



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

***Inhibidores de corrosión de origen natural en el  
empañamiento de plata 0.925***

***Tesis***

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO**

**PRESENTA**

***Mario Franco García***

**DIRECTOR DE TESIS**

**Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez**

**Ciudad Universitaria, CDMX., 2018**





Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

***JURADO ASIGNADO:***

***PRESIDENTE:*** Profesor: Francisco Javier Rodríguez Gómez

***VOCAL:*** Profesor: Carlos Rodríguez Rivera

***SECRETARIO:*** Profesor: David Turcio Ortega

***1er. SUPLENTE:*** Profesor: José Fernando Flores Álvarez

***2° SUPLENTE:*** Profesor: Paola Roncagliolo Barrera

***SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: Conjunto D, Facultad de Química***

***asesor del tema:***

Francisco Javier Rodríguez Gómez

***supervisor técnico:***

Paola Roncagliolo Barrera

***SUSTENTANTE:***

Mario Franco García



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

## Índice

<b>Resumen.....</b>	<b>vii</b>
<b>1. Introducción.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Corrosión .....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 Tipos de corrosión .....</b>	<b>3</b>
<b>1.2.1 Corrosión uniforme .....</b>	<b>3</b>
<b>1.2.2 Corrosión intergranular.....</b>	<b>4</b>
<b>1.2.3 Corrosión microbológica .....</b>	<b>4</b>
<b>1.2.4 Corrosión localizada .....</b>	<b>5</b>
<b>1.2.5 Corrosión por composición o corrosión galvánica .....</b>	<b>6</b>
<b>1.2.6 Corrosión por concentración o aireación diferencial .....</b>	<b>6</b>
<b>1.2.7 Corrosión bajo tensión.....</b>	<b>7</b>
<b>1.3 Corrosión atmosférica.....</b>	<b>8</b>
<b>1.3.1 Factores que favorecen la corrosión atmosférica.....</b>	<b>9</b>
<b>1.4 Corrosión de la plata .....</b>	<b>11</b>
<b>1.5 Protección contra la corrosión .....</b>	<b>12</b>
<b>1.5.1 Protección por recubrimientos metálicos.....</b>	<b>13</b>
<b>1.5.2 Protección por recubrimientos no metálicos .....</b>	<b>13</b>
<b>1.5.3 Protección catódica.....</b>	<b>13</b>
<b>1.5.4 Protección con Inhibidores.....</b>	<b>14</b>
<b>1.6 Inhibidores .....</b>	<b>14</b>
<b>1.7 Clasificación de inhibidores .....</b>	<b>15</b>
<b>1.7.1 Inhibidores inorgánicos .....</b>	<b>16</b>
<b>1.7.2 Inhibidores orgánicos .....</b>	<b>17</b>
<b>1.7.3 Inhibidores orgánicos para la conservación de metales .....</b>	<b>18</b>
<b>1.7.4 Inhibidores naturales .....</b>	<b>19</b>
<b>1.8 Cafeína como inhibidor de corrosión.....</b>	<b>19</b>
<b>1.9 Nicotina como inhibidor de corrosión. ....</b>	<b>20</b>
<b>1.10 Adsorción.....</b>	<b>21</b>
<b>1.10.1 Tipos de isothermas de adsorción .....</b>	<b>23</b>
<b>1.11 Isotherma de Langmuir .....</b>	<b>25</b>
<b>1.12 Técnicas electroquímicas .....</b>	<b>26</b>

1.12.1	Potencial a circuito abierto .....	26
1.12.2	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica .....	27
1.12.3	Teoría del potencial mixto.....	34
1.12.4	Polarización potenciodinámica .....	35
1.12.5	Extrapolación de Tafel .....	36
1.13	Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	38
1.13.1	Electrones Retordispersados (BSE).....	39
1.14	Espectroscopia de Plasma ICP-OES.....	40
2	Hipótesis .....	42
3	Objetivo general.....	44
3.1	Objetivo particular .....	44
4	Metodología de trabajo.....	46
4.1	Caracterización de la plata 0.925.....	46
4.1.1	Preparación superficial (Metalografía) .....	46
4.1.2	Microscopio Electrónico de Barrido.....	46
4.2	Preparación de soluciones .....	47
4.3	Celda electroquímica.....	47
4.4	Secuencia de pruebas electroquímicas .....	47
4.4.1	Medición de potencial a circuito abierto (OCP) .....	47
4.4.2	Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) .....	48
4.4.3	Polarización Potenciodinámica (PP). .....	48
5	Resultados y Discusión de resultados.....	50
5.1	Caracterización de plata.....	50
5.1.1	Metalografía .....	50
5.1.2	Espectroscopia de Plasma ICP-OES.....	51
5.1.3	Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	51
5.2	Potencial a circuito abierto en función del tiempo.....	58
5.3	Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).....	60
5.3.1	Simulación con circuito eléctrico equivalente. ....	63
5.3.2	Isoterma de Langmuir .....	65
5.4	Polarización potenciodinámica .....	68
6	Conclusiones .....	74
7	Referencias consultadas.....	76

## **Resumen**

La plata se ha utilizado desde la antigüedad en distintas culturas y debido a su alto valor económico y cultural es necesario preservar este metal sin que pierda sus propiedades físicas tan características.

El principal problema con los objetos de plata es el deslustre o empañamiento provocado al estar expuestos a compuestos de azufre presentes en el ambiente. En general, esto conduce a una capa de desfiguración en la superficie de la plata que es visualmente inaceptable, el principal producto del deslustre de la plata es el sulfuro de plata.

Se sabe que los objetos de plata sin protección se empañan en menos de tres meses. La prevención del empañamiento químico se logra mediante el uso de lacas en combinación con inhibidores de corrosión, para evitar que las especies químicas reactivas entren en contacto con la plata.

El objetivo de esta tesis es evaluar la eficiencia de cafeína y nicotina como inhibidores de corrosión de origen natural, mediante pruebas electroquímicas en solución de sulfuro de amonio.

# Capítulo 1



# Introducción

## **1. Introducción**

La plata y sus aleaciones se han utilizado ampliamente en la fabricación de joyas, adornos, así como en fotografía y pigmentación de vidrios. La plata siempre ha sido un metal muypreciado y por eso se le empleó en la fabricación de objetos de uso religioso; algunos de estos objetos de plata se fabricaron en la época de la Colonia en nuestro país y suelen estar exhibidos en iglesias y museos, debido al alto valor que tienen desde el punto de vista artístico e histórico. Eso llevó a que muchos de esos objetos estuvieran expuestos en espacios cerrados, pero con mucha gente.

Es sabido que el empañamiento de la plata se da principalmente por compuestos de azufre de origen antropogénico (de origen humano) y como resultado del estado termodinámico de la plata metálica, estos objetos están sujetos a la tendencia natural de la corrosión que surge de la exposición al ambiente. En la perspectiva de conservación y restauración de objetos de plata, que generalmente son objetos de interés cultural, la identificación de productos de corrosión y especialmente los mecanismos de reacción que causan esta degradación son de particular importancia.

La protección que se puede dar a muchos de estos objetos después de limpiarlos es recubrirlos con películas orgánicas acrílicas. Sin embargo, la eficiencia protectora de estas películas ha sido baja y la adición de inhibidores de corrosión es indispensable.

### **1.1 Corrosión**

El proceso de corrosión se define como la degradación que sufre un material, comúnmente metálico, debido a las interacciones químicas o electroquímicas con el medio, así como otra clase de perturbaciones a las que está expuesto el material

[1 a 3]. En el estudio de la corrosión, no solo es importante investigar la velocidad de corrosión, sino la tendencia a la corrosión de los diferentes materiales en diferentes ambientes.

La mayoría de los metales y aleaciones son susceptibles a diversas formas de corrosión, depende de las condiciones ambientales a las cuales estén sometidos. Los componentes o sustancias que conforman un ambiente corrosivo pueden ser muy diversos.

Es casi imposible que la mayoría de los metales que comúnmente son utilizados no queden expuestos a sufrir el proceso de corrosión, ya que todas las sustancias corrosivas siempre están presentes en el medio ambiente, además de la susceptibilidad termodinámica de los metales. Ya sea de forma natural o artificial, en este último caso, debido a muchas de las actividades productivas y cotidianas del hombre moderno, que como consecuencia han provocado una mayor presencia del fenómeno corrosivo [2].

Principalmente por esta razón, la importancia de las investigaciones sobre los procesos de corrosión radica en el hecho del amplio uso que se hace de los metales y sus aleaciones.

Gracias a las investigaciones efectuadas en este campo, hoy se sabe que el proceso de corrosión de un metal bajo la acción del ambiente se debe a que los metales y aleaciones que se utilizan, y que poseen ciertas propiedades según para el fin al que se destinen, no se encuentran de manera natural, sino que son procesados a partir de diversas formas como los óxidos, sulfuros, carbonatos, etc. Sin embargo, el metal puro o la aleación, tras ser refinado se encuentra en un estado de energía más alto, en términos termodinámicos se espera entonces que el metal vuelva a su estado más estable, es decir, al nivel de energía más bajo. Ese retorno se lleva a cabo mediante el proceso de corrosión. Para el caso que aquí se trata, donde el ambiente será del tipo acuoso, el proceso de corrosión será de naturaleza electroquímica, esto implica que el transporte de carga se dé gracias a reacciones de tipo electroquímicas.

## 1.2 Tipos de corrosión

De acuerdo con la forma en que se manifiesta la corrosión sobre un metal es conveniente establecer una clasificación particular. En la mayoría de los casos existe una interrelación entre las formas de corrosión, aunque algunas veces es posible observar una forma única de corrosión.

### 1.2.1 Corrosión uniforme

Es aquella que se produce con la pérdida regular del metal en toda la superficie (Figura 1.1), dando como resultado el adelgazamiento uniforme del metal. Dentro de este tipo de corrosión se puede presentar la corrosión atmosférica.



Figura 1.1. Ejemplo de corrosión uniforme [1].

### 1.2.2 Corrosión intergranular

La corrosión se extiende a lo largo de los bordes del grano de la estructura metálica (Figura 1.2).

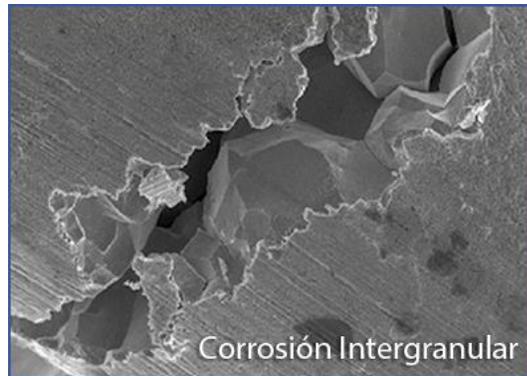


Figura 1.2. Ejemplo de corrosión intergranular [4].

### 1.2.3 Corrosión microbiológica

La corrosión microbiológica (figura 1.3) se define como el deterioro de un material, debido a la acción directa o indirecta de microorganismos que se encuentran presentes y en íntimo contacto con la superficie de dicho material [17]. Los microorganismos comúnmente encontrados son bacterias, hongos y algas, ya sea en forma individual o combinada.



Figura 1.3. Ejemplo de corrosión microbiológica [5].

#### 1.2.4 Corrosión localizada

La corrosión localizada (figura 1.4) se produce de forma puntual sobre la superficie propagándose hacia el interior.



Figura 1.4. Ejemplo de corrosión localizada [6].

### 1.2.5 Corrosión por composición o corrosión galvánica

Corrosión galvánica (figura 1.5) es el 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.

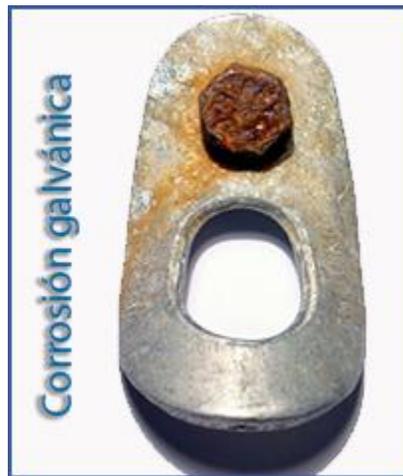


Figura 1.5. Ejemplo de corrosión galvánica [4].

### 1.2.6 Corrosión por concentración o aireación diferencial

Es producida cuando diferentes secciones de la misma pieza son sometidas a distintas concentraciones iónicas del medio (figura 1.6).



Figura 1.6. Ejemplo de corrosión por aireación diferencial [7].

### 1.2.7 Corrosión bajo tensión

Este tipo de corrosión tiene lugar cuando se produce corrosión y tensión mecánica, a la vez, sobre la pieza (figura 1.7).



Figura 1.7. Ejemplo de corrosión por aireación diferencial [8].

Estos procesos de corrosión serán específicos y distintos para cada tipo de metal siendo complejos y diversos los factores que interaccionan sobre el objeto.

### 1.3 Corrosión atmosférica

Se produce por la reacción del metal con los elementos presentes en la atmósfera como lo son el oxígeno, el agua, la sal y elementos contaminantes. En la corrosión atmosférica se pueden clasificar diferentes ambientes con características particulares de contaminación: ambiente industrial, ambiente marino y ambiente rural [9].

La corrosión atmosférica es la causa más frecuente de la destrucción de los metales y aleaciones. El electrolito es una capa de humedad sobre la superficie del metal cuyo espesor varía desde capas muy delgadas (invisibles) hasta capas que mojan perceptiblemente el metal. La duración del proceso de corrosión depende sobre todo del tiempo durante el cual la capa de humedad permanece sobre la superficie metálica.

Como el mecanismo de corrosión es electroquímico, su característica principal es la presencia de un proceso anódico y otro catódico, con un electrolito de resistencia óhmica determinada.

En el proceso anódico el metal se disuelve en la capa del electrolito, en la cual la concentración se eleva hasta la precipitación de un compuesto poco soluble.

En el proceso catódico, bajo la capa de humedad, la mayoría de los metales expuestos a la atmósfera se corroen por el proceso de reducción de oxígeno.

La resistencia óhmica entre las zonas anódica y catódica de las minúsculas pilas de corrosión que se distribuyen sobre el metal es grande cuando el espesor de la capa de humedad es pequeño.

La corrosión atmosférica puede ser clasificada en [13]:

- a) Corrosión seca. Se produce en los metales que tienen una energía libre de formación de óxidos negativa.
- b) Corrosión húmeda. Requiere de la humedad atmosférica, y aumenta cuando la humedad excede de un valor crítico, frecuentemente por encima del 70%.

c) Corrosión por mojado. Se origina cuando se expone el metal a la lluvia o a otras fuentes de agua.

### **1.3.1 Factores que favorecen la corrosión atmosférica**

En general los factores externos que determinan la corrosión de los metales son:

- Humedad Relativa.
- Temperatura.
- Partículas sólidas.
- Composición química de la atmósfera (contaminación ambiental).
- Mineralización y acidificación de la humedad condensada y de las precipitaciones.
- Interacción Humana.

#### **1.3.1.1 Interacción humana**

Son los deterioros que vienen determinados por la manipulación a la que son sometidas las piezas en su “vida activa”.

#### **1.3.1.2 Ambientales**

Son las relacionadas con los factores ambientales básicos que afectan la conservación del metal: Contaminantes, y luz. Así como de los fenómenos meteorológicos como lo son las lluvias ácidas, proveniente de la contaminación [12].

### 1.3.1.3 Humedad Relativa

La Humedad Relativa (HR) es la relación existente entre el vapor de agua presente en el aire y la cantidad de vapor de agua que el aire podría soportar estando totalmente saturado y es un factor estrechamente vinculado a las variaciones de temperatura.

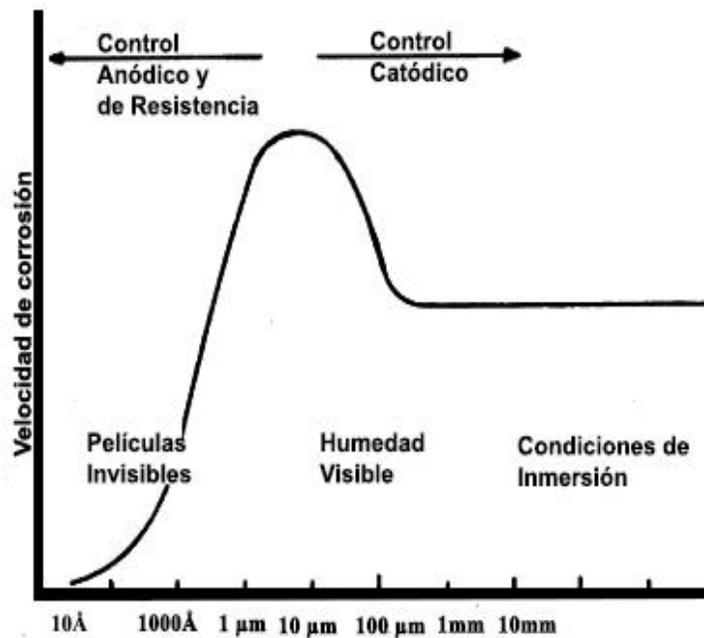


Figura 1.8. Espesor de película de agua en función de la humedad relativa [13]

La figura 1.8 muestra la relación que existe entre la corrosión atmosférica y el espesor de la capa del electrolito sobre la superficie metálica. Se observa que en espesores pequeños la corrosión no existe, pues la resistencia óhmica de la capa del electrolito sobre la superficie metálica es muy grande y la disolución del metal es difícil. Al aumentar el espesor disminuyen la resistencia de la capa del electrolito y la polarización catódica, lo que origina un aumento en la velocidad de corrosión hasta que alcanza un nivel máximo, que disminuye después con el aumento del espesor. En esta zona, la reacción catódica es determinante en el proceso de

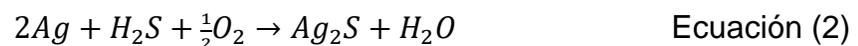
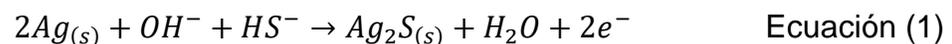
corrosión; el factor óhmico y la polarización anódica pierden importancia, pues la difusión de oxígeno en la superficie metálica es muy lenta y por tanto determinante del proceso global.

#### 1.4 Corrosión de la plata

La corrosión de la plata es un proceso continuo y complejo, comienza por los átomos de la superficie con estado de oxidación (+1) que atraen iones del entorno, si estos son de tamaños similares al del átomo metálico la saturación de las valencias libres se logra sin alteración del hábito cristalino. Se piensa que la plata no reacciona con el oxígeno, pero en realidad el primer producto de corrosión que se forma en la superficie de la plata es el óxido de plata, dispuesto en una capa delgada que no puede ser percibida a simple vista [14].

Las capas de óxido de plata son porosas y permiten la interacción del metal con el medio ambiente, y en presencia de sulfuros y humedad se forman otros productos de corrosión. La descomposición de la capa de óxido de plata es una reacción indispensable para la formación de sulfuros, reaccionando como una especie catódica promoviendo la formación del sulfuro de plata [16].

El sulfuro de hidrógeno en presencia de humedad se transforma en ácido sulfhídrico que ataca a la plata para formar sulfuro de plata; la corrosión únicamente ocurre en la presencia de compuestos de azufre y humedad.



La velocidad y cantidad de corrosión depende de la temperatura, concentración, humedad relativa e incluso de la cantidad de luz, además de la presencia de iones, como los del nitrógeno y cloro a los que se exponen.

Ya que la plata está usualmente aleada con cobre; se encuentran diferentes productos de corrosión de cobre y plata en las superficies:  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$  y una mezcla de  $\text{Cu}_2\text{S} + \text{CuS} + \text{CuO} + \text{Cu}_2\text{O}$ .

Durante la primera etapa de la corrosión cuando en la superficie se forma una película color amarillo-marrón, conforme aumenta el espesor de esta película adquiere un color que va del café al violeta que se vuelve gris-negro cuando llega a 1 nm, la película no puede seguir creciendo después de alcanzar los 14 nm de espesor lo que hace que las láminas formadas se desprendan de la superficie.

La velocidad de corrosión comienza a disminuir debido a que la difusión de los gases de azufre se dificulta conforme aumenta el espesor de la capa de sulfuros, los iones de plata  $\text{Ag}^+$  migran a través de la película hacia la superficie y no los iones de  $\text{S}^{2-}$  hacia el metal.

El sulfuro de plata es estable y no se puede transformar en otros productos de corrosión, deja una capa porosa a través de la cual el metal sigue corroyéndose. La plata también puede corroerse en presencia de cloruro; el cloruro de plata puro es un compuesto blanco o transparente pero usualmente las incrustaciones de mugre o arena pueden darle un color más oscuro.

## **1.5 Protección contra la corrosión**

Como los tratamientos superficiales no alteran las propiedades mecánicas del metal base, cuando se desea protegerlo de la corrosión, se recurre a diferentes técnicas de recubrimiento. De esta forma no sólo existe una protección contra la corrosión, sino que además, en algunos casos, puede aumentar la resistencia al desgaste, reparar un defecto de fabricación o embellecer una pieza.

### **1.5.1 Protección por recubrimientos metálicos**

Es uno de los procedimientos más empleados. Consiste en recubrir el material a proteger de una capa de metal autoprotector lo más compacta y adherente posible.

### **1.5.2 Protección por recubrimientos no metálicos**

Consiste en aislar el metal base del medio ambiente de modo que quede protegido contra la corrosión, el calor o la electricidad. Los procedimientos más empleados son:

- Pinturas y barnices: método económico. Precisa que la superficie del material a proteger se encuentre limpia de óxidos y grasas. El minio, pintura que contiene en su composición óxido de plomo, es uno de los más empleados.
- Plásticos: Son muy resistentes a la oxidación. Tienen la ventaja de ser muy flexibles, pero tienen muy pobre resistencia al calor, el más habitual es el PVC.
- Esmaltes y cerámicos: Tiene la ventaja de resistir elevadas temperaturas y desgaste por rozamiento.

### **1.5.3 Protección catódica**

Es un método empleado para proteger construcciones metálicas en contacto con medios acuosos o que se encuentren simplemente a la intemperie, como tuberías, estructuras, barcos, etc.

#### **1.5.4 Protección con inhibidores**

Los inhibidores son sustancias que, añadidas en proporciones muy pequeñas a un medio corrosivo, permiten reducir o detener la velocidad de corrosión del metal con el que están en contacto, formando un compuesto protector sobre la superficie de dicho metal.

#### **1.6 Inhibidores**

Los inhibidores de corrosión son aquellos compuestos que al agregarse en pequeña cantidad al medio disminuyen la velocidad de corrosión. Aunque se debe señalar que, en algunos casos, un ambiente puede hacerse menos agresivo mediante el uso de otros métodos tales como la remoción de oxígeno presente o la modificación de pH.

El medio es la causa principal de alteración de los elementos metálicos del patrimonio cultural. Los restauradores gracias al soporte de la ciencia analítica y experimental han intervenido en el intento de desacelerar o disminuir este proceso de deterioro, que en muchos casos es imposible detener. Los inhibidores serán el objeto de estudio principal para la comprensión de los factores de alteración tanto del metal industrial como del arqueológico, y su experimentación tendrá mucho que ver en la conservación de este tipo de objetos susceptibles de perder su valor histórico.

Describir el efecto de los inhibidores de corrosión no es una tarea fácil. Existe una infinidad de enfoques en la literatura abierta que van desde un simple inhibidor y determinación de su eficiencia, hasta la aplicación de complicadas técnicas de modelado molecular para descubrir las interacciones del inhibidor con la superficie metálica y/o productos de corrosión, Por ejemplo, un enfoque se basa en la suposición de que la protección contra la corrosión se lleva a cabo mediante la adsorción de moléculas de inhibidor en la superficie metálica, disminuyendo la

velocidad de una o ambas reacciones electroquímicas involucradas en el proceso de corrosión, el grado de protección se asume que es directamente proporcional a la fracción de superficie cubierta por el inhibidor ( $\theta$ ), en este tipo de modelos es necesario establecer la relación entre la fracción de superficie cubierta ( $\theta$ ) y la concentración del inhibidor ( $M$ ) en el medio. Lo anterior se puede realizar mediante el uso de isotermas de adsorción [21].

En realidad, los inhibidores pueden clasificarse de muchas maneras, por mencionar algunos tipos están los pasivantes, anódicos y catódicos, de acuerdo a la reacción que inhiben preferencialmente, o bien, de acuerdo a su comportamiento químico, esta clasificación es más aceptada para los compuestos que son de tipo orgánico.

A continuación se describirán los tipos de inhibidores más importantes por su forma de acción sobre el sistema en corrosión.

## **1.7 Clasificación de inhibidores**

Existen varias formas de clasificar los inhibidores de corrosión, de las cuales, la más aceptada es por su mecanismo de acción. Esta clasificación comprende a los inhibidores pasivadores, convertidores de película, inhibidores de adsorción o fílmicos, neutralizantes, secuestrantes de oxígeno y misceláneos. Tabla 1.1

Tabla 1.1 Clasificación de Inhibidores

Por su composición	Orgánicos Inorgánicos
Por su mecanismo	De interfase De Membrana De Capa difusa Pasivadores Neutralizantes Captadores de oxígeno
Por la reacción que afectan	Anódicos Catódicos Mixtos

A continuación, se mencionan los tipos de inhibidores orgánicos e inorgánicos y sus características:

### 1.7.1 Inhibidores inorgánicos

Son sales que forman una película, neutralizando las sales disueltas en el agua e impidiendo su incrustación. Se suele utilizar sal de molibdeno mezclado con nitritos o fosfatos. Son útiles para circuitos de refrigeración, pero no recomendados para circuitos de calefacción o térmicos solares dado que la temperatura dificulta la formación de la película protectora en el metal. Además, dicho film disminuye las propiedades caloportadoras del fluido. Otra característica que destacar es que dichos inhibidores en su gran mayoría son tóxicos.

Se pueden dividir en dos grupos: los pasivantes y los no pasivantes

Los pasivantes son agentes oxidantes que pueden reducirse, actúan entre pH de 6 a 9, formando un óxido pasivante asociado muchas veces a la formación de hidróxidos.

En la práctica existe una concentración máxima que mantiene la pasivación de la superficie metálica. La concentración crítica para los nitratos, cromatos y molibdatos es de  $10^{-3}$  a  $10^{-4}$  M; en presencia de halógenos o sulfatos y a altas temperaturas se necesitan concentraciones superiores.

Este tipo de inhibidores necesitan la presencia de oxígeno disuelto, lo que hace pensar que facilitan la adsorción de oxígeno sobre la superficie.

### **1.7.2 Inhibidores orgánicos**

Estos inhibidores se adsorben físicamente o químicamente sobre la superficie del metal.

La adsorción física se atribuye a la atracción electrostática entre los compuestos orgánicos, inhibidores, y los dipolos de las cargas eléctricas de la superficie del metal.

La quimisorción involucra la transferencia de cargas entre las moléculas orgánicas y el metal. La quimisorción es un proceso más lento y necesita una fuerte energía de activación. El proceso de inhibición tiene lugar en dos etapas; en una primera el compuesto orgánico se fija a través de sus grupos polares a la superficie del metal, posteriormente tiene lugar una reducción del inhibidor, formación de iones complejos, polimerización o formación de precipitados sobre la superficie [18].

No existe un método universal a escala en laboratorio para pruebas de inhibidores de corrosión. sin embargo, existen diferentes pruebas que se han llevado a cabo a fin de estudiar los parámetros que pueden afectar el desempeño de un inhibidor

cuando se aplica en campo. Las técnicas electroquímicas se utilizan para la evaluación de inhibidores.

Los inhibidores orgánicos son generalmente protectores en soluciones neutras, alcalinas y en investigaciones recientes se observa su acción protectora en presencia de ácidos, salmueras y medios reductores. En tales circunstancias, los compuestos orgánicos polares y los materiales orgánicos coloidales son los más utilizados como inhibidores [25 a 30].

Por lo tanto, los estudios se han centrado en el uso de compuestos orgánicos y ecológicamente aceptables, tal como extractos de plantas comunes debido a que estos compuestos son bio-degradables, baratos, fuentes renovables disponibles y de fácil acceso. Los inhibidores *verdes* son biodegradables y no contienen metales pesados u otros compuestos tóxicos [31].

Dentro de los cuales encontramos a la cafeína que ha demostrado efectividad contra la corrosión en diversos materiales como cobre en solución de nitrato de potasio [33], acero en etanol [37], zinc en NaCl 3.5% [22]; y la nicotina para acero en solución ácida (HCl 1M) [40]

### **1.7.3 Inhibidores orgánicos para la conservación de metales**

A finales de los años 50 y 60 algunos de los primeros inhibidores orgánicos desarrollados para la industria se pusieron a prueba para tratar de conservar los objetos de metal. Destacan los trabajos para la inhibición de objetos de metal con el uso del Benzotriazol como estabilizador principal del bronce y hierro arqueológicos y el uso de taninos y fosfatos para la conservación de hierro y acero, ambos desde el ámbito de la química aplicada [32].

### **1.7.3.1 Alcaloides**

Se llaman alcaloides (de álcali, carbonatos alcalinos, y -oide, parecido a, en forma de) a aquellos metabolitos secundarios de las plantas, generalmente, a partir de aminoácidos, que tienen en común su hidrosolubilidad a pH ácido y su solubilidad en solventes orgánicos a pH alcalino. Los alcaloides verdaderos derivan de un aminoácido, son por lo tanto nitrogenados. Todos los que presentan el grupo funcional amina o imina (R-NH-R) son básicos. Algunos ejemplos conocidos son la cocaína, la morfina, la atropina, cafeína y nicotina [32].

### **1.7.4 Inhibidores naturales**

Desde hace dos décadas, diversas investigaciones y estudios de fuentes naturales como inhibidores de la corrosión se han llevado a cabo y se han estudiado diversas plantas en distintas formas de aplicación, como polvos, aceites esenciales, infusiones acuosas y extractos orgánicos, así como la actividad inhibidora de frutas, semillas, condimentos, hojas y raíces. Para ello se usan diferentes concentraciones [19,20].

## **1.8 Cafeína como inhibidor de corrosión**

La cafeína (1, 3,7-trimetil- 1h-purina- 2,6(3h, 7h)-diona1, 3,7-trimetilxantina) (figura 1.9), es un inhibidor de corrosión que no contienen metales pesados u otros compuestos tóxicos. Algunos grupos de investigación han reportado el uso exitoso de sustancias de origen natural para inhibir la corrosión de metales en medio ácido y alcalino.

La cafeína está clasificada como una sustancia alcaloide dentro del grupo de las bases xantinas. Las bases xantinas son sustancias caracterizadas por tener poco

carácter básico, solubles en agua y disolventes de tipo orgánico clorados. Es un sólido de tipo cristalino y con un característico sabor amargoso. La fórmula química de estas sustancias es  $C_8H_{10}N_4O_2$ , siendo su nombre científico 1,3,7-trimetilxantina.

En el campo de la corrosión y protección, la cafeína se ha estudiado debido a su origen natural, ya que en la actualidad se busca reducir los contaminantes, así como los costos en todos los procesos [34 a 38].

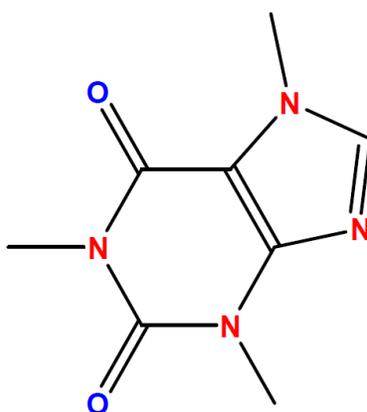


Figura 1.9. Estructura química de la cafeína Nombre IUPAC: 1, 3,7-trimetil- 1H-purina- 2,6(3H, 7H)-diona1, 3,7-trimetilxantina. [32].

### 1.9 Nicotina como inhibidor de corrosión.

La nicotina (S-3-(1-metilpirrolidin-2-il) piridina) (Figura 1.10) es un alcaloide derivado de la ornitina que se encuentra en la planta del tabaco (nicotina tabacum), con alta concentración en sus hojas, es un líquido incoloro, que se oscurece en presencia de oxígeno, ya que forma oxopiridinas y oxobenzinas, adquiriendo el olor a tabaco cuando se expone al aire. La nicotina está formada por una piridina y un pirrol. Existe en forma de dos isómeros, la L-nicotina es la forma activa que se encuentra en el tabaco [39,40].

La nicotina también se ha estudiado en el área de la corrosión, la película formada por dicho compuesto cubre hasta el 72% de la superficie activa total, además actúa como una barrera protectora y evita la interacción entre las moléculas de metal, agua y oxígeno. En cuestión industrial no ha sido muy utilizada y cuando se utiliza como extracto demuestra tener eficiencias de inhibición del orden de 80% y 90% [40].

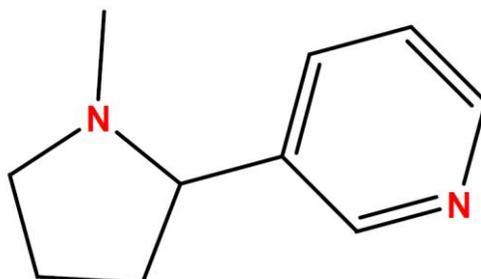


Figura 1.10. Estructura química de la nicotina. Nombre IUPAC: (S)-3-(1-metilpirrolidin-2-il) piridina [32].

### 1.10 Adsorción

La adsorción puede definirse como la tendencia de un componente del sistema a concentrarse en la interfase, donde la composición interfacial es diferente a las composiciones correspondientes al seno de las fases.

Hay una clara diferencia entre el fenómeno de adsorción y el de absorción, en el segundo existe una penetración física de una fase en la otra, en este caso puede ser muy difícil la presencia de absorción debido a la interacción de los compuestos orgánicos y el sustrato.

Los tipos de adsorción pueden ser:

Fisorción: La especie adsorbida (fisorbida) conserva su naturaleza química, es la unión electrostática del compuesto y el sustrato, figura 1.11

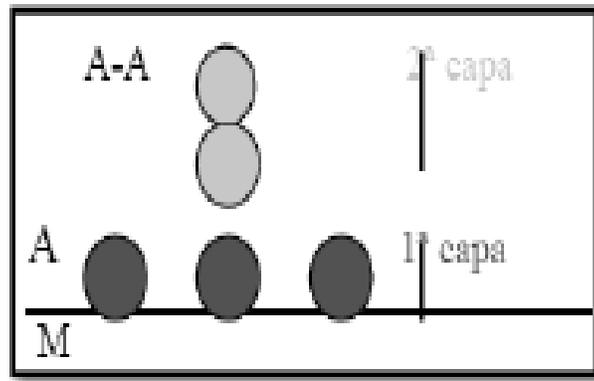


Figura 1.11. Adsorción física o fisorción.

Quimisorción: La especie adsorbida (quimisorbida) sufre una transformación, más o menos intensa, para dar lugar a una especie distinta, el tipo de enlace que se suele dar en esta adsorción es del tipo iónico o covalente.

También se puede presentar el efecto combinado de ambos tipos de adsorción.

Otras diferencias:

En la fisorción, el fluido se adsorbe formando capas sucesivas, mientras que en la quimisorción la adsorción queda restringida a una monocapa.

La energía de adsorción es mayor para la quimisorción que en el caso de la fisorción.

La fisorción es un fenómeno más general y menos específico. La transformación química de la especie adsorbida (quimisorción) requiere una cierta energía de activación, que no es necesaria en la fisorción, por lo que esta última suele ocurrir a temperaturas menores.

Los intervalos de valores para la energía libre en los que se presentan los diferentes tipos de adsorción son: menor de -20 kJ/mol se presenta fisorción, entre -20 kJ/mol

y  $-40$  kJ/mol se presenta una adsorción mixta o fisisorción y quimisorción combinadas y mayor de  $-40$  kJ/mol se presenta quimisorción[40]

El fenómeno de adsorción es de particular relevancia en la ciencia de superficies. El proceso de adsorción de átomos y moléculas en las interfases es una de las principales formas en que las interfases de alta energía pueden modificarse para disminuir la energía total del sistema.

Una de las formas más habituales de representación del equilibrio de adsorción es mediante la relación entre la cantidad adsorbida y la presión, en el caso de gases o vapores, o la concentración en la fase líquida, en el caso de adsorción de líquidos, para una temperatura determinada. Esta relación se conoce como isoterma de adsorción para un determinado sistema adsorbato-adsorbente.

### **1.10.1 Tipos de isotermas de adsorción**

Con muy pocas excepciones las isotermas experimentales pueden clasificarse en cinco tipos de acuerdo con S. Brunauer [41]. (Figura 1.12).

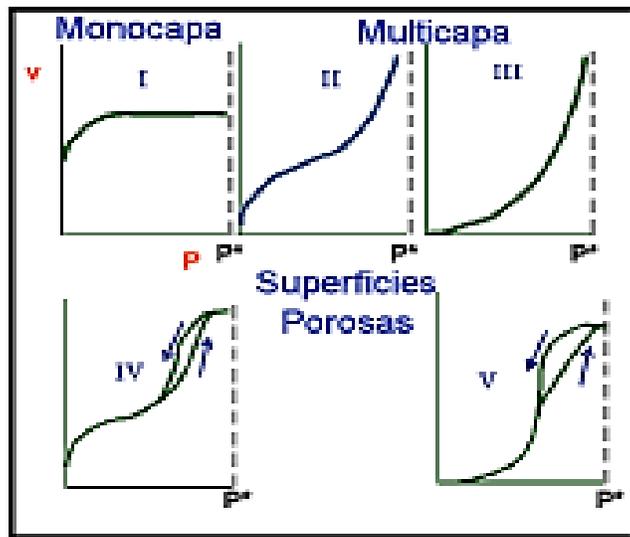


Figura 1.12. Isothermas de adsorción experimentales.

Tipo I: denominado isoterma de Langmuir, corresponde a una adsorción en monocapa. La cantidad adsorbida aumenta con la presión o la concentración hasta alcanzar un valor límite correspondiente al recubrimiento de la superficie por una monocapa. Es la isoterma característica de un proceso únicamente de quimisorción.

Tipo II: es indicativo de una adsorción física en multicapa. El rápido ascenso inicial corresponde a la formación de la primera capa, que tiene en este caso una constante de formación mayor que para el resto de las capas (la entalpía de formación de la primera capa es más negativa que para el resto de las capas, lo cual indica que libera mayor calor al formarse y se encuentra en un estado de menor energía, volviéndose más estable que las demás). Al seguir aumentando la presión o la concentración se forma la segunda capa de moléculas adsorbidas, seguida de otras más.

Tipo III: corresponde también a una adsorción física en multicapas, pero donde la constante de equilibrio de formación de la primera capa es igual que para las siguientes (no se observa diferencia entre el llenado de la primera capa y del resto).

Tipos IV y V: corresponde a adsorción en multicapas sobre materiales porosos.

Difieren del Tipo II y III por la presencia de una rama horizontal (saturación) y un ciclo de histéresis (las curvas de adsorción y desorción difieren). El ciclo de histéresis es debido a la condensación por la forma irregular de los capilares. Supongamos un capilar con un diámetro variable.

### 1.11 Isoterma de Langmuir

En 1916 I. Langmuir dedujo la isoterma Tipo I empleando un modelo simplificado de la superficie de un sólido:

La superficie proporciona un cierto número de posiciones para la adsorción y todas son equivalentes sólo se adsorbe una molécula sobre cada posición.

Su adsorción es independiente de la ocupación de las posiciones vecinas (las moléculas adsorbidas no interaccionan entre sí).

El proceso dinámico de adsorción se puede plantear como:



$k_a$ : constante de velocidad para la adsorción

Para expresar el grado de extensión de la adsorción se introduce la fracción de recubrimiento  $\theta$ . Teniendo en cuenta que sobre cada posición sólo puede adsorberse una molécula:

$$\theta = \frac{\text{n}^\circ \text{moléculas adsorbidas}}{\text{n}^\circ \text{posiciones de adsorción}} = \frac{\text{n}^\circ \text{moléculas ocupadas}}{\text{n}^\circ \text{moléculas de adsorción}(N)} \quad \text{Ecuación (5)}$$

Donde N es el número total de posiciones de adsorción sobre la superficie. En un instante t se cumple: Número de posiciones de adsorción ocupadas =  $\theta N$  Número de posiciones de adsorción libres =  $N - \theta N = N(1 - \theta)$

Se considera una cinética de primer orden respecto a cada miembro, se obtiene que la velocidad de adsorción es proporcional al número de colisiones entre las

moléculas de la fase gaseosa y las posiciones de adsorción vacías, ya que sólo se forma una monocapa:

$$V_a = K_a P(1 - \theta)N \quad \text{Ecuación (6)}$$

## 1.12 Técnicas electroquímicas

Los ensayos electroquímicos son ampliamente utilizados en la evaluación de recubrimientos e inhibidores, en los últimos años ha comenzado a utilizarse también en el campo del patrimonio cultural. Sin embargo, la aplicación de esta técnica en la conservación del patrimonio cultural metálico presenta una serie de particularidades que hace que su aplicación no se encuentre al mismo nivel de desarrollo que en otros campos. Por un lado, la irregularidad de las superficies de medida se traduce en una distorsión en los espectros, que son difíciles de interpretar. Esto hace que la mayoría de los estudios se limiten a evaluar el módulo de la impedancia a altas frecuencias relacionándolo con la resistencia de la pátina o el recubrimiento e inhibidor.

### 1.12.1 Potencial a circuito abierto

Se define como potencial de circuito abierto (OCP, por sus siglas en inglés) a el potencial que alcanza con el tiempo un material frente a la acción de un electrolito. La ecuación de Nernst pone de manifiesto como la magnitud E (potencial) está influenciada por el coeficiente de actividad iónico ( $\gamma_{+n}$ ) de un metal y la concentración de éste en la disolución, tal y como muestra la siguiente ecuación (7):

$$E_{ca} = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln((\gamma_{+n}) [Me^{+n}]) \quad \text{Ecuación (7)}$$

Donde,  $E_{ca}$  es el potencial,  $E^\circ$  es el potencial estándar, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura, n es el número de electrones que intervienen en

el proceso,  $F$  es la constante de Faraday,  $(\gamma_{+n})$  es el coeficiente de actividad iónico y  $[Me^{+n}]$  es la concentración de la especie metálica en disolución.

Los valores de  $E_{ca}$  cambian con el tiempo cuando un material se expone a la acción de un electrolito. Dicho electrolito interacciona con el material y lo transforma. La transformación que tiene lugar puede ser de tipo protectora (como, por ejemplo, la formación de una capa de pasivación), con lo que el valor de  $E_{ca}$  aumenta con el tiempo o, si tiene lugar un proceso de degradación del material (como, por ejemplo, la formación de una capa de óxido porosa), el valor de  $E_{ca}$  disminuye con el tiempo. La medida del potencial de circuito abierto es uno de los principales parámetros de corrosión y permite conocer el potencial en estado estacionario de la muestra bajo circuito abierto [42].

### **1.12.2 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica**

La Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) es una técnica relativamente moderna, ya que se comenzó a aplicar en los años setenta. Debe su existencia a la aparición de circuitos electrónicos suficientemente rápidos y sensibles para generar y analizar una señal de frecuencia y fase variable. Se trata de una técnica no destructiva (cuando se trabaja en condiciones de equilibrio), pero en la realidad el proceso de corrosión se lleva a cabo fuera del equilibrio, particularmente sensible a pequeños cambios en el sistema, que permite la caracterización de las propiedades de materiales y sistemas electroquímicos incluso en medios poco conductores.

La técnica consiste en la aplicación de una perturbación sinusoidal de potencial eléctrico de frecuencia variable al material estudiado y el registro de la respuesta en corriente dentro de una celda electroquímica. La impedancia se define como el cociente entre el potencial aplicado y la intensidad medida a la salida [43]. En muchos materiales y sistemas electroquímicos la impedancia varía con la frecuencia

del potencial aplicado en una forma que está relacionada con las propiedades de dichos materiales. Esto se debe a la estructura física del material, a los procesos electroquímicos que tengan lugar, o a una combinación de ambos. Por consiguiente, si se hace una medida de impedancias en un rango de frecuencias adecuado y los resultados se representan en unos ejes acorde a los datos obtenidos, es posible relacionar la impedancia con las propiedades físicas y químicas de los materiales y sistemas electroquímicos. A partir de las mediciones de desfase y de amplitud de la respuesta, es posible obtener la impedancia de transferencia electroquímica del material estudiado ( $Z^*$ ).

La corriente resultante tiene la misma frecuencia que el potencial aplicado pero diferente magnitud y fase [43]:

$$Z^* = \frac{E_0}{I_0} = \frac{E_0 \cdot \text{sen}(\omega \cdot t)}{I_0 \cdot \text{sen}(\omega \cdot t + \varphi)} = Z_0 \cdot \frac{\text{sen}(\omega \cdot t)}{\text{sen}(\omega \cdot t + \varphi)} \quad \text{Ecuación (8)}$$

Donde  $E_0$  es el potencial,  $I_0$  es la corriente,  $\omega$  es la frecuencia y  $\varphi$  es el desfase. De este modo, la impedancia puede expresarse en función de una magnitud  $Z_0$  y un desfase  $\varphi$ .

Al ser la impedancia un número complejo, se puede representar tanto en coordenadas cartesianas como polares. De la parte real  $Z'$  se puede calcular la conductancia (G) y de la parte imaginaria  $Z''$  la capacitancia (C). La relación entre la forma polar y la forma cartesiana se puede observar a partir de las siguientes expresiones:

$$Z^* = a \cdot \cos(\varphi) + b \cdot \text{sen}(\varphi)i = Z' + Z'' \cdot i = \frac{1}{G} - \frac{1}{\omega \cdot C} \cdot i \quad \text{Ecuación (9)}$$

$$|Z| = \sqrt{a^2 + b^2} \quad \text{Ecuación (10)}$$

$$\varphi = \tan^{-1} \left( \frac{b}{a} \right) \quad \text{Ecuación (11)}$$

La admitancia, que es la inversa de la impedancia, es la función de transferencia del sistema cuando la perturbación senoidal se superpone al potencial aplicado en modo potenciostático, mientras que la impedancia representa la función de transferencia del sistema en modo galvanostático, es decir, cuando la perturbación senoidal se superpone a la intensidad aplicada.

Existen dos formas de representar gráficamente los resultados de impedancia obtenidos de EIS:

**Diagrama de Nyquist** (figura 1.14), 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 este se basa en la forma que adoptan los espectros.

**Diagramas de Bode** (figura 1.15), donde se representan el logaritmo del módulo de la impedancia ( $\log|Z|$ ) y el desfase ( $\varphi$ ) en función del logaritmo de la frecuencia ( $\log f$ ). La información que se obtiene de este tipo de representación va encaminada sobre todo al comportamiento en función de la frecuencia.

La interpretación del espectro de impedancias requiere la selección de un modelo eléctrico apropiado que se ajuste a los datos experimentales. A través del modelo, las medidas obtenidas utilizando esta técnica proporcionan información relacionada con la resistencia de la solución, la resistencia de polarización y la capacitancia de la doble capa de Helmholtz. La resistencia de la solución se obtiene a altas frecuencias y los datos adquiridos a bajas frecuencias dan información de la cinética de la reacción. Según el modelo que se proponga y la forma de proponerlo, se puede obtener información de los parámetros característicos del mismo.

Como cualquier función de transferencia de un sistema, existen dos formas de abordar la obtención del modelo al que ajustar los datos experimentales:

Mediante un planteamiento teórico, en el que se propone una hipótesis de lo que está sucediendo. A partir de esta hipótesis se propone un modelo teórico y con los datos experimentales se busca conocer los parámetros de este modelo, que a su vez pueden relacionarse con las propiedades físicas y químicas del sistema.

Mediante un modelo experimental, en el que el sistema electroquímico se considera como una caja negra, pero que se utiliza para predecir su comportamiento futuro. Generalmente, este tipo de modelos suelen ser circuitos eléctricos cuya respuesta es equivalente al comportamiento de los datos experimentales. Si la amplitud de la perturbación es pequeña, una forma de saber si el sistema se puede considerar lineal o linealizado consiste en aplicar el test de Kramers-Kronig [44], según el cual, si el sistema es lineal se puede calcular  $Z''$  a partir de  $Z'$  y viceversa. Estos investigadores propusieron también que, si el sistema es lineal, entonces su comportamiento se puede describir a partir de una secuencia de circuitos sencillos del tipo mostrado en la Figura 1.13:

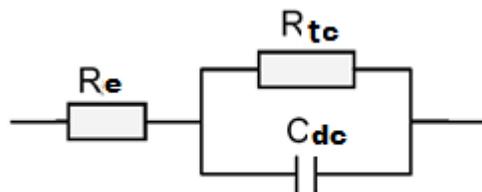


Figura 1.13. Circuito eléctrico equivalente sencillo.

El circuito equivalente representado en la Figura 1.13 corresponde al circuito equivalente más sencillo al que es posible ajustar los datos experimentales, cuando solo se tiene en cuenta la transferencia de carga. En este caso, la función de transferencia teórica,  $Z(\omega)$ , se representa mediante una combinación en paralelo de una resistencia  $R_{tc}$  y una capacitancia  $C_{dc}$ , ambas en serie con otra resistencia  $R_e$  [45,46]:

$$Z(\omega) = R_e + \frac{1}{\frac{1}{R_p} + i \cdot \omega \cdot C_p} \quad \text{Ecuación (12)}$$

$$\omega = 2\pi f \quad \text{Ecuación (13)}$$

$R_e$  representa la resistencia del electrolito, cuyo valor se puede calcular realizando un barrido a altas frecuencias.  $R_{tc}$  es el término de la resistencia a la transferencia de carga. La capacitancia de la doble capa ( $C_{dc}$ ) está relacionada con las interacciones que tienen lugar en la interfase electrodo/electrolito. Además,  $\omega$  es la frecuencia en rad/s (siendo  $f$  la frecuencia en Hz) e  $i$  es la unidad imaginaria.

Para sistemas más complejos se pueden proponer circuitos equivalentes más complicados. De todos modos, es conveniente realizar siempre una primera aproximación del comportamiento electroquímico del sistema a circuitos básicos para obtener un primer acercamiento.

A partir de un esquema eléctrico dado, como el que se expone en la Figura 1.13, es posible representar de diversas formas los parámetros obtenidos en los experimentos de EIS.

De la ecuación (9) se deduce que  $Z(\omega)$  tiene componente real e imaginaria, es decir,  $Z(\omega) = a + b \cdot i$ . Si se representa la parte imaginaria  $b$  con signo negativo en función de la parte real ( $a$ ), se obtiene el gráfico de Nyquist (Figura 1.14). Es el sistema de representación más utilizado y la información que proporciona se basa en la forma que adoptan los espectros. Cada punto del diagrama de Nyquist representa el valor de impedancia a una frecuencia. Los datos a bajas frecuencias se encuentran en la parte derecha del diagrama, mientras que los datos a frecuencias altas están a la izquierda del mismo.

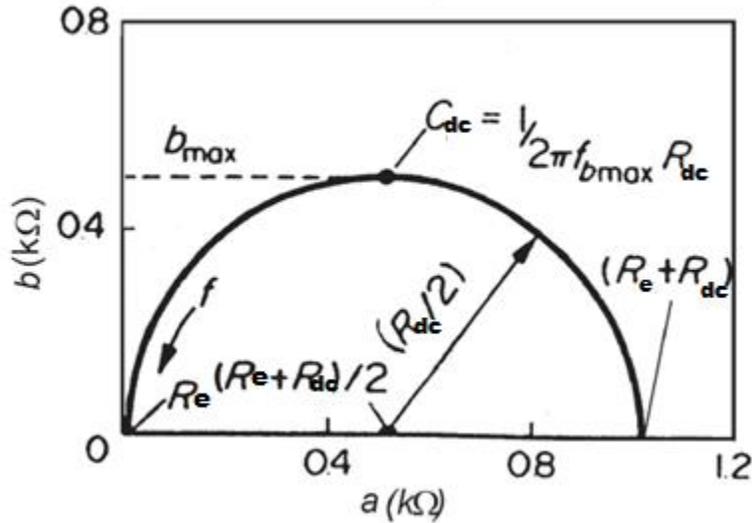


Figura 1.14. Diagrama de Nyquist de un circuito eléctrico simple.

Esta representación permite identificar diferentes parámetros obtenidos en el ensayo de EIS. Por ejemplo, de los cortes con el eje real se puede obtener el valor de la resistencia a la transferencia de carga o resistencia de polarización ( $R_{tc}$ ) y la resistencia eléctrica del electrolito de trabajo ( $R_e$ ). Del valor de la frecuencia en el punto máximo se puede calcular el valor de la capacitancia de la doble capa electroquímica ( $C_{dc}$ ). A partir de dichos parámetros pueden efectuarse comparaciones y estimaciones del comportamiento frente a la corrosión del material estudiado.

En muchos sistemas reales el plano complejo de impedancias contiene, en vez de un semicírculo, un arco de círculo con el centro por debajo del eje real, lo cual ha sido atribuido a la rugosidad y falta de homogeneidad de la superficie del sólido [40]. Para tener en cuenta el desfase independiente de la frecuencia entre el potencial alterno y su respuesta en corriente, se emplea un elemento de fase constante (CPE por sus siglas en inglés). El CPE se define en representación de impedancia como:

$$Z(\omega) = Z_0 \cdot (i \cdot \omega)^{-n} \quad \text{Ecuación (14)}$$

Donde  $Z_0$  es el CPE,  $\omega$  es la frecuencia angular en rad/s y  $n$  es el coeficiente de idealidad. Dependiendo de  $n$ , el CPE puede representar una resistencia ( $n = 0$ ), una capacitancia ( $n = 1$ ), una inductancia ( $n = -1$ ) o una impedancia de Warburg para  $n = 0,5$ . Por lo tanto, mediante el uso del concepto del CPE, se obtiene un excelente ajuste de los datos experimentales. Estos elementos, que podrían ser descritos mediante un sistema homogéneo de ecuaciones diferenciales parciales, son indicativos de la cinética electroquímica y de las limitaciones difusivas.

Recientemente, muchos autores han empleado el CPE para modelar la dispersión de frecuencia correspondiente a distintos fenómenos físicos, tales como heterogeneidad superficial resultante de la rugosidad superficial, presencia de impurezas, dislocaciones, fractalidad, distribución de focos activos, adsorción de inhibidores o formación de capas porosas [47,48].

Los resultados también pueden ser interpretados mediante los diagramas de Bode (Figura 1.15), donde el logaritmo de la magnitud de la impedancia ( $\log |Z|$ ) y el ángulo de desfase ( $\varphi$ ) se representan en función del logaritmo de la frecuencia ( $\log(f)$ ) [44].

En estos diagramas es posible detectar las regiones que son dominadas por elementos resistivos tales como  $R_e$  (resistencia del electrolito) y  $R_{tc}$  (resistencia de polarización), en las que se observa una pendiente de cero, y en las regiones dominadas por los elementos capacitivos, caracterizadas por una pendiente de valor -1. En el caso ideal, mediante la observación del trazo generado por el desfase y  $\log(f)$ , se determina el pico máximo ( $\varphi_{max}$ ), que es la frecuencia en la que el desfase entre los elementos resistivos y capacitivos es máximo [43].

Ahora bien, para lograr resultados confiables es necesario trabajar con un intervalo de frecuencias muy dinámico, de un mínimo de 7 décadas, con un límite inferior sumamente bajo, de al menos 1 mHz.

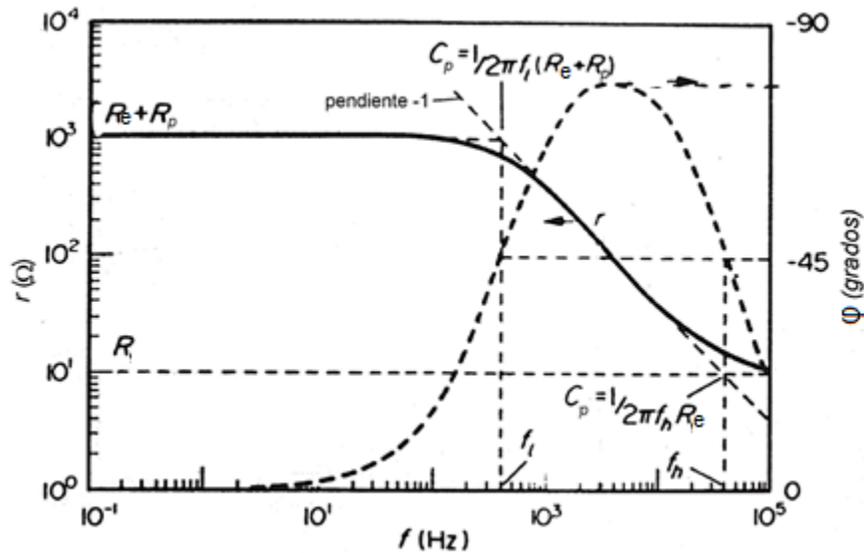


Figura 1.15. Diagramas de Bode de un circuito eléctrico simple.

Diversas aplicaciones industriales usan la técnica de EIS para el control de calidad de metales recubiertos con capas de pintura o dieléctricos, y su comportamiento en medios corrosivos [48, 49], debido a la elevada cantidad de información que permite obtener y a la elevada sensibilidad que presenta a variaciones del medio, del equipo o del sistema estudiado, esta técnica requiere la realización de ensayos en condiciones muy controladas.

### 1.12.3 Teoría del potencial mixto

El sustento que ofrece la termodinámica para el estudio de la corrosión está basado en que cualquier reacción es reversible y está en equilibrio, lo cual, en el caso de las reacciones de corrosión, no ocurre, sino por el contrario, estas son primordialmente irreversibles y fuera del equilibrio.

La teoría del potencial mixto, indica que las reacciones de media celda que conforman la reacción de corrosión, cada una se polariza o cambia su potencial hasta un valor intermedio, que resulta de la mezcla de ambos potenciales de electrodo. Esto se debe a que no pueden coexistir de manera separada esos

potenciales sobre la misma superficie conductora. A ese potencial mixto o mezcla se le asigna como "potencial de corrosión" ( $E_{corr}$ ) y en cuyo punto, tanto la velocidad de la reacción anódica como la de la reacción catódica son iguales, de lo cual se deriva que la velocidad de disolución anódica, proveniente de la densidad de corriente anódica  $i_a$ , es igual a la velocidad de corrosión derivada de la densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ), expresada en términos de densidad de corriente, es decir:

$$i_a = i_c = i_{corr} \quad \text{Ecuación (15)}$$

#### 1.12.4 Polarización potenciodinámica

La cantidad de información obtenida de las medidas de corrosión electroquímica se incrementa, cuando el intervalo de potencial de polarización es más amplio. La técnica de polarización potenciodinámica, proporciona información acerca de la cinética de la corrosión y de la tendencia del electrodo de trabajo a pasivarse. Con esta técnica electroquímica, se obtiene información que no puede ser obtenida por la técnica de polarización lineal o por la técnica de extrapolación de Tafel. Además, esta técnica permite el estudio de la corrosión uniforme y de la corrosión localizada. El rango de potencial de esta técnica es amplio, iniciando en la zona catódica en -250mV pasando por el  $E_{corr}$  y finalizando en la zona anódica en 1600mV aproximadamente. Las curvas de polarización potenciodinámica, tienen una curva de polarización catódica, que es similar a la curva de polarización catódica de las gráficas de Tafel y también tienen una curva de polarización anódica, pero ésta, se extiende sobre un ancho intervalo de potencial y es a menudo mucho más compleja que las curvas de polarización anódica de las gráficas de Tafel.

### 1.12.5 Extrapolación de Tafel

La técnica de extrapolación de Tafel, proporciona otra forma de determinar la velocidad de corrosión de una muestra metálica, de igual forma se puede expresar en unidades de velocidad de penetración o en unidades de velocidad de pérdida de masa. Con las gráficas de Tafel, se puede determinar qué tipo de cinética controla la velocidad de la reacción electroquímica (control por transferencia de carga o activacional, o control por difusión). La técnica de extrapolación de Tafel se aplica en un intervalo de  $\pm 200$  mV a  $\pm 300$  mV a partir del  $E_{\text{corr}}$ .

La figura 1.16 muestra la estructura y las partes principales que componen una gráfica de Tafel. La dirección positiva del potencial del electrodo de trabajo, indica una condición de oxidación progresiva en dicho electrodo (curva de polarización anódica). La dirección positiva es también llamada dirección noble, porque los potenciales de corrosión de los metales más nobles, tal como el oro, son más positivos que los metales base no pasivos. La dirección negativa del potencial del electrodo de trabajo, a menudo llamada la dirección activa, está asociada con la reducción (curva de polarización catódica) y consecuentemente con los potenciales de corrosión de metales activos [51].

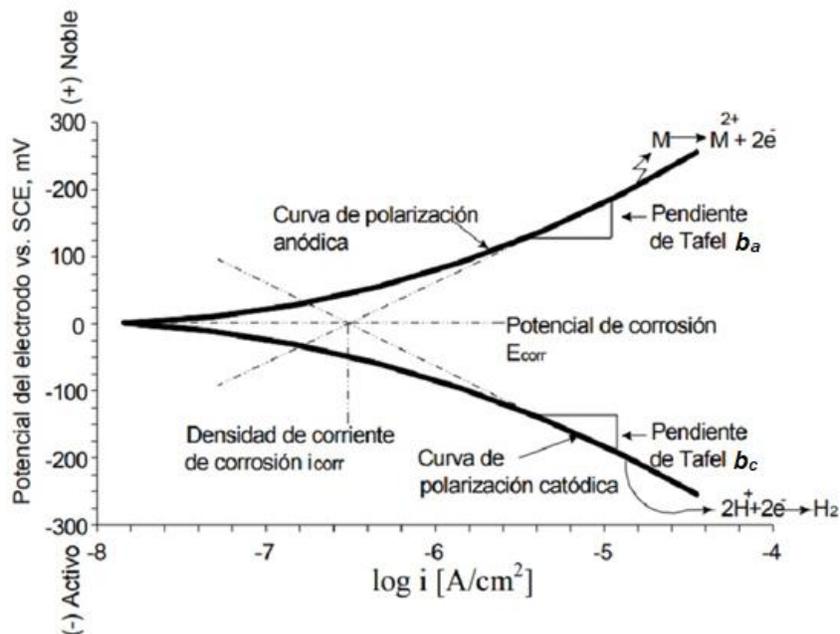


Figura 1.16 Ejemplo de la composición de una curva Tafel.

Es recomendable que, en el eje de los potenciales, se indique el electrodo de referencia utilizado contra el cual se midieron los potenciales. Cuando el potencial es graficado contra el logaritmo de la densidad de corriente, sólo los valores absolutos de la densidad de corriente pueden ser graficados [45]. La figura 1.16 también muestra las pendientes de Tafel  $b_a$  y  $b_c$ , éstas tienen unidades de mV sobre década, donde una década es un orden de magnitud de densidad de corriente.

La figura 1.17 ilustra cómo estimar la pendiente catódica de Tafel ( $b_c$ ). En este ejemplo la pendiente catódica de Tafel ( $b_c$ ) es:  $b_c = (0.125 \text{ Volts}) / (1 \text{ década}) = 0.125 \text{ Volts/década} = 125 \text{ mV/década}$ .

Para que se cumpla el comportamiento tafeliano los valores de las pendientes deben de ser mayores a 120 mV/década.

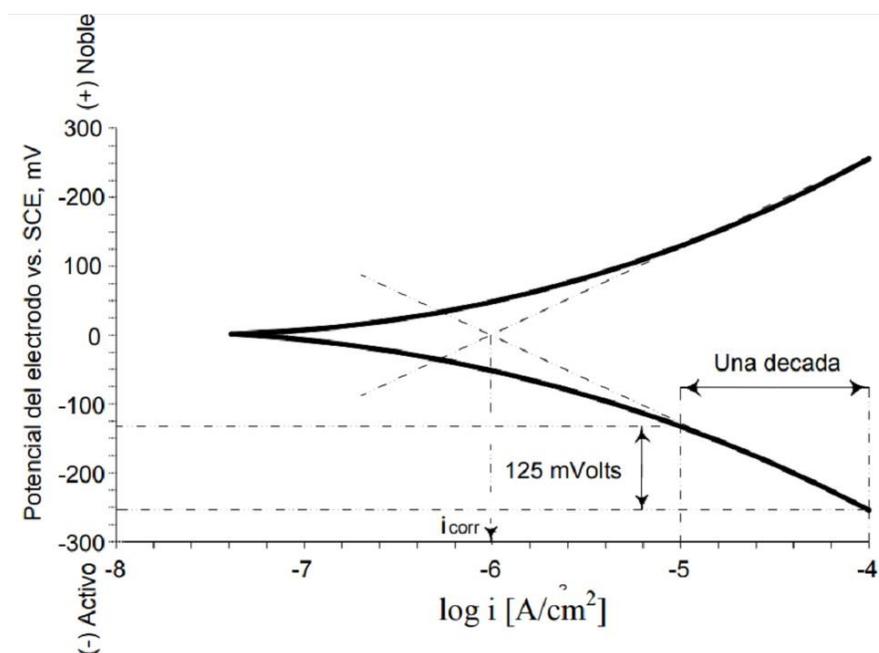


Figura 1.17. Determinación de pendiente anódica y catódica.

Los valores de las pendientes de Tafel pueden ser usadas en los datos de resistencia a la polarización ( $R_p$ ) cuando se desea mayor precisión en las

velocidades de corrosión. La densidad de corriente de corrosión es leída directamente desde una gráfica de Tafel sin la necesidad de calcular las pendientes de Tafel o usar la ecuación de Stern-Geary (ecuación 16). Las figuras 1.16 y 1.17 muestran la extrapolación de las partes lineales de las curvas de polarización (anódica y catódica) para obtener la densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ).

$$i_{corr} = \frac{b_a * b_c}{2.3 * (b_a + b_c)} * \frac{1}{R_p} \quad \text{Ecuación. (16)}$$

### 1.13 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

La microscopia electrónica de barrido se basa en el principio de la microscopia óptica en la que se sustituye el haz de luz por un haz de electrones. Con esto conseguimos una resolución muy superior a cualquier instrumento óptico.

Su funcionamiento consiste en hacer incidir un barrido de haz de electrones sobre la muestra (figura 1.18). Los tipos de muestra que se puede analizar con el microscopio electrónico pueden ser de naturaleza conductora o no, cuando se quiere analizar una muestra no conductora esta es generalmente recubierta con una capa muy fina de oro o grafito, lo que le otorga propiedades conductoras.

Al interactuar el haz con la superficie de la muestra se generan, principalmente, las siguientes señales:

- Electrones retrodispersados (Backscattered Electron, BSE).
- Electrones secundarios (Secondary Electron, SE).

Además de radiación electromagnética (rayos X) y otras partículas menos significativas.

El microscopio se encuentra internamente equipado con unos detectores que captan la energía y la transforman en imágenes y datos:

Detector de electrones secundarios: (SEI, Image) con los que se obtienen las imágenes en alta resolución de la morfología de la superficie de la muestra.

Detector de electrones retrodispersados: (BEI, Backscattered Electron Image) con menor resolución de imagen, pero mayor contraste para obtener la topografía de la superficie y composición química.

Detector de energía dispersiva: (EDS, Energy Dispersive Spectrometer) detecta los rayos X generados y permite realizar un análisis espectrográfico de la composición de la muestra.

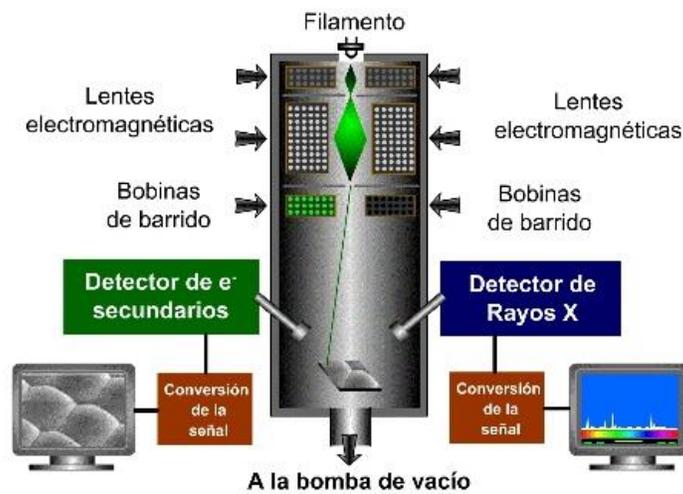


Figura 1.18. Esquema básico del funcionamiento del MEB [52].

### 1.13.1 Electrones Retordispersados (BSE)

Si el haz de electrones desviado elásticamente se dispersa de nuevo fuera de la muestra, los electrones se denominan retrodispersados (backscattered electron, BSE). Un BSE puede tener un rango de energía de 50 eV a casi la energía del propio haz incidente. Pero, sin embargo, la mayoría de los electrones retrodispersados retienen al menos 50% de la energía del haz incidente.

La variación de emisión de electrones retrodispersados (electrones de alta energía) dependerá de la composición de la muestra, distinguiendo así la variación de señal causada por la diferencia en el número atómico promedio, la orientación cristalográfica, etc. Y nos proporcionan, de ese modo, información adicional sobre la distribución de la composición de la superficie de la muestra.

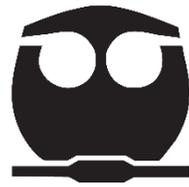
### **1.14 Espectroscopia de Plasma ICP-OES**

El plasma de acoplamiento inductivo (ICP) es una fuente de ionización que junto a un espectrofotómetro de emisión óptico (OES) constituye el equipo de ICP-OES.

En esta técnica, la introducción continua de la muestra líquida y un sistema de nebulización forma un aerosol que es transportado por el Argón a la antorcha del plasma, acoplado inductivamente por radio frecuencia. En el plasma, debido las altas temperaturas generadas, los analitos son atomizados e ionizados generándose los espectros de emisión atómicos de líneas características. Los espectros son dispersados por la red de difracción y el detector sensible a la luz se encarga de medir las intensidades de las líneas. La información es procesada por el sistema informático, el cual nos muestra los resultados de una forma amigable y sencilla, como lo son los porcentajes de elementos presentes en la muestra.

Los análisis que se ofrecen incluyen prácticamente todos los elementos de la tabla periódica en una amplia variedad de muestras líquidas y sólidas.

# Capítulo 2



# Hipótesis

## **2 Hipótesis**

La eficiencia de la cafeína y la nicotina como potenciales inhibidores de la corrosión será superior a 90% en solución de sulfuros, disminuyendo notablemente el empañamiento de la plata.

# Capítulo 3



# Objetivos

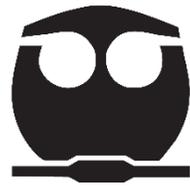
### **3 Objetivo general**

Determinar la eficiencia de la cafeína y la nicotina como potenciales inhibidores de corrosión en función de la concentración del inhibidor en solución de sulfuros.

#### **3.1 Objetivo particular**

Analizar termodinámicamente la inhibición de la corrosión de los dos inhibidores en plata.

# Capítulo 4



# Metodología de trabajo

## **4 Metodología de trabajo**

### **4.1 Caracterización de la plata 0.925**

#### **4.1.1 Preparación superficial (Metalografía)**

Se realizó desbaste con lijas de carburo de silicio, en el siguiente orden (número de lija), 600, 1000, 1500, 2000. Posteriormente se realizó pulido fino (a espejo) con alúmina de 1  $\mu\text{m}$ . La aleación se atacó con persulfato de amonio para revelar la microestructura y se observó al microscopio óptico.

#### **4.1.2 Microscopio Electrónico de Barrido**

La preparación de muestras analizadas en microscopio electrónico de barrido siguió la misma secuencia que para la metalografía, solo que sin ataque químico; se limpiaron en alcohol metílico dentro de una cuba ultrasónica, para retirar partículas residuales de alúmina. Posteriormente las piezas se colocaron en inmersión con las soluciones de inhibidores (previamente seleccionado con EIS), 50 ppm de cafeína y Nicotina, además de la solución testigo y sin ataque.

Las condiciones y el equipo con el que se tomaron las imágenes y microanálisis son: JEOL JSM-5900LV, Scanning Electron Microscope; Voltaje de aceleración: 20kV, aumentos: 500X, 1000X, WD= 11mm, spot size= 38, señal: BSK.

## **4.2 Preparación de soluciones**

Se preparó una solución de sulfuro de amonio, para simular el medio en el cual la plata es empañada por el sulfuro. La solución de sulfuro de amonio es la que se emplea comúnmente para resaltar el trabajo escultórico en plata (*niello*). La concentración de la solución que se preparó fue de 0.07% wt de sulfuro de amonio.

Se realizaron pruebas para ensayar los inhibidores en distintas concentraciones, se tomó un blanco, la prueba que solo llevó la solución de sulfuro de amonio, y posteriormente se le adicionó a esa solución las concentraciones de: 5ppm, 10ppm, 20ppm, y 50 ppm, de cada uno de los inhibidores, en este caso cafeína y nicotina por separado.

## **4.3 Celda electroquímica**

Se utilizó un arreglo típico de 3 electrodos; donde el electrodo de trabajo fue la plata 0.925, como electrodo auxiliar una barra de grafito y electrodo de referencia de Ag/AgCl. Las mediciones fueron obtenidas con un potenciostato/galvanostato Gill AC.

## **4.4 Secuencia de pruebas electroquímicas**

### **4.4.1 Medición de potencial a circuito abierto (OCP)**

La medición de OCP se realizó contra electrodo de Ag/AgCl en un equipo Gill AC durante 5 minutos.

#### **4.4.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)**

Las condiciones a las cuales se realizaron las pruebas de EIS fueron: amplitud de señal de 20 mV en un intervalo de frecuencias de 10 kHz a 10 mHz.

#### **4.4.3 Polarización Potenciodinámica (PP).**

La PP se aplicó con un sobrepotencial de  $\pm 300$  mV a partir del potencial de reposo, con una velocidad de barrido de 1 mV/segundo.

# Capítulo 5



## Resultados y discusión de resultados

## 5 Resultados y Discusión de resultados

### 5.1 Caracterización de plata

#### 5.1.1 Metalografía

A continuación, se presenta la metalografía para la aleación de plata 0.925.

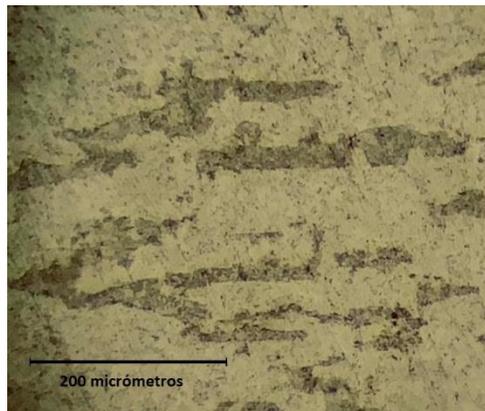


Figura 5.1. Metalografía de la aleación plata 0.925, aumento 1000X.

En la figura 5.1 se muestra la microestructura de la plata, se observan dos fases, una fase clara que es la plata, ya que forma la matriz de la aleación y se presenta en mayor cantidad. La otra fase es de un tono oscuro y son “islas” de cobre en forma de placas, esto es debido a la manufactura de la aleación, ya que para la fabricación de placas de plata 0.925 se laminan y se tratan térmicamente, debido a esos tratamientos la morfología del cobre cambia segregándose a “islas” o cúmulos ricos en cobre. La figura 5.1 también muestra partículas redondas, éstas son inclusiones de alúmina o de la lija de carburo de silicio.

### 5.1.2 Espectroscopia de Plasma ICP-OES

Se analizó la aleación con ICP-Plasma para verificar que la aleación con la cual se estaba trabajando era efectivamente plata Sterling, tabla 5.1.

Tabla 5.1. Resultados obtenidos por el ICP – Plasma

Composición Química ICP- Plasma	
Cu	7.26%
Fe	0.05%
Ni	0.01%
Ag	92.68%
Total	100%

Con los resultados obtenidos por el ICP -Plasma se confirma que las placas con las cuales se trabajó son de una plata Sterling, lo que significa que contiene 92.5% de plata y el resto cobre y elementos trazas.

### 5.1.3 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Para el análisis con microscopia electrónica de barrido se tomaron imágenes de las superficies de la plata, atacada con solución sin inhibidor y con la solución adicionándole la cantidad óptima de inhibidor encontrada con EIS. A continuación (Figura 5.2), se presentan los resultados:

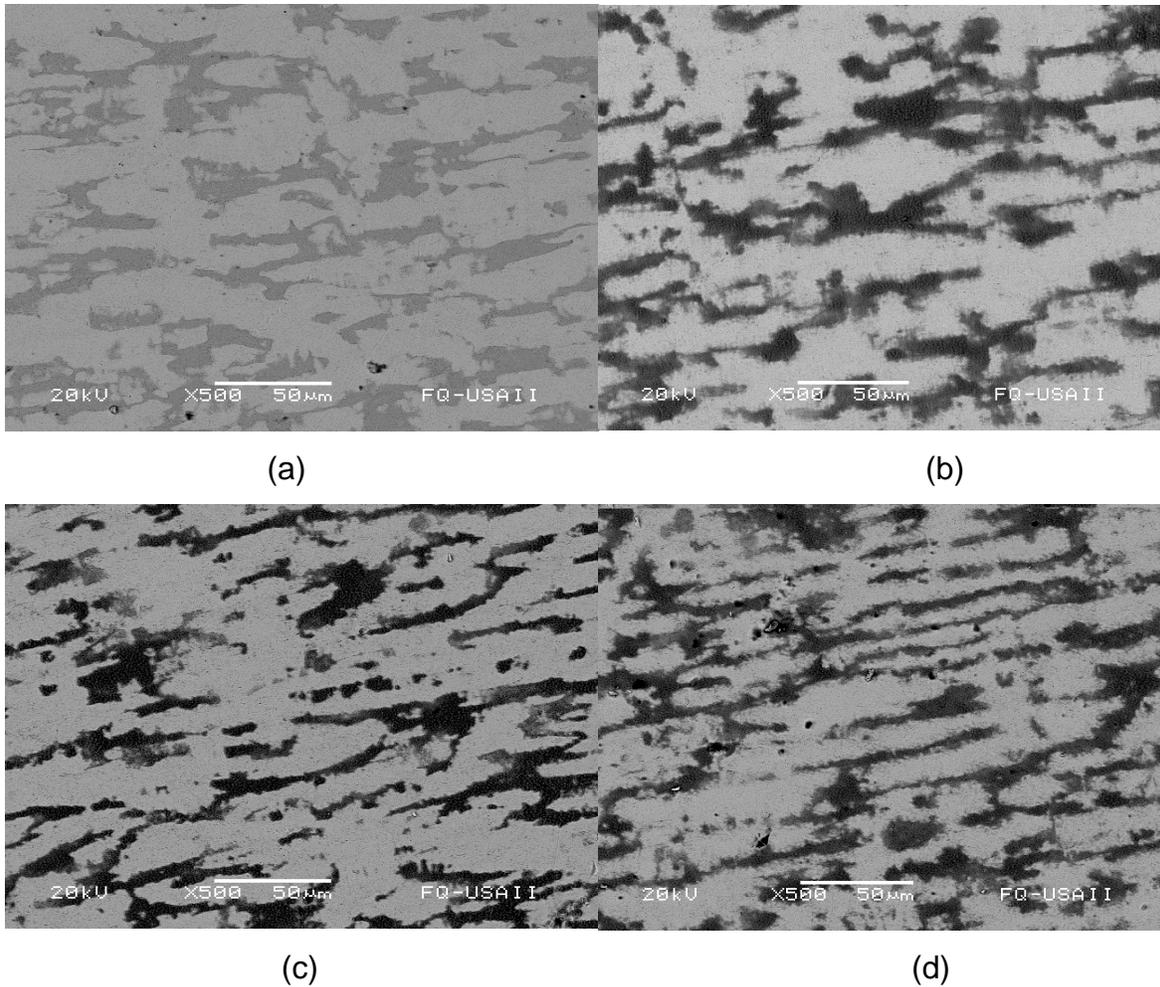


Figura 5.2. Imágenes de MEB al mismo aumento (500 X), Tipo de señal electrones retrodispersados, (a) placa de plata sin ataque; (b) placa de plata con ataque de sulfuro de amonio; (c) placa de plata con 50 ppm de nicotina; (d) placa de plata con 50 ppm de cafeína.

En la figura 5.2 se muestran las imágenes obtenidas con el MEB, la señal con la que se analizó fue electrones retrodispersados; en el inciso (a) se muestra la superficie de la placa de plata Sterling, en la cual se pueden observar dos fases, la fase clara es la plata, ya que tiene un número atómico mayor con respecto al cobre, mientras que el cobre se encuentra presente en las zonas más oscuras; en el inciso (b) se muestra el ataque del sulfuro sobre la superficie de la placa, el ataque de sulfuro se presenta localizado en las zonas ricas en cobre. Comparando (a) y (b) se

puede observar que hay un cambio en el color en la zona rica en plata, ya que disminuye el área en el que se encuentra la plata, debido a la presencia del sulfuro.

En el inciso (c) y (d) se presenta la plata con la presencia de nicotina y cafeína; comparando la presencia de sulfuro entre las imágenes se observa que el inciso (c) presenta menor área con presencia de sulfuro.

Se presenta el microanálisis realizado para cada una de las condiciones de trabajo (Figuras 5.3 a 5.10). Se colocan los incisos en las figuras para referir las condiciones a las cuales se prepararon las muestras en cada análisis.

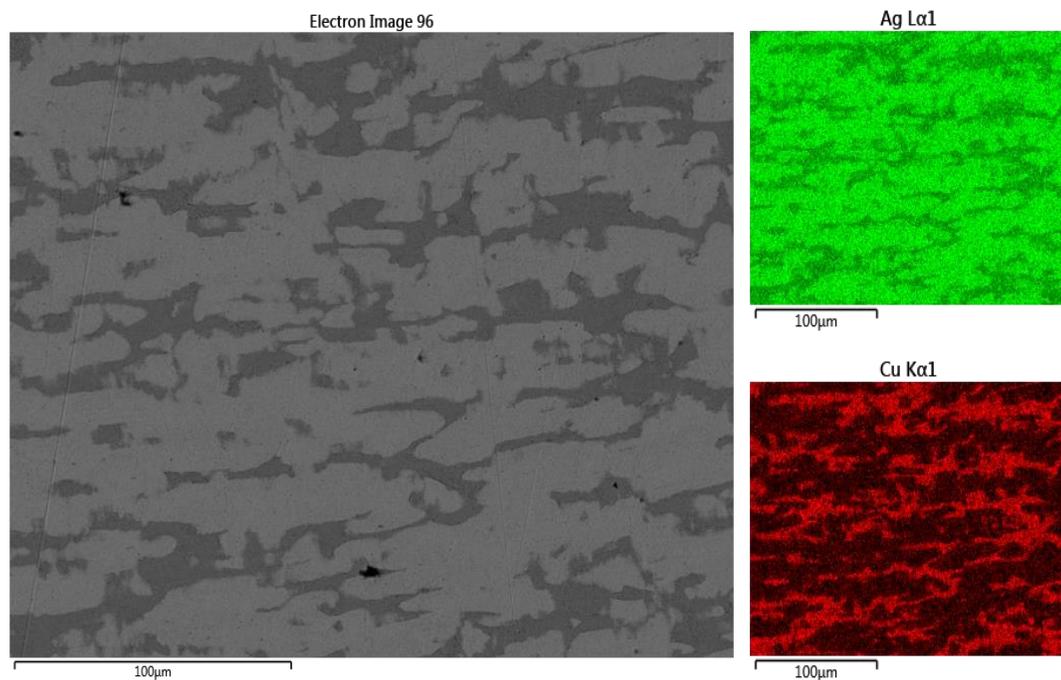


Figura 5.3. Mapeo elemental de la placa de plata sin ataque a 500X. (a)

En la figura 5.3 se presenta el mapeo elemental de una zona de la placa de plata, donde se muestra la distribución de los elementos encontrados sobre la superficie, como matriz se encuentra la plata y formando cúmulos o “islas” se encuentra el cobre.

La distribución del cobre en la aleación muestra zonas de solución sólida de cobre en plata, mientras que hay otras zonas en las que la solución sólida presenta mayor

contenido de cobre, esto se puede confirmar con el espectro de composición química que se obtuvo para cada una de las fases de la aleación.

En la figura 5.4 se presenta el espectro de composición para cada fase: para la fase oscura, espectro 394, se tiene que el porcentaje de cobre es de 28% y la plata se presenta en un 68.8%, mientras que para la fase clara, espectro 395, el porcentaje de cobre está en 7.3% y el porcentaje de plata es de 89.7%; lo que confirma la diferencia entre cada una, resultado de la manufactura de la plata Sterling, en este caso, la presencia de zonas ricas en cobre puede ser un factor que influya en el empañamiento de la aleación.

Se presentan los mapeos y espectros para las condiciones de ataque con sulfuro de amonio, 50 ppm de nicotina y 50 ppm de cafeína.

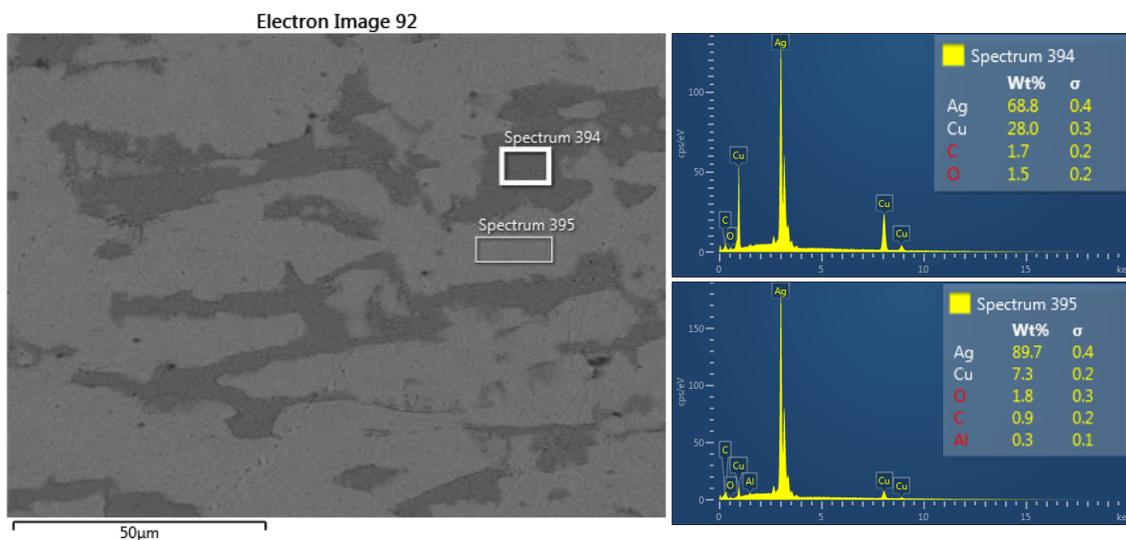


Figura 5.4. Espectros de composición química para las dos fases presentes en la aleación (a).

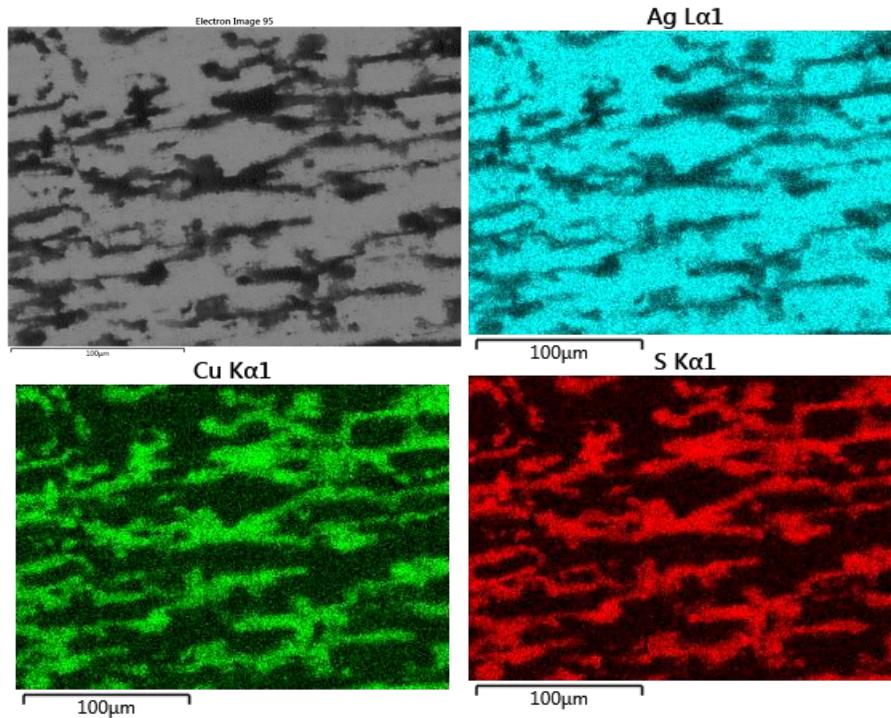


Figura 5.5. Mapeo elemental de la placa de plata con ataque a 500X. (b)

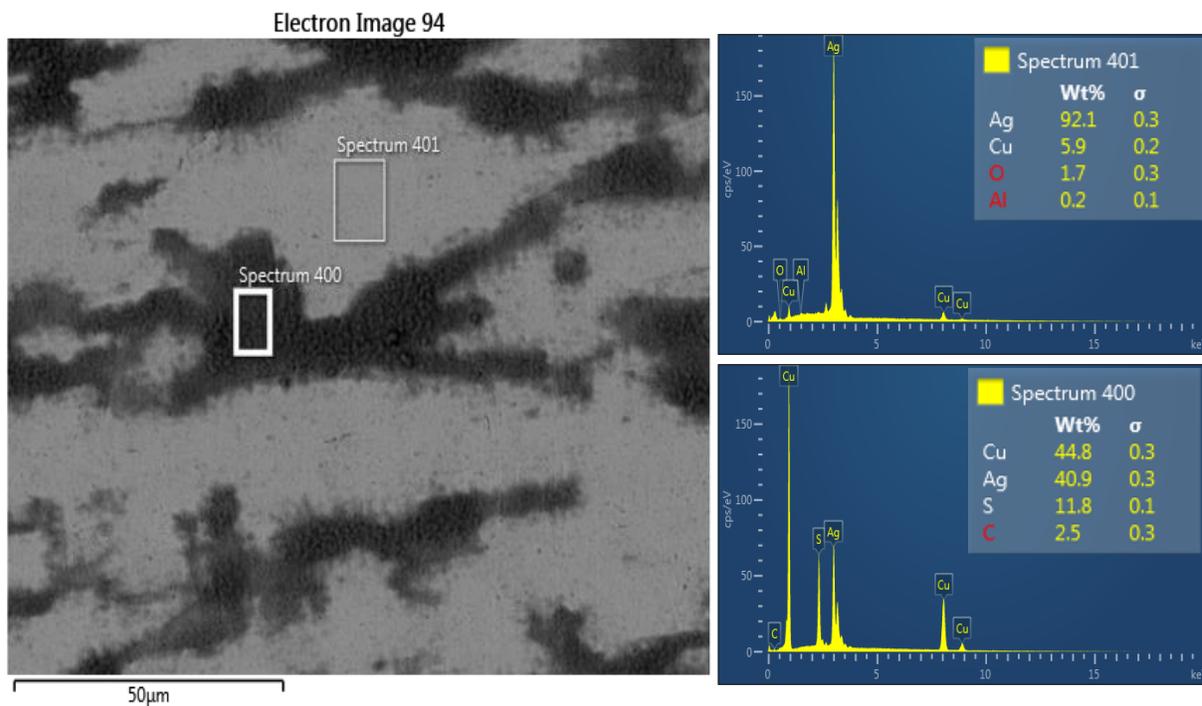


Figura 5.6. Espectros de composición química para las dos fases presentes en la aleación con ataque a 1000X (b).

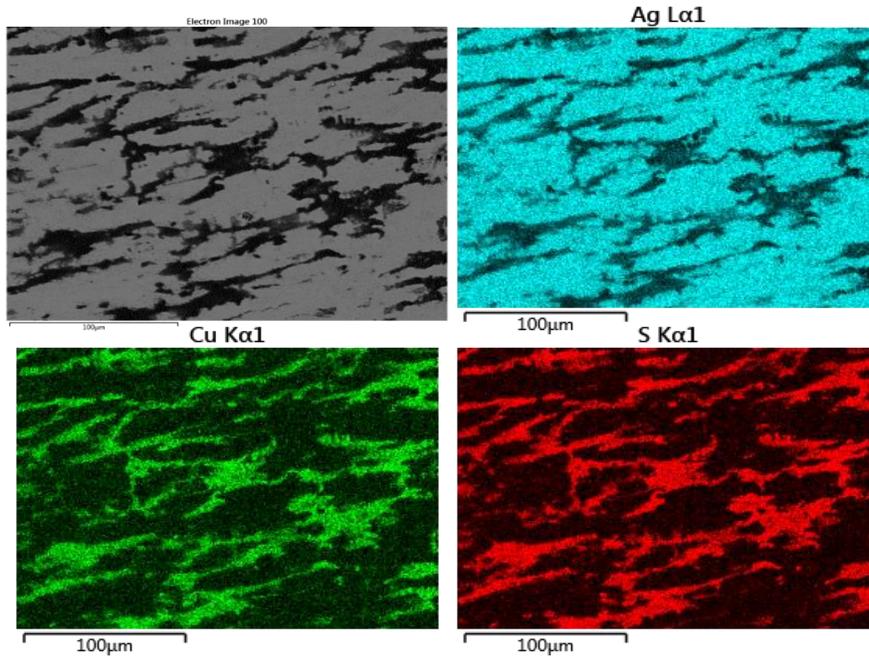


Figura 5.7. Mapeo elemental de la placa de plata con Nicotina a 500X. (c).

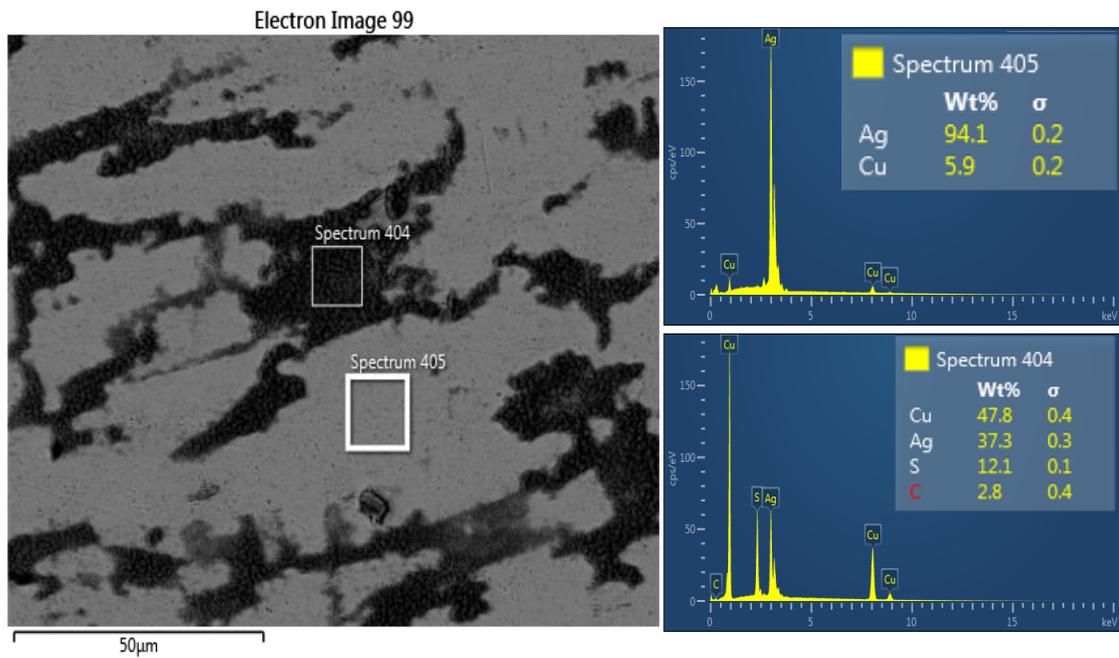


Figura 5.8. Espectros de composición química para las dos fases presentes en la aleación con Nicotina a 1000X (c).

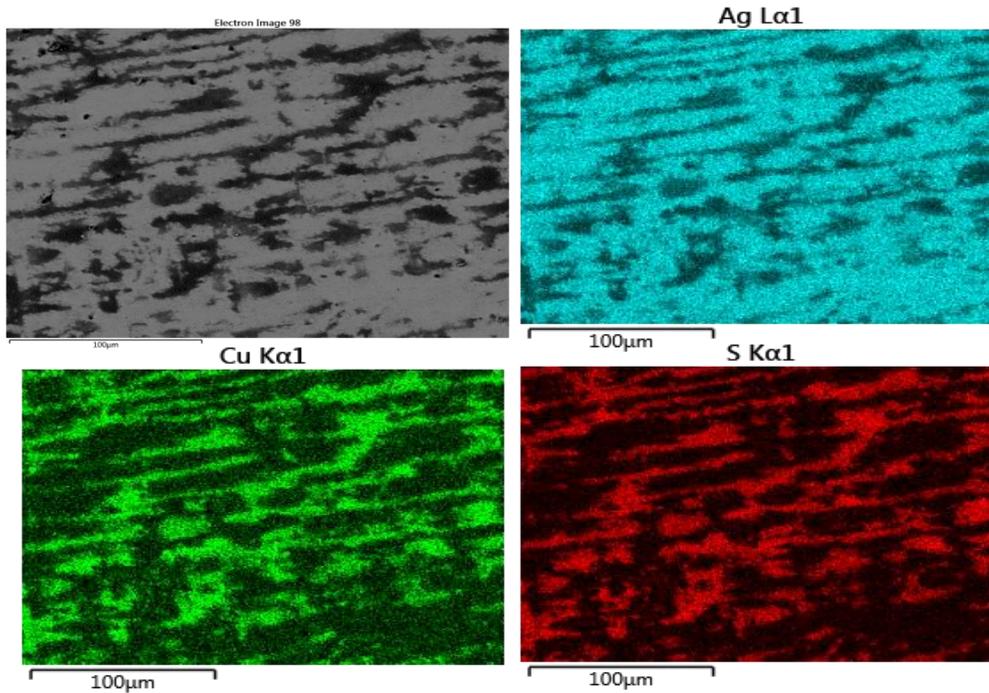


Figura 5.9. Mapeo elemental de la placa de plata con Cafeína a 500X. (d).

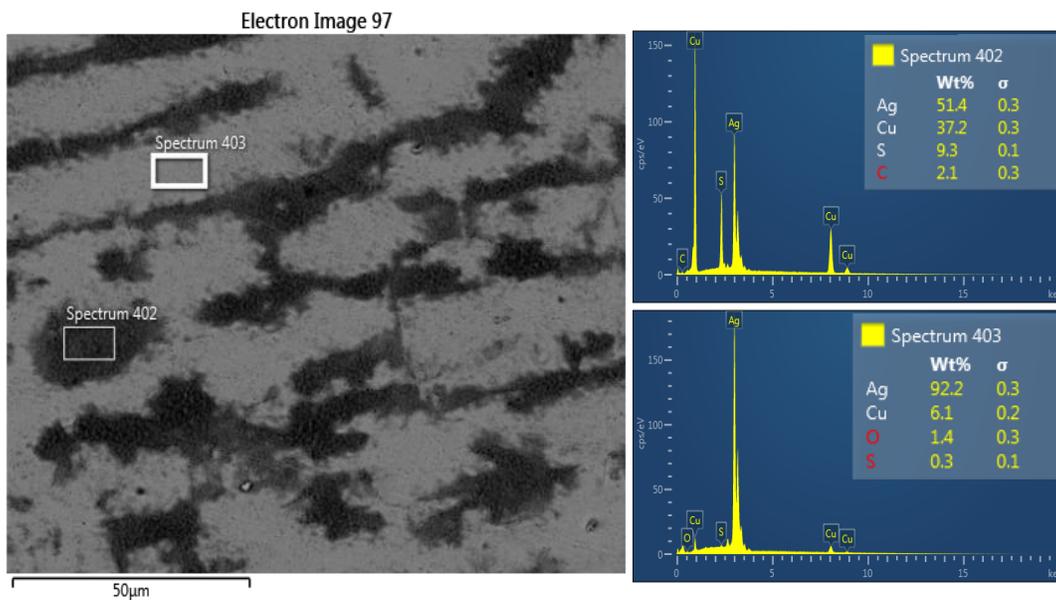


Figura 5.10. Espectros de composición química para las dos fases presentes en la aleación con Cafeína a 1000X (d).

Para las figuras 5.5, 5.7 y 5.9 el ataque del sulfuro está relacionado con la presencia del cobre; se encuentra en menor proporción en las zonas ricas en plata y para el caso de la nicotina las zonas ricas en plata quedan libres de la presencia del sulfuro, también la cantidad total de sulfuro en la superficie se ve disminuida gracias a la presencia de la nicotina.

Se puede observar el efecto de cada inhibidor en la superficie de la muestra, comparando las figuras 5.8 y 5.10, en el caso de la nicotina el azufre se encuentra en menor cantidad y cubre menor área, mientras que en el caso de la cafeína el azufre se encuentra en mayor cantidad y cubre mayor área.

## **5.2 Potencial a circuito abierto en función del tiempo**

La aplicación de la técnica electroquímica de potencial a circuito abierto es utilizada comúnmente para observar el comportamiento del sistema en contacto con el electrolito y dar seguimiento su respuesta con el paso del tiempo. Se presenta la respuesta del potencial de la plata en contacto solo con solución de sulfuro de amonio (testigo) y adicionando nicotina y cafeína en diferentes concentraciones, 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm y 50 ppm.

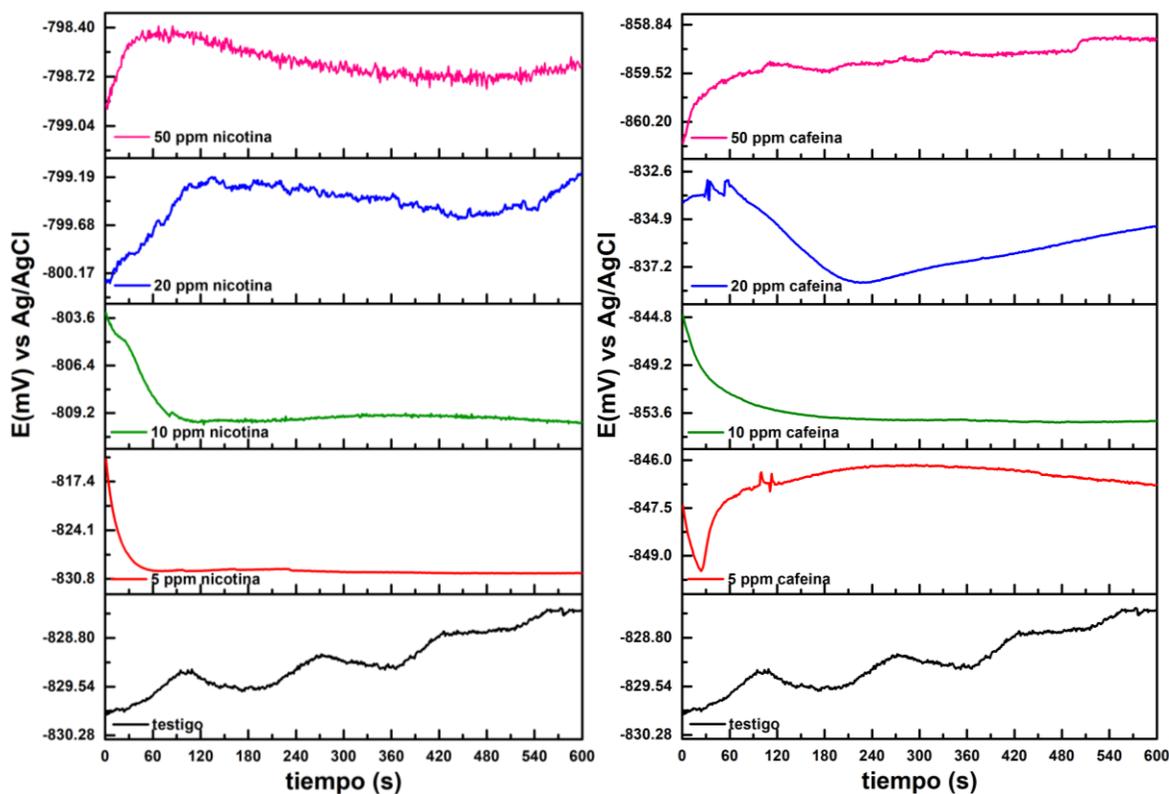


Figura 5.11. Potencial en función del tiempo del testigo, cafeína y nicotina a diferentes concentraciones.

En la figura 5.11 se presenta el potencial del sistema en las diferentes pruebas realizadas; en la gráfica que pertenece al testigo se observa que el potencial tiene ligeras variaciones, esto es debido a la reactividad de la solución con el metal, ya que solo con ponerlos en contacto la superficie de la plata comienza a empañarse y por ende a formarse una capa de sulfuro de plata, debido a la formación de ésta, el potencial presenta un desplazamiento de 1.5 mV muy pequeño con respecto al tiempo de la prueba, estabilizando el potencial en -828 mV vs Ag/AgCl.

Para el caso de las pruebas con inhibidor, se observa que el potencial para la nicotina y cafeína se logra estabilizar a los 2 minutos y medio. Para los potenciales de las pruebas de 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm y 50 ppm de nicotina no hay variación

del potencial y éste se estabiliza en un valor de -830, -809, -799 y -798 mV vs Ag/AgCl, respectivamente.

Los potenciales para las soluciones con nicotina presentan una variación en el primer minuto, esto puede deberse a la acción del inhibidor sobre la superficie de la plata ayudando a estabilizar el potencial en poco tiempo, ésta variación también la presentan las pruebas con cafeína; para las concentraciones de 5 ppm y 10 ppm de cafeína la estabilidad del potencial se da a valores de -846 mV vs Ag/AgCl para el primer caso y -853 mV vs Ag/AgCl para el segundo; en el caso de la concentración de 20 ppm y 50 ppm de cafeína el desplazamiento de potencial no es significativo, ya que solo varía 2 mV en los diez minutos que duró la prueba y sus potenciales se estabilizaron en -836 y -859 mV vs Ag/AgCl, correspondientemente.

### 5.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

A continuación, se muestran los resultados obtenidos de la técnica de EIS, los cuales son diagramas de Nyquist y Bode, de las pruebas con nicotina y cafeína (figura 5.12 y 5.13).

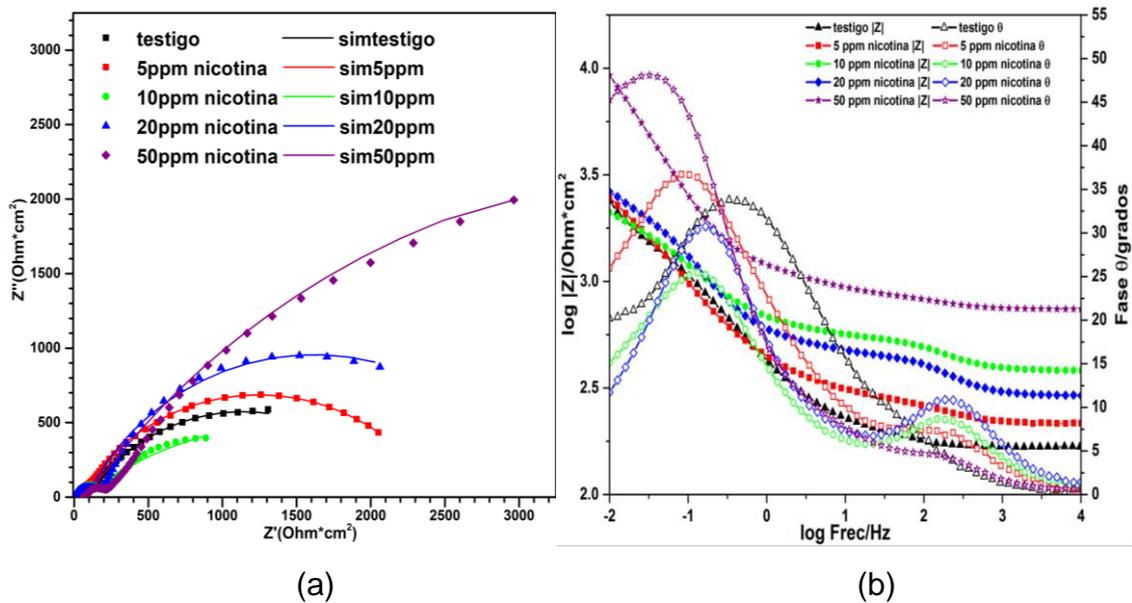


Figura 5.12. Diagramas de Nyquist (a) y Bode (b), para nicotina a diferentes concentraciones.

En la figura 5.12.(a) se muestra la representación más común para el análisis de la técnica de EIS, aplicado al sistema de nicotina y comparandolo con el testigo; se tiene el valor máximo de impedancia en el eje real para el testigo de 1300 ( $\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$ ) y en el eje imaginario el valor es de 600 ( $\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$ ), estos valores nos indican que el sistema tiende a un control de reactancia resistiva, debido que al ser el testigo no tiene ninguna protección y la formación de productos de corrosión en la superficie es muy rápida, la resistencia del electrolito y el de la capa de sulfuro son las únicas resistencias presentes en el sistema.

Los valores máximos de impedancia en el eje real para 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm y 50 ppm de nicotina son: 2100, 900, 2100 y 3000 ( $\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$ ), respectivamente, los valores máximos en el eje imaginario son: 700, 400, 900 y 2000 ( $\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$ ). Al aumentar la concentración del inhibidor, aumentó el valor de la impedancia en ambos ejes, con excepción de la concentración de 10 ppm de nicotina, la cual se presenta por debajo del testigo, esto puede deberse que a esa concentración de nicotina no inhibe la corrosión sino que se favorece la oxidación.

El aumento del valor de la impedancia se asocia al aumento en la componente resistiva del sistema a diferentes concentraciones de inhibidor.

Este mismo comportamiento se puede observar en el diagrama de Bode, figura 5.12(b), en el cual se presenta el logaritmo del módulo de impedancia contra la frecuencia a la cual se presenta, también se observa la presencia de diferentes campanas, que corresponden a los valores de Bode-ángulo; estas campanas están asociadas a constantes de tiempo, las cuales se presentan a una frecuencia en específico. A frecuencias altas se tienen pequeñas campanas que son asociadas a la adsorción de moléculas de inhibidor en la superficie del metal, dependiendo de la resistividad de las moléculas se presentan campanas de mayor tamaño en bajas frecuencias y éstas se asocian a la resistencia a la transferencia de carga en la doble capa, mientras mayor sea el valor del ángulo de desfase mejor será la protección del inhibidor.

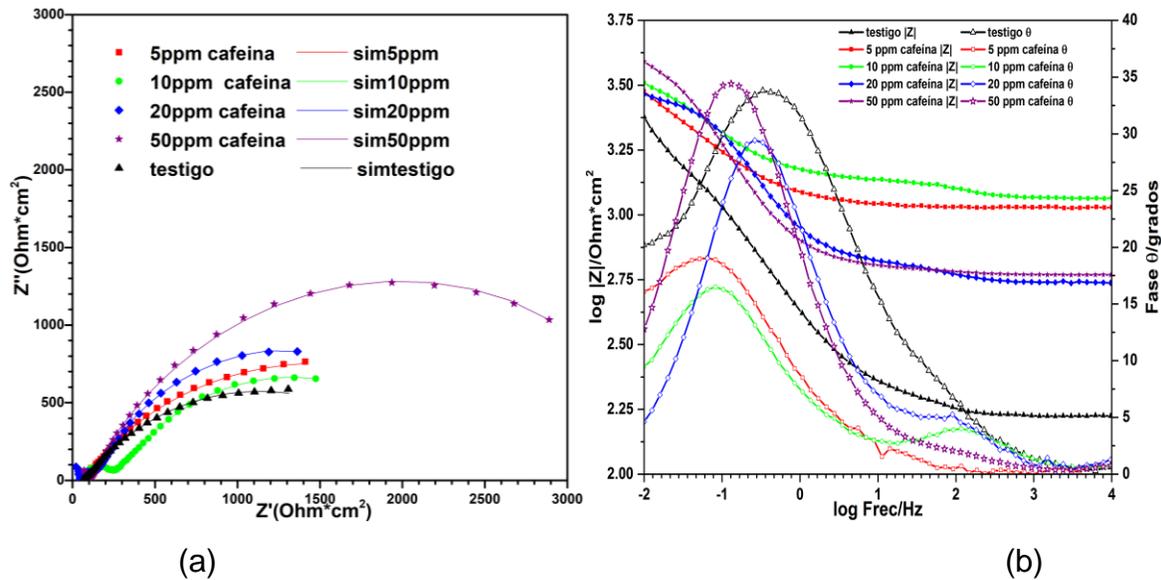


Figura 5.13. Gráficas de Nyquist (a) y Bode (b) para cafeína a diferentes concentraciones.

En la figura 5.13(a), se presenta los valores de impedancia para las diferentes concentraciones de cafeína contra el testigo, los valores de la impedancia en el eje real para 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm y 50 ppm son: 1400, 1500, 1400 y 2900 (Ohm\*cm<sup>2</sup>) y para los valores de impedancia en el eje imaginario para la misma secuencia de concentraciones son: 700, 600, 800 y 1300 (Ohm\*cm<sup>2</sup>), respectivamente, al igual que en el caso de la nicotina la tendencia de la reactancia es resistiva, aunque los valores de impedancia son menores con respecto a los de nicotina, se observa claramente que la tendencia de la impedancia aumenta en función de la concentración del inhibidor.

En la figura 5.13(b), se observa que la tendencia de los valores de logaritmo de módulo de impedancia aumenta con respecto a la concentración del inhibidor, la concentración que presenta la mayor impedancia es 50 ppm de cafeína. El valor de ángulo de desfase que presenta la campana de 50 ppm de cafeína es de 36°, no muy separado del valor que presenta la campana del testigo, pero la campana se encuentra en bajas frecuencias y se presenta en la doble capa; lo que indica que es un fenómeno lento y debido a eso controla la corrosión, así que la concentración de

50 ppm de cafeína inhibe, pero en menor proporción comparándola con la concentración de 50 ppm de nicotina.

### 5.3.1 Simulación con circuito eléctrico equivalente

Se utilizó el programa EcLab para realizar el ajuste a través del circuito eléctrico equivalente propuesto para determinar los valores de resistencias y capacitancias presentes en el sistema. En la figura 5.14 se muestra el circuito eléctrico equivalente utilizado. En la tabla 6.2 se muestran los valores obtenidos para  $R_e$ ,  $R_{inh}$ ,  $R_{tc}$ ,  $Q_{inh}$ ,  $Q_{dc}$ ,  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $X^2$ ,  $C_{inh}$  y  $C_{dc}$ .

Donde  $R_e$  es la resistencia del electrolito,  $R_{inh}$  es la resistencia del inhibidor,  $R_{tc}$  es la resistencia de la doble capa o transferencia de carga,  $Q_{inh}$  es el elemento de fase constante del inhibidor,  $Q_{dc}$  elemento de fase constante en la doble capa,  $n_1$  exponente del elemento de fase constante del inhibidor,  $n_2$  exponente de fase constante de la doble capa,  $X^2$  es el error relativo de la simulación,  $C_{inh}$  capacitancia del inhibidor y  $C_{dc}$  capacitancia de la doble capa.

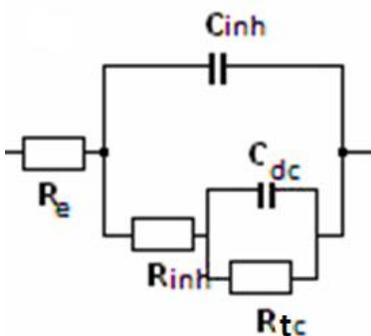


Figura 5.14. Circuito equivalente utilizado en la simulación.

Tabla 5.2. Resultados de la simulación con circuito eléctrico equivalente.

	Re [Ohm*cm <sup>2</sup> ]	R <sub>inh</sub> [Ohm*cm <sup>2</sup> ]	Q <sub>inh</sub> [ F*s]	n <sub>1</sub>	C <sub>inh</sub> [ F/cm <sup>2</sup> ]	R <sub>tc</sub> [Ohm*cm <sup>2</sup> ]	Q <sub>dc</sub> [ F*s]	n <sub>2</sub>	C <sub>dc</sub> [ F/cm <sup>2</sup> ]	X <sup>2</sup>
<b>testigo</b>	164.9	-----	-----	-----	-----	1911	7.02E-04	0.608	8.47E-04	0.0225
<b>Cafeína (ppm)</b>										
5	102.4	42.01	4.43E-04	0.8809	2.59E-04	2187	6.03E-04	0.614	7.18E-04	0.0029
10	115.5	173.8	5.40E-05	0.8240	1.99E-05	2419	5.82E-04	0.689	6.80E-04	0.0018
20	54.8	141.1	6.60E-05	0.8133	2.26E-05	2626	5.16E-04	0.787	5.60E-04	0.0030
50	77.45	520.6	1.42E-05	0.7342	2.41E-06	4021	4.22E-04	0.732	5.12E-04	0.0172
<b>Nicotina (ppm)</b>										
5	179.0	227.4	6.41E-04	0.8675	4.61E-04	2343	4.45E-04	0.714	4.53E-04	0.0254
10	182.3	310.3	8.12E-05	0.8917	4.86E-05	2417	3.74E-04	0.746	3.61E-04	0.0023
20	183.5	304.2	2.73E-05	0.7947	6.95E-06	2858	2.34E-04	0.768	2.08E-04	0.0047
50	159.1	779.3	1.13E-05	0.8003	2.33E-06	7046	1.85E-04	0.744	2.01E-04	0.0029

Como se observa en la tabla 5.2 la adición de inhibidores a la solución cambia el comportamiento del sistema, para el caso de cafeína disminuye la R<sub>e</sub> hasta en una tercera parte, en el caso de 20 ppm, con respecto al testigo provocando que la solución sea mejor conductora, efecto que se obtiene con la nicotina la cual mantiene la R<sub>e</sub> casi en el mismo valor que el testigo, lo cual indica que este inhibidor no afecta la solución o el transporte de carga a través de la solución, estos son los efectos encontrados por la simulación y esto es una aproximación a la realidad de sistema.

Para el caso de los valores de C<sub>inh</sub> y R<sub>tc</sub> se observa una relación inversa, ya que al aumentar el valor de la R<sub>tc</sub> disminuye el valor de C<sub>inh</sub>, esto es debido al inhibidor en la superficie del metal, ya que, al adsorberse en la superficie del metal aumenta la resistencia a la transferencia de carga, disminuyendo la corrosión. Los valores de C<sub>dc</sub> son típicamente asociados a fenómenos presentes en la doble capa.

### 5.3.2 Isotherma de Langmuir

Para el estudio termodinámico del efecto de los inhibidores en el sistema, se utilizó el análisis de la isoterma de Langmuir. Una isoterma de adsorción es la relación general entre la cantidad de una especie química adsorbida por un sólido, a temperatura constante como función de la concentración. También puede definirse como la relación en el equilibrio entre la cantidad de gas adsorbido a temperatura constante.

Para el cálculo de la isoterma de Langmuir se utilizaron los datos de  $R_{tc}$  obtenidos en la simulación con el circuito equivalente tabla 5.2.

Tabla 5.3. Valores de fracción de recubierta( $\theta$ ) en la doble capa y concentración molar del inhibidor.

	$\theta R_{tc}$	Concentración M	M/ $\theta$
cafeína	0.1262	2.575E-05	1.685E-04
	0.2100	5.150E-05	2.604E-04
	0.2722	1.030E-04	3.039E-04
	0.5247	2.575E-04	6.508E-04
nicotina	0.1844	3.082E-05	6.613E-05
	0.2094	6.164E-05	1.075E-04
	0.3314	1.233E-04	1.633E-04
	0.7288	3.082E-04	4.047E-04

Para obtener los valores de  $\theta R_{tc}$  se calcularon con la ecuación 17.

$$\theta R_{tc} = \frac{R_{tc} (\text{testigo})}{R_{tc} (\text{inhibidor})} \quad \text{Ecuación (17)}$$

Como se mencionó en la introducción para determinar la eficiencia del inhibidor se puede asumir que el grado de protección es directamente proporcional a la fracción

de superficie cubierta por el inhibidor ( $\theta$ ) [21], en este caso se tiene la fracción de todas las concentraciones de los inhibidores tabla 5.3.

Tabla 5.4. Eficiencia de inhibición para cafeína y nicotina

Concentración [ppm]	% Ef. cafeína	%Ef. Nicotina
5	12.62	18.44
10	21.00	20.94
20	27.22	33.14
50	52.47	72.88

En la tabla 5.4 se tiene que el porcentaje más alto de eficiencia lo tiene la concentración de 50 ppm de nicotina y cafeína; la nicotina inhibe la corrosión en un 72.88% y la cafeína inhibe en un 52.37% la corrosión.

En la isoterma se graficó la concentración contra la relación de la concentración y la fracción de recubrimiento en la doble capa figura 5.15.

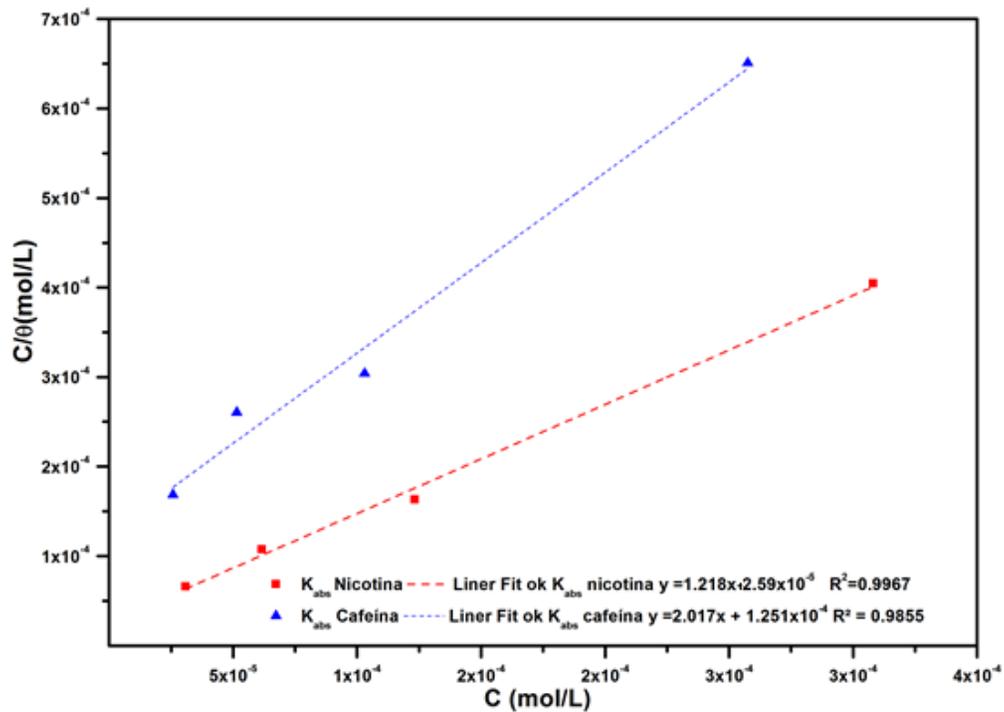


Figura 5.15. Isotherma de adsorción de cafeína y nicotina en plata.

En la figura 5.15 se observa la isoterma de adsorción para la cafeína y nicotina, con su respectiva regresión lineal para cada recta, el valor de la  $K_{ad}$  es la ordenada al origen de la ecuación lineal. Para obtener el valor de  $\Delta G_{ad}$ , que da la naturaleza de la adsorción de los inhibidores en la superficie de la plata, se utiliza la Ec (18).

$$\Delta G_{ad} = -(LnK_{ad})TR \quad \text{Ecuación (18)}$$

Tabla 5.5. Valores de  $\Delta G_{ad}$

	$\Delta G_{ad}$ (KJ/mol)	Tipo de adsorción
nicotina	-25.7273	Adsorción mixta
cafeína	-21.8901	Adsorción mixta

Los valores de  $\Delta G_{ad}$  para nicotina y para cafeína, tabla 5.5, están dentro del intervalo de valores que contempla una adsorción fisisorción-quimisorción, lo que indica que la estabilidad del enlace formado por los inhibidores y la superficie de la plata es buena [52-55].

#### 5.4 Polarización potenciodinámica

En la figura 5.16(a) se presentan las curvas de polarización para nicotina a diferentes concentraciones comparándolas con el testigo; se observa que el potencial de corrosión para las pruebas de 5 ppm, 10 ppm y 50 ppm se desplaza a valores negativos, parte catódica de la curva, hasta 30 mV de diferencia con respecto al testigo, mientras que el potencial para la prueba de 20 ppm se desplaza muy poco hacia la parte anódica, solo se desplaza 5mV, lo cual no representa un cambio significativo con respecto al testigo; el potencial de corrosión para la curva del testigo es de -928 mV vs Ag/AgCl.

El comportamiento de las curvas presenta cambios de pendiente para las ramas anódicas y catódicas en todas las concentraciones, también se nota un desplazamiento de las curvas a valores más negativos del logaritmo de la densidad de corriente, lo que se refleja en la disminución de la velocidad de corrosión. Se presenta en la figura 5.16 (b) la comparación del desplazamiento para la curva del testigo y 50 ppm de nicotina, se observa que el inhibidor presenta una tendencia catódica.

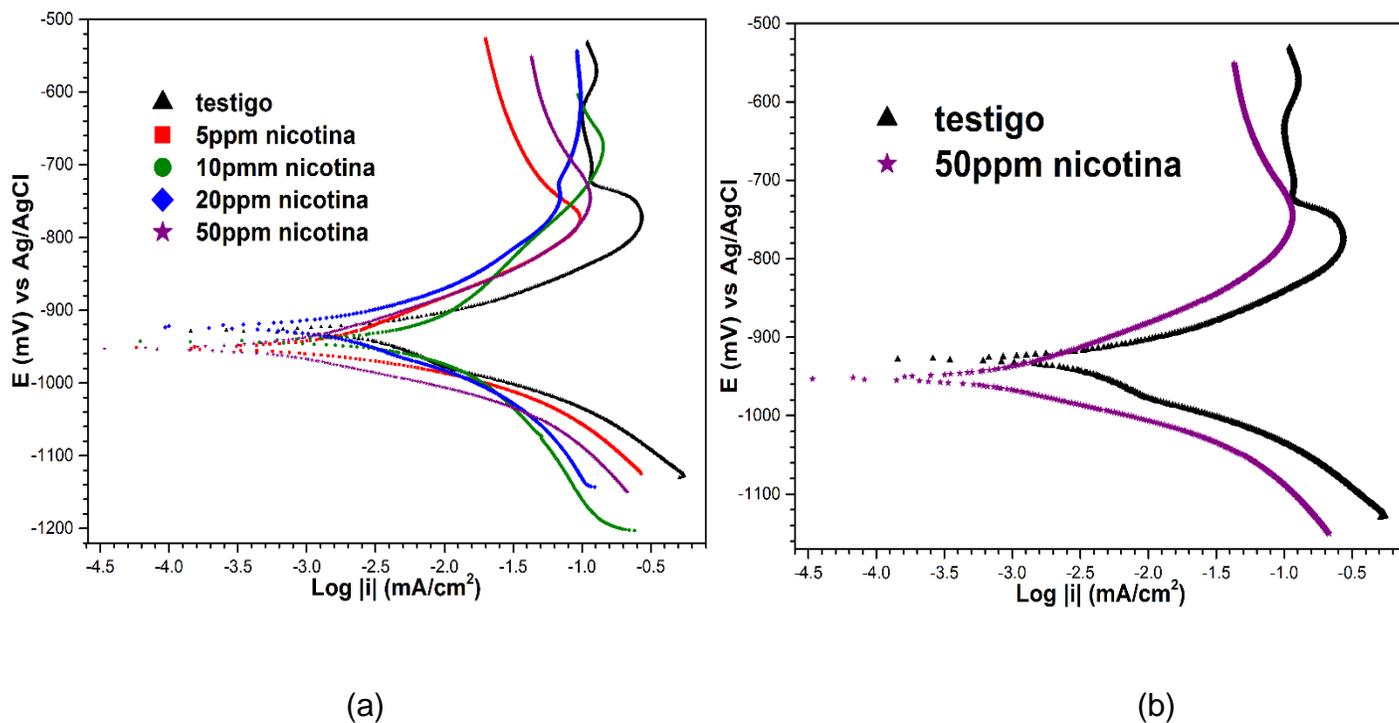


Figura 5.16. (a) Curva de polarización para nicotina a diferentes concentraciones, (b) curva de polarización testigo y 50 ppm de nicotina.

Tabla 5.6. Valores del análisis de las curvas de polarización para nicotina.

Prueba	$E_{corr}$ (mV vs Ag/AgCl)	$b_a$ (mV/decada)	$b_c$ (mV/decada)	$V_{corr}$ (mm/año)	$V_{corr}$ (mpy)	$i_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	EI (%)
Testigo	-928.39	106.6	137.2	0.6151	24.2142	0.0183	----
5 ppm nicotina	-952.35	131.6	164.5	0.4198	16.5265	0.0125	31.7486
10 ppm nicotina	-943.37	185.2	279.7	0.4180	16.4538	0.0124	32.0492
20 ppm nicotina	-923.38	203.1	206.3	0.3579	14.0866	0.0106	41.8251
50 ppm nicotina	-952.92	119.0	93.4	0.1427	5.6169	0.0042	76.8033

En la tabla 5.6 se presentan los valores obtenidos para los diferentes parámetros del análisis de las curvas de polarización, la determinación del valor de las pendientes catódicas y anódicas se realizó con el análisis gráfico; partiendo del

potencial de corrosión para las diferentes curvas, figura 5.16 y 5.17, se tomaron ( $\pm$ )120mV para encontrar la zona tafeliana, buscando la zona lineal en una década como se muestra en la figura 1.17 y se obtuvieron las pendientes.

Teniendo el valor de las pendientes, se extrapolaron dos líneas para determinar el valor de la densidad de corriente de corrosión,  $i_{corr}$ , obteniendo este valor se realizaron las conversiones para determinar la velocidad de corrosión en milipulgadas por año (mpy) y milímetros por año. Ecuaciones (19) y (20)

$$V_{corr} \left( \frac{mm}{año} \right) = \left( i_{corr} \frac{mA}{cm^2} \right) \left( \frac{107.868 g}{1 eq - mol} \right) \left( \frac{1cm^3}{10.5 g} \right) \left( 3.27 \frac{mm eq - mol}{año cm^3} \right)$$

Ecuación (19)

$$V_{corr} \left( \frac{mpy}{año} \right) = \left( i_{corr} \frac{mA}{cm^2} \right) \left( \frac{107.868 g}{1 eq - mol} \right) \left( \frac{1cm^3}{10.5 g} \right) \left( 128.66 \frac{mpy eq - mol}{año cm^3} \right)$$

Ecuación (20)

También se determinó la eficiencia de los inhibidores como en la Ec (21) se muestra:

$$\%EI = \left( \frac{i_{corr} - i_{inh}}{i_{corr}} \right) * 100$$

Ecuación (21)

Donde:

$i_{corr}$  es la densidad de corriente del testigo y  $i_{inh}$  es la densidad de corriente con inhibidor.

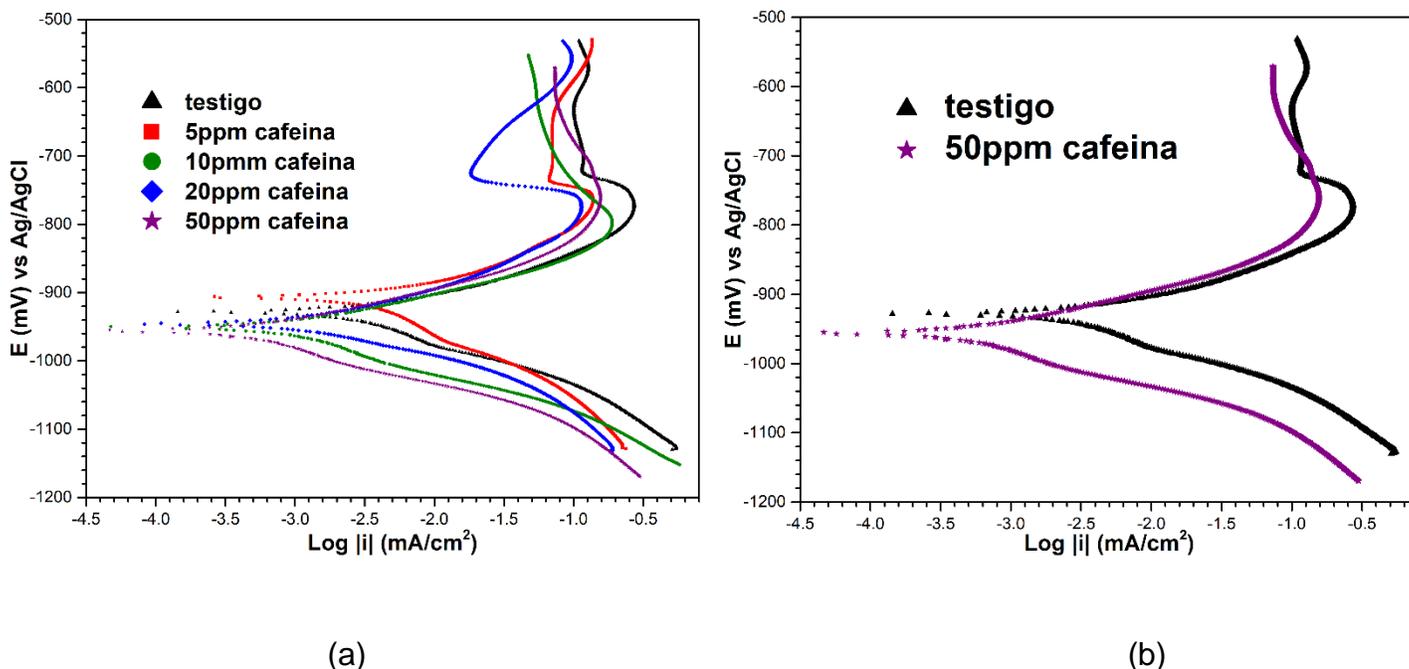


Figura 5.17. (a) Curva de polarización para cafeína a diferentes concentraciones, (b) curva de polarización testigo y 50 ppm de cafeína.

Tabla 5.7. Valores del análisis de las curvas de polarización para cafeína.

Prueba	$E_{corr}$ (mV vs Ag/AgCl)	$b_a$ (mV/decada)	$b_c$ (mV/decada)	$V_{corr}$ (mm/año)	$V_{corr}$ (mpy)	$i_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	EI (%)
Testigo	-928.39	106.6	137.2	0.6151	24.2142	0.0183	----
5 ppm cafeína	-907.65	148.2	169.6	0.5339	21.0148	0.0159	13.2131
10 ppm cafeína	-950.72	146.8	101.6	0.4448	17.5097	0.0132	27.6885
20 ppm cafeína	-946.20	136.8	169.6	0.4303	16.9367	0.0128	30.0546
50 ppm cafeína	-956.19	163.2	106.7	0.3177	12.5067	0.0095	48.3497

Para los valores presentados en la tabla 5.7 se siguió el mismo tratamiento de datos que en el caso de la nicotina; determinación de la pendiente catódica y anódica, velocidades de corrosión (ecuaciones 19 y 20), densidad de corriente de corrosión y porcentaje de eficiencia (ecuación 21).

Para ambas tablas, la velocidad de corrosión en mpy y mm/año disminuye conforme va aumentando la concentración de inhibidor; los porcentajes de eficiencia de inhibición para la cafeína y nicotina presentan que la concentración óptima para

ambos inhibidores es de 50 ppm, el porcentaje de eficiencia para la cafeína es de 48% y en el caso de la nicotina es del 76%.

Estos valores son parecidos a los obtenidos por EIS, para la cafeína el porcentaje de eficiencia en EIS es de 52%, y el obtenido con la polarización potenciodinámica es de 48%; en el caso de la nicotina el porcentaje obtenido por EIS es de 72%, mientras que el obtenido por PP es de 76%.

Aunque los valores obtenidos para las eficiencias son parecidos, las técnicas utilizadas difieren en muchos sentidos, ya que, con EIS se obtiene más información sobre el sistema como  $R_e$ ,  $R_{tc}$ , etc; y en el caso de PP se puede obtener pendientes de tafel, velocidades de corrosión, etc.

Lo cual indica que ambas técnicas pueden ser utilizada en conjunto o por separado, dependiendo del tipo de información que se requiera, en este trabajo se utilizaron ambas para determinar la eficiencia de los inhibidores ensayados, objetivo del trabajo, además de la obtención de diferentes parámetros para futuras investigaciones sobre el empañamiento de la plata.

# Capítulo 6

# Conclusiones

## 6 Conclusiones

La eficiencia de los inhibidores está por debajo del 90%, aunque ambos inhibidores reducen la pérdida de brillo en la plata.

La eficiencia de la cafeína y nicotina como inhibidores de corrosión de plata en presencia de sulfuros es del 48% y 76%, respectivamente.

La adsorción de la nicotina y cafeína en la superficie de la plata se lleva a cabo por un proceso de fisorción y quimisorción para ambos inhibidores.

# Capítulo 7

## Referencias consultadas

## 7 Referencias consultadas

- [1] Gómez de L. H., F. C., Alcaraz L., D. J., "Manual básico de corrosión para ingenieros", Editorial Murcia, 2004, pp. 13-15
- [2] Derek P. and Frank W. "Industrial Electrochemistry". Chapman and Hall. pp. 481-486, 491 (1990).
- [3] Revie R. W. y Uhlig H. H. "Corrosion and Corrosion Control. An Introduction to Corrosion Science and Engineering". Wiley & Sons, Inc: USA. 2008.
- [4] <http://www.gemaherramientas.com.ar/tipos-de-corrosion/>
- [5] <https://es.wikipedia.org/wiki/Corrosi%C3%B3n#/media/File:Corrosion.jpg>
- [6] <http://fidelsalazarmetales.blogspot.mx/2014/06/corrosion-analisis-de-falla.html>
- [7] <http://www.safercliffs.org/code/photos.html>
- [8] <http://www.agacyp.es/servicios/corrosion-y-proteccion/>
- [9] Sastri V. S., Corrosion inhibitors: principles and applications, John Wiley & Sons, Inglaterra, 1998, pp30-55.
- [10] Feliu S., Andrade M. C. "Corrosión y protección metálica". Editorial Consejo Superior de Incestigaciones Cientificas, España, 1991, pp.3-20.
- [11] Feliu S., Morcillo M., "Corrosión y protección de los metales en atmósfera", Bellaterra S.A., Barcelona, 1982.
- [12] Margarita O., "Inversión térmica y contaminación", Información Científica y Tecnológica 8 (115) 19-21, 1986
- [13] [http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen3/ciencia3/121/htm/sec\\_6.htm](http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen3/ciencia3/121/htm/sec_6.htm) (consultado el 18 de noviembre del 2017).
- [14] Fiaud, C., Guinement, J., "El efecto del dióxido de nitrógeno y el cloro sobre el deslustre del cobre y la plata en presencia de sulfuro de hidrógeno", Proceedings

Electrochemical Society, 1986, 86-6 (Corros. Ef. Deposición Ácida Corros. Electron. Mater.), pp. 280-304.

[15] Crossland, WA, Knight, E., Wright, CR, "la prueba de deslizamiento acelerado de contactos y conectores que emplean contactos de aleación de plata"., 1973, Proc. Holm Weminar, pub. IIT Chicago, pp. 265-282.

[16] Bennett, HE, Peck, RL., Burge, DK, Bennet, JM. "Formación y crecimiento de deslustre en películas de plata evaporada", Journal of Applied Physics, 1969, pp. 3351-3360.

[17]Chanterreau, J., "Corrosión Bacteriana", 2da edición, Limusa, México D.F, 1985.

[18] Callister, W. D., "Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales". Volumen 2, Editorial reverté, Barcelona, 2007, pp 605-610.

[19] Vedula S. Sastri, Green corrosion inhibitors: theory and practice, Wiley, Nueva Jersey, 2011, p. 167.

[20] Lahmad M. El-Desoky, Hytham M. Ahmed y Alaa E. Ali, "Electrochemical and analytical study of the corrosion inhibitory behavior of expired pharmaceutical compounds for C-steel corrosion", International Journal Electrochemical Science, vol. 10, 2015, pp. 5112-5129.

[21] Nesic S. "Related to Modeling of Internal Corrosion of Oil and Gas Pipelines-A review". Corrosion Science. 2007; 49: 4308-38.

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X07001539?via%3Dihub>

[22] Ebadi M, Basirn W. J., Leng S. Y. and Mahmoudian M. R. "Investigation of Corrosion Inhibiton Properties of Caffeine on Nickel by Electrochemical Techniques" International Journal Electrochemical Science, 7 (2012) 8052-8063.

[23] Shine V, Saikar S, Patil P. "Corrosion protective poly(o-toluidine) coatings on cooper", Corrosion Science, 74 (2005) 1352-1369.

[24] Luis, B. A., Francisco L. M., José I. I. L., "Corrosión y protección", Edición Universidad Politécnica de Catalunya, Barcelona, 2003, pp.136,137.

[25] Chirkunov A, Kuznetsov Y, "Chapter 4- corrosion Inhibitors in Cooling Water Systems". Mineral Scales and Deposits Scientific and Technological Approaches, (2015) pp.85-105.

[26] Sykut K, Saba J, "Studies of mixed adsorption layers formed y potential corrosion inhibitors" Studies in Surface Science and Catalysis, 120 Part B (1999), pp.863-901.

[27] Sutter E, Cornet A, Pagetti J, "the inhibition of the corrosion of titanium in 10N sulphuric acid by cupferron (N-nitrosophenyl hidroxyamine)" Corrosion Science, 27 (1987), pp.229-238.

[28] Kumar D, Kumar S, Udayabhanu G, John R." 4(N,N-dimethylamino) benzaldehyde nicotinic hydrazone as corrosion inhibitor for mild steel in 1M HCl solution: An experimental and theoretical study" Journal of molecular Liquids, 216 (2016), pp. 738-746.

[29] Alvarado C. J. O., "Selección Electroquímica de Compuestos Orgánicos como inhibidores de corrosión en medio ácido"

<https://www.uaeh.edu.mx/docencia/Tesis/icbi/licenciatura/documentos/Seleccion%20electroquimica.pdf> (consultado el 18 de noviembre del 2017).

[30] Haleem, S. Wanees, A Bahgat. "Benzotriazole and its Derivates as corrosion Inhibitors of steel" Corrosion Science, 87 (2014), pp. 321-323.

[31] Solmaz R., Kardas G., Yazici B., Erbil M., "Adsorption and corrosion inhibitive properties of 2-amino-5-mercapto-,3,4,-thiadiazole on mild steel in hydrochloric acid media" Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 312(1), (2008), pp. 7-17.

[32] Aniszewski T. "Chapter 1- Definition, topology and occurrence of alkaloids" Alkaloids (second Edition) Chemistry and Applications, (2015), pp. 1-97.

[33] Fallavena T., Antonow M., Goncalves R. S."Caffeine as non-toxic corrosion inhibitor for copper in aqueous solutions of potassium nitrate" Applied Surface Science, 253 (2006), pp. 566-571.

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433205017800?via%3Dihub>

[34] De Souza, Giacoelli C., Goncalves R., Spinelli A., "Adsorption behavior of caffeine as a green corrosion inhibitor for copper" *Material Science and Engineering: C*, 32 (2012), pp.2436-2444

[35] Souza F., Goncalves R., Spinelli A., "Assessment of caffeine Adsorption on to mild Steel Surface as an Eco-friendly Corrosion Inhibitor" *Journl Brazilian hemistry Society*, 25 (2014), pp. 84-89.

[36] Faustin M., Marcuik A., Salvin P., Roos C., Lebrini M., "Corrosion Inhibitor of C38 steel by Alkaloids Extract of *Geissospermum laeve* in 1M Hydrochloridric Acid: Electrochemical and Phytochemical studies" *Corrosion Science*, 92(2015), pp.287.

[37] Guerreiro L., Simoes R., "Evidence of caffeine Adsorption on low-carbon Steel Surface in Ethanol", *Corrosion Science*, 51(2009), pp. 1578-1583.

[38] Romas M., Muñoz A., Mareci D., Valero C., Curteanu, Sutiman S. D., "Influence of caffeine and temperature on corrosion-resistence of CoCrMo alloy" *Chemical Papers*, 68 (2014), pp.1066-1078.

[39] Jeetendra B., "Experimental and computational studies of Nicotine tabacum leaves extract as green corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium" *Chemical Society*, 25 (1) (2014), pp 81-90.

[40] Espinoza A, García S., Rodriguez F. J. "Nicotine as corrosion inhibitor for 1018 Steel in 1M HCl under turbulent conditions", *J. Anal. Bional. Tech*, 6:6, (2015), pp. 273-278.

[41] Brunauer. S. Brunauer S, Emmett. P, Teller. E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* 60:309-19, 1938.

[42] Guilermany J.M., Torrel M., Dosta S. y Miguel J. R., "Caracterización de las propiedades de resistencia a la oxidación y desgaste de recubrimientos de proyección térmica de alta velocidad para la protección de incineradoras de residuos sólidos urbanos" *Revista de metalurgia*, 44 (4), 2008 ISSN: 0034-8570, pp. 319,320.

- [43] Macdonald, J.R., Johnson, W.B: "Fundamentals of impedance spectroscopy", Barsoukov, E.; Macdonald, J.R. (Editors). Impedance Spectroscopy. Theory experiment and applications, 2 Edition. New Jersey, John Wiley & Sons, Inc., 2005, pp 1-26.
- [44] Mansfeld, F.; Shih, H.; Tsai, C.H.: Analysis of EIS data por common corrosion processes. Scully, J.R.; Silverman, D.C.; Kendig, M.W. (editors). Electrochemical impedance. Analysis and interpretation. Philadelphia, American Society for Testing and Materials, 1993. pp. 37-53.
- [45] Kelly, R.G.; Scully, J.R.; Shoesmith, D.W.; Buchheit, R.G.: Electrochemical techniques in corrosion science and engineering. New York-Basel. Marcel Dekker, 2003.
- [46] Juttner, K.: Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) of corrosion process on inhomogeneous surfaces. Electrochemical Acta, vol.35, n°10: pp.1501-1508,1990.
- [47] Igual M. A.; García A. J.; Guiñón, J.L.; Pérez H- V.: The effect of chromate in the corrosion behavior of dúplex stainless Steel in LiBr solutions. Corrosion Science. vol. 48: pp.4127-4151,2006.
- [48] Norlin, A.; Pan, J.; Leygraf, C.: Investigation of interfacial capacitance of Pt, Ti and TiN coated electrodes by electrochemical impedance spectroscopy. Biomolecular engineering, vol. 19: pp.67-71,2002.
- [49] Walter, G.W.: A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals. Corrosion Science, vol.26, n°9: pp.681-703,1986.
- [50] Mansfeld, F.: Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy for the study of corrosion protection by polymer coatings. Journal of Applied Electrochemistry, vol. 25: pp.187-202,1995.

[51] Genescá Ll. J., "Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión", Editado por Juan Genescá Llogueras. Facultad de Química UNAM. Ciudad Universitaria, México D.F. México, 2002.

[52] Djamel D, Tahar D, Saifi I, Salah C (2014) Adsorption and corrosion inhibition of new synthesized thiophene Schiff base on mild steel X52 in HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions. *Corros Sci* 79: 50-58.

[53] Torres V, Rayol V, Magalhães M, Viana G, Aguiar L, et al. (2014) Study of thioureas derivatives synthesized from a green route as corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution. *Corros Sci* 79: 108-118.

[54] Golestani G, Shahidi M, Ghazanfari D (2014) Electrochemical evaluation of antibacterial drugs as environment-friendly inhibitors for corrosion of carbon steel in HCl solution. *Appl Sur Sci* 308: 347-362.

[55] Lozano I, Mazario E, Olivares C, Likhanova N, Herrasti P (2014) Corrosion behaviour of API 5LX52 steel in HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> media in the presence of 1,3-dibencilimidazolio acetate and 1,3-dibencilimidazolio dodecanoate ionic liquids as inhibitors. *Mat Chem Phys* 147: 191-197.