular: la corrosión se extiende a lo largo de los bordes del grano de la estructura metálica.
- Corrosión microbiológica: muy común en situaciones de anoxia; la acción del metabolismo de los microorganismos alteran las condiciones del medio donde se producen las reacciones anódicas y catódicas.
- Corrosión localizada: se produce de forma puntual sobre la superficie propagándose hacia el interior del metal.
- Corrosión por composición: resultado de la diferencia de potencial entre dos piezas metálicas o dos fases microestructurales de la misma pieza, la cual genera diferentes velocidades de corrosión.
- Corrosión por concentración o aireación diferencial: producida cuando diferentes secciones de la misma pieza son sometidas a distintas concentraciones iónicas del medio.
- Corrosión bajo tensión: tiene lugar cuando se produce corrosión y tensión mecánica a la vez sobre la pieza.

Estos procesos de corrosión serán específicos y distintos para cada tipo de metal siendo complejos y diversos los factores que interaccionan sobre el objeto. Para poder conocer mejor estos procesos será necesaria la aplicación de estudios experimentales controlados en laboratorio, simulando determinadas condiciones durante un tiempo establecido. El uso de inhibidores y la observación de sus efectos bajo simulación acelerada de los factores de corrosión será un punto a destacar del trabajo (Davis J. R., 2002)

## 1.5 Resinas Sintéticas

A lo largo del siglo pasado y del presente, se han desarrollado resinas sintéticas que han ido reemplazando a las resinas de origen natural. Las resinas sintéticas tienen características químicas y físicas diferentes, aunque, al igual que las que se

obtienen de origen natural, también se disuelven y se usan como aglutinantes en forma de una dispersión acuosa (partículas muy finas esparcidas en un solvente). Generalmente estas resinas se ocupan en recubrimientos pictóricos y en pintura artística. Existen dos tipos de resinas que se utilizan de manera habitual. Se diferencian por su composición química, ya que unas se obtienen a partir del ácido acrílico y las otras del ácido metacrílico (CDA, 2009)

### 1.5.1 Paraloid B72

El Paraloid es una resina sintética usada como película protectora en metales de uso artístico o arquitectónico. Es una resina bastante estable, aunque sus largas cadenas se deterioran con rapidez si son expuestas a la radiación ultravioleta. Para minimizar este efecto, se formuló una mezcla con benzotriazol, que además de ser un excelente inhibidor, filtra la radiación ultravioleta. Dicha mezcla se conoce como Incralac (CDA, 2009).

Al contrario de los inhibidores, el Paraloid, como el resto de las películas protectoras que se usan, no deben interactuar químicamente con la superficie metálica, aunque tampoco afecta la apariencia y color del metal. También se busca que cubra defectos superficiales, como poros, grietas y fisuras para que se logre un completo aislamiento del medio ambiente.

La forma en la que se aplica a la superficie es por medio de una disolución, en la que fase acuosa debe ser de evaporación lenta o rápida, dependiendo de la concentración de Paraloid o del tamaño de la superficie. Si el material es muy frágil, se aplica por medio de goteo, pero si la estructura es más firme, se puede aplicar por medio de inmersión o inmersión al vacío. Si son piezas pequeñas, se puede usar la aplicación por medio de pincel, que tiene varios inconvenientes, como la distribución desigual debido a la aplicación manual. En ciertas ocasiones, o dependiendo del caso, se puede aplicar más de una capa. Después de que la primera capa se seca, se aplica una segunda o hasta una tercera, con una concentración más alta utilizando un disolvente más volátil, para que se forme una película compacta en la superficie al evaporarse más rápido.

## 1.6 Inhibidores de la Corrosión

Dentro de los diversos métodos que existen para controlar y prevenir la corrosión, el uso de inhibidores de la corrosión es muy popular. Los inhibidores son compuestos químicos que, aplicados en concentraciones pequeñas a un medio corrosivo pueden disminuir o prevenir la reacción del metal con el medio. La eficacia

de la protección depende del producto que sea utilizado como inhibidor y de las condiciones ambientales a las que esté sometido, sin que modifique el aspecto del metal base (Pandian Bothi Raja, 2007).

Hay evidencia de que los primeros inhibidores que se utilizaron estaban hechos con base de aceites y ceras en la antigua Grecia. Aunque estos reaccionaban con el oxígeno, formando compuestos que facilitaban la proliferación de microorganismos. Además de que, al perder sus propiedades deseables, se endurecían y resultaba complicada su eliminación de la superficie (Mendez, 2009).

En la actualidad, se utilizan inhibidores con base acuosa, generalmente alcoholes (metanol, etanol), que modifican las propiedades electroquímicas de la superficie, evitando en cierta medida el flujo de iones entre el medio y el metal, haciendo que disminuya la velocidad de corrosión, sin afectar el aspecto de la superficie. Otra de las ventajas es que se obtiene su máximo desempeño en concentraciones pequeñas, además de que tienen una durabilidad aceptable en las condiciones adecuadas (Flick, 1993)

Los inhibidores, dependiendo de su tipo, pueden el grado de corrosión en diferentes maneras, ya sea reduciendo o aumentando la reacción de oxidación o reducción, o reduciendo el nivel de difusión de los reactantes en la superficie metálica o haciendo que la resistencia eléctrica del metal disminuya.

Una de las ventajas del uso de inhibidores reside en la fácil aplicación de estos in-situ sin causar alguna perturbación significativa en el proceso. Sin embargo, hay varias consideraciones que se deben tener en cuenta:

- El costo puede ser elevado, dependiendo de la sustancia y la cantidad que deba utilizarse.
- La toxicidad del inhibidor y los efectos que pueda tener en organismos vivos.
- Disponibilidad de los inhibidores.
- Que sean ecológicamente aceptables.

### 1.6.1 Clasificación de Inhibidores

Los inhibidores de la corrosión pueden ser químicos sintéticos o naturales y pueden ser clasificados dependiendo de: su naturaleza química (orgánicos e inorgánicos); su mecanismo de acción (anódicos, catódicos, mixtos y por adsorción); o como oxidantes y no oxidantes.

En general, los inhibidores inorgánicos muestran acciones catódicas y anódicas. Los orgánicos tienen ambas, catódica y anódica con una protección por una película adsorbida.

Los inhibidores anódicos (también llamados pasivadores), actúan reduciendo la reacción anódica, favoreciendo la pasivación de la superficie del metal, debido a la

formación de una película adsorbida en el metal. En general, estos compuestos reaccionan con el producto de corrosión que se forma al inicio, resultando en una película cohesiva e insoluble en la superficie del metal.

Durante el proceso de corrosión, los inhibidores catódicos previenen la reacción catódica del metal. Estos inhibidores tienen iones metálicos que producen una reacción catódica por alcalinidad, por lo que producen compuestos insolubles que precipitan de manera selectiva en sitios catódicos. Como se deposita una película adherente al metal, se restringe la difusión de especies reductoras (oxígeno y electrones).

Los compuestos orgánicos que se usan como inhibidores, ocasionalmente, actúan como catódicos, anódicos o ambos. Sin embargo, como regla general, actúan a través de un proceso de adsorción superficial. Estas moléculas han mostrado afinidad con las superficies metálicas, mostrando una alta eficiencia con un bajo riesgo ambiental. Estos compuestos crean una película hidrofóbica protectora, la cual provee una barrera que protege al metal del contacto directo con el electrolito. La eficiencia de un inhibidor orgánico depende de su estructura química (tamaño y complejidad de la molécula) y de la presencia de grupos funcionales que contengan azufre, oxígeno o nitrógeno, además si es polar o no (Camila G. Dariva, 2014).

Por otro lado, hay inhibidores conocidos como misceláneos, en los que se encuentran los biocidas, los cuales son compuestos químicos que se utilizan para disminuir y controlar la población de bacterias. Los biocidas pueden ser considerados como inhibidores de la corrosión, ya que, al disminuir la población bacteriana, la corrosión ocasionada por la presencia de esta clase de microorganismos, también disminuye (Flick, 1993)

## 1.6.2 Selección de inhibidores de corrosión

Algunas consideraciones preliminares que deben tomarse en cuenta para la selección de un inhibidor de la corrosión son:

- Conocer la composición del fluido, ya que está relacionada con la existencia de compuestos corrosivos como el ácido sulfhídrico, dióxido de carbono, determinación de parafinas o asfaltenos, cloruros o bacterias, sustancias que dificultarán el mecanismo de formación de la película del inhibidor entre otros aspectos
- La relación flujo/volumen, es determinante para calcular la dosificación del inhibidor necesario.
- Composición del fluido.
- La temperatura es un factor de importancia en la selección de un inhibidor, ya que a mayor temperatura un inhibidor puede tornarse deficiente, puede

cambiar su solubilidad o degradarse, en temperaturas superiores a 150°C son muy pocos los inhibidores que pueden permanecer efectivos.

- Compatibilidad del inhibidor con el fluido.
- Las características del metal sobre el cual se va a aplicar el inhibidor. Tomar en cuenta las posibles reacciones que pueda haber entre el metal y el inhibidor.
- El método de aplicación. Existen diferentes, se prefiere que sea un método sencillo, como: inmersión, aspersion, al vacío, al pincel, etc.
- La toxicidad del inhibidor y las repercusiones que pueda tener en el medio ambiente.

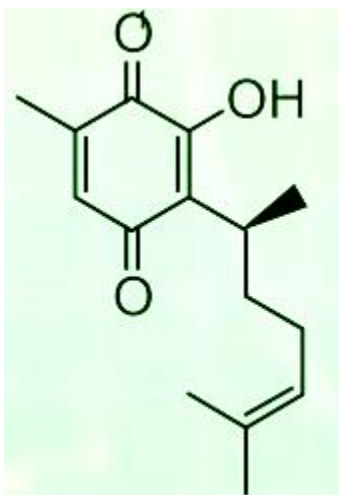
Los inhibidores que más se utilizan en la restauración y conservación son los que interaccionan químicamente con la superficie metálica para formar una capa no reactiva. El principal problema de estos inhibidores consiste en que son muy sensibles a la interacción con el medio ambiente. Pierden estabilidad a temperaturas mayores a los 60 – 80°C y son muy susceptibles al ion cloruro, que destruye la capa pasivante, provocando corrosión por picaduras.

Estas sustancias actúan formando una capa protectora por combinación química. Una de las más usadas en tiempos recientes es el benzotriazol (Sastri, 2011). En el presente trabajo, se analizó la efectividad de otros dos inhibidores, la perezona y un glucósido

### 1.6.3 Perezona

La perezona es una sustancia natural, también conocida como ácido pipitzahoico, que se extrae de una planta cuyo nombre científico es "*acourtia thurberi*", que pertenece a la familia de los girasoles, que se encuentran en estados del norte de México como Sonora y Chihuahua. En su estructura química (Figura 1) se encuentran dos grupos alquilo e hidroxilo, por los cuales se cree que pueda adsorberse en la superficie metálica e impedir el paso de electrones desde un electrolito.



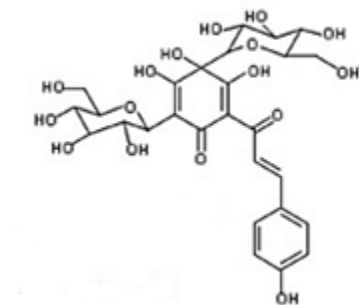


**Figura 1: Estructura química de la perezona (Cuevas, 2012)**

#### 1.6.4 Glucósido

De la planta conocida como copalchi es el glucósido que se utiliza en este trabajo como inhibidor. Los extractos de estas plantas se usan a menudo como una alternativa natural para tratar la diabetes, ya que promueve la producción de insulina y reduce el nivel de azúcar en la sangre. Otro de sus usos es para aliviar malestares estomacales.

El extracto tiene la estructura química que se muestra en la figura 2, que muestra los átomos con posibles pares de electrones que se pueden adsorber en la superficie metálica. Su nombre químico es 5-O-β-D-glucopiranosil-7-metoxi-3',4'-dihidroxi-4-fenilcumarina, pero se le conoce como 4PC. Debido a la amplia presencia de grupos OH con electrones libres en la estructura, se piensa que puede tener un efecto inhibidor de la corrosión.



**Figura 2: Estructura del glucósido (Silvia Bruni, 2011)**

### 1.6.5 Benzotriazol

En años recientes, se ha demostrado que la corrosión en cobre y sus aleaciones puede prevenirse con el uso de un compuesto químico conocido como benzotriazol. Este compuesto forma una película fuertemente unida a la superficie del metal por medio de su adsorción. Esta película protege al cobre y sus aleaciones de diferentes disoluciones y atmósferas. La ventaja principal, en el aspecto de la conservación del patrimonio histórico, recae en el hecho de que el benzotriazol no afecta la apariencia superficial del metal (Bharucha, 1966).

## 1.7 Técnicas de Evaluación de la Corrosión

Existen diferentes métodos para evaluar la corrosión en metales, específicamente para determinar la velocidad con la que el material se corroe, como la medición por pérdida de peso, determinación de resistencia a la polarización, el método de Tafel, espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE). También están los métodos para determinar la corrosión localizada (Ruido Electroquímico, Curvas de Polarización Cíclicas, etc.), ya que los mencionados anteriormente suponen que la corrosión se lleva a cabo de manera uniforme en la superficie del metal que está en contacto o sumergida en el medio.

Dependiendo del material, las condiciones del medio y lo que se quiera medir en concreto se escoge el método más adecuado para poder tener datos cuantitativos. En este proyecto se usó la EIE, ya que, como se evaluó el rendimiento de dos inhibidores, se genera una resistencia en la superficie que evita el rápido deterioro del metal; se necesita proponer un circuito eléctrico equivalente para poder obtener más datos útiles a partir de la experimentación.

### 1.7.1 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE)

La Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE) es una técnica electroquímica en la cual se aplica una señal de corriente alterna al sistema, y se analiza la respuesta del mismo frente a esta perturbación, normalmente se aplica una pequeña señal de voltaje (potencial) y se mide una corriente. La perturbación obtenida es tan rápida por lo que no influye en los fenómenos de transporte de materia. Esta técnica es muy utilizada debido a que proporciona buenos resultados en cuanto a la caracterización superficial de los metales, es decir, mediante el uso de esta técnica es posible obtener información acerca de las propiedades del sistema tales como difusión, mecanismos de corrosión y la formación de productos y películas de corrosión. En el mecanismo de la corrosión, un circuito eléctrico sencillo la resistencia  $R$  se encuentra relacionada con la resistencia del electrolito y de las capas superficiales de los productos de

corrosión  $R_{tc}$ , es la resistencia de transferencia de carga (resistencia a la transferencia de electrones) y está relacionada con las reacciones electroquímicas de corrosión.

La EIE permite estudiar el comportamiento de la interfase metal solución, ofreciendo una visión más completa de los fenómenos corrosivos que se llevan a cabo en el sistema, dentro de los métodos electroquímicos para el estudio de corrosión, el más utilizado es la EIE, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que se aplica a un electrodo (electrodo de trabajo o metal sujeto a corrosión), obteniendo una respuesta electroquímica que permite el estudio de la cinética de los procesos de electrodo y fenómenos de transferencia de masa (difusión). Una importante ventaja es la posibilidad de usar señales de pequeña amplitud, que no presentan una perturbación significativa del material en el que se harán mediciones. Para llevar a cabo una medición puede emplearse un voltaje de +10mV y un intervalo de frecuencia de 0.01Hz a 10 KHz.

Se dispone de varias técnicas para la obtención del espectro de impedancias. El método más preciso para medir impedancias es la técnica de correlación de una onda seno, que mide una frecuencia cada vez y el espectro se construye barriendo la frecuencia de la señal aplicada. La señal medida se multiplica con una onda seno y una onda coseno de referencia obtenida del generador e integrada sobre el total del número de ciclos. El uso de esta forma de trabajo reduce significativamente el ruido aleatorio y las respuestas armónicas. Los barridos de medidas automáticos se producen fácilmente utilizando un control por microprocesador.

La impedancia es un término usado para describir en la corriente alterna el equivalente a una resistencia en la corriente directa. Para la corriente directa la relación entre el voltaje y la corriente está dada por la ley de Ohm.

$$V=RI \quad (1)$$

Donde V es el voltaje en Volts, el cual pasa a través de una resistencia R, dada en Ohms y la corriente I está dada en amperes. Cuando se estudian señales de corriente alterna se expresa de la siguiente manera:

$$V=I Z \quad (2)$$

Donde Z es la impedancia del circuito, con unidades de Ohm. La diferencia entre la impedancia y la resistencia, es que la impedancia de un circuito puede depender de la frecuencia (f) de una señal aplicada, dada en Hertz siendo el número de ciclos por segundo ( $s^{-1}$ ).

La admitancia (Y) de un circuito es el recíproco de la impedancia y es un parámetro de importancia en los cálculos matemáticos que involucra la técnica y por otra parte, los equipos usados en estudios de EIE miden en realidad la admitancia, de igual manera, la conductancia es el recíproco de la resistencia, así se obtiene:

$$Y = 1 \frac{1}{Z} = \frac{1}{V} \quad (3)$$

La impedancia es un número complejo pero no un fasor, no varía con el tiempo y su representación en el plano complejo permanece estacionaria (el factor  $e^{j\omega t}$ , implícito en un fasor y causante de la rotación en un sentido

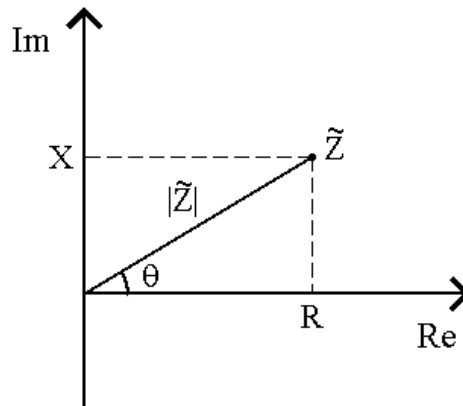
contrario a las manecillas del reloj, se suprime cuando toma dicha razón. Esta relación, junto con el ángulo de fase  $\theta$ , define totalmente al factor de impedancia.

$$\frac{V_o}{I_o} = \frac{(\text{Fasor-voltaje})}{(\text{Fasor-corriente})} = |Z| = \text{Módulo de impedancia} \quad (4)$$

Cada par de valores de  $|Z|$  y  $\theta$ , determinan el valor de Impedancia en coordenadas polares (Figura 2). En el plano se representa mediante el número complejo  $Z = Z' + jZ''$  (coordenadas cartesianas), teniendo en cuenta que:

$$Z'' = |Z| \cos \theta \quad (\text{componente real}) \quad Z' = |Z| \sin \theta \quad (\text{componente imaginaria})$$

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad \theta = \tan^{-1}\left(\frac{Z'}{Z''}\right) \quad (5)$$

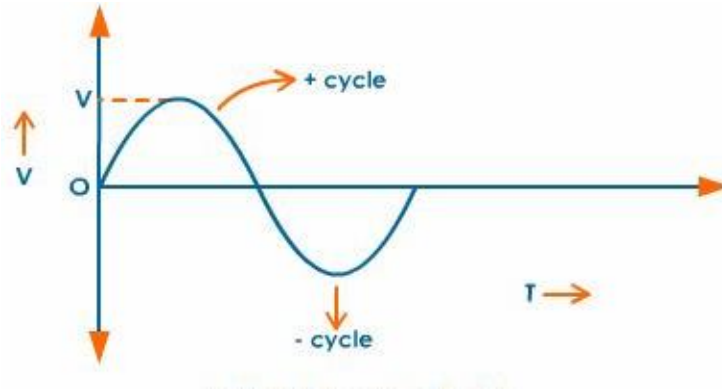


**Figura 3: Representación del vector Impedancia en el plano complejo. (Orazem, 2008)**

Cuando se aplica una señal de corriente alterna a un sistema de corrosión muy sencillo el resultado es un comportamiento más complejo que el de una resistencia. También está presente la capacitancia de la doble capa  $C_{dl}$ , la cual separa o encierra las cargas dentro o sobre la superficie, y se presenta en todos los sistemas de corrosión. De igual manera se tiene la resistencia de la solución  $R_s$ .

Con la combinación de estos tres elementos se presenta un circuito equivalente simple. Los circuitos equivalentes son la combinación de elementos eléctricos, tales como resistores y capacitores, los cuales se dan por la misma señal de respuesta para señales eléctricas como la corrosión de los metales.

La respuesta en la corriente alterna cuando se tiene un potencial de entrada es una señal sinusoidal y generalmente se aplica una señal de voltaje a una frecuencia y un tiempo determinado como se muestra en la figura 4.



**Figura 4: Señal de Voltaje Sinusoidal (Orazem, 2008)**

La resistencia de transferencia de carga  $R_T$ , determina la velocidad de reacción de la corrosión y es una medida de la transferencia de electrones a través de la interfase. En un sistema de activación,  $R_T$  es la magnitud medida como resistencia de polarización,  $R_p$ , con las técnicas de corriente continua y puede utilizarse en la fórmula de Stern y Geary para estimar la  $i_{cor}$ .

Al trabajar con señales de baja frecuencia se realizan todas las etapas parciales implicadas en los fenómenos de corrosión: adsorción, difusión, transferencia, etc., tal como sucede en corriente continua. Sin embargo, al aumentar la frecuencia, desaparece la contribución de los procesos más lentos, como los de difusión, que no tienen tiempo para desarrollarse antes de la inversión de la polaridad de la señal de corriente alterna. La obtención de los diagramas de impedancia, en el más amplio dominio de frecuencias constituye un examen analítico de los diversos procesos que de otra manera intervienen y se manifiestan global y simultáneamente en una sollicitación por corriente continua del sistema estudiado (Evgenji, 2007) (Orazem, 2008)

Las representaciones más usuales de frecuencia de un sistema lineal son:

- 1) Diagrama de Nyquist, donde se representa la parte imaginaria multiplicada por  $-1$  ( $-Z''$ ), frente a la parte real ( $Z'$ ). Es el sistema de representación más utilizado y la información que se obtiene de él se basa en la forma que adoptan los espectros.
- 2) Diagramas de Bode, donde se representan el logaritmo del módulo de la impedancia ( $\log|Z|$ ) y el desfase ( $\phi$ ) en función del logaritmo de la frecuencia ( $\log \omega$ ). La información que se obtiene de este tipo de representación va encaminada sobre todo al comportamiento en función de la frecuencia.

Como para el trabajo presente los diagramas que se usaron para interpretar los resultados fueron los de Nyquist, son los que se describirán con mayor detalle a continuación.

### 1.7.1.1 Diagramas de Nyquist

En el diagrama de Nyquist el eje horizontal representa a la parte real de la impedancia del electrodo, es decir, su componente resistivo y el eje de ordenadas el componente imaginario o reactancia capacitiva (Figura 5). A frecuencias elevadas, del orden de 10kHz o mayores, el condensador conduce tan fácilmente que cortocircuita de la RT y permanece sólo el efecto de la resistencia del electrolito y de las capas superficiales  $R_e$ , valor que corresponde a la intersección izquierda del semicírculo con el eje de las abscisas. Cuando la frecuencia decrece, el condensador conduce cada vez menos, pues la reactancia capacitiva es inversamente proporcional a  $w = 2\pi f$ , hasta que a bajas frecuencias o en corriente continua (frecuencia cero) el condensador deja de conducir y la impedancia se iguala a la suma  $R_e + R_T$ , marcada por la intersección derecha del semicírculo con el eje real.

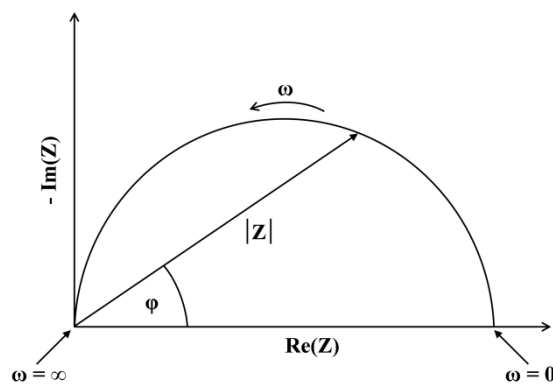


Figura 5: Representación del Diagrama de Nyquist (Orazem, 2008)

A partir del diámetro  $R_T$  del diagrama de impedancias se puede estimar  $i_{corr}$  con la fórmula de Stern y Geary ( $i_{corr} = B/R_P$ ).

## 2. Desarrollo Experimental

En la siguiente tabla se muestra la matriz experimental que se utilizó para este proyecto de investigación.

**Tabla 2: Matriz Experimental.**

	Variables Experimentales						
	Concentración (ppm)			Acabado Superficial		Preparación de Protección Temporal	
Inhibidores							
Perezona	10	50	100	Pulido	Lijado	Separado	Mezcla
Glucósido	10	50	100	Pulido	Lijado	Separado	Mezcla
Benzotriazol	--	50	--	Pulido	--	Inmersión	

En la tabla 2 se muestran todas las variables experimentales que se utilizaron. A continuación, se explica de manera más detallada la forma en la que se realizaron todos los experimentos, después de realizar el análisis metalográfico.

### 2.1 Metalografías

Después de realizar los experimentos electroquímicos, se tomó una placa de bronce para realizar una metalografía y tomar fotografías por medio de un microscopio a la microestructura del bronce a diferentes aumentos.

La preparación de la placa se hizo lijando desde una lija con grano número 600 hasta una de número 2000. Después de lijar la placa, se procedió a pulir por medio de un paño fino, usando alúmina como abrasivo. Ya pulida la placa, se usaron dos reactivos para atacar la superficie y revelar la superficie. Primero se usó cloruro férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) y después, en otra zona de la placa, se utilizó una mezcla de ácido sulfúrico con 10 mg de dicromato de potasio ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ). Después de hacer los ataques químicos, se procedió a tomar diferentes fotografías para documentar la microestructura del material de trabajo.

### 2.2 Material metálico, inhibidores y diferentes concentraciones

El material metálico sobre el cual se probarán los inhibidores es bronce C62. El Laboratorio de Corrosión de FQ UNAM proporcionó el material que fue cortado para las conveniencias del experimento a realizarse. Del material principal, se obtuvieron 5 placas, de diferentes espesores, formas y áreas superficiales, que fueron

numeradas del 1 al 5 para identificar cada área. Se midió cada placa y se obtuvo el área sobre la cual se aplicaría el inhibidor y después la película de Paraloid.

La obtención de las áreas es importante, ya que, para este proyecto, se manejaron 3 diferentes concentraciones de los inhibidores, que están dadas en miligramos por metro cuadrado ( $\text{mg}/\text{m}^2$ ). Estas concentraciones fueron 10, 50 y 100 miligramos por metro cuadrado. Mientras que la concentración de Paraloid para tener el mismo espesor en todas las placas se mantuvo constante con todos los inhibidores.

Antes de medir cada placa, se desbastó y pulió la superficie sobre la cual se iba a aplicar el inhibidor (Figura 6).



**Figura 6: Placa sin pulir y pulida ya con recubrimiento.**

**Tabla 3: Área de cada placa ocupada en centímetros y metros cuadrados.**

Área	[ $\text{cm}^2$ ]	[ $\text{m}^2$ ]
1	30.69	0.003069
2	23.28	0.002328
3	23.28	0.002328
4	22.68	0.002268
5	23.28	0.002328

Ya que solo se contó con 5 placas, se decidió hacer las mediciones de un solo inhibidor con sus 3 concentraciones, además de una placa a la que solo se le aplicó Paraloid y con la restante sin nada en la superficie, con el fin de comparar los efectos del inhibidor y su concentración con respecto a una superficie sin nada, a la que se denominó como “blanco”, y con respecto al efecto del Paraloid solo, que ya ha sido probado en restauraciones, como se menciona en el marco teórico.

La perezona fue el primer inhibidor que se probó. Para lo cual, se preparó una disolución en metanol con 300 mg de perezona en 50 mililitros de metanol. Se dispuso que las áreas fueran utilizadas de la siguiente manera:



**Tabla 4: Cantidad de perezona ocupada por placa**

Recubrimiento	Área	[m <sup>2</sup> ]	Perezona [mg]	Paraloid [mg]
Blanco (sin recubrimiento)	3	0.002328	0	0
Paraloid	1	0.003069	0	3.0132
Paraloid + 10 mg/m <sup>2</sup> de Perezona	2	0.002328	0.02328	3.0132
Paraloid + 50 mg/m <sup>2</sup> Perezona	4	0.002268	0.1134	3.0132
Paraloid + 100 mg/m <sup>2</sup> Perezona	5	0.002328	0.2328	3.0132

Como se tenía una disolución de 30 mg de perezona en 50 mililitros de metanol, se hizo un cálculo pequeño para determinar la cantidad de mililitros (en este caso, microlitros) se aplicaron a la superficie de cada placa.

$$0.02328mg * \frac{50 mL}{30 mg} = 0.0388 mL = 3.88\mu L$$

$$0.1134mg * \frac{50mL}{30mg} = 0.189mL = 19.9\mu L$$

$$0.2328mg * \frac{50mL}{30mg} = 0.388mL = 38.8\mu L$$

Cada una de estas ecuaciones determina los microlitros a agregarse sobre la superficie de la placa específica para tener la concentración adecuada según cada área. Mismos que se distribuyeron sobre la superficie para tener un espesor constante por medio de un pincel. Método que tiene los mismos problemas citados en la sección del Paraloid en el marco teórico.

Se realizaron cálculos similares para el glucósido, además del mismo procedimiento para aplicar el inhibidor a la superficie del metal.

Mientras que, para el Paraloid, se decidió aplicar un volumen de 0.6 mililitros en todas las superficies, exceptuando el área 1, que es la que pertenece al "blanco". Se preparó una disolución de 5.022 gramos de Paraloid en 100 mililitros de tolueno. Así se determinaron los miligramos que cada placa iba a tener en su superficie. Así, teniendo el área de cada placa, la masa de Paraloid y su densidad (1.15 g/cm<sup>3</sup>), se pudo determinar el espesor de la película aplicada.

$$0.6mL * \frac{5.022g}{100mL} * \frac{1cm^3}{1.15g} * \frac{1}{30.69cm^3} * \frac{10000\mu m}{1cm} = 8.53\mu m$$

Se calcula el espesor para cada placa usando su área característica y de manera similar, se calcula el espesor del inhibidor, para tener un valor total, sumando la película del inhibidor con la del Paraloid.

**Tabla 5: Espesor de la capa de perezona y Paraloid**

Área	Espesor Paraloid ( $\mu\text{m}$ )	Espesor Perezona ( $\mu\text{m}$ )	Espesor Total ( $\mu\text{m}$ )
1	8.53	0	8.53
2	8.53	0.75	9.28
3	0	0	0
4	8.53	3.8	12.33
5	8.53	7.76	16.59

De igual manera, se colocan los datos obtenidos de manera similar para el glucósido. Se usaron las mismas placas para las mismas concentraciones.

**Tabla 6: Cantidad de glucósido usado por placa.**

Recubrimiento	Área	[m <sup>2</sup> ]	Glucósido [mg]	Paraloid [mg]
Blanco (sin recubrimiento)	3	0.002328	0	0
Paraloid	1	0.003069	0	3.0132
Paraloid + 10 mg/m <sup>2</sup> Glucósido	2	0.002328	0.02328	3.0132
Paraloid + 50 mg/m <sup>2</sup> Glucósido	4	0.002268	0.1134	3.0132
Paraloid + 100 mg/m <sup>2</sup> Glucósido	5	0.002328	0.2328	3.0132

El cambio con respecto de un inhibidor a otro, además de la resistencia obtenida en las pruebas de impedancia, de lo cual se hablará más tarde, es el espesor, ya que la densidad de ambos compuestos es diferente, lo que afecta el espesor de la película total.

**Tabla 7: Espesor de la capa de glucósido y Paraloid.**

Área	Espesor Paraloid( $\mu\text{m}$ )	Espesor Glucósido ( $\mu\text{m}$ )	Espesor Total ( $\mu\text{m}$ )
1	8.53	0	8.53
2	8.53	7.3	15.83
3	0	0	0
4	8.53	36.5	45.03
5	8.53	73	81.53

Después de aplicar las respectivas capas de inhibidor a cada placa, se aplicó el Paraloid a todas las placas, exceptuando a la que correspondía con el “blanco”. Se dejó secar las placas durante un día antes de pegarles una sección de tubo de PVC para poder llevar a cabo las pruebas de exposición a una disolución de sulfato de sodio 0.05 M (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) por medio de EIE. El propósito de la sección del tubo era que se vertiera la disolución dentro del mismo, para que una parte de la superficie

que fue pintada esté expuesta durante los cuatro días a la disolución, además de que, para hacer las pruebas de impedancia se necesita el uso de un electrodo de referencia (calomel) y de un contra electrodo, para que se forme una celda electroquímica, junto con el electrodo de trabajo, en este caso la placa de metal con y sin recubrimiento y la disolución de sulfato de sodio como electrolito. Cada tubo se unió a su respectiva placa con silicón. Mismo que se dejó secar durante 3 días para asegurar una buena unión entre las dos partes y evitar fugas al momento de verter la disolución, así como durante los 4 días de exposición.

## **2.3 Preparación de superficies**

Para determinar el efecto que tiene la preparación de superficies en la eficiencia de los inhibidores, se prepararon placas pulidas a espejo y placas lijadas (hasta lija número 1000). Se siguió el mismo método de aplicación mencionado para los dos tipos de superficie y se llevaron a cabo las mismas pruebas de inmersión durante el espacio de tiempo determinado.

En la Figura 6 se pueden apreciar los acabados superficiales que se usaron para estas pruebas.

## **2.4 Aplicación de protección temporal**

Después de determinar las concentraciones óptimas para cada inhibidor con la preparación de superficie más adecuada, se repitieron las pruebas con esas concentraciones para la perezona y el glucósido, y los resultados se compararon con las obtenidas para un inhibidor comercial, como lo es el benzotriazol.

Ya que la metodología utilizada en restauración dicta que el benzotriazol debe aplicarse en mezcla junto con el Paraloid, se tomó la decisión de estudiar el efecto de este tipo de preparación con la perezona y el glucósido, para determinar el efecto en la resistencia generada.

Este tipo de aplicación se realizó de la siguiente manera: ya que se determinaron por medio de experimentación las concentraciones óptimas para el glucósido y la perezona, además de la correcta preparación de superficie, se tomó una muestra de los 300 mg por 50 mL que se prepararon al inicio del proyecto, y se aforaron con una preparación de Paraloid disuelto al 5% en peso con tolueno a 50 mL con las concentraciones adecuadas de 50 y 10 partes por millón para el glucósido y la perezona, respectivamente. La forma en que se aplicaron en la superficie fue la misma descrita anteriormente cuando se aplicaron los inhibidores y la capa de Paraloid por separado.

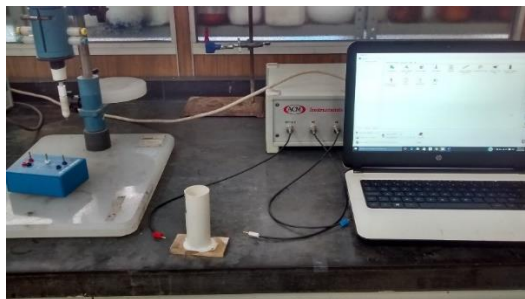
## 2.5 Comparación con benzotriazol

Para hacer una comparación entre los métodos que se usan normalmente en la restauración de patrimonio histórico y los métodos de aplicación que se usaron en el laboratorio, además de comparar la efectividad de los inhibidores de origen natural contra los resultados obtenidos para un inhibidor como el benzotriazol, que es el más usado en ambientes industriales y en la conservación y restauración. Como uno de los objetivos principales del trabajo presente es validar el uso de inhibidores de origen natural aplicados en bronce recubierto con Paraloid, por lo que, la comparación de los dos inhibidores con el benzotriazol era necesaria para medir de manera cualitativa y cuantitativa la mejora que podrían o no aportar la perezona y el glucósido al área de interés.

La forma en la que se preparó la placa de bronce con benzotriazol fue con el procedimiento usualmente utilizado en la protección y restauración. El cual consistió en la inmersión de la placa de bronce en una disolución con concentración de 50 partes por millón (para comparar con las concentraciones usadas de los otros inhibidores) en tolueno. La placa se dejó en esta disolución por un periodo de 24 horas para asegurar que las moléculas de benzotriazol se adsorbieran en la superficie del metal. Después, se aplicó la misma cantidad de Paraloid que con los otros inhibidores por medio de un pincel.

## 2.6 Evaluación por métodos electroquímicos

Durante 5 días se hizo una medición diaria de impedancia para cada concentración de inhibidor, así como para el Paraloid solo y la placa testigo. Usando un equipo Gill AC, junto con una computadora personal (figura 7) con el software instalado ACM Instrument 5 (Sequencer y Core Running), se llevaron a cabo las pruebas diarias, aplicando un voltaje (potencial) de 10 mV en un rango de frecuencias de 10,000 a 0.01 Hertz, obteniendo un total de 60 mediciones por cada prueba. Sin embargo, el primer día de experimentación, el rango de frecuencias fue de 10,000 hasta 0.1 Hertz, obteniendo un total de 50 mediciones por prueba. Aunque existió una diferencia en las mediciones entre el primer día y los demás, esta no afecta los resultados finales.



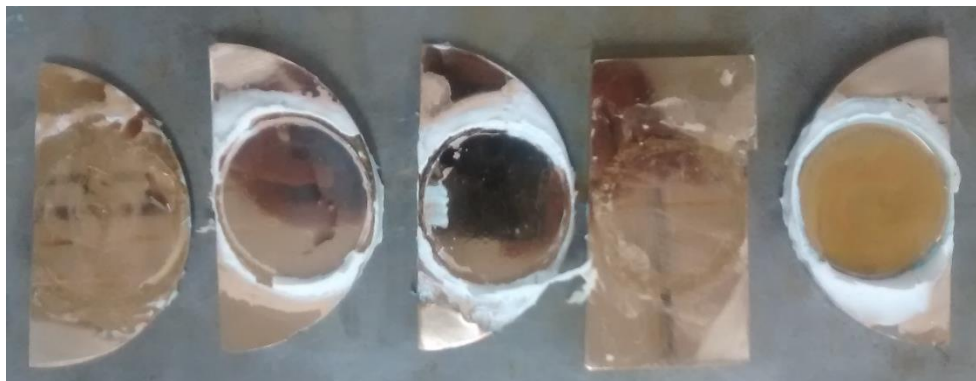
**Figura 7: Arreglo de las placas con tubo para inmersión, equipo Gill AC y computadora personal utilizada para las pruebas de impedancia.**

Para cada prueba se usó un electrodo de referencia, en este caso fue el de calomel saturado, así como un contra electrodo, siendo la placa el electrodo de trabajo y la disolución de inmersión el electrolito, completando así la celda electroquímica necesaria para llevar a cabo una prueba de EIE (figura 8).



**Figura 8: Celda electroquímica completa para prueba de EIE.**

Las pruebas se realizaron de esta manera: en la primera semana, se realizaron las mediciones para todas las concentraciones de perezona, así como la del Paraloid y la placa testigo. Mientras que, en la segunda semana de experimentación, se llevaron a cabo las mediciones para el glucósido, repitiendo también las mediciones para el Paraloid y el testigo. Al terminar las pruebas del primer inhibidor, se despegaba el tubo, se limpiaba la superficie de la placa con tolueno para quitar el Paraloid y el inhibidor remanente. En seguida se lijó la superficie de cada placa, se volvió a pulir y se procedió a aplicar el siguiente inhibidor. En la figura 9, se muestra cómo quedó la superficie de la placa después de realizarse la prueba de inmersión durante 5 días.



**Figura 9: Placas después de la prueba de inmersión durante 5 días.**

Se realizó el mismo procedimiento para las placas y concentraciones con diferentes tipos de preparación de superficie (lijada y pulida), así mismo, se utilizó el mismo

arreglo y procedimiento para las placas con las concentraciones ideales y las preparaciones de la protección temporal en mezcla.

## 2.7 Análisis con EC-Lab

Después de obtener los resultados de las pruebas de inmersión y procesar la información para obtener los diagramas de Nyquist y Bode, los datos se analizaron por medio del programa EC-Lab, que sirve para estudiar más a fondo ciertas gráficas, con la ventaja de que permite analizar los resultados obtenidos por medio de técnicas electroquímicas, como la EIE. Los diagramas que se procesaron en el EC-Lab fueron los de Nyquist, para obtener datos como la resistencia de poros ( $R_{po}$ ) y la capacitancia (C), que son importantes para el análisis de los fenómenos que ocurren entre el electrolito, la película protectora y el metal.

El análisis que hace el programa es por medio de una simulación, usando los datos de la curva que se proporciona, con el método de simulación Randomize + Simplex, con un número definido de iteraciones de 5000, y las iteraciones se detenían cuando el error relativo era menor a  $10^{-6}$ . Las simulaciones se hicieron hasta que la curva ajustaba y los valores eran coherentes.

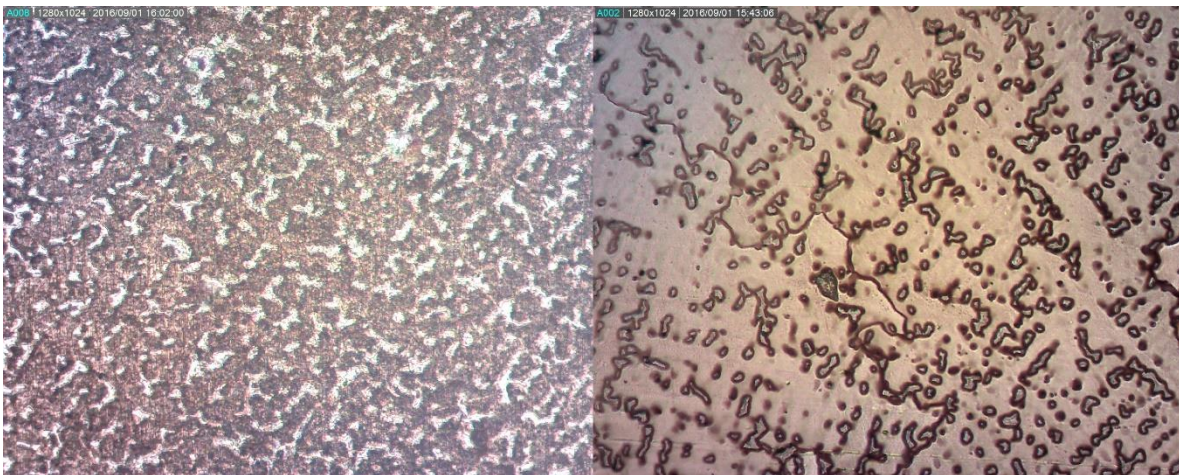
### 3. Resultados, Manejo de Resultados y Análisis

#### 3.1 Metalografías y Análisis Químico

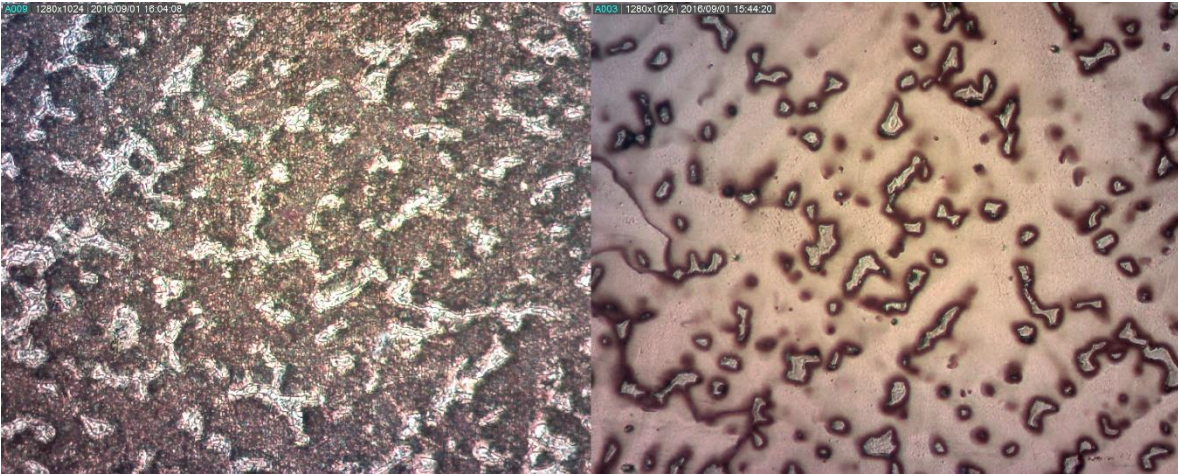
Aquí se muestran las fotografías tomadas a la placa de bronce pulida y atacada con los diferentes reactivos con el fin de observar la microestructura del material de trabajo.



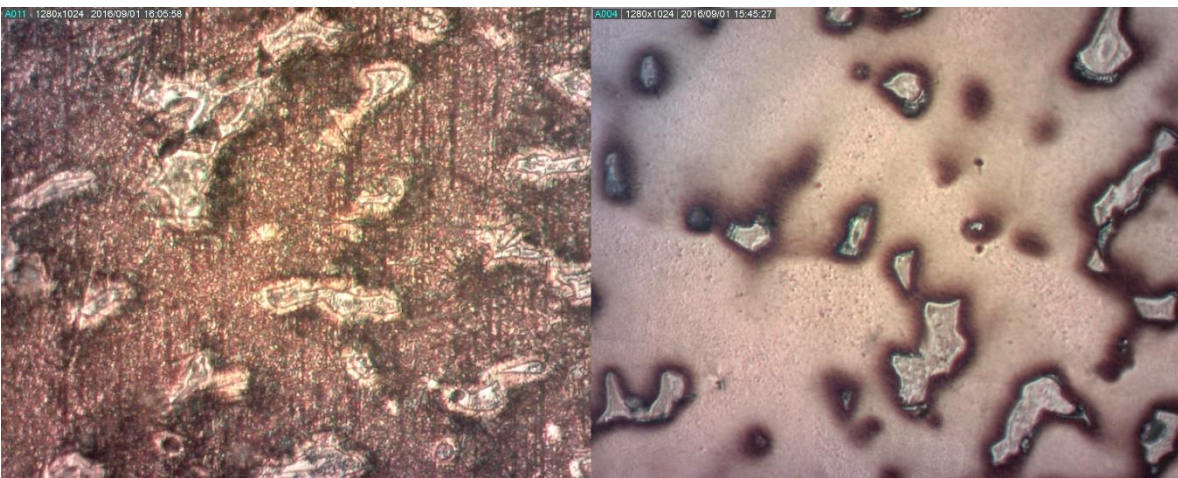
*Figura 10: Bronce C62 atacado con cloruro férrico (izquierda) y con dicromato de potasio (derecha). 5x.*



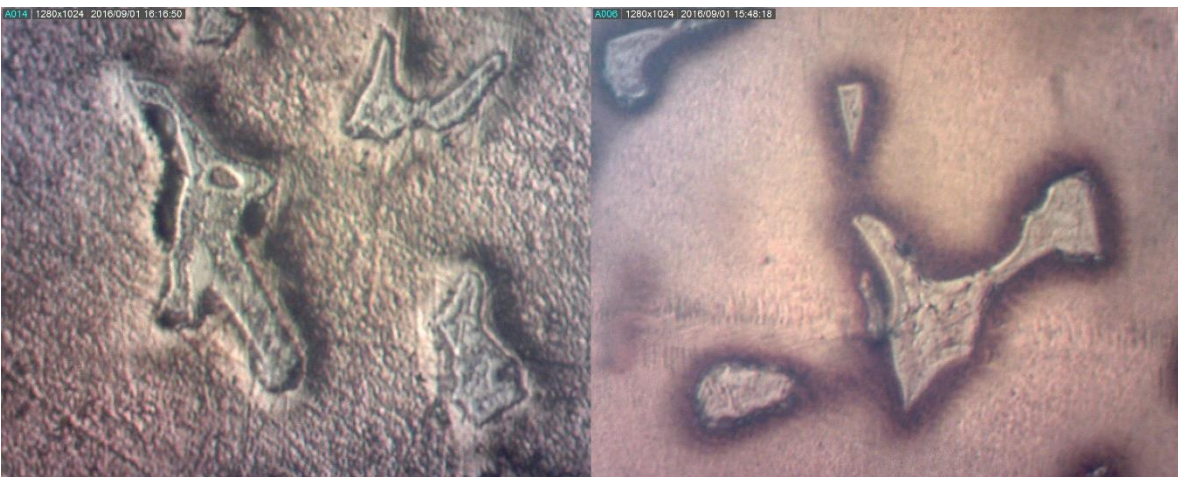
*Figura 11: Bronce C62 atacado con cloruro férrico (izquierda) y con dicromato de potasio (derecha). 20x.*



**Figura 12: Bronce C62 atacado con cloruro férrico (izquierda) y con dicromato de potasio (derecha). 50x.**



**Figura 13: Bronce C62 atacado con cloruro férrico (izquierda) y con dicromato de potasio (derecha). 100x.**



**Figura 14: Bronce C62 atacado con cloruro férrico (izquierda) y con dicromato de potasio (derecha). 500x.**



De la figura 10 a la 14 se ven las fotos de la metalografía a diferentes aumentos, mostrando a la izquierda las que se obtuvieron con un ataque de cloruro férrico y a la derecha las que tienen un ataque con dicromato de potasio con ácido sulfúrico. En las figuras 10 y 11 se pueden apreciar de mejor manera las dendritas formadas debido a la forma en que se fabricó la pieza, en este caso, fundición. Las dendritas se forman en la microestructura por un enfriamiento lento. Si se toma en cuenta el diagrama de fase del Cu-Sn, que es el elemento aleante (Sn) en mayor proporción (alrededor del 7%), por lo que se tiene en disolución sólida, junto con el cobre. Esta fase se puede observar, en color más oscuro, en los espacios entre las dendritas. Mientras que la matriz se observa de un color más claro, que debería ser rojizo, aunque no se nota del todo por la calidad de la imagen. La matriz es cobre puro.

En las fotografías con mayor aumento, es más notoria la diferencia en el efecto de cada ataque que se usó. El cloruro férrico oscurece la matriz y la solución sólida, aunque se puede observar la diferencia entre los dos. Mientras que la mezcla de ácido sulfúrico con dicromato de potasio no afecta de la misma manera a la matriz de cobre, pero revela la solución sólida entre las dendritas.

El único efecto directo, en cuanto a corrosión se refiere, que tiene la microestructura del material es que la solución sólida que forma el cobre con el estaño tiene una resistencia a la corrosión menor que el cobre puro, por lo que es más probable que se presente un ataque en las zonas interdendríticas que en la matriz.

El análisis químico se obtuvo por medio de análisis de espectroscopía de plasma; primero con viruta del metal que se disolvió en una disolución ácida, y que, junto con una muestra estándar de los elementos a detectar, se analiza en el espectrofotómetro de emisión óptico. Este análisis se realizó gracias a la cooperación del Departamento de Ingeniería Metalúrgica.

En la siguiente tabla se muestra una comparación entre la composición nominal y la composición obtenida por medio de la espectroscopía de emisión.

**Tabla 8: Comparación entre la composición nominal y la experimental del bronce C62**

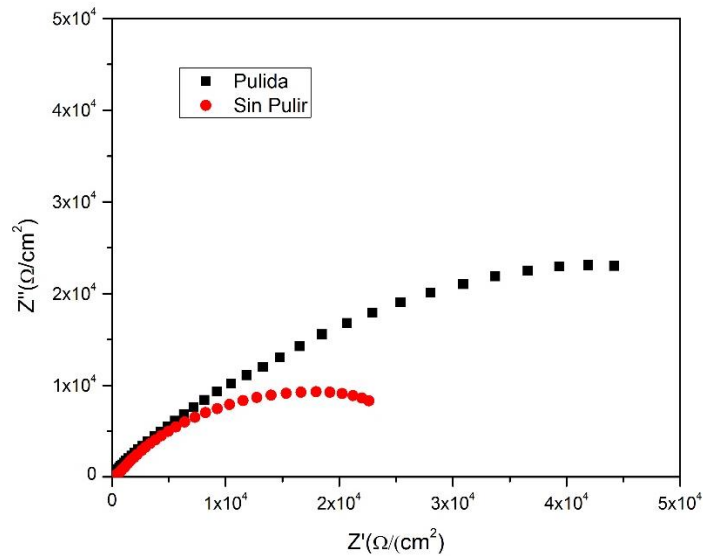
Elemento	Nominal	Experimental
Cu	91.44	92.028
Fe	0.03	0.08
Mg	N/D	N/D
Ni	0.08	0.035
P	N/D	<0.005
Sn	8.3	7.25
Zn	0.15	0.607

\*N/D: No detectado

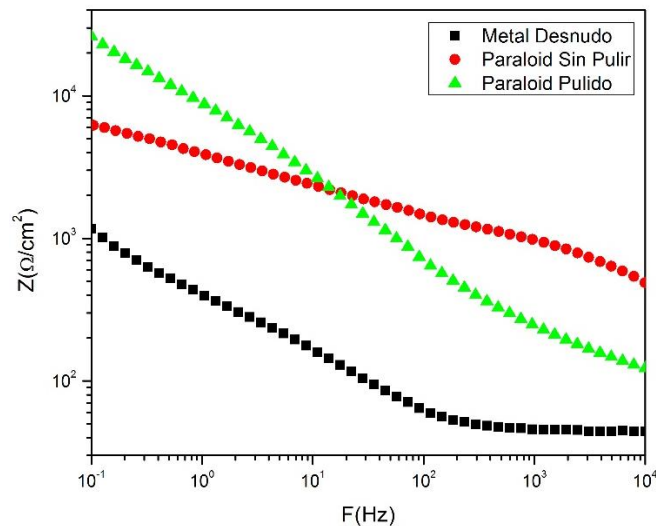
Hay algunas diferencias entre las dos composiciones, pero no lo suficientemente grandes, ya que se puede considerar que está dentro de un rango de diferencia aceptable.

### 3.1 Diagramas de Nyquist y Bode

Aquí se presentan las gráficas obtenidas con los datos recopilados de las pruebas mediante el software ACM Instrument Analyzer, con el cual los datos obtenidos se podían exportar a otro programa en el que pudieran ser mejor manejados, en este caso, el que se utilizó fue el programa Origin 8.5.



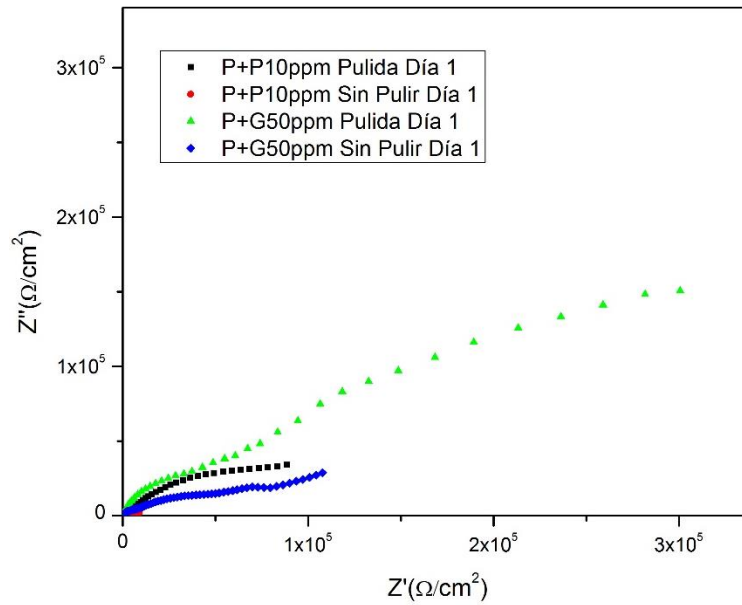
**Figura 15: Comparación entre placa de bronce recubierta con Paraloid con diferentes preparaciones superficiales. Nyquist.**



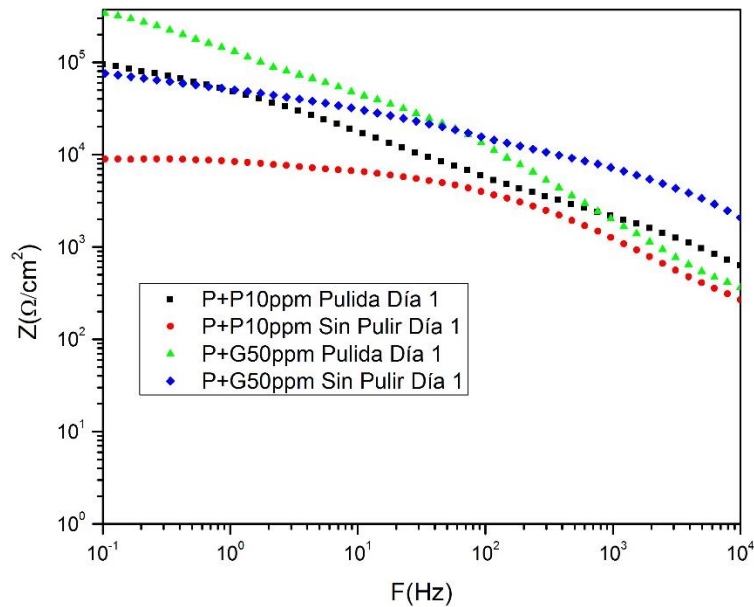
**Figura 16: Comparación entre el metal desnudo y recubierto con Paraloid con diferentes preparaciones superficiales. Bode**

En la figura 15 se observa la diferencia en la impedancia por medio del diagrama de Nyquist entre una placa de bronce recubierta por la misma cantidad de Paraloid, pero con diferente preparación superficial. Es evidente que el semicírculo para la placa pulida es más amplio, por lo que la resistencia generada por la película es mayor. Si bien, en la literatura (cita), se encuentra que las películas de resinas sintéticas tienen una mejor adsorbancia en superficies con más imperfecciones, de las que se pueden “sujetar”. Sin embargo, la superficie es muy irregular, por lo que las partículas de Paraloid no forman una capa uniforme sobre ella, lo que provoca que haya zonas de menor de menor espesor, y que, por lo tanto, no generan la misma resistencia. Es por eso que se observa que la resistencia generada por el Paraloid sobre una superficie pulida, y por lo tanto, más uniforme, es mayor, debido a que la misma película es más uniforme y no hay tantas zonas que puedan tener un espesor menor. Así es como se explica la diferencia entre el comportamiento obtenido para una superficie pulida y otra no pulida para el Paraloid.

Lo que se muestra en la figura 16 es la comparación de la impedancia generada por una película de Paraloid aplicada en una superficie pulida y en una no pulida, además de la impedancia que tiene el metal desnudo en un diagrama de Bode. Se usa este diagrama porque está en escala logarítmica, lo que permite ver con mayor claridad la diferencia entre los resultados obtenidos para inmersión para el metal desnudo y recubierto. Como la diferencia de impedancia es tan grande, no se podría apreciar con claridad en un diagrama de Nyquist. En el diagrama de Bode se observa que la diferencia entre el metal sin protección y el metal recubierto con Paraloid es de más de una década en la escala logarítmica. Este diagrama es para demostrar el efecto que tiene la capa de Paraloid en la protección temporal del bronce. Más adelante se mostrarán las curvas obtenidas para los inhibidores que se estudiaron, y usando los datos obtenidos para el Paraloid se obtendrá una idea clara del efecto que tienen en la protección. En la figura 16 también se observa la diferencia entre la impedancia generada por el recubrimiento de Paraloid en los tipos de preparación de superficie. A pesar de que, en altas frecuencias, la impedancia es más alta para el Paraloid aplicado en la placa sin pulir, al final la impedancia en la placa pulida es mayor. Esto se puede explicar por la forma en la que señal se aplica al sistema. Primero pasa por el electrolito, después por la capa de recubrimiento, y al final por el metal. Así, cuando la señal pasa por el recubrimiento, detecta zonas que tienen un mayor espesor y que generan una impedancia mayor en la placa que no está pulida. Pero conforme va disminuyendo la frecuencia, se notan los cambios en la uniformidad de la capa, ya que la impedancia de la placa pulida aumenta en mayor escala que la que no está pulida. Así que, como en el diagrama de Nyquist, en el de Bode también se observa que la preparación de una superficie pulida es mejor que la no pulida para la aplicación del Paraloid.



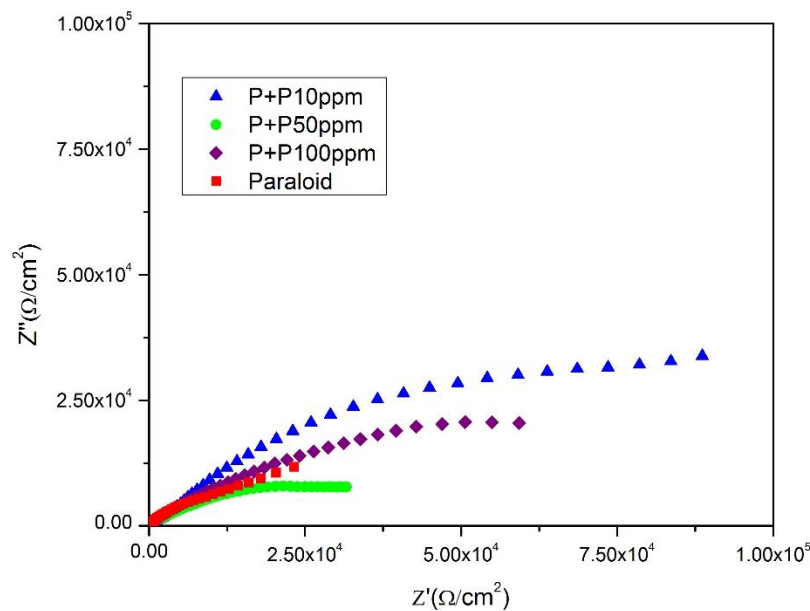
**Figura 17: Diagrama de Nyquist para comparar los diferentes tipos de preparación de superficie con inhibidores aplicados.**



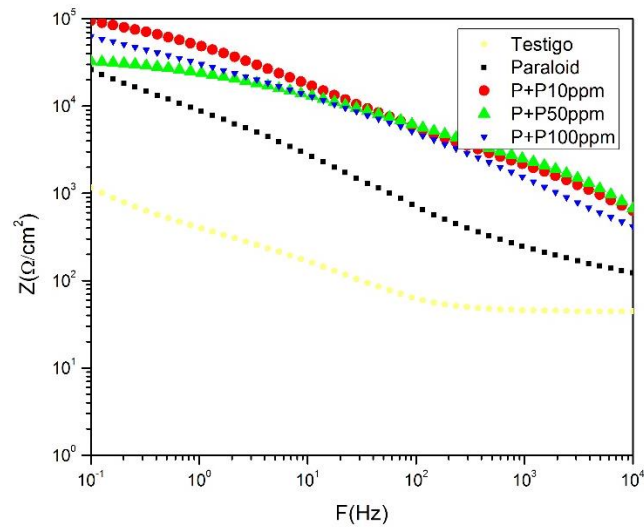
**Figura 18: Diagrama de Bode para comparar los diferentes tipos de preparación de superficie con inhibidores aplicados.**

Ya que se hizo la comparación y el análisis del efecto de la preparación superficial para el Paraloid solo, también se hace la comparación ya con la capa de inhibidor aplicada. Para este análisis solo se ocupan dos concentraciones en el primer día, como se hizo con el Paraloid. En la Figura 17 se muestra el diagrama de Nyquist para la concentración de 10 ppm de perezona con recubrimiento de Paraloid (P+P10ppm) y para 50 ppm del glucósido con recubrimiento de Paraloid

(P+G50ppm) con diferentes preparaciones superficiales (placa pulida y sin pulir). Se puede observar que el semicírculo es más amplio para el glucósido en placa pulida (curva verde) que la que no se pulió (curva azul). En la misma figura, se nota que el semicírculo para la perezona en placa pulida (curva negra) es más amplio que el obtenido para la perezona en placa sin pulir (curva roja), aunque este no se alcanza a observar de manera detallada debido a la escala en la que se encuentra el diagrama, por lo que se debe usar el diagrama de Bode plasmado en la Figura 18, donde también se hace la comparación entre las dos preparaciones de superficie para dos concentraciones de los inhibidores estudiados. Como se encuentra en escala logarítmica, es más práctico para observar diferencias muy grandes. Como en la Figura 17, en la 18 se muestran las dos curvas de glucósido en verde y azul, para la pulida y la no pulida, respectivamente, y también se observa que la impedancia es más alta para la curva verde. De la misma manera, se muestran en negro y rojo las curvas para la perezona, para placa pulida y ni pulida. En los dos inhibidores se observa el mismo comportamiento, la impedancia es mayor para las placas que fueron pulidas. Teniendo en cuenta lo ya escrito para el Paraloid, es comprensible que se repita el mismo comportamiento, a pesar de agregar una capa de inhibidor, ya que se debe tener en cuenta que las cantidades son muy pequeñas, por lo que el problema que tiene el Paraloid de no lograr capas uniformes en superficies no pulidas no se soluciona con la aplicación de los inhibidores, por lo que es normal que se haya tenido este comportamiento.



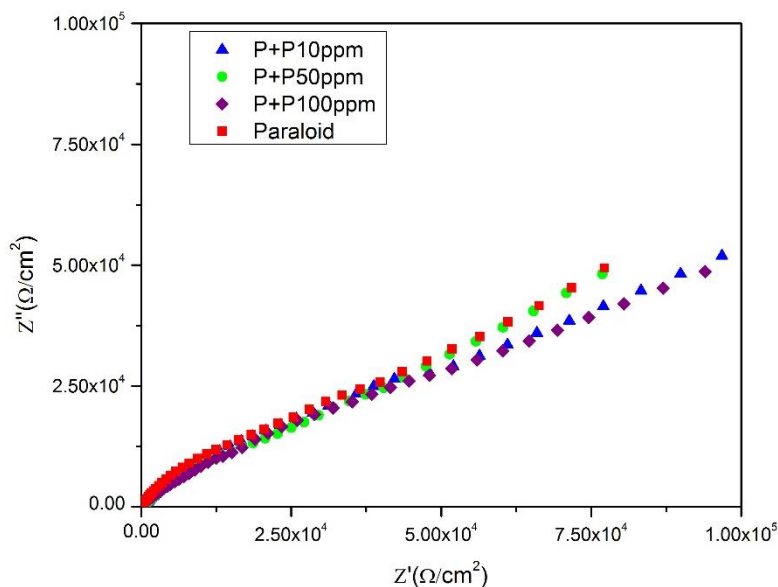
**Figura 19: Diagrama de Nyquist para las diferentes concentraciones de perezona, usando el Paraloid como referencia. Día 1**



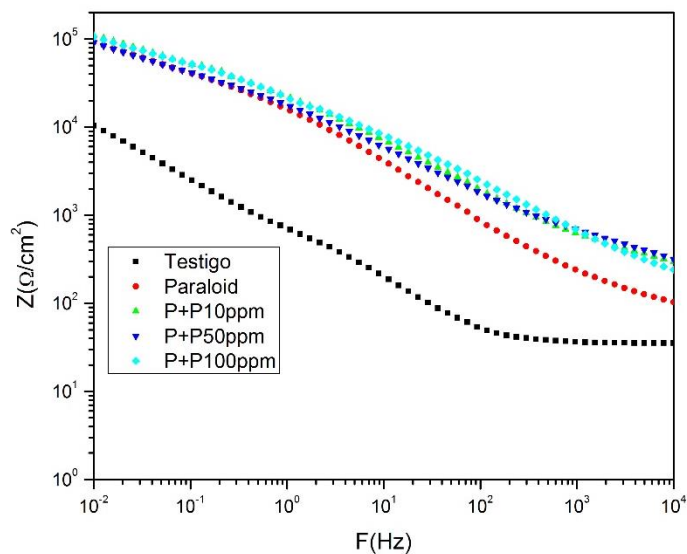
**Figura 20: Diagrama de Bode para diferentes concentraciones de Perezona en el día 1, con referencia al Paraloid y al testigo.**

En la figura 19, se puede observar el diagrama de Nyquist para las diferentes concentraciones probadas de perezona más la capa de Paraloid comparadas contra la curva obtenida para el Paraloid aplicado sin inhibidor en la superficie metálica. Tomando en cuenta solo esta curva, se puede observar, que, en el primer día, las concentraciones de 50 y 100 partes por millón tienen un comportamiento muy similar al Paraloid solo, incluso a 50 ppm se observa que la resistencia de la capa es menor. Mientras que a 10 ppm se observa un incremento en la resistencia considerable en ambos ejes.

La figura 20 representa el diagrama de Bode para el día 1 con las 3 concentraciones de perezona, además de tener como referencia al Paraloid y a la placa testigo. Se puede apreciar la gran diferencia que existe entre el metal sin recubrimiento y el que tiene recubrimiento, más de una década en la escala logarítmica. También se compara el efecto que tiene la perezona, si aumenta la impedancia del sistema de protección. A diferencia del diagrama de Nyquist, en el de Bode se observa que las 3 concentraciones de perezona tienen mayor impedancia que la del Paraloid, pero siendo la mayor la obtenida a 10 ppm, al igual que en el diagrama de la figura 20.



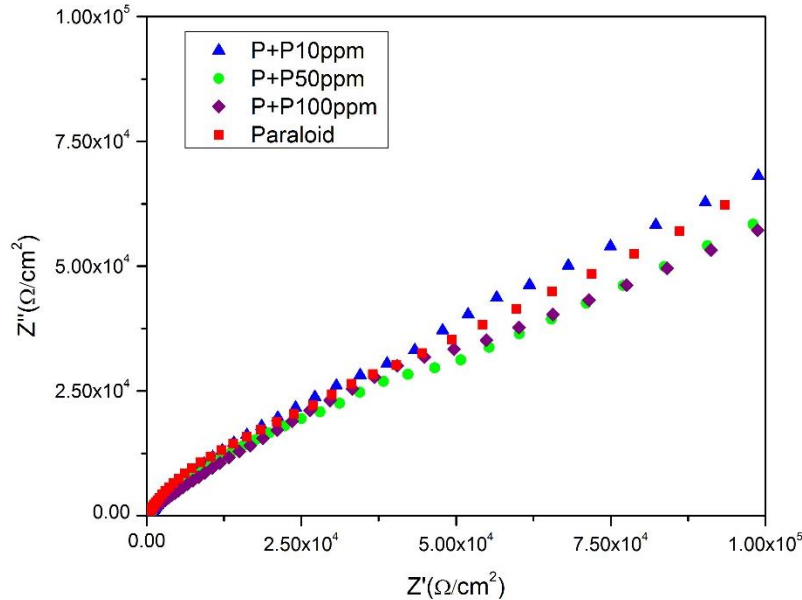
**Figura 21: Diagrama de Nyquist para las diferentes concentraciones de perezona, usando el Paraloid como referencia. Día 2**



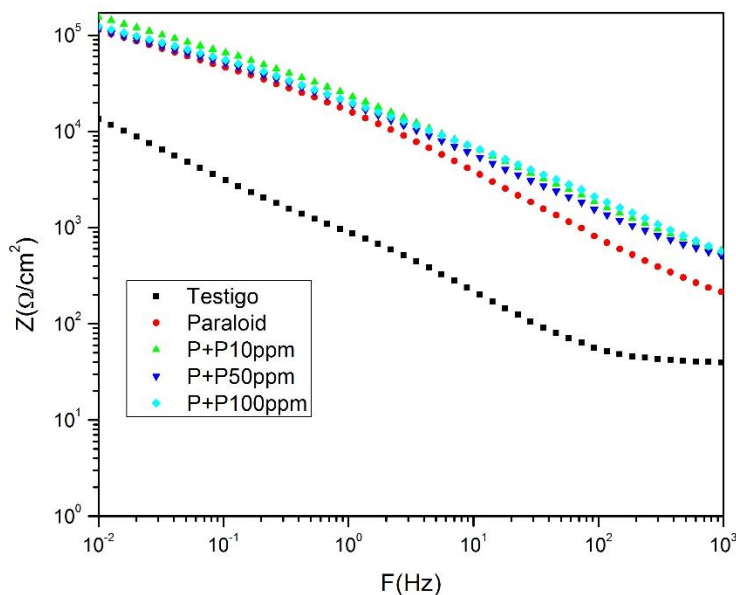
**Figura 22: Diagrama de Bode para diferentes concentraciones de perezona, usando Paraloid y placa testigo como referencia, día 2.**

Para el día dos (figura 21), se puede observar que las resistencias de todas las concentraciones, así como la del Paraloid, aumentan. Aunque es más notorio en esta gráfica que el comportamiento del inhibidor a las 3 concentraciones es muy parecido al del Paraloid solo. Aunque las concentraciones de 10 y 100 se notan un poco por debajo de la de Paraloid y 50 ppm. Pero se puede observar que el efecto esperado del inhibidor no se alcanza a distinguir, ya que parece que el Paraloid es el único que está actuando en la superficie del metal para evitar el paso de electrones.

Mientras que en el diagrama de Bode para el día dos de perezona (Figura 22) también se nota un aumento notable en el valor de impedancia de la placa testigo, lo que se debe a la aparición de una capa de óxido en la superficie del metal debido a la exposición al electrolito. Así mismo, se observa que las 3 concentraciones de perezona tienen el mismo comportamiento que el Paraloid al final, por lo que se llega a la misma conclusión que en con el diagrama de Nyquist para el mismo día.

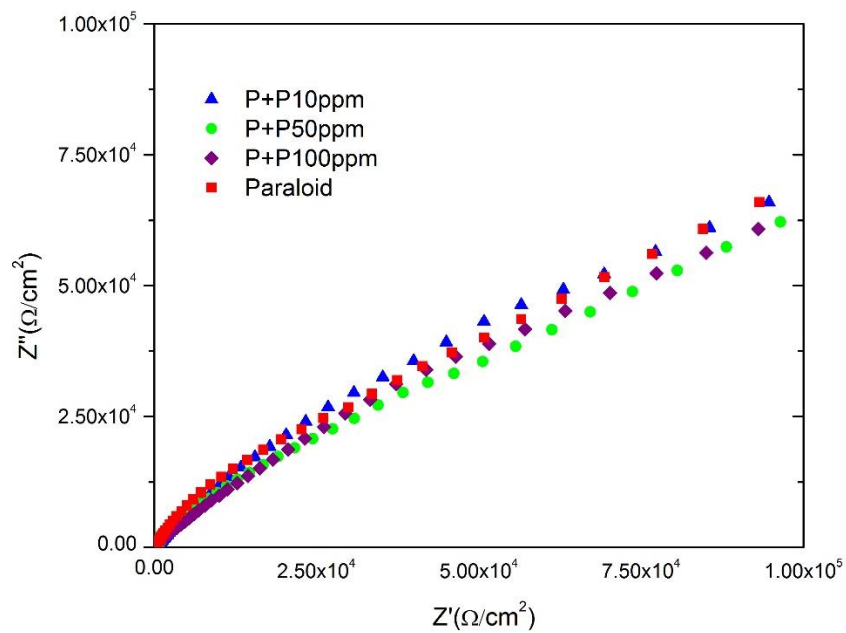


**Figura 23 Diagrama de Nyquist para las diferentes concentraciones de perezona, usando el Paraloid como referencia. Día 3.**

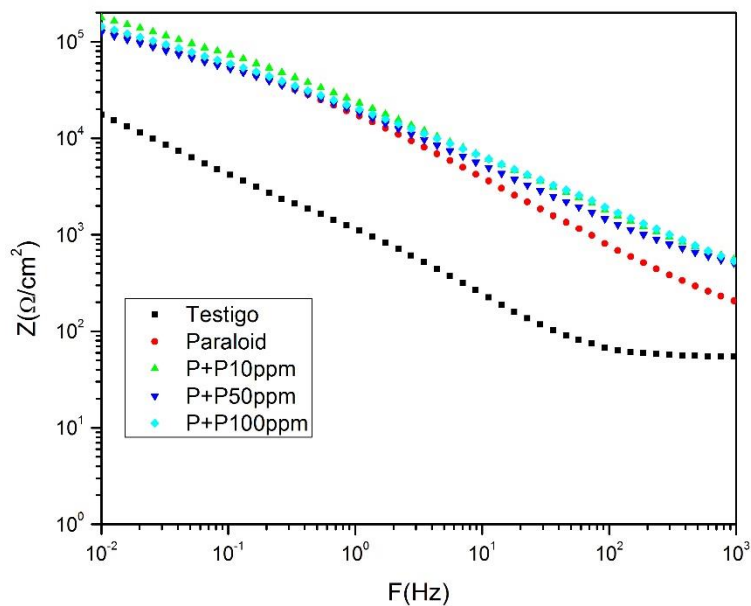


**Figura 24: Diagrama de Bode para las diferentes concentraciones de perezona, comparando con Paraloid y el metal testigo. Día 3.**

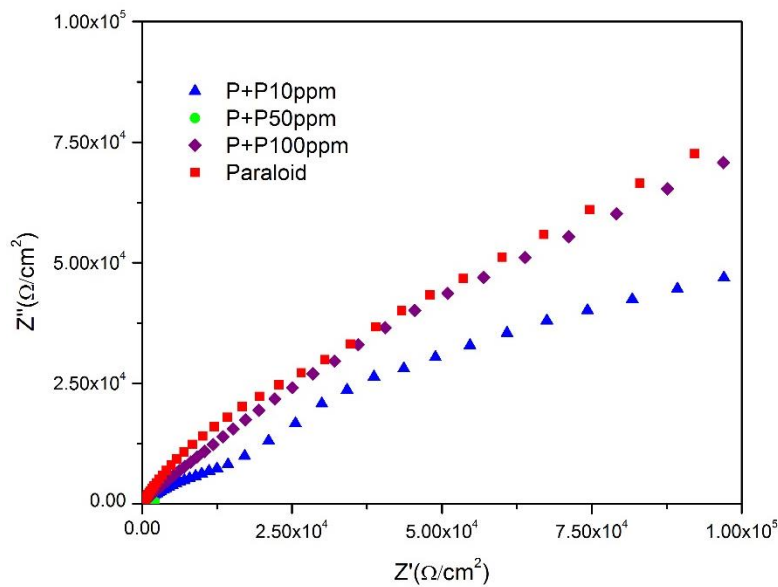




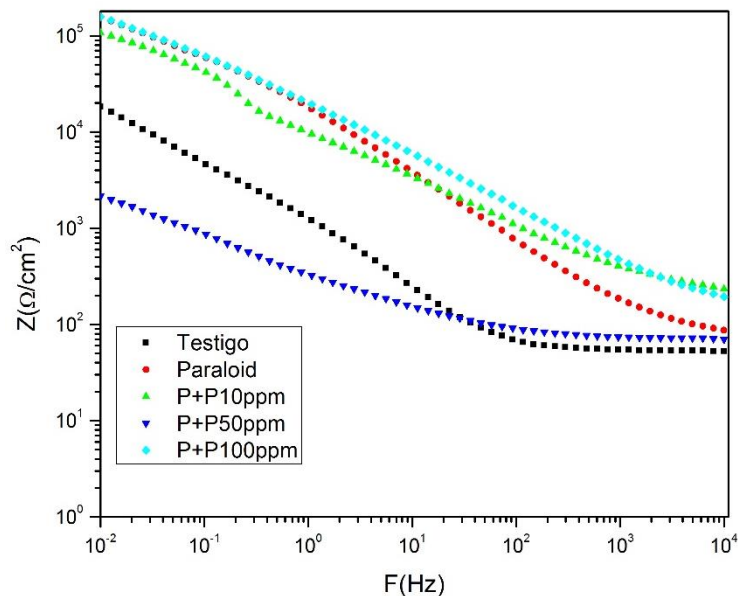
**Figura 25: Diagrama de Nyquist para las diferentes concentraciones de perezona, usando el Paraloid como referencia. Día 4**



**Figura 26: Diagrama de Bode para las diferentes concentraciones de perezona, usando el Paraloid y el metal testigo como referencia. Día 4**



**Figura 27: Diagrama de Nyquist para las diferentes concentraciones de perezona, usando el Paraloid como referencia. Día 5**



**Figura 28: Diagrama de Bode para las diferentes concentraciones de perezona, usando el Paraloid y el metal testigo como referencia. Día 5.**

Para la perezona, se observa que la resistencia aumenta en función las concentraciones usadas a lo largo de los días (figuras 21, 22 y 23). Donde se puede notar un comportamiento diferente es para el día 5, donde, la curva de 100 ppm ya no se alcanza a distinguir en la gráfica, probablemente porque la capa de inhibidor y Paraloid se rompió y el metal está en contacto directo con el electrolito.

En general, tomando en cuenta solo los diagramas de Nyquist, se puede decir que la perezona no sirve como inhibidor de la corrosión, ya que todas las

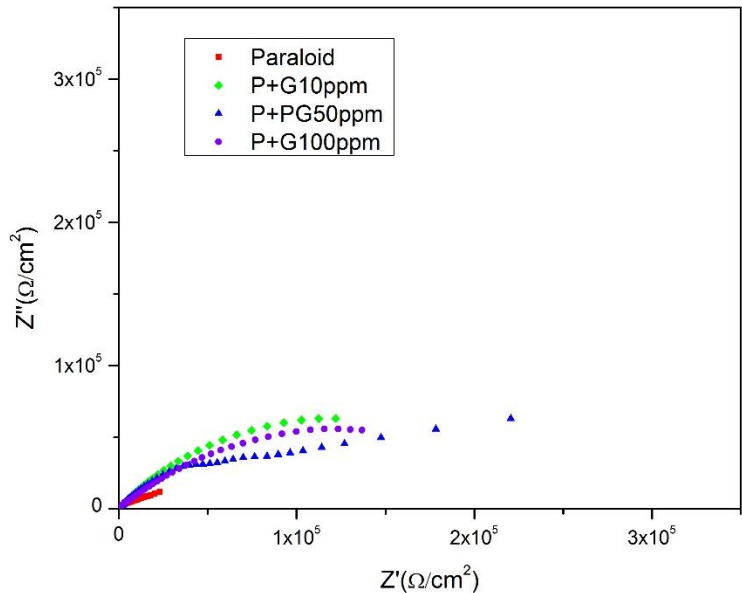
concentraciones demostraron un comportamiento muy similar al del Paraloid solo, mientras lo que se esperaba era que la resistencia aumentara de manera significativa, tanto para que las curvas entre el inhibidor y el Paraloid fueran diferentes. Lo más probable es que la molécula de la perezona no tenga suficientes electrones libres para adsorberse sobre la superficie del bronce o que los vínculos químicos que se forman no sean demasiado fuertes para que haya una buena unión y, por lo tanto, que la perezona forme una capa protectora eficiente.

En los diagramas de bode, se observa que, a lo largo de los días, que el valor de la impedancia aumenta con los días, tanto para el Paraloid, como para las tres concentraciones de perezona y el metal testigo, exceptuando el día 5, donde se nota que empieza a decrecer el valor, así como para la concentración de 50 ppm de perezona a partir del tercer día, y al final se observa que su impedancia es más parecida a la del metal desnudo que a la de las otras dos concentraciones y a la del Paraloid. Aunque las impedancias de las concentraciones 10 y 50 sean mayores que la del Paraloid solo, se aprecia que la diferencia no es tan significativa, incluso se observa que tienen el mismo comportamiento que el Paraloid solo, sobre todo con el paso del tiempo, la diferencia en la impedancia se va haciendo menor. Incluso, en el quinto día, la impedancia de la concentración de 10 ppm es ligeramente menor que la del Paraloid aplicado solo, mientras que la de 50 es prácticamente igual. En cambio, la de 50 ppm, en el 5 día se nota claramente que su impedancia está por debajo de la del metal sin recubrimiento (testigo), lo que es señal de que la capa de recubrimiento se degradó por completo, dejando libre paso al contacto directo con el electrolito y, como aún no se formaba la capa de óxido en la superficie inherente al cobre y sus aleaciones, se tiene una resistencia menor a la de la placa testigo.

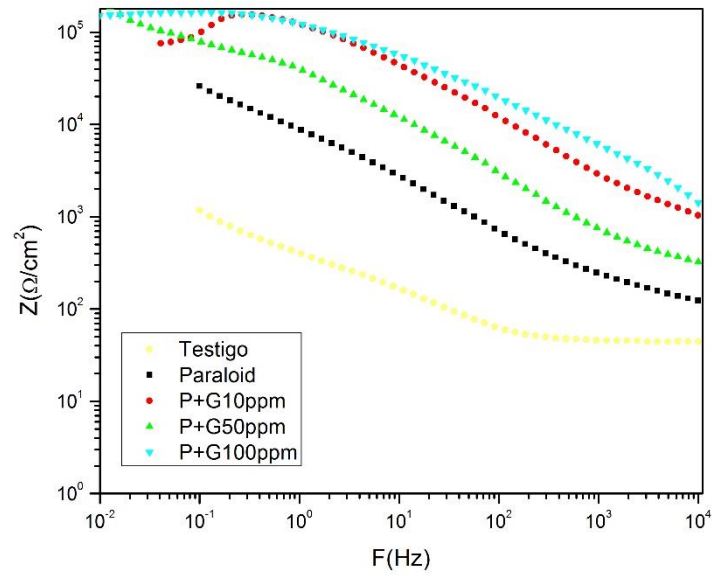
Teniendo en cuenta los dos tipos de diagramas para representar la impedancia del sistema, se tiene el mismo tipo de comportamiento, o muy parecido, para dos de las tres concentraciones de perezona. La concentración de 50 ppm se descarta por completo para ser la concentración óptima, mientras que las concentraciones de 10 y 100 aumentan la impedancia de la capa de recubrimiento, sobre todo en los primeros días de inmersión, pero conforme pasan los días, no se nota un gran efecto del inhibidor.

Sin embargo, uno de los objetivos del proyecto de tesis era determinar la concentración óptima de los dos inhibidores. Teniendo en cuenta que el comportamiento más regular se presenta en la concentración de 10 ppm y que presenta una impedancia ligeramente mayor a la del Paraloid aplicado solo, es la que se elige como concentración óptima para las siguientes fases del proyecto.

A continuación, se muestran las gráficas obtenidas para el glucósido.



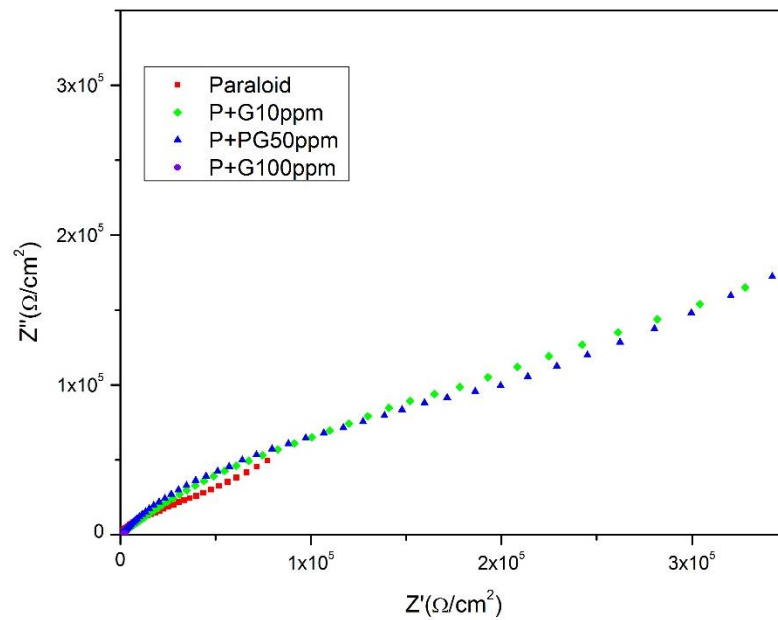
**Figura 29: Diagrama de Nyquist para las diferentes concentraciones de glucósido, usando el Paraloid como referencia. Día 1.**



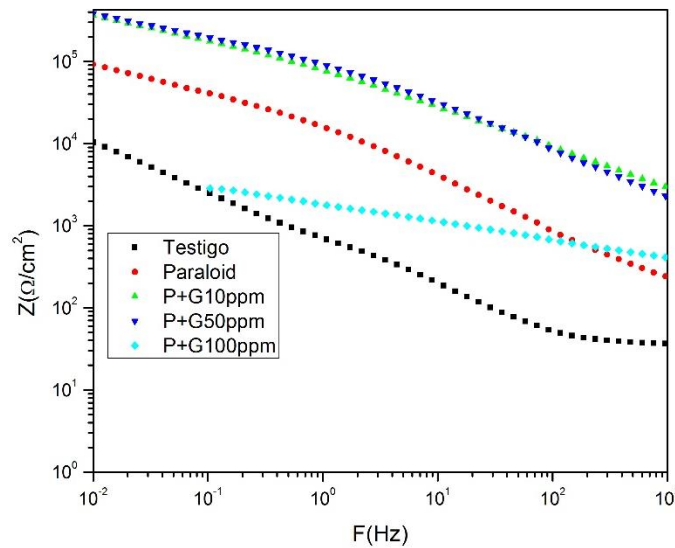
**Figura 30: Diagrama de Bode para las diferentes concentraciones de glucósido, usando el Paraloid y el metal desnudo como referencia. Día 1.**

Se puede observar una gran diferencia entre los dos inhibidores tomando en cuenta el día 1 (figura 29) solamente y teniendo de referencia la curva del Paraloid solo. Ya que se nota el gran aumento en la impedancia cuando se usa el glucósido como inhibidor. También se nota la diferencia en el diagrama de Bode (figura 30), que también incluye la impedancia del metal desnudo como referencia. La diferencia entre estas últimas curvas, es que las del Paraloid y el metal desnudo se hicieron

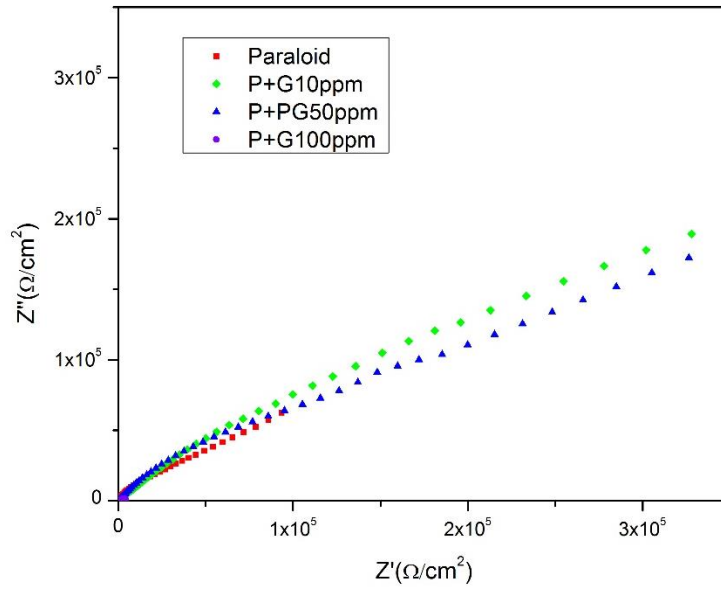
antes, cuando el equipo se programó hasta una frecuencia de 0.1, mientras que las de las concentraciones de glucósido se llevaron hasta 0.01.



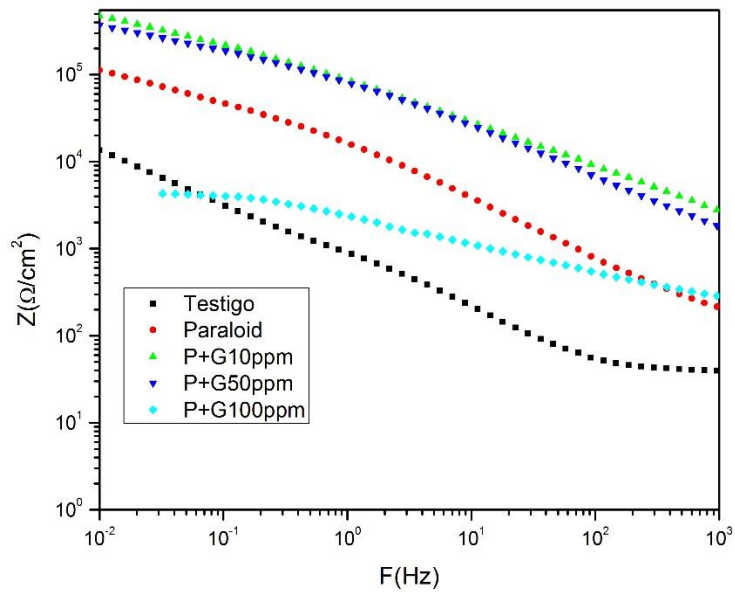
**Figura 31: Diagrama de Nyquist para las diferentes concentraciones de glucósido, usando el Paraloid como referencia. Día 2.**



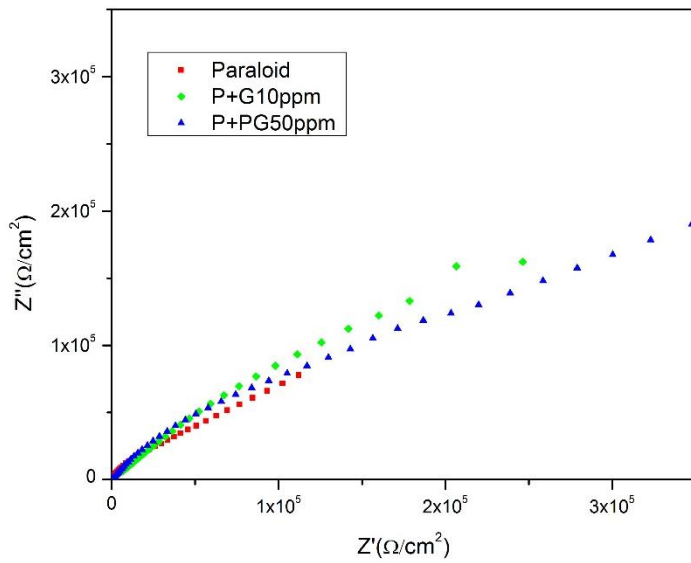
**Figura 32: Diagrama de Bode para las diferentes concentraciones de glucósido, usando como referencia el Paraloid y el metal desnudo. Día 2.**



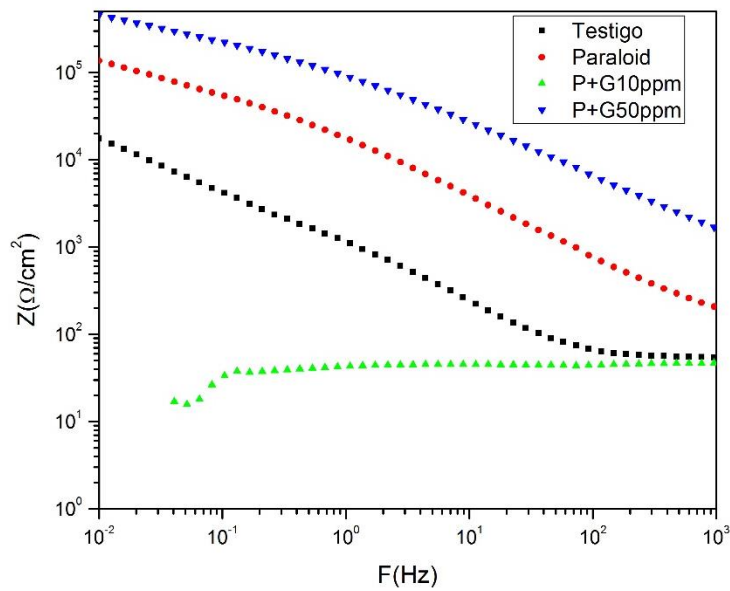
**Figura 33: Diagrama de Nyquist para las diferentes concentraciones de glucósido, usando el Paraloid como referencia. Día 3**



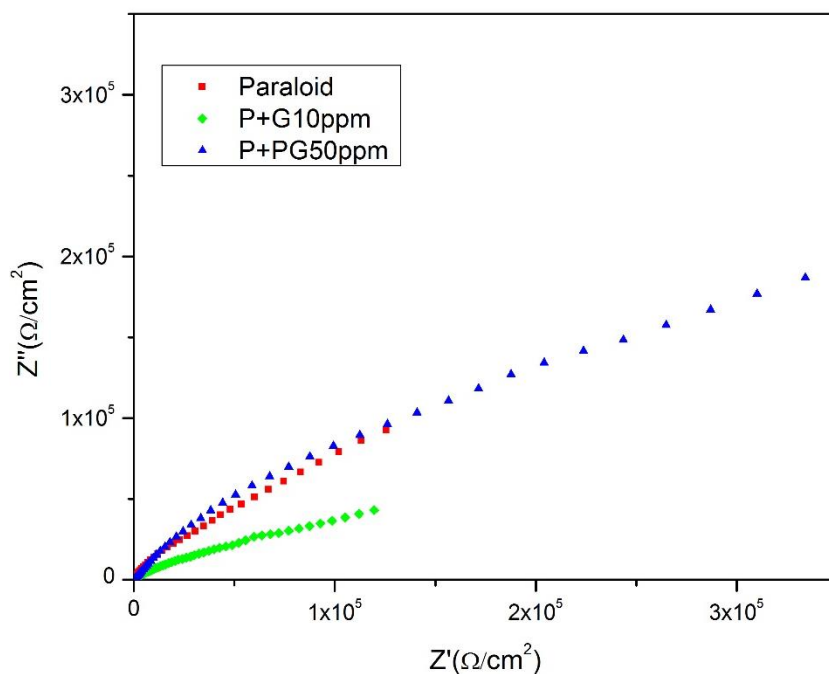
**Figura 34: Diagrama de Bode para las diferentes concentraciones de glucósido, usando el Paraloid y el metal desnudo como referencia. Día 3.**



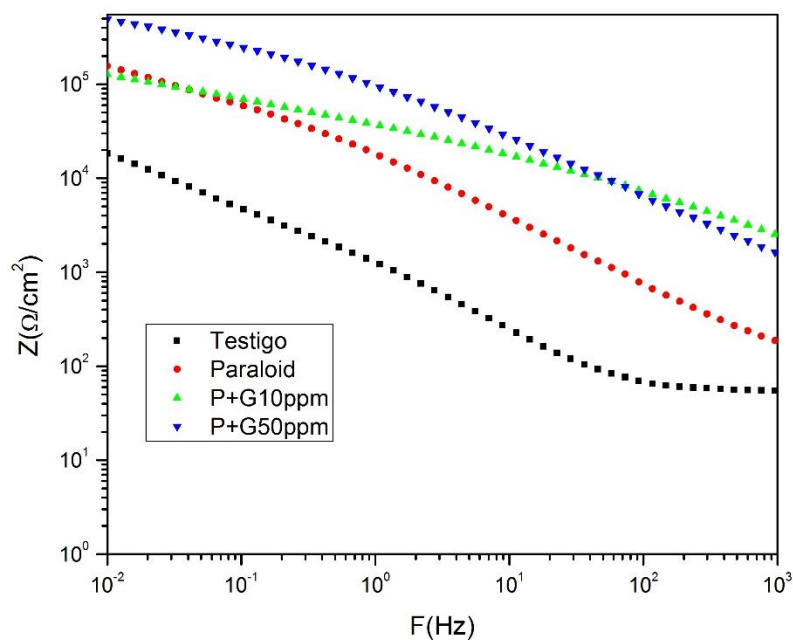
**Figura 35: Diagrama de Nyquist para las diferentes concentraciones de glucósido, usando el Paraloid como referencia. Día 4.**



**Figura 36: Diagrama de Bode para las diferentes concentraciones de glucósido, usando el Paraloid y el metal desnudo como referencia. Día 4.**



**Figura 37: Diagrama de Nyquist para las diferentes concentraciones de glucósido, usando el Paraloïd como referencia. Día 5.**



**Figura 38: Diagrama de Bode para las diferentes concentraciones de glucósido, usando el Paraloïd y el metal desnudo como referencia. Día 4.**

A través de los días, se puede observar que el glucósido sigue la tendencia del Paraloïd a aumentar la resistencia conforme pasa el tiempo, al igual que pasó con



la perezona. Aunque se debe notar que el glucósido desarrolla una resistencia más alta que la de la perezona. Sin embargo, a partir del día dos se empieza a notar que las curvas tienen la misma pendiente en la parte inicial cuando tienen o no tienen inhibidor, lo que se puede interpretar como que al principio, en el primer día, el inhibidor y el Paraloid actúan juntos para evitar el paso de los electrones. Mientras que en los siguientes días se tienen las dos capas por separado, comportamiento que se explica más adelante presentando los datos de resistencia de poros y resistencia a la transferencia de carga obtenidos con el software EC-Lab.

Siguiendo con los diagramas de Nyquist, se podría decir que la concentración que muestra un mejor desempeño después de todos los días de exposición es la de 50 ppm, ya que es la única que mantiene una resistencia superior al Paraloid después de estar en inmersión, mientras que la concentración de 10 ppm falla al final y la 100 ppm desde el día 3 ya presentó problemas. Esto se puede deber a que la molécula del glucósido presenta suficientes átomos con electrones libres para adsorberse en la superficie del bronce mejor que la perezona o están en una posición más accesible para la adsorción, lo que hace que aumente la resistencia de la capa.

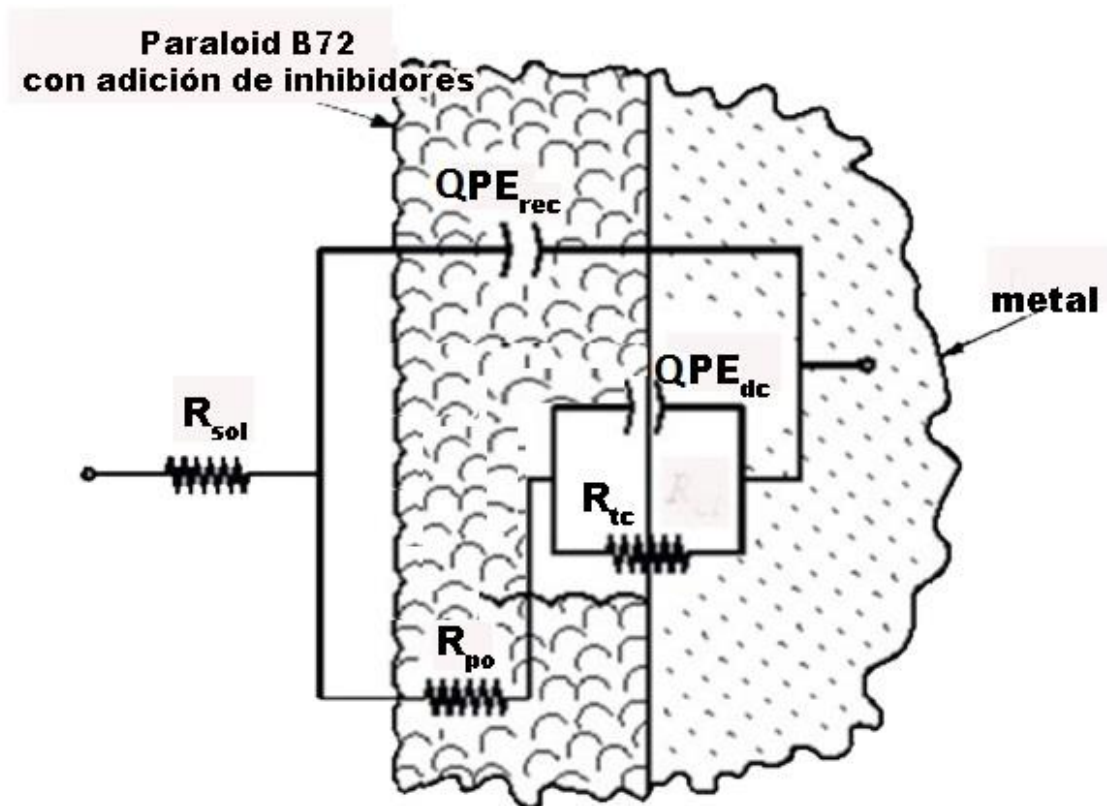
Mientras que la información obtenida de los diagramas de Bode es similar. Las curvas de referencia (Paraloid y metal desnudo) son las mismas utilizadas para el análisis de la perezona, por lo que presentan exactamente el mismo comportamiento ya descrito. Mientras que las diferentes concentraciones de glucósido tienen una mayor impedancia en el primer día de inmersión que el Paraloid aplicado solo. Aunque la concentración de 100 ppm empieza a mostrar un efecto negativo desde el segundo día, y en el cuarto día ya no fue posible seguir realizando las mediciones. El comportamiento para la concentración de 10 ppm es similar al de 50, hasta el cuarto día, donde se observa una gran caída en la impedancia, que aumenta al quinto día, sin llegar a ser mayor que la del Paraloid solo. Este comportamiento no se observa en el diagrama de Nyquist para esta concentración, en el que se aprecia que la placa con 10 ppm de glucósido tiene un comportamiento muy parecido a la de 50 ppm, excepto que, en el cuarto día, en los puntos obtenidos a bajas frecuencias se empieza a ver un comportamiento anormal, lo que, combinado con el diagrama de Bode para la misma concentración y día, quiere decir que en ese momento se estaba rompiendo la capa protectora, aunque en el quinto día se nota que se volvió a sellar, aunque sin lograr una resistencia mayor que el Paraloid.

Con la información de los dos diagramas, se confirma que la mejor concentración de glucósido es de 50 ppm, ya que presenta el comportamiento más regular y mejora las condiciones del Paraloid, por lo que fue la que se utilizó.

### 3.2 Simulaciones con EC-Lab

Para poder extraer más resultados de los diagramas de Nyquist, se usó el programa EC-Lab, donde los datos obtenidos por medio del equipo Gill AC y el programa AMC Instrument se introducían para trazar los diagramas de Nyquist que se vieron anteriormente. La teoría indica que estos diagramas deben ser semicírculos completos, pero debido a la resistividad y complejidad del sistema, además de la calidad de los equipos, éstos rara vez se obtienen; es por eso que se usa el EC-Lab, ya que tiene la capacidad de realizar simulaciones usando los datos obtenidos junto con un circuito eléctrico equivalente propuesto para representar los fenómenos electroquímicos que ocurren en la superficie y poder obtener valores supuestos de los componentes del circuito citado que representen a la curva completa de la manera lo más cercana posible a la realidad.

El circuito que se utilizó (figura 39) para las simulaciones de todas las curvas, exceptuando el de la placa testigo, tiene 3 resistencias y dos capacitancias, para representar la resistencia del electrolito, la resistencia de poros, la capacitancia de la película, la resistencia a la transferencia de carga y la capacitancia de doble capa. Se obtuvieron los siguientes datos del sistema para todas las concentraciones de los inhibidores a través de los días.



*Figura 39: Circuito equivalente usado para las simulaciones*

Se utiliza este circuito eléctrico equivalente debido a que es la mejor manera de representar el fenómeno que ocurre en la celda. La primera resistencia ( $R_{sol}$ ) representa la resistencia asociada al electrolito, en este caso en  $Na_2SO_4$ , mientras que la resistencia de la película aplicada se representa con  $R_{po}$  o resistencia de poros, y la resistencia a la transferencia de carga ( $R_{tc}$ ) asociada al metal. Para estas últimas dos resistencias se tienen dos términos  $Q$  asociados ( $Q_p$  y  $Q_{dc}$ ), que son elementos de fase constante, que están directamente relacionados con la capacitancia. Debido a la forma en la que se aplica la corriente, en un rango de frecuencias, desde la más alta a la más baja, se tiene la representación del sistema que indica la figura 39, ya que a altas frecuencias, se detecta la parte correspondiente a la resistencia del electrolito, mientras que a frecuencias más bajas se detecta la parte de la película aplicada y del metal. El hecho de que las dos resistencias ( $R_{po}$  y  $R_{tc}$ ) se tengan en paralelo se debe a la forma en la que actúa el inhibidor en la superficie del metal (por adsorción).

**Tabla 9: Resultados de las simulaciones con EC-Lab, Día 1**

Paraloid disuelto en tolueno al 5% p/v espesor 8 micrómetros con inhibidor. Día 1.								
Probeta	CEE	$R_{sol}$ ( $\Omega/cm^2$ )	$R_{po}$ ( $\Omega/cm^2$ )	$Q_{pelicula}$ ( $10^{-9} F/cm^2$ )	$A_{pelicula}$	$R_{tc}$ ( $\Omega/cm^2$ )	$Q_{dc}$ ( $10^{-6} F/cm^2$ )	$A_{dc}$
Testigo	R1+Q2/R2	42.62	XXXX	XXXX	XXXX	1,531	0.824	0.580
Paraloid	R1+Q1/(R2+Q3/R3)	112.2	29,220	1.414	0.665	2,110	29.26	0.586
Perezona 10ppm	R1+Q1/(R2+Q3/R3)	92.75	73,128	27.02	0.504	64,732	5.54	0.534
Perezona 50ppm	R1+Q1/(R2+Q3/R3)	147.4	37,521	87.85	0.602	9,739	8.44	0.446
Perezona 100ppm	R1+Q1/(R2+Q3/R3)	41.25	31,310	15.7	0.900	62,125	7.789	0.501
Glucósido 10ppm	R1+Q1/(R2+Q3/R3)	62.87	195,965	8.104	0.503	40,338	1.773	0.591
Glucósido 50ppm	R1+Q1/(R2+Q3/R3)	63.32	87,905	49.48	0.937	48,296	7.546	0.578
Glucósido 100ppm	R1+Q1/(R2+Q3/R3)	48.66	250,915	8.992	1	2,469	1.835	0.514

**Tabla 10: Resultados de las simulaciones con EC-Lab, Día 2**

Paraloid disuelto en tolueno al 5% p/v espesor 8 micrómetros con inhibidor. Día 2.								
Probeta	CEE	$R_{sol}$ ( $\Omega/cm^2$ )	$R_{po}$ ( $\Omega/cm^2$ )	$Q_{pelicula}$ ( $10^{-9} F/cm^2$ )	$A_{pelicula}$	$R_{tc}$ ( $\Omega/cm^2$ )	$Q_{dc}$ ( $10^{-6} F/cm^2$ )	$A_{dc}$
Testigo	R1+Q1/(R2+Q3/R3)	38.39	28,880	75.65	1	521.5	503	0.698
Paraloid	R1+Q1/(R2+Q3/R3)	102.1	142,394	15.11	0.566	1,314	78.93	0.519
Perezona 10ppm	R1+Q2/R2+Q3/R3	127.3	201,534	54.15	0.622	78,737	12.72	0.572
Perezona 50ppm	R1+Q2/R2+Q3/R3	72.44	551,203	44.59	0.514	53,879	15.87	0.550
Perezona 100ppm	R1+Q2/R2+Q3/R3	49.7	181,804	78.93	0.873	109,893	15.95	0.490
Glucósido 10ppm	R1+Q2/R2+Q3/R3	89.96	760,000	4.45	0.511	302,009	12.96	0.561
Glucósido 50ppm	R1+Q2/R2+Q3/R3	64.41	925,907	3.17	0.538	290,850	16.25	0.584
Glucósido 100ppm	R1+Q2/R2+Q3/R3	98.47	39,304	0.203	0.945	2,042	362	0.230

**Tabla 11: Resultados de las simulaciones con EC-Lab, Día 3**

Paraloid disuelto en tolueno al 5% p/v espesor 8 micrómetros con inhibidor. Día 3.								
Probeta	CEE	Rsol (Ohm/cm <sup>2</sup> )	Rpo (Ohm/cm <sup>2</sup> )	Q <sub>película</sub> (1e <sup>-9</sup> F/cm <sup>2</sup> )	A <sub>película</sub>	Rtc (Ohm/cm <sup>2</sup> )	Q <sub>dc</sub> (1e <sup>-6</sup> F/cm <sup>2</sup> )	A <sub>dc</sub>
Testigo	R1+Q1/(R2+Q3/R3)	37.7	46,093	0.163e-3	0.981	11,583	0.339e-3	0.631
Paraloid	R1+Q1/(R2+Q3/R3)	114.6	330,935	98.85	0.974	1,800	24.88	0.490
Perezona 10ppm	R1+Q1/(R2+Q3/R3)	35.52	741,492	92.19	0.966	1,652	18.05	0.448
Perezona 50ppm	R1+Q1/(R2+Q3/R3)	98.59	368,413	22.0	0.872	2,961	5.726	0.444
Perezona 100ppm	R1+Q1/(R2+Q3/R3)	141.1	450,103	19.69	0.999	4,389	0.816	0.418
Glucósido 10ppm	R1+Q1/(R2+Q3/R3)	44.98	195,100	0.183	0.998	14,481	4.99	0.398
Glucósido 50ppm	R1+Q1/(R2+Q3/R3)	152.7	1e6	0.305	0.904	45,671	5.827	0.409
Glucósido 100ppm	R1+Q1/(R2+Q3/R3)	116.8	106,807	0.137	0.948	11,545	183	0.387

**Tabla 12: Resultados de las simulaciones con EC-Lab, Día 4.**

Paraloid disuelto en tolueno al 5% p/v espesor 8 micrómetros con inhibidor. Día 4.								
Probeta	CEE	Rsol (Ohm/cm <sup>2</sup> )	Rpo (Ohm/cm <sup>2</sup> )	Q <sub>película</sub> (1e <sup>-9</sup> F/cm <sup>2</sup> )	A <sub>película</sub>	Rtc (Ohm/cm <sup>2</sup> )	Q <sub>dc</sub> (1e <sup>-6</sup> F/cm <sup>2</sup> )	A <sub>dc</sub>
Testigo	R1+Q1/(R2+Q3/R3)	60.41	90,434	202.3	0.606	1,262	296	0.627
Paraloid	R1+Q1/(R2+Q3/R3)	35.94	438,987	221	0.837	28,688	22.11	0.499
Perezona 10ppm	R1+Q1/(R2+Q3/R3)	174.5	494,431	35.95	0.826	9,216	15.91	0.500
Perezona 50ppm	R1+Q1/(R2+Q3/R3)	202.2	405,694	50.07	0.523	38,985	22.16	0.464
Perezona 100ppm	R1+Q1/(R2+Q3/R3)	102.2	459,116	194.8	0.640	4,522	19.36	0.476
Glucósido 10ppm	R1+Q1/(R2+Q3/R3)	79.45	774,813	3.42	0.823	4,596	0.163	0.534
Glucósido 50ppm	R1+Q1/(R2+Q3/R3)	106.7	3.72e6	28.8	0.714	626,111	4.03	0.510
Glucósido 100ppm	R1+Q1/(R2+Q3/R3)	106.8	85,401	192	0.820	5,142	201	0.402

**Tabla 13: Resultados de la simulación con EC-Lab, Día 5.**

Paraloid disuelto en tolueno al 5% p/v espesor 8 micrómetros con inhibidor. Día 5.								
Probeta	CEE	Rsol (Ohm/cm <sup>2</sup> )	Rpo (Ohm/cm <sup>2</sup> )	Q <sub>película</sub> (1e <sup>-9</sup> F/cm <sup>2</sup> )	A <sub>película</sub>	Rtc (Ohm/cm <sup>2</sup> )	Q <sub>dc</sub> (1e <sup>-6</sup> F/cm <sup>2</sup> )	A <sub>dc</sub>
Testigo	R1+Q1/(R2+Q3/R3)	16.41	56,340	0.232e-3	0.805	15,294	128	0.656
Paraloid	R1+Q1/(R2+Q3/R3)	100.6	586,653	371	0.998	7,870	20.93	0.517
Perezona 10ppm	R1+Q1/(R2+Q3/R3)	275.4	176,790	110	0.889	5,904	25.45	0.565
Perezona 50ppm	R1+Q1/(R2+Q3/R3)	68.71	139.8	649.6	0.999	1 008	113	0.726
Perezona 100ppm	R1+Q1/(R2+Q3/R3)	46.04	358,024	176.2	0.774	281,361	56.16	0.544
Glucósido 10ppm	R1+Q1/(R2+Q3/R3)	47.25	382,170	0.126	0.885	1,429	13.63	0.310
Glucósido 50ppm	R1+Q1/(R2+Q3/R3)	61.62	1.11e6	4.33	0.839	16,843	1.2	0.460
Glucósido 100ppm	R1+Q1/(R2+Q3/R3)	--	--	--	--	--	--	--

\*CEE: Circuito Eléctrico Equivalente.

\*Rsol: Resistencia de la solución.

\*Rpo: Resistencia de poros.

\*Q<sub>película</sub>: Elemento de fase constante de la película sobre el metal.

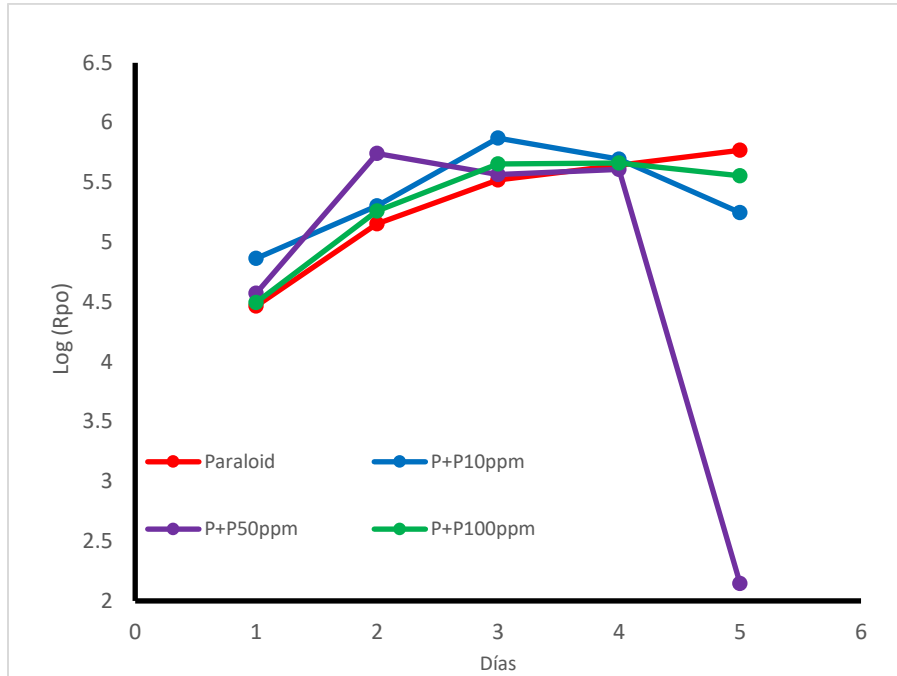
\*A<sub>película</sub>: Correlación de Q<sub>película</sub>.

\*Rtc: Resistencia a la transferencia de carga.

\* $Q_{dc}$ : Elemento de fase constante de la doble capa.

\* $A_{dc}$ : Correlación de  $Q_{dc}$ .

La manera en que se eligió presentar estos resultados de una manera más concreta es la siguiente:

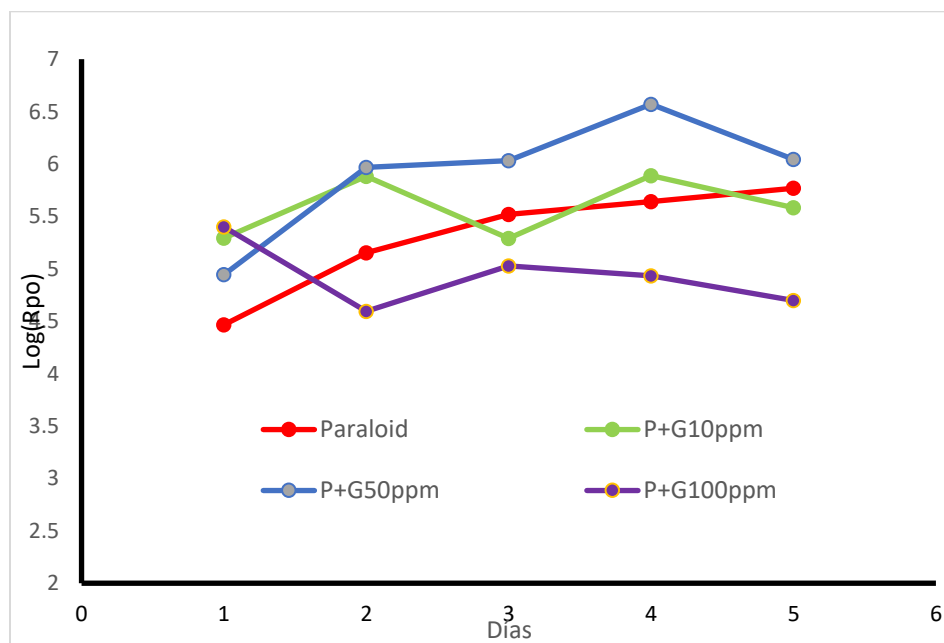


**Figura 40: Logaritmo de Resistencia de poros (Rpo) contra número de días de inmersión para Paraloid y perezona**

Ya que los valores que se obtienen son muy grandes, se decidió que se graficara el logaritmo de la resistencia de poros (Rpo) para tener escalas más manejables, lo que hace que la explicación de la diferencia entre las concentraciones con las que se trabajó sea más sencilla. La resistencia de poros está directamente relacionada con la eficiencia del inhibidor y de la capa de Paraloid que fue aplicada. La explicación en las palabras más sencillas es que, mientras la resistencia de poros sea más alta, el recubrimiento tiene una eficiencia mejor y, por lo tanto, protege mejor al metal de la corrosión.

En la figura 40 se muestran los resultados obtenidos de logaritmo de resistencia de poros para las diferentes concentraciones de perezona con Paraloid, comparados con el Paraloid solo, representado en la gráfica por la línea roja. Aunque se puede decir que hay varios puntos donde las resistencias de los inhibidores son más grandes, la diferencia no es muy significativa como para poder decir que la perezona tiene el efecto deseado en el sistema electroquímico. Así mismo, se observa que la tendencia de las cuatro curvas es la misma durante todos los días, exceptuando la de la concentración de 50 ppm al último día, donde claramente se nota una disminución drástica de la resistencia, lo que indica que la capa de recubrimiento

falló por completo, dejando al metal expuesto al contacto con el electrolito; esto quizá se deba más probablemente a un error en la aplicación del recubrimiento, ya que, como se mencionó en el desarrollo experimental, éstos fueron aplicados manualmente por medio de un pincel. Mientras que la tendencia general a aumentar la resistencia de las otras 3 curvas se explica de la siguiente manera. Como se explicó en el desarrollo experimental, en la superficie de las placas de bronce, primero se aplicó la capa de inhibidor y después el Paraloid, por lo que el primero en estar en contacto con el electrolito es éste último. Según se va aplicando la señal en el rango de frecuencias determinado, se va teniendo un mapa del sistema que se tiene. Estos resultados se interpretan con base en los diagramas de Nyquist y las simulaciones que se acaban de presentar. El Paraloid, es una resina acrílica que se utiliza en la conservación y restauración, y que no tiene un buen desempeño en inmersión, por lo que no se esperaba un buen comportamiento de la película. Se esperaba que, conforme avanzaran los días, la película de Paraloid empezara a presentar agujeros o discontinuidades. El comportamiento esperado de los inhibidores era que actuaran en estas discontinuidades, sellando la capa y aumentando la resistencia a la corrosión. Siendo el Paraloid una resina acrílica, conforme avanzaron los días en inmersión, fue absorbiendo agua, provocando un ligero aumento en el volumen, lo que provoca el aumento de la resistencia que se observa en la curva del Paraloid. Teniendo en cuenta que las curvas de la perezona tienen el mismo comportamiento tanto en los diagramas de Nyquist como en la gráfica trazada de  $R_{po}$  contra el tiempo, se puede decir que la perezona no actúa como inhibidor sobre la superficie de bronce recubierto con Paraloid en inmersión de una disolución de sulfato de sodio o su efecto es muy poco perceptible, ya que la resistencia no aumenta mucho, lo que quiere decir que la perezona no sella los espacios que va dejando el Paraloid conforme avanza el tiempo.

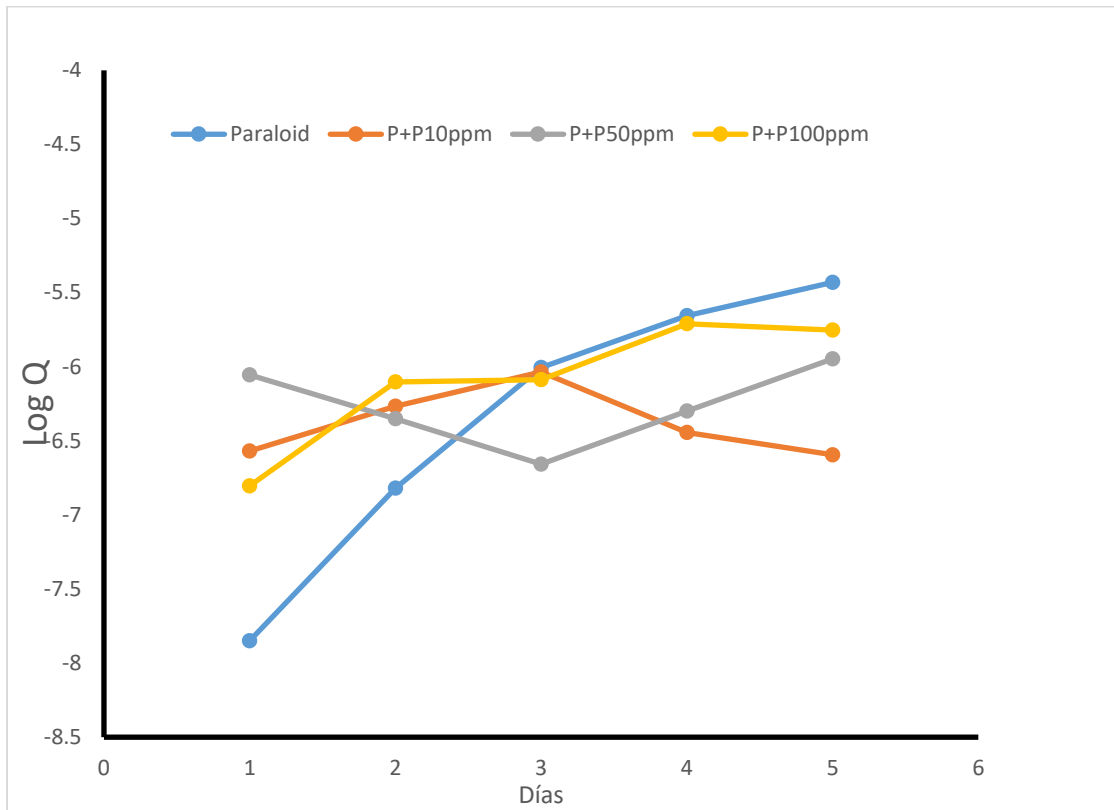


**Figura 41: Logaritmo de  $R_{po}$  contra tiempo del Paraloid y glucósido**

En la figura 41 se observa la gráfica de logaritmo de Rpo contra los días de inmersión del glucósido. Tomando en cuenta parte de la explicación anterior, el comportamiento del glucósido es diferente al de la perezona. En el primer día se ve que aumenta la resistencia de manera más considerable, aunque también se nota una disminución después del segundo día, seguido de un repunte, exceptuando la concentración de 100 ppm, que decae después del primer día. La primera suposición que se puede hacer para explicar este comportamiento es que las moléculas del glucósido, teniendo más átomos con electrones libres, se adsorben mejor a la superficie que las de perezona, es por eso que se observa una resistencia mayor, pero el hecho de que a una concentración mayor la eficiencia disminuye quiere decir que las interacciones entre estas mismas moléculas son más fuertes que la adsorción en la superficie, lo que puede explicar el comportamiento de la curva de 100 ppm. La mejor concentración es la de 50 ppm, ya que, aunque se nota una pequeña disminución en la resistencia en el día 3, sigue teniendo una mayor resistencia que el Paraloid solo, incluso en el último día de mediciones, comportamiento que no se observa en la concentración de 10 ppm. Si se recuerda el análisis del Paraloid en inmersión, se pueden explicar los resultados del glucósido. Conforme pasa el tiempo, el inhibidor sella los vacíos del Paraloid debido a la adsorción de las moléculas en la superficie. El hecho de que tenga un mejor desempeño que la perezona se explica con su estructura química, ya que la adsorción es un fenómeno en el que hay una reacción química, se involucran directamente los átomos con electrones libres. Y dado que la molécula del glucósido tiene varios grupos funcionales, es más probable que puede adsorberse en la superficie, haciendo que inhiba mejor la corrosión.

La absorción de agua del Paraloid a lo largo de los días se puede explicar con una de las propiedades obtenidas, que es la capacitancia, propiedad que indica la capacidad de almacenar carga. Al ver los resultados de Rpo del Paraloid, se decidió revisar la tendencia de la Q (que es un parámetro que se obtiene por medio de las simulaciones, al igual que la Rpo y que está relacionada de manera directa con la capacitancia), para confirmar la hipótesis de que absorbía agua, y por tanto aumentaba la resistencia de la película, aunque este comportamiento solo se aplica a los materiales que absorben agua, ya que, generalmente, un aumento de la Q indica una disminución de la resistencia.

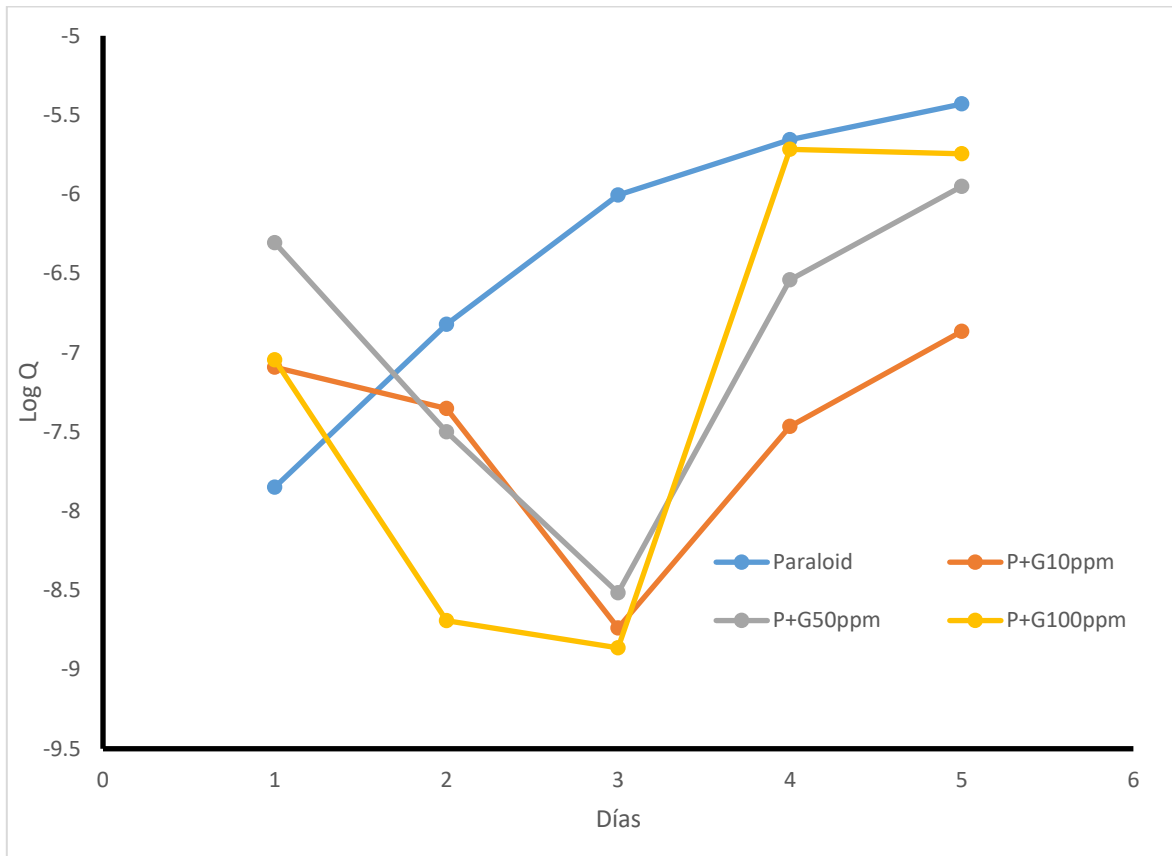
A continuación, se muestran los resultados obtenidos.



**Figura 42: Logaritmo de la Q de la Perezona con respecto a los días.**

En la figura 42, se observan las tendencias de la Q de la película de las diferentes concentraciones de la perezona y el Paraloid. En el Paraloid se observa una tendencia a crecer conforme pasan los días, lo que se explica con la absorción de agua en la película. Mientras que las curvas de los inhibidores, muestran una tendencia a disminuir la capacitancia mientras aumenta la resistencia, para después disminuir la resistencia y aumentar la capacitancia. Aunque en los demás resultados se muestra que la perezona no tiene un gran impacto en las pruebas, aquí es donde se nota su efecto al cambiar el comportamiento de la capacitancia respecto al Paraloid. Este comportamiento será estudiado con mayor detenimiento en trabajos subsecuentes.





**Figura 43: Logaritmo de la Q del glucósido con respecto a los días**

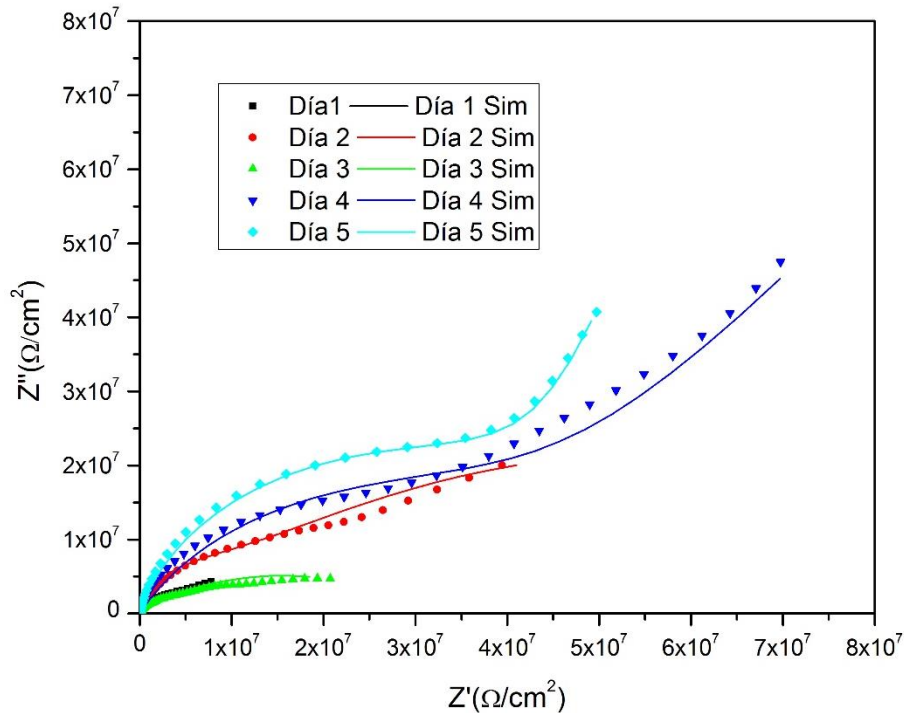
Como en la perezona, el comportamiento de la Q del glucósido comparado con el Paraloid se muestra en la figura 43. Se puede notar que claramente el inhibidor tiene un efecto directo en la capacitancia de la película. Así como se hizo la suposición con la perezona, se hace con el glucósido; que el inhibidor hace que la resistencia aumente y que sea inversamente proporcional a la capacitancia mientras dura su efecto sobre la superficie del metal.

### 3.3 Concentraciones ideales y preparación de protección temporal

Ya que se determinaron las concentraciones óptimas de los dos inhibidores (10 ppm para la perezona y 50 ppm para el glucósido), se prosiguió a compararlos con el inhibidor industrial (benzotriazol), usando las mismas concentraciones de cada uno. Además, se comparó la preparación de la protección temporal que normalmente se usa en Restauración y Conservación (Mendez, 2009), que se hace mezclando el inhibidor con el Paraloid con el mismo disolvente, que en este proyecto fue el tolueno. Ya que se tuvo la mezcla de cada concentración de inhibidor junto con el Paraloid, se aplicó de la misma manera que en los primeros experimentos. Mientras que, para la protección temporal que no fue aplicada en mezcla, después de aplicar

la capa de inhibidor, se dejó secando la placa durante un día entero (tanto para la perezona y glucósido como para el benzotriazol) y al siguiente día se aplicó la capa de Paraloid, que se dejó secando durante todo un fin de semana.

Para la perezona, los resultados experimentales demostraron que la mejor preparación de protección temporal fue la aplicación por separado del inhibidor y el Paraloid. Aquí se presenta el diagrama de Nyquist para la concentración de 10 ppm de perezona, junto con las curvas generadas por el software EC-Lab.



**Figura 44: Diagrama de Nyquist de concentración ideal de perezona más simulaciones.**

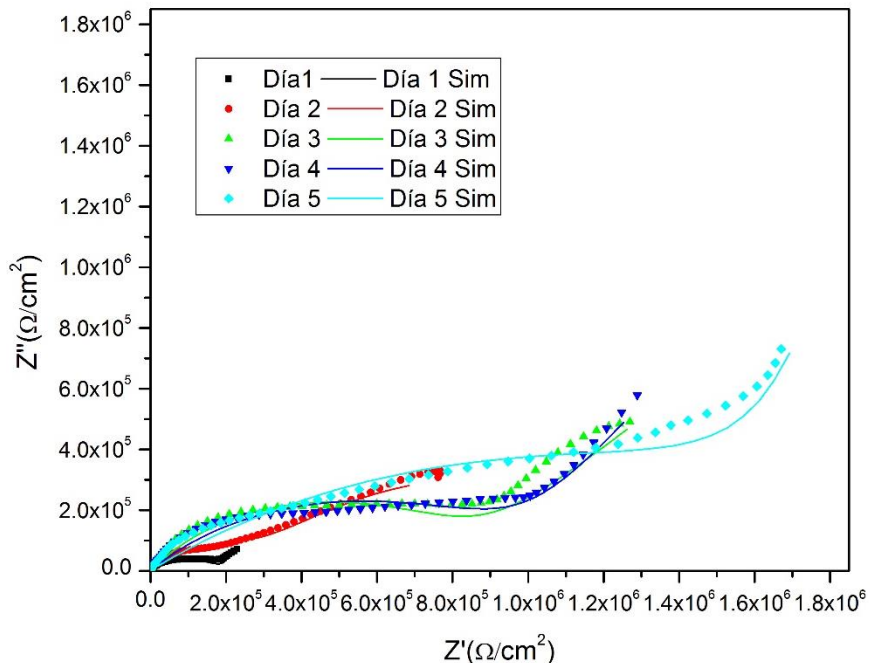
En la figura 44 se muestra el diagrama de Nyquist obtenido para la concentración ideal de perezona con preparación de protección temporal por separado en inmersión durante 5 días, junto con los resultados obtenidos por simulación en EC-Lab para cada día.

Se puede observar que el comportamiento de la perezona es consistente, excepto para el día 3, donde la impedancia es similar a la obtenida en el primer día de inmersión. Esto se puede explicar teniendo en cuenta que, la capa protectora en el día 3 sufre un aumento en el área de poros, probablemente porque la capa de Paraloid sufre un desperfecto, mientras que para el día 4 y 5 se observa un notorio aumento en la impedancia generada por la capa protectora, lo que indica que los agujeros que se hicieron en la película de Paraloid se sellaron por medio del inhibidor aplicado. Esto también explica el hecho de que, en los dos últimos días de inmersión, las curvas del diagrama de Nyquist presentan dos semicírculos (incompletos debido a la alta resistividad del sistema), lo que significa que las dos

capas (inhibidor y Paraloid) están actuando por separado, generando una impedancia mayor.

Si se comparan los resultados obtenidos para las primeras pruebas de la perezona con esta concentración con los que se acaban de presentar, es notable la diferencia entre la impedancia de uno y otro sistema. En la primera parte del proyecto, se tenía que la perezona no funcionaba tan bien como inhibidor comparado con el glucósido, ya que no aumentaba de manera significativa la impedancia del Paraloid; sin embargo, cuando se hicieron las pruebas de las concentraciones ideales junto con la preparación de la protección superficial en mezcla y separado, se observó que la perezona actuaba mejor como inhibidor comparando sus resultados anteriores y los obtenidos para el glucósido. Esto se puede deber a que, para los últimos resultados de perezona, la preparación de la protección temporal tuvo una diferencia substancial, que fue que la capa de inhibidor se dejó secar durante un día entero, mientras que la primera vez que se aplicó por separado, solo se dejó secar por unos minutos, lo que pudo ocasionar que las moléculas de perezona no se adsorbieran en la superficie del bronce de manera adecuada, mientras que, con un tiempo mayor de secado, las moléculas pudieron adsorberse mejor y generar una capa más uniforme y con menos poros.

Ya que se realizó el análisis para la perezona, se hace lo mismo para los mejores resultados obtenidos del glucósido en su mejor preparación de protección temporal.



**Figura 45: Diagrama de Nyquist para la concentración ideal de glucósido más simulaciones.**

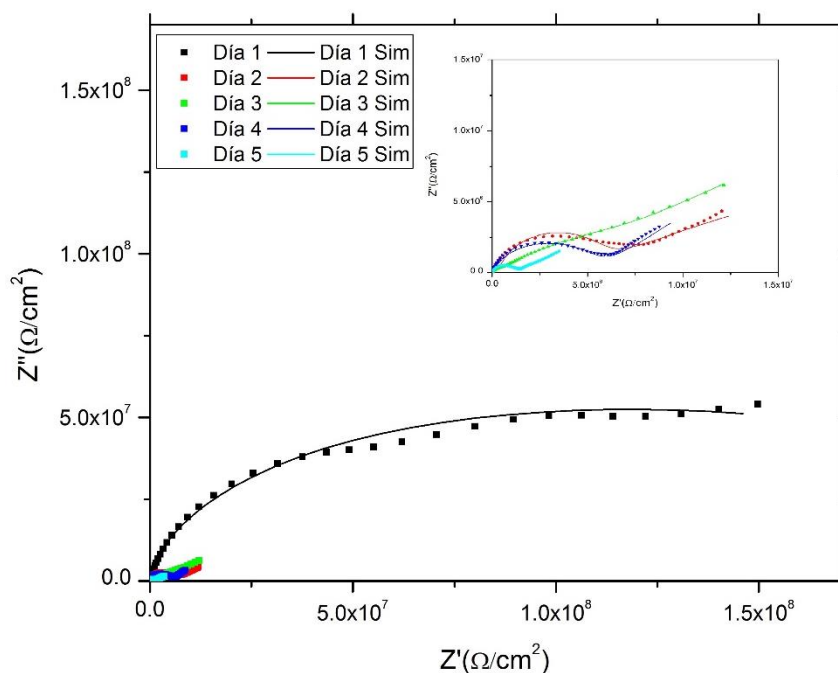
En la figura 45 se muestran los resultados obtenidos para el glucósido en su concentración óptima (50 ppm) y su mejor preparación de protección temporal (en mezcla) durante cinco días de inmersión. Para este inhibidor, se puede observar el comportamiento de los dos semicírculos desde el primer día, lo que indica que el inhibidor y el Paraloid están actuando por separado. Este comportamiento puede deberse a que el tamaño de la molécula del glucósido es muy grande, con suficientes electrones libres en sus grupos funcionales para que se adsorba en la superficie formando una película en la superficie del bronce, mientras que el resto de la mezcla forma una segunda capa, que es lo que se observa en el comportamiento del glucósido desde el primer día. Así mismo, se nota un aumento progresivo en la impedancia conforme pasa el tiempo de inmersión, lo cual sigue el comportamiento observado tanto para el Paraloid como para la perezona en los experimentos anteriores.

Al igual que en el caso de la perezona, en las mediciones de glucósido con la concentración óptima y la preparación de la protección temporal en mezcla, se encontró que la resistencia generada por la película aplicada es mayor, lo que se debe a que las moléculas de glucósido que están mezcladas con el Paraloid mantienen cierta estabilidad de la primera capa que se forma, haciendo que no haya contacto directo entre el electrolito y la superficie, y por lo mismo la resistencia obtenida sea mayor. Aunque con los datos que se recopilaban por medio de las simulaciones, fue más fácil analizar numéricamente los fenómenos que pudieran estar ocurriendo en el sistema, los cuales se discuten más adelante.

Tomando en cuenta solo los resultados del diagrama de Nyquist, fue notable la diferencia en la resistencia cuando el glucósido se aplicó en mezcla y por separado, quedando claro que, para este inhibidor, la aplicación en mezcla es la óptima, ya que se obtiene casi el doble de resistencia que cuando se aplica por separado.

Al principio del proyecto, se esperaba que las mediciones de impedancia en el último día disminuyeran debido al deterioro de la capa de Paraloid, que, como ya se ha dicho, es una resina sintética que no tiene un buen desempeño en inmersión; sin embargo, con la adición de los inhibidores, se obtuvieron resultados que demuestran que la resistencia generada aumenta, incluso en el último día de inmersión.

Como se mencionó anteriormente, el benzotriazol se ha utilizado como inhibidor de tipo industrial y también en el proceso de Restauración y Conservación de elementos metálicos. Sin embargo, debido a su composición química representa un peligro biológico. Es por eso que se debían comparar los resultados obtenidos para los inhibidores de origen natural con los del benzotriazol, y así determinar si era posible sustituir el BTA con un inhibidor que sea más amigable con el medio ambiente. Aquí se presentan los resultados obtenidos para el BTA con la concentración de 50 ppm aplicados por medio de inmersión para comparar con los resultados obtenidos con las concentraciones óptimas de la perezona y el glucósido.



**Figura 46: Diagrama de Nyquist para el benzotriazol con 50 ppm en mezcla con zoom.**

En la Figura 46 se presenta el diagrama de Nyquist para el benzotriazol con 50 ppm aplicado en inmersión. Lo primero que se nota es que, en el primer día de inmersión, la resistencia del benzotriazol es mucho más alta que en los siguientes días, tanto que se tiene que hacer un zoom en el diagrama para que se aprecie mejor el comportamiento del BTA después del primer día. Este comportamiento se debe al deterioro que sufre la capa de Paraloid estando en inmersión, ya que, siendo una resina acrílica, absorbe agua y pierde estabilidad, lo que provoca una disminución en la resistencia generada por la película. La curva del primer día muestra solo un semicírculo, que indica que el benzotriazol y el Paraloid están actuando en sinergia evitando el paso de electrones, por lo que se justifica el hecho de que este sea el inhibidor que más se utiliza en la Conservación y Restauración del patrimonio histórico, ya que, además de mostrar una excelente resistencia, forma una película uniforme y que no modifica las propiedades físicas superficiales del metal en el que se aplica.

Sin embargo, a partir del segundo día de inmersión, además de la ya mencionada disminución en la impedancia del sistema, se observa que el benzotriazol también presenta un comportamiento similar al de la perezona y el glucósido en algunos casos, el cual muestra que la película de Paraloid y el inhibidor están actuando por separado, ya que se pueden notar dos semicírculos en el diagrama. Mientras que en el tercer día se observa un comportamiento irregular en comparación con los otros días, ya que, en el cuarto y en el quinto día, se observa que la impedancia disminuye, aunque con el mismo comportamiento de los dos semicírculos.

Si se compara el comportamiento de los inhibidores de origen natural con el del benzotriazol, se encuentran algunas diferencias fundamentales. Aunque la

impedancia en el primer día de inmersión es mayor para el benzotriazol que para la perezona y el glucósido, el comportamiento de estos últimos dos es más regular conforme al tiempo de inmersión, ya que se nota en sus respectivos diagramas de Nyquist que la impedancia aumenta conforme pasan los días, mientras que el benzotriazol muestra el comportamiento contrario. Otra diferencia significativa, es que, los resultados de la perezona demostraron que el inhibidor y el Paraloid actuaron en sinergia hasta el cuarto de día de inmersión, ya que, a partir del cuarto día se observaron los dos semicírculos en el diagrama de Nyquist, mostrando que las dos películas estaban actuando ya por separado. Por la forma en la que se hizo la preparación de la protección temporal, lo que se buscaba al principio del proyecto, era que se tuviera una sinergia entre la resina y el inhibidor para aumentar la resistencia a la corrosión, lo que se logra en los primeros días de la perezona, pero no el benzotriazol ni en el glucósido. Comparando los diagramas de Nyquist de las concentraciones óptimas de los 3 inhibidores, se observa que la resistencia máxima generada fue por el benzotriazol el primer día de inmersión, sin embargo, después del segundo día, el inhibidor que muestra la resistencia más alta es la perezona, así como un incremento en esta a lo largo de los días. Aunque la resistencia del glucósido en mezcla aumenta, no es mayor que la del benzotriazol después del primer día de inmersión ni que la de la perezona.

Haciendo uso del EC-Lab, se hicieron simulaciones de las concentraciones óptimas a lo largo de los días de inmersión para poder determinar de manera más precisa los fenómenos que pudieron estarse llevando a cabo en la superficie metálica, la película de recubrimiento y el electrolito. En la siguiente tabla se muestran los resultados de las simulaciones para las concentraciones óptimas.

**Tabla 14: Simulaciones con el EC-Lab de las concentraciones óptimas de los inhibidores en comparación con el benzotriazol.**

Paraloid disuelto en tolueno al 5% p/v espesor 8 micrómetros con concentraciones óptimas Día 1								
Probeta	CEE	Rsol (Ohm/cm <sup>2</sup> )	Rpo (Ohm/cm <sup>2</sup> )	Q <sub>película</sub> (1e <sup>-9</sup> F/cm <sup>2</sup> )	A <sub>película</sub>	Rtc (Ohm/cm <sup>2</sup> )	Q <sub>dc</sub> (1e <sup>-6</sup> F/cm <sup>2</sup> )	A <sub>dc</sub>
Perezona 10ppm	R1+Q1/(R2+Q3/R3)	289	13.4e6	42.91	0.630	678,047	0.869	0.907
Glucósido 50ppm Mezcla	R1+Q1/(R2+Q3/R3)	115.5	3.651e6	0.506	0.723	187,661	0.502	0.502
Benzotriazol 50ppm Mezcla	R1+Q1/(R2+Q3/R3)	124.2	0.444e9	4.941	0.683	48.83e6	2908	0.907
Paraloid disuelto en tolueno al 5% p/v espesor 8 micrómetros con concentraciones óptimas Día 2								
Probeta	CEE	Rsol (Ohm/cm <sup>2</sup> )	Rpo (Ohm/cm <sup>2</sup> )	Q <sub>película</sub> (1e <sup>-9</sup> F/cm <sup>2</sup> )	A <sub>película</sub>	Rtc (Ohm/cm <sup>2</sup> )	Q <sub>dc</sub> (1e <sup>-6</sup> F/cm <sup>2</sup> )	A <sub>dc</sub>
Perezona 10ppm	R1+Q1/(R2+Q3/R3)	312.8	6.175e12	5.735	0.861	6.229e6	0.0379	0.718
Glucósido 50ppm Mezcla	R1+Q1/(R2+Q3/R3)	391.1	1.851e6	2.0	0.496	295,965	0.341	0.513
Benzotriazol 50ppm Mezcla	R1+Q1/(R2+Q3/R3)	201.4	29.24e6	5.179	0.762	4.309e6	0.203	0.558
Paraloid disuelto en tolueno al 5% p/v espesor 8 micrómetros con concentraciones óptimas Día 3								
Probeta	CEE	Rsol (Ohm/cm <sup>2</sup> )	Rpo (Ohm/cm <sup>2</sup> )	Q <sub>película</sub> (1e <sup>-9</sup> F/cm <sup>2</sup> )	A <sub>película</sub>	Rtc (Ohm/cm <sup>2</sup> )	Q <sub>dc</sub> (1e <sup>-6</sup> F/cm <sup>2</sup> )	A <sub>dc</sub>
Perezona 10ppm	R1+Q1/(R2+Q3/R3)	301.6	3.542e6	11.19	0.78	17.56e6	0.095	0.783
Glucósido 50ppm Mezcla	R1+Q1/(R2+Q3/R3)	158.1	15.57e6	5.4	0.605	881,684	0.123	0.576
Benzotriazol 50ppm Mezcla	R1+Q1/(R2+Q3/R3)	226.6	33.52e6	0.566	0.752	3.521e6	0.351	0.505
Paraloid disuelto en tolueno al 5% p/v espesor 8 micrómetros con concentraciones óptimas Día 4								
Probeta	CEE	Rsol (Ohm/cm <sup>2</sup> )	Rpo (Ohm/cm <sup>2</sup> )	Q <sub>película</sub> (1e <sup>-9</sup> F/cm <sup>2</sup> )	A <sub>película</sub>	Rtc (Ohm/cm <sup>2</sup> )	Q <sub>dc</sub> (1e <sup>-6</sup> F/cm <sup>2</sup> )	A <sub>dc</sub>
Perezona 10ppm	R1+Q1/(R2+Q3/R3)	110.4	0.292e9	26.26	0.424	1.782e6	0.154	0.51
Glucósido 50ppm Mezcla	R1+Q1/(R2+Q3/R3)	115.5	3.729e6	1.1	0.756	1.068e6	0.206	0.5
Benzotriazol 50ppm Mezcla	R1+Q1/(R2+Q3/R3)	348.3	6.689e6	13.86	0.693	5.581e6	1.758	0.5
Paraloid disuelto en tolueno al 5% p/v espesor 8 micrómetros con concentraciones óptimas Día 5								
Probeta	CEE	Rsol (Ohm/cm <sup>2</sup> )	Rpo (Ohm/cm <sup>2</sup> )	Q <sub>película</sub> (1e <sup>-9</sup> F/cm <sup>2</sup> )	A <sub>película</sub>	Rtc (Ohm/cm <sup>2</sup> )	Q <sub>dc</sub> (1e <sup>-6</sup> F/cm <sup>2</sup> )	A <sub>dc</sub>
Perezona 10ppm	R1+Q1/(R2+Q3/R3)	384.8	70.84e6	11.05	0.634	3.913e9	0.175	0.952
Glucósido 50ppm Mezcla	R1+Q1/(R2+Q3/R3)	396.3	10.02e6	2.0	0.663	1.128e6	0.269	0.474
Benzotriazol 50ppm Mezcla	R1+Q1/(R2+Q3/R3)	147.9	1.131e6	6.449	0.879	14.56e6	0.879	0.404

Así como en la tabla anterior que mostraba las simulaciones de las diferentes concentraciones de los inhibidores, los valores que se deben tomar en cuenta son los de Rpo (resistencia de poros), que representa la resistencia generada por la película aplicada. Se observa que el máximo valor del Rpo lo tiene el benzotriazol en el primer día, pero que, con el paso de los días, esta resistencia disminuye, como también se observó en los diagramas de Nyquist. Mientras que, para la perezona, la Rpo aumenta según van pasando los días de inmersión, al igual que en el caso del glucósido. Si no se toma en cuenta el valor del primer día, la perezona genera una resistencia más grande que la del benzotriazol y del glucósido, excepto en el tercer día, donde se observa una disminución.

El valor de Q<sub>película</sub> es importante para determinar si la película se encuentra sellada, ya que, junto con el valor de A<sub>película</sub>, se puede obtener la capacitancia de la película

y, con este valor, saber si se tiene una película sellada o no. Aquí se muestra la relación para obtener la capacitancia:

$$C = Q_{\text{película}}^{A_{\text{película}}} \quad (6)$$

**Tabla 15: Valores de Capacitancia para las concentraciones óptimas**

Inhibidor	Día 1	2	3	4	5
Perezona	2.28e-5	8.018e-8	6.28e-7	6.1e-4	9.025e-6
Glucósido	1.901e-7	4.84e-5	9.95e-6	1.57e-7	1.708e-6
Benzotriazol	2.12e-6	4.85e-7	1.11e-7	3.58e-6	6.31e-8

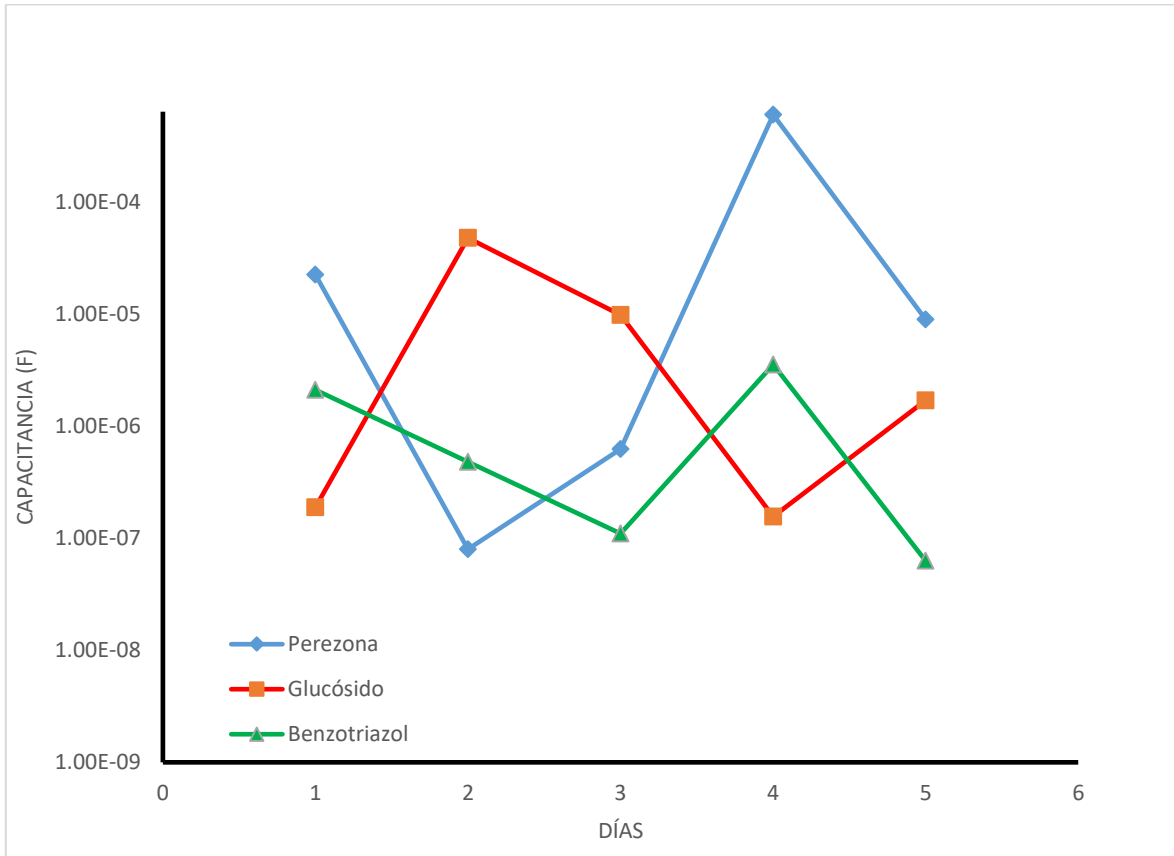
En la tabla 15 se tienen los valores de capacitancia (que se encuentra dada en faradios) para cada día de inmersión de las concentraciones ideales. Se tiene que, para valores de capacitancia de  $10^{-9}$  la película está sellada, para valores de  $10^{-6}$  se tiene doble capa en el sistema y para valores de  $10^{-3}$  hay corrosión localizada en la superficie. Teniendo en cuenta estos valores de referencia, se observa que en ningún momento se tiene una película completamente sellada en todos los inhibidores. El valor que más se acerca, tanto en la perezona como en el benzotriazol es del orden de  $10^{-8}$ , mientras que el glucósido muestra valores de doble capa durante todo el tiempo de inmersión.

Para la perezona, se tienen algunos valores irregulares, como en el cuarto día, que el valor se acerca más al de corrosión localizada, cuando la Rpo aún sigue siendo alta. Sin embargo, esto puede deberse a que las simulaciones no siempre son exactas y se pueden tener valores que no concuerden del todo con lo que pasa en el sistema, además de que, al hacer la simulación, se tienen muchas variables, que no siempre van a ajustar. Pero, de los inhibidores de origen natural, la perezona es la que más se acerca a tener una película sellada.

El glucósido muestra un comportamiento más regular, aunque siempre con valores de doble capa. Esto se debe a que este inhibidor no logra adsorberse lo suficiente en la superficie y actuar en conjunto con el Paraloid para lograr que la película esté sellada.

El benzotriazol tiene valores un poco más constantes, estando por encima del valor de doble capa, pero sin alcanzar una película sellada. Los valores que más se acercan a los del benzotriazol son los de la perezona, que muestra que forma una película más sellada. Debe tenerse en cuenta que el hecho de que no se tiene una película sellada puede deberse a la forma en la que se aplicaron los inhibidores y el benzotriazol, por medio de un pincel, lo que pudo provocar que no se tuvieran películas del todo uniformes. Aunque, teniendo en cuenta que la aplicación fue a mano con pincel, los valores de impedancia y capacitancia que se obtienen son muy aceptables.





**Figura 47: Capacitancia a lo largo de los días para los tres inhibidores.**

En la figura 47 se presenta la gráfica de los valores de la capacitancia para los días de inmersión. Se puede observar de manera más fácil lo que ya se comentó después de la tabla 15. Se debe recordar que, al momento de hacer las simulaciones, la curva y los valores debían ajustar lo más posible a al diagrama obtenido por medio de la experimentación y que el programa pudo dar algunos datos no tan exactos.

## 4. Conclusiones

Después de los primeros experimentos, en los que se comparó la impedancia del Paraloid aplicado solo y cuando se aplicó con una concentración dada de perezona y glucósido, se considera que ambos compuestos tienen un efecto inhibitor sobre el bronce.

El acabado superficial óptimo del bronce que ofrece mejor resistencia tanto para los inhibidores como para el Paraloid es una superficie pulida a espejo.

Las concentraciones ideales para los inhibidores son de 10 ppm para la perezona y 50 ppm para el glucósido. La preparación de la protección temporal también es importante, ya que, una preparación en mezcla del inhibidor y del Paraloid da mejores resultados para la concentración ideal del glucósido, pero no para la perezona; mientras que, dejar que la película aplicada de perezona se seque por más de un día en la superficie del bronce, aumenta de manera considerable la resistencia de la capa.

Comparando los resultados de las concentraciones ideales contra los resultados del benzotriazol aplicado por inmersión, se encuentra que la mayor resistencia la genera este último, pero solo en el primer día de inmersión. La perezona tiene la mayor resistencia en los siguientes días, cuando se aplica en una superficie pulida, por separado en concentración de 10 ppm y cuando se deja que la película se seque por 24 horas. La perezona podría sustituir al benzotriazol como inhibidor de la corrosión en la Restauración y Protección temporal de piezas de bronce debido a esto, además de que no altera las propiedades físicas superficiales del material base.

## 5. Bibliografía

- ASM. (1992). *Properties and Selection: Non Ferrous Alloys and Special-Purpose Materials*. The Materials Information Company.
- Bharucha, N. R. (1966). *New Organic Corrosion and Tarnishing Inhibitors for Copper*. New York, USA: Report to International Copper Research Association, Inc.
- Camila G. Dariva. (2014). *Corrosion Inhibitors – Principles, Mechanisms and Applications*. INTECH.
- Cano, E. (s.f.). *Corrosión y Protección de Metales para la Construcción y el Patrimonio Cultural*. Madrid: Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas.
- CDA. (2009). *Benzotriazol in Copper Alloys*. Copper Development Association.
- Cuevas, G. (2012). *La Química de la Peregona*. Ciudad de México: Facultad de Química.
- Davis, J. R. (2002). *Corrosion, Understanding the Basics*. ASM International.
- Davis, J. R. (2008). *Copper and Copper Alloys*. USA: ASM International.
- Evgenji, B. (2007). *Impedance Spectroscopy, Theory and Applications*. Wiley and Sons Inc.
- Flick, E. W. (1993). *Corrosion Inhibitors*. Wiley and Sons In.c.
- Flores, J. M. (s.f.). *Manual EIS-IMP-UNAM*. Ciudad de México: Instituto del Petróleo.
- Lloyd, C. (s.f.). *Biodeterioration of Acrylic Polymers Paraloid B-72 and B-54*. Ontario: 2004.
- Mendez, S. D. (2009). *Técnicas Metodológicas Aplicadas a la Conservación- Restauración del Patrimonio Metálico*. Ministerio de Cultura de España.
- Mereu, M. (1990). *Conservation of Copper Alloy Artefacts from Archeological Excavation*. Berducou.
- Morales, U. P. (2009). *Aspectos Básicos en la Interpretación de Diagramas de Impedancia Electroquímica*. Bogotá: Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia.
- Orazem, M. E. (2008). *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Wiley and Sons Inc.
- Pandian Bothi Raja, M. G. (2007). *Natural products as corrosion inhibitor for metals - A review*. Tamil Nadu: Elsevier.
- Sastri, V. S. (2011). *Green Corrosion Inhibitors*. Wiley and Sons Inc.

- Silvia Bruni, F. P. (2011). *Historical Organic Dyes: A Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) Spectral Database*. Journal of RAMAN Spectroscopy.
- Tansug, G. (2014). A New Inhibitor for Copper Protection. *Elsevier*.
- Varios. (2010). *Benzotriazole: an effective corrosion inhibitor for copper alloys*. Copper Development Association.