



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



**“EVALUACIÓN DE INHIBIDORES DE CORROSIÓN
DE ORIGEN NATURAL EN SISTEMAS SALINOS EN
BRONCE”**

T E S I S

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

PRESENTA

DOTOR NUÑEZ ALDAHIR IGNACIO

México, D.F.

2016



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Dr. FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ

VOCAL: M. EN C. CARLOS RODRÍGUEZ RIVERA

SECRETARIO: Dr. DAVID TURCIO ORTEGA

1er. SUPLENTE: M. EN I. PAOLA RONCAGLIOLO BARRERA

2° SUPLENTE: M. EN I. JOSÉ FERNANDO FLORES ÁLVAREZ

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

C.U. FACULTAD DE QUÍMICA, DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA
METALÚRGICA, LAB. DE CORROSIÓN Y PROTECCIÓN.

Dr. FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ
ASESOR DE TESIS

M. EN C. CARLOS RODRÍGUEZ RIVERA
SUPERVISOR TÉCNICO

INDICE

RESUMEN	29
HIPÓTESIS	10
OBJETIVOS	10
CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN	12
BASES TEÓRICAS	12
1.1 Corrosión	12
1.2 Tipos de corrosión	12
1.2.1 Corrosión General o Uniforme	12
1.2.1.1 Corrosión atmosférica	12
1.2.1.2 Galvánica	13
1.3 Corrosión por altas temperaturas	14
1.4 Corrosión Localizada	14
1.4.1 Corrosión por Fisuras o “Crevice”	14
1.4.2 Corrosión por Picadura o “Pitting”	15
1.5 Corrosión Microbiológica (MIC)	15
2. Corrosión de los metales	16
3. Cobre y sus aleaciones	16
4. Origen del bronce	17
4.1 El uso actual del bronce	18
4.2 Propiedades	19
4.3 Comparación entre bronce y aceros	19
4.4 Corrosión en esculturas metálicas	20
4.5 Los inhibidores de corrosión: protección temporal de objetos metálicos	21
4.5.1 Inhibidor de la corrosión	21
4.5.2 Clasificación de los inhibidores de corrosión	21
4.5.2.1 Inhibidores pasivantes	22

4.5.2.2 Inhibidores anódicos	22
4.5.2.3 Inhibidores catódicos	23
4.5.2.4 Inhibidores orgánicos	23
4.6 Inhibidores orgánicos para conservación de metales	24
4.7 Alcaloides	25
4.7.1 Cafeína (1,3,7-trimetil-1H-purina-2,6(3H,7H)-diona1,3,7-trimetilxantina)	26
4.7.2 Nicotina ((S)-3-(1-metilpirrolidin-2-il)piridina)	26
4.8 Técnicas de evaluación electroquímica para la caracterización de los inhibidores orgánicos	27
4.8.1 Curvas de polarización (extrapolación de Tafel)	27
4.8.2 Resistencia a la polarización lineal	29
4.8.3 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)	29
4.9 Técnicas de caracterización de materiales	34
4.9.1 Microscopía electrónica de barrido	34
4.9.2 Espectroscopía de emisión atómica	35
2. CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	37
2.1 Preparación de la muestra	38
2.2 Preparación de la soluciones	38
2.3 Estabilización del potencial	39
2.4 Evaluación electroquímica por la técnica de Resistencia a la polarización	39
2.5 Evaluación electroquímica por la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica	39
2.6 Persistencia de la película	40
3 CAPÍTULO 3. RESULTADOS	41
3.1 Análisis químico	42
3.2 Microscopía de barrido electrónica	42
3.3 Imágenes de MEB	44
3.4 Metalografías	44
3.5 Condiciones y variables de experimentación	45

3. 6 Curvas de polarización de la cafeína y nicotina como inhibidores de la corrosión del bronce inmerso en 3% NaCl (modo estático)	49
3.7 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)	54
3.8 Curvas de polarización (prueba cilindro rotatorio)	66
3.9 Espectroscopía de impedancia electroquímica (pruebas cilindro rotatorio)	68
3.10 Espectroscopía de impedancia electroquímica (prueba cinética 54 horas)	73
CAPÍTULO 4.CONCLUSIONES	79
BIBLIOGRAFÍA	81
ANEXO I	86
ANEXO II	91

INDICE DE TABLAS

Tabla 3.1 Análisis químico (Espectroscopia de Emisión Atómica)	42
Tabla 3.2 Análisis químico mediante MEB	42
Tabla 3.3 Eficiencias de inhibición mediante la técnica de extrapolación de Tafel a diferentes temperaturas de la solución de 3% de NaCl en el bronce	53
Tabla 3.4 Parámetros electroquímicos del bronce inmerso en 3% NaCl a 25°C	57
Tabla 3.5 Parámetros electroquímicos del bronce inmerso en 3% NaCl a 45°C	60
Tabla 3.6 Eficiencias de inhibición mediante EIS (pruebas estáticas) a 70°C	62
Tabla 3.7 Parámetros termodinámicos del bronce inmerso en 3% NaCl	64
Tabla 3.8 Eficiencias de inhibición por el método de extrapolación de Tafel (pruebas hidrodinámicas)	67
Tabla 3.9 Eficiencias de inhibición para EIS (pruebas cilindro rotatorio)	71
Tabla 3.10 Análisis termodinámico del bronce en presencia de la Nicotina como inhibidor de la corrosión a diferentes temperaturas de la solución corrosiva a 500 rpm	72
Tabla 3.11 Parámetros electroquímicos del bronce durante 54 horas de inmersión en NaCl	76

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Corrosión uniforme	12
Figura 1.2 Diseño de celda galvánica	13
Figura 1.3 Mecanismo de corrosión por crevice	14
Figura 1.4 Corrosión por crevice	14
Figura 1.5 Corrosión por picadura	15
Figura 1.6 Corrosion microbiológica	15
Figura 1.7 Corrosión en metales	16
Figura 1.8 Composición del bronce	18
Figura 1.9 Imágenes de estatuas empleando bronce	19
Figura 1.10 Formación de una película sobre la superficie del metal debido al inhibidor pasivante	22
Figura 1.11 Curva de polarización teórica (con uso de inhibidores anódicos (producen la inhibición mediante un desplazamiento del potencial de corrosión hacia valores más nobles	22
Figura 1.12 Curva de polarización teórica (con uso de inhibidores catódicos (producen la inhibición en la reacción catódica, aumentando la polarización catódica, y con ello la corriente de corrosión)	23
Figura 1.13 Estructuras moleculares de algunos inhibidores usados en la industria	24
Figura 1.14 Estructura química del benzotriazol	24
Figura 1.15 Estructura química del 2-amino-5-mercapto-1,3,4-tiadiazol	25
Figura 1.16. Ejemplos de alcaloides	25
Figura 1.17 Estructura química de la Cafeína	26
Figura 1.18 Estructura química de la Nicotina	27
Figura 1.19 Gráfico de Tafel	28
Figura 1.20 Representación en fasores de la corriente (I) y el potencial (E) con el tiempo (t) para un sistema resistivo puro con ángulo de fase (ϕ) igual a cero	30
Figura 1.21 Representación en fasores de la corriente (I) y el potencial (E) con el tiempo (t) para una relación entre "I" y "E" con una reactancia capacitiva de ángulo de fase (ϕ) igual	31
Figura 1.22 Diagrama de Nyquist para un circuito en paralelo R-R-C a diferentes	32

frecuencias (105 Hz–10-2Hz) y una capacitancia de 0.0001 F/cm ²	
Figura 1.23 Diagrama de Bode Módulo [Z] vs f, correspondiente a la Figura 1.22	33
Figura 1.24 Diagrama de Bode ángulo ϕ vs f, correspondiente a la figura 1.22	33
Figura 1.25 Representación de componentes principales del MEB	35
Figura 1.26 Funcionamiento espectroscopia de emisión atómica	36
Figura 2.1 Dimensiones de la probeta de bronce	38
Figura 2.2 Inhibidores de la corrosión empleados	38
Figura 2.3 Dimensiones de la probeta de bronce	39
Figura 3.1 Espectro de emisión del bronce	43
Figura 3.2 imágenes obtenidas por medio de MEB	44
Figura 3.3 Metalografías del bronce a diferentes a 20 y 50 aumentos, respectivamente	45
Figura 3.4 Pruebas en estado estático	46
Figura 3.5 Pruebas mediante cilindro rotatorio	46
Figura 3.6 Pruebas estáticas (54 horas)	47
Figura 3.7 Curvas de polarización del bronce en presencia de 50 ppm de inhibidor a 25 °C y modo estático	50
Figura 3.8 Curvas de polarización del bronce en presencia de 50 ppm inhibidor a 45°C y modo estático	51
Figura 3.9 Curvas de polarización del bronce en presencia de 50 ppm inhibidor a 70°C y modo estático	52
Figura 3.10 Eficiencias de inhibición de la cafeína y nicotina mediante curvas de polarización a diferentes temperaturas de inmersión	54
Figura 3.11 Diagrama de Nyquist del bronce empleando 50 ppm de inhibidor a 25°C y en modo estático	55
Figura 3.12 Diagrama de bode-Angulo a 25°C	56
Figura 3.13 Diagrama de bode- fase a 25°C	56
Figura 3.14 Circuitos eléctricos equivalentes empleados para la obtención de los parámetros electroquímicos	57
Figura 3.15 Diagrama de Nyquist en modo estático del bronce empleando 50 ppm de inhibidor a 45°C	58
Figura 3.16 Diagrama de bode-angulo a 45°C	59

Figura 3.17 Diagrama de bode-fase a 45°C	59
Figura 3.18 Diagrama de Nyquist en modo estático del bronce a 500 ppm inhibidor a 70°C	61
Figura 3.19 Diagrama de bode Angulo a 70°C	62
Figura 3.20 Diagrama de bode fase a 70°C	62
Figura 3.21 Eficiencias de inhibición de la cafeína mediante EIS a diferentes temperaturas de inmersión	65
Figura 3.22 Eficiencias de inhibición de la nicotina mediante EIS a diferentes temperaturas de inmersión	66
Figura 3.23 Curva de polarización del bronce a 500 rpm y 50 ppm de inhibidor cafeína y nicotina a 25°C	67
Figura 3.24 Curva de polarización a 45°C del bronce a 500 rpm y 50ppm de inhibidor	68
Figura 3.25 Diagrama de Nyquist del bronce a 25°C con una velocidad de rotación de 500 rpm en presencia de 50 ppm de inhibidor	69
Figura 3.26 Diagrama de bode angulo a 25°	69
Figura 3.27 Diagrama de bode fase a 25°	70
Figura 3.28 Diagrama de Nyquist del bronce a 45°C con una velocidad de rotación de 500 rpm en presencia de 50 ppm de inhibidor (referido a electrodo Ag/AgCl)	70
Figura 3.29 Diagrama de bode fase a 45°C	70
Figura 3.30 Diagrama de bode fase a 45°C	72
Figura 3.31 Eficiencias de inhibición de cilindro rotatorio mediante espectroscopia de impedancia electroquímica a diferentes temperaturas de inmersión	73
Figura 3.32 Diagramas de Nyquist del bronce a 25°C (blanco) a 54 horas	73
Figura 3.33 Diagrama de bode ángulo blanco	74
Figura 3.34 Diagrama de bode fase blanco	74
Figura 3.35 Diagramas de Nyquist del bronce a 25°C durante el primer día de inmersión en presencia de 50 ppm de Cafeina	75
Figura 3.36 Diagrama de bode ángulo Cafeína	76
Figura 3.37 Diagrama de bode fase Cafeína	76
Figura 3.38 Variación de la Eficiencia de inhibición del bronce en presencia de la nicotina a diferentes tiempos de inmersión	77

RESUMEN

En la industria metalúrgica del bronce se ha observado que el efecto de la corrosión es sumamente perjudicial para este material (principalmente usado en estatuas y monumentos, así como en reliquias antiguas), no solo desde el punto de vista económico, sino sobre todo en el aspecto ingenieril y cultural, ya que, algunas fallas que pueden parecer pequeñas o incluso despreciables, pueden terminar siendo catastróficas como pérdidas de patrimonio de la humanidad. Los inhibidores de corrosión pueden emplearse en la corrosión del bronce.

En esos casos, los ensayos de laboratorio se pueden comparar con la norma NRF-005-PEMEX-2009 de la cual el principal medio de comparación es el criterio el cual pide como mínimo un 90% de eficiencia de inhibición, en esta norma los ensayos utilizados son de pérdida de peso y electroquímicos. De hecho, esa normativa solamente solicita ensayo de Resistencia a la polarización (R_p). Mediante instrumentación se podrían realizar curvas de polarización anódica y catódica con el objetivo de encontrar el mecanismo de protección, así como en caso de que el inhibidor de corrosión sea filmógeno, encontrar el tipo de adsorción que está sufriendo.

Adicionalmente, en la industria metalúrgica se ha trabajado mucho tiempo con inhibidores de corrosión sintetizados en laboratorio, pero recientemente se ha vuelto la vista hacia sustancias naturales, las cuales fueron ensayadas hace tiempo y que parecen tener efectos inhibidores lo que los vuelve interesantes.

Antes de emplear un inhibidor es importante conocer su comportamiento en el medio al cual será sometido, por esto es importante simular las condiciones posibles de funcionamiento.

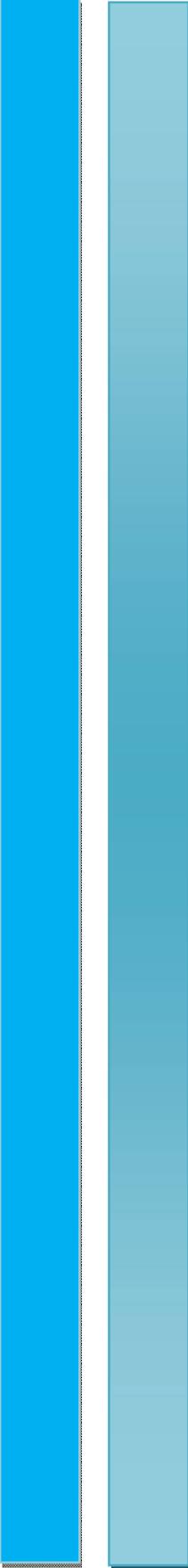
Para determinar si los inhibidores son aceptables se realizarán pruebas de evaluación electroquímica (en modo estático y mediante cilindro rotatorio, así como pruebas cinéticas) tales como la resistencia a la polarización, curvas de polarización y espectroscopia de impedancia electroquímica apoyada mediante un equipo Gill-Ac, así como la preparación de soluciones como medio corrosivo bajo la norma NRF-005PEMEX-2009.

HIPÓTESIS

Las sustancias puras de Nicotina ((S)-3-(1-metilpirrolidin-2-il)piridina) y Cafeína (1,3,7-trimetil-1H-purina-2,6(3H,7H)-diona1,3,7-trimetilxantina) presentan eficiencias de corrosión al menos de 90% en medio salino aún a la temperatura más alta ensayada (70°C).

OBJETIVOS

- ✓ Determinar la eficiencia de inhibición de dos compuestos de plantas comunes que contienen cafeína y nicotina en medios salinos en bronces a temperaturas de 25°C, 45°C y 70°C.
- ✓ Determinar la persistencia de la película en función de la temperatura en inhibidores naturales de tipo filmógeno.
- ✓ Analizar el efecto que tiene el flujo sobre los inhibidores en condición hidrodinámica de régimen turbulento, para bronces en medios salinos (NaCl 3% a las temperaturas ensayadas 25°C, 45°C y 70°C.



CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

BASES TEÓRICAS

1.1 Corrosión

Es aquel ataque destructivo que sufre un material (degradación), generalmente de tipo 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].

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 otros metales y aleaciones, son susceptibles a diversas formas de corrosión dependiendo principalmente de las condiciones ambientales.

1.2 Tipos de corrosión

1.2.1 Corrosión General o Uniforme.

Es aquella corrosión que se produce con el adelgazamiento uniforme producto de la pérdida regular del metal superficial (figura 1.1).

CORROSIÓN UNIFORME



Figura 1.1 Corrosión uniforme [1]

Dentro de los cuales se puede clasificar a la corrosión atmosférica y galvánica.

1.2.1.1 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 atmosféricos. En la corrosión atmosférica se pueden identificar diferentes ambientes con características particulares de contaminación: –Ambiente Industrial –Ambiente Marino –Ambiente Rural [2].

1.2.1.2 Corrosión Galvánica

Ocurre cuando dos metales distintos (con diferente potencial electrodo) se unen eléctricamente en presencia de una solución conductora a la que se le llama electrolito. El metal con menor potencial electrodo actúa como ánodo (polo negativo) y el de mayor potencial actúa como cátodo (figura 1.2). En este proceso, el ánodo se oxida, y conforme esto sucede, se van desprendiendo electrones de la superficie anódica, que viajan hacia el cátodo. La pérdida de electrones en el ánodo produce iones positivos que se separan del metal, lo que se traduce en una pérdida de masa. El electrolito conduce la corriente del ánodo al cátodo y luego vuelve al ánodo a través del metal, completando el circuito.

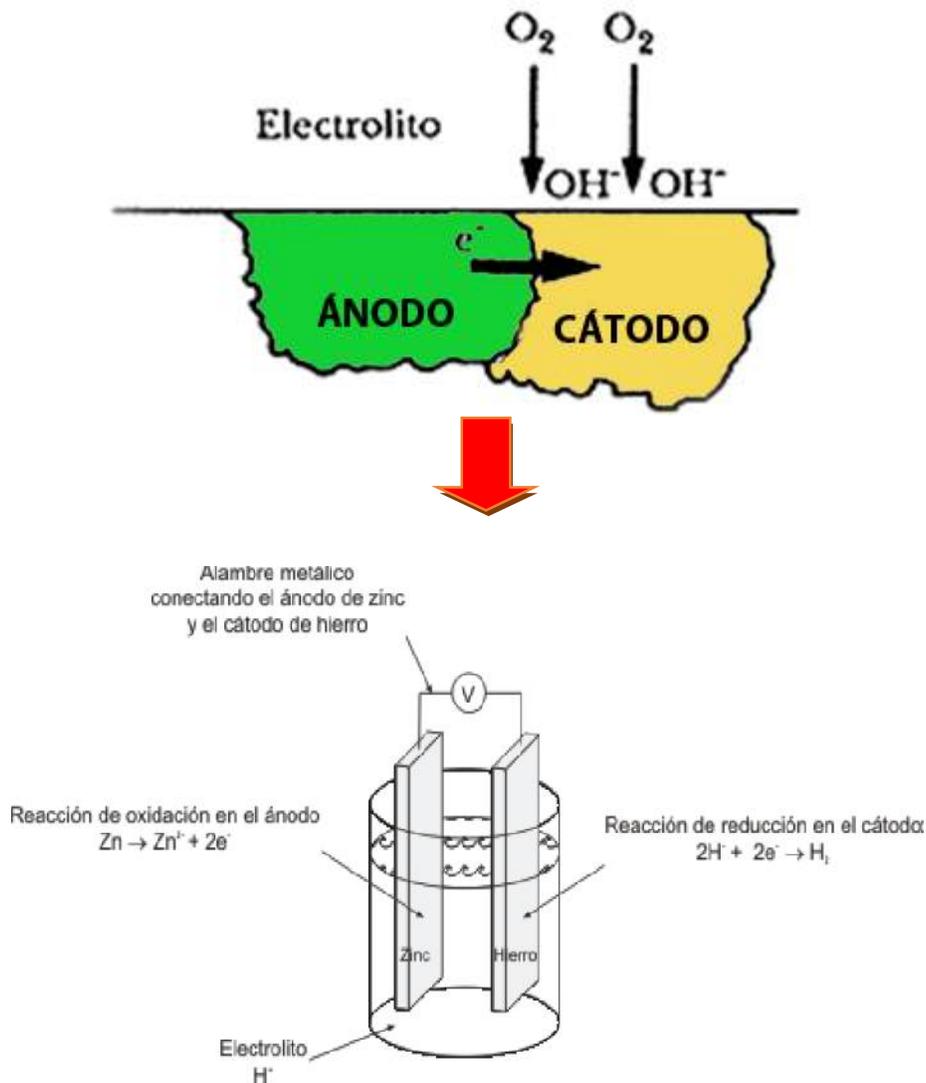


Figura 1.2 Diseño de celda galvánica [1]

1.3 Corrosión por altas temperaturas

Este tipo de corrosión también conocida como empañamiento sucede en algunos metales que, al ser expuestos a gases oxidantes en condiciones de muy altas temperaturas, pueden reaccionar directamente con ellos sin necesidad de que esté presente un electrolito.

1.4 Corrosión Localizada

Este tipo de corrosión es en donde la pérdida de metal ocurre en áreas discretas o localizadas. Los tipos de corrosión localizada son:

1.4.1 Corrosión por Fisuras o “Crevice”

Es la que se produce en pequeñas cavidades o huecos formados (figura 1.3) por el contacto entre una pieza de metal igual o diferente a la primera, o más comúnmente con un elemento no- metálico (figura 1.4) [3].

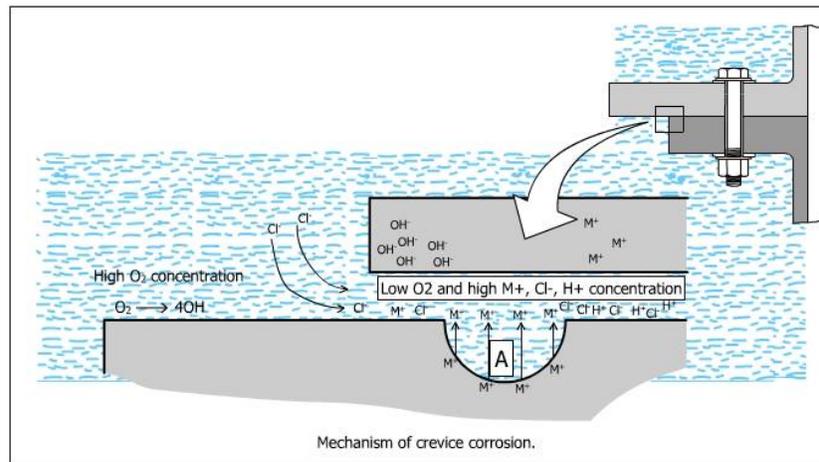


Figura 1.3 Mecanismo de corrosión por crevice [3]



Figura 1.4 Corrosión por crevice entre los metales [3]

1.4.2 Corrosión por Picadura o “Pitting”

Es altamente localizada, se produce en zonas de baja corrosión generalizada donde la reacción anódica produce unas pequeñas “picaduras” en el cuerpo. Puede observarse generalmente en superficies con poca o casi nula corrosión generalizada (figura 1.5). Ocurre como un proceso de disolución anódica local donde la pérdida de metal es acelerada por la presencia de un ánodo pequeño y un cátodo mucho mayor [1].



Figura 1.5 Corrosión por picadura en acero en medio marino[1]

1.5 Corrosión Microbiológica (MIC)

Es aquella corrosión en la cual organismos microbiológicos son la causa única de la falla o actúan como aceleradores del proceso corrosivo localizado (figura 1.6). La MIC se produce generalmente en medios acuosos en donde los metales están sumergidos o flotantes. Los organismos microbiológicos presentes en el agua actúan en la superficie del metal, acelerando el transporte del oxígeno a la superficie del metal, produciendo, en su defecto, el proceso de la corrosión [4].



Figura 1.6 Corrosion microbiologica(hongos,algas y bacterias) [4]

2. Corrosión de los metales

La mayoría de los metales se encuentran en estado natural formando parte de minerales, ya sea como óxidos, sulfuros, carbonatos metálicos etc. El mineral común de hierro se asemeja a la herrumbre. El motivo por el cual se produce la corrosión es que, cuando se modifica o altera la estructura de los elementos de la naturaleza, éstos tienden a volver a su estado original, por ejemplo, el hierro se encuentra en la naturaleza en forma de óxidos, sulfuros y carbonatos, semejantes a la herrumbre. Para convertir estos en hierro metálico se debe emplear energía y esta misma energía es la que se libera cuando el hierro se convierte en herrumbre debido a la corrosión. En efecto, es la energía que guarda el metal durante el proceso de refinación lo que hace posible el proceso de corrosión.

La corrosión ordinaria, es un proceso redox por el cual los metales se oxidan por medio del oxígeno O_2 , en presencia de humedad. El oxígeno en estado gaseoso es un agente oxidante, y la mayoría de los metales tienen potenciales de reducción menores que éste, por lo tanto, son fácilmente oxidables (figura 1.7).

Se sabe que la oxidación de los metales tiene lugar más fácilmente en puntos donde la tensión es mayor (donde los metales son más “activos”). Así, un clavo de acero, que en su mayor parte es hierro, se corroe primero en la punta y en la cabeza. Un clavo doblado se corroe más fácilmente en el recodo.

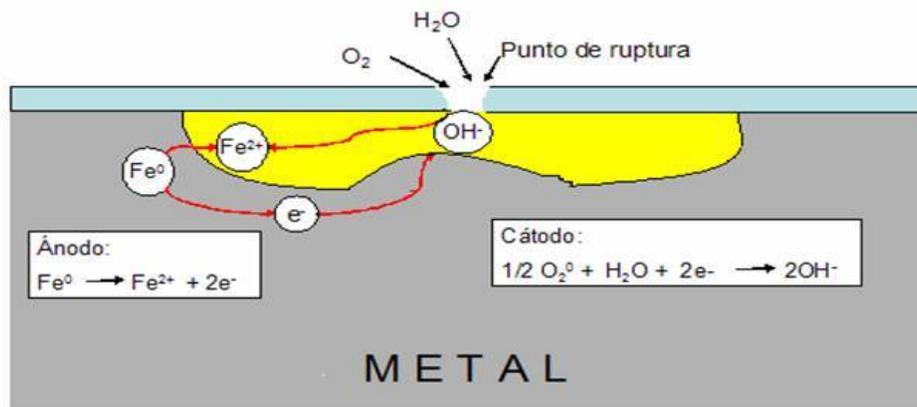


Figura 1.7 Corrosión en metales [5]

3. Cobre y sus aleaciones

Uno de los metales de mayor uso es el cobre, fue conocido por primera vez por los romanos; denominándolo metal de Chipre; el cual deriva su nombre. Posee buenas propiedades eléctricas, lo que lo hace de suma importancia para la industria eléctrica. El cobre es muy dúctil, posee gran resistencia a la acción atmosférica. Su ductibilidad es sobrepasada únicamente por la plata y el oro.

Sin embargo, el cobre puro no puede servir para todos los usos, sobre todo para los que requieren gran resistencia mecánica, buena maquinabilidad, gran resistencia a las temperaturas elevadas, resistencia al desgaste, etc.

En estos casos se debe recurrir a aleaciones, es decir, a combinaciones del cobre con otros metales como zinc, aluminio, estaño, níquel, hierro, etc.

Los grupos principales de aleaciones de cobre son los siguientes:

- Cobre débilmente aleados
- Aleaciones con alto contenido de cobre
- Latones
- Bronces
- Cuproaluminios
- Cuproníqueles
- Alpacas.

Por lo que el desarrollo de esta tesis, se basa en estudiar la corrosión en el bronce como pieza en esculturas.

4. Origen del bronce

El bronce es una aleación antigua, que se remonta por lo menos desde el cuarto milenio antes de Cristo, artefactos de bronce se han encontrado en lo que hoy conocemos como Irán e Irak. Fue una de las aleaciones más importantes e innovadores jamás creados por el ser humano (figura 1.8).

Es mucho más duro que el cobre puro o la piedra, y por esta razón el bronce fue utilizado para hacer muchos tipos diferentes de herramientas, armas, otros tipos de complementos, armaduras y estatuas. El bronce se utilizó para hacer cañones porque causa muy poca fricción de metal con metal. Balas de cañón de hierro podrían ser utilizados en un cañón de bronce sin ningún temor a su rotura, debido sobre todo a su extremada dureza. El punto de fusión relativamente bajo de la aleación y su maleabilidad hizo de este metal el más utilizado durante siglos [5].



Figura 1.8 Composición del bronce [5]

Hay un período de la historia humana que se conoce como la Edad de Bronce. Los dos metales que componen el bronce no se encuentran comúnmente en las mismas áreas, los historiadores creen que cuando la aleación se hizo conocida más ampliamente y la demanda, lo que esto llevó a un aumento del comercio en el mundo antiguo.

4.1 El uso actual del bronce

El bronce todavía se usa para hacer muchos artículos hoy en día. Como no genera chispas cuando se golpea contra una superficie dura, se utiliza para hacer los mazos, martillos, llaves y otras herramientas utilizadas en áreas altamente explosivas, y las zonas con vapores inflamables. También se utiliza para los resortes y todos los tipos de rodamientos, cojinetes especialmente para su uso en pequeños motores eléctricos (figura 1.9).

Uno de los usos más comunes de la aleación en tiempos antiguos y modernos es la fundición de estatuas. Altamente detallados, los moldes se pueden utilizar por el bronce ya que tiene algunas características únicas. Se expande un poco antes de que fragüe completamente, llenando así a todas las áreas del molde [6].

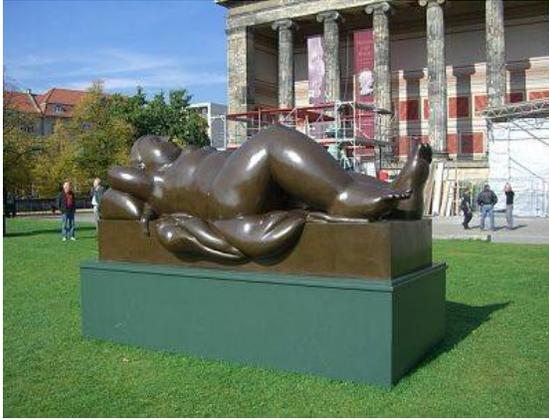


Figura 1.9 Imágenes de estatuas empleando bronce [6]

El bronce también se reduce ligeramente cuando se ajusta por completo, por lo que es muy fácil de quitar de los moldes. La progresión del aprendizaje humano ha creado muchas cosas nuevas para reemplazar el viejo. Mientras que el bronce no se utiliza tan ampliamente como lo fue en los tiempos antiguos, no hay reemplazo moderno para ello. Todavía es el mejor material para ciertos usos. Desde el origen del bronce a nuestra época es una aleación que ha cambiado muy poco.

4.2 Propiedades

Las aleaciones de bronce son superiores a las de hierro en casi todas las aplicaciones. Por su elevado calor específico, el mayor de todos los sólidos, se emplea en aplicaciones de transferencia del calor.

4.3 Comparación entre bronce y aceros

Aunque desarrollan pátina no se oxidan bajo la superficie, son más frágiles y tienen menor punto de fusión. Son aproximadamente un 10 % más pesadas que el acero, a excepción de las compuestas por aluminio o sílice. También son menos

rígidas, por lo tanto en aplicaciones elásticas como resortes acumulan menos energía que las piezas similares de acero. Resisten la corrosión, incluso la de origen marino, el umbral de fatiga metálica es menor, y son mejores conductores del calor y la electricidad.

Otra característica diferencial de las aleaciones de bronce respecto al acero, es la ausencia de chispas cuando se las golpea contra superficies duras. Esta propiedad ha sido aprovechada para fabricar martillos, mazas, llaves ajustables y otras herramientas para uso en atmósferas explosivas o en presencia de gases inflamables.

Entonces el bronce pasó a utilizarse para usos ornamentales y de lujo, y se convirtió en el material insustituible para hacer campanas y obras de arte, como las esculturas de bronce. En escultura los metales como el bronce se utilizan especialmente en monumentos públicos - cuando caminamos por las calles o plazas de una ciudad, muy a menudo pasamos por delante de monumentos de bronce-, y su uso en escultura tiene muchas más aplicaciones y abraza desde obras de dimensiones imponentes (como las puertas del baptisterio de Florencia) hasta estatuas de pocos centímetros (como las estatuillas de bronce de gran difusión en el coleccionismo privado) [7].

4.4 Corrosión en esculturas metálicas

Las esculturas en metal dispuestas en espacio público urbano que por lo general se colocan al exterior son de las de base cobre, que tienen mayor duración en el tiempo: bronce y latón, encontrándose en menor cantidad piezas de plomo o de base hierro: fundición, y más raramente acero.

La degradación por exposición en el ambiente provoca cambios en las características de los materiales, resultando menos resistentes; pueden aparecer daños por corrosión, roturas, fisuras, que hagan necesaria su reparación, o reemplazo en el caso de que no sea posible ya restaurarla. Por otro lado, las esculturas a la intemperie están expuestas a la suciedad, grasa, polvo, hollín.

Una escultura puede tener causas de corrosión por un diseño inadecuado, por una insatisfactoria elección de materiales y/ o ejecución deficiente; así como también un mantenimiento inadecuado.

En el campo de la restauración, son relativamente pocas las referencias a la aplicación de tratamientos específicos sobre los materiales también específicos.

El modo más rentable de asegurar la mayor vida útil en una escultura, después de concebirla correctamente es mantenerla, reponiendo las superficies de protección para demorar en lo posible la aparición de las otras fases del proceso de alteración del metal que son más costosas de corregir.

4.5 Los inhibidores de corrosión: protección temporal de objetos metálicos

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 de detener o dar marcha atrás con el consiguiente daño que afecta a los metales de forma natural. 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 historicidad [8].

4.5.1 Inhibidor de la corrosión

Un inhibidor de la corrosión es una sustancia química que, cuando se añade en pequeñas concentraciones a un medio, minimiza o previene la corrosión.

Los inhibidores de corrosión se utilizan para proteger los metales contra la corrosión, incluida la protección temporal durante el almacenamiento o el transporte, así como la protección localizada. [2]

Se trata pues de barreras protectoras aislantes que se colocan entre la superficie del objeto y la atmósfera debiendo controlar las condiciones ambientales una vez aplicadas, dependiendo de su efectividad el tipo de producto utilizado y el control periódico efectuado sobre éste.

La experimentación de estos productos nos permite actualmente reconocer los sistemas de protección más adecuados para el uso de metales arqueológicos. El uso de base acuosa disuelta en una mezcla de hidroalcohol o etanol es hoy sustituido modificando las características fisicoquímicas de la superficie del metal disminuyendo la velocidad de reacción evitando el cambio de aspecto. [8]

En líneas generales las acciones ejercidas por los inhibidores están orientadas a:

- 1.-Ralentizar el flujo del electrón entre las áreas anódicas y catódicas en la superficie del metal.
- 2.-Formar una prevención física e hidrofóbica de la capa de agua y humedad que entra en contacto directo con el metal y formación del electrólito.
- 3.-Regular el valor del pH del electrolito

4.5.2 Clasificación de los inhibidores de corrosión

Los inhibidores de la corrosión pueden clasificarse atendiendo a diversos criterios, algunos de los más usuales son [9,10].

4.5.2.1 Inhibidores pasivantes

Estos modifican el potencial de corrosión, forzando la superficie metálica a presentar una conducta pasiva ante la corrosión (figura 1.10). Los ejemplos de los inhibidores que provocan pasividad son aniones oxidantes, tales como iones del cromato, del nitrito y del nitrato, y los no oxidantes como molibdato y fosfato.

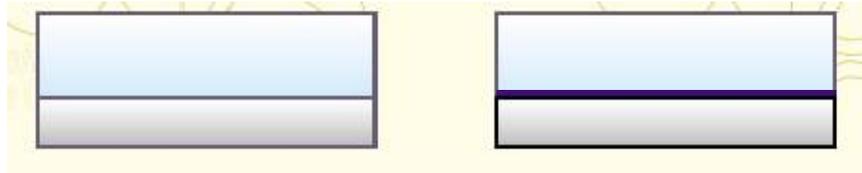


Figura 1.10 Formación de una película sobre la superficie del metal debido al inhibidor pasivante [9]

4.5.2.2 Inhibidores anódicos

Estos actúan formando un compuesto insoluble, el cual precipita en los lugares anódicos, así evitando la reacción anódica y por lo tanto, inhibiendo aún más la corrosión (figura 1.11). Algunos de los inhibidores anódicos más conocidos son hidróxido sódico, carbonato, silicato y borato de sodio, cromato sódico, nitrito, benzoato de sodio y ciertos fosfatos, etc.

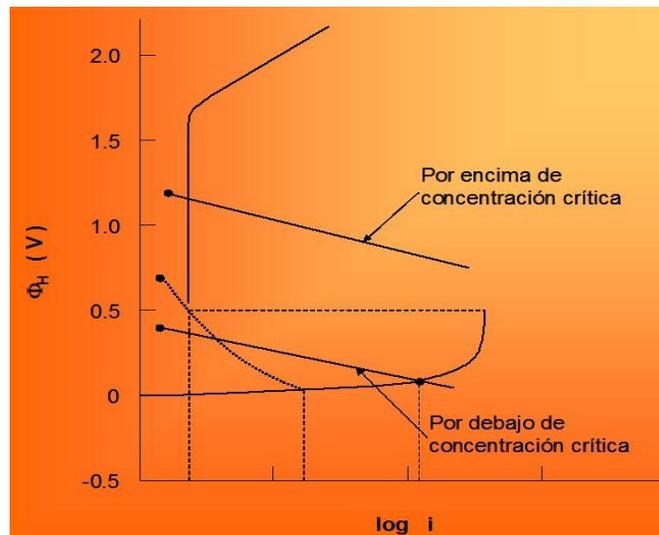


Figura 1.11 Curva de polarización teórica (con uso de inhibidores anódicos (producen la inhibición mediante un desplazamiento del potencial de corrosión hacia valores más nobles) [10]

4.5.2.3 Inhibidores catódicos

Los inhibidores catódicos (figura 1.12), a diferencia de los anódicos, actúan sobre toda la superficie y son menos eficaces. Disminuyen la corrosión mediante la formación de una capa o película de alta resistencia eléctrica sobre la superficie, la cual funciona como una barrera para la corriente de corrosión. Algunos inhibidores catódicos, son iones tales como calcio, cinc o magnesio, se pueden precipitar como óxidos para formar una capa protectora en el metal.

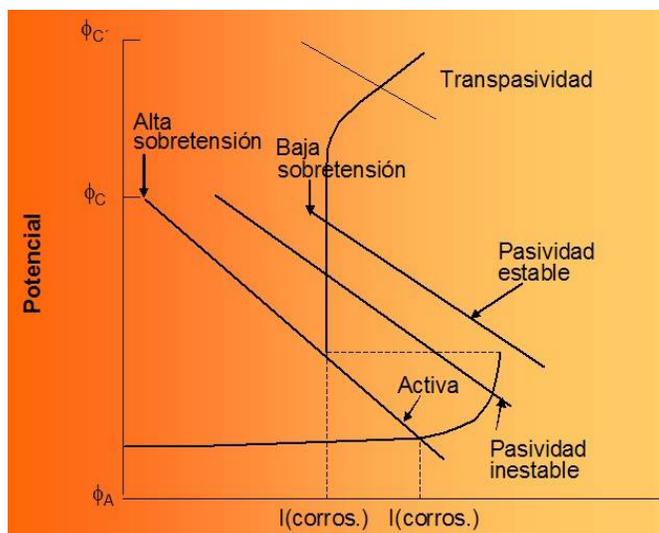
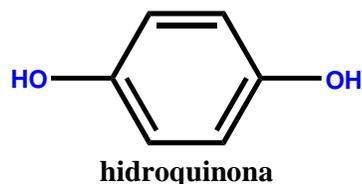
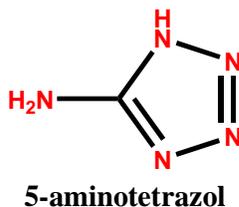
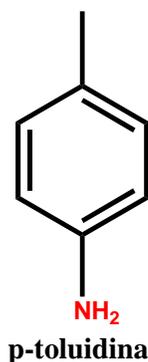


Figura 1.12 Curva de polarización teórica (con uso de inhibidores catódicos (producen la inhibición en la reacción catódica, aumentando la polarización catódica, y con ello la corriente de corrosión) [10]

4.5.2.4 Inhibidores orgánicos

Los inhibidores orgánicos son generalmente protectores en soluciones neutras y alcalinas, pero ofrecen poca o ninguna protección 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 (figura 1.13) [11-16].



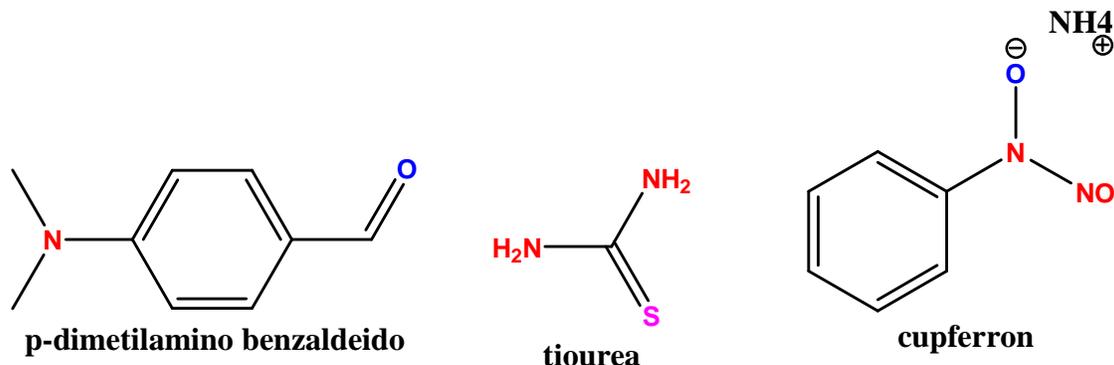


Figura 1.13 Estructuras moleculares de algunos inhibidores usados en la industria [17]

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 de la corrosión verdes son biodegradables y no contienen metales pesados u otros compuestos tóxicos [17].

Dentro de los cuales encontramos a la cafeína que en trabajos previos han demostrado efectividad contra la corrosión en diversos materiales como: cobre, acero, aluminio, zinc, y la nicotina inmersa en acero.

4.6 Inhibidores orgánicos para 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 (Madsen, 1967). Destacan los trabajos para la inhibición de objetos metálicos; con el uso del Benzotriazol (figura 1.14) como estabilizador principal del bronce y hierro arqueológicos (Anon, 1969) y el uso de taninos y fosfatos para la conservación del hierro y acero, ambos desde el ámbito de la química aplicada (Knowles, 1957),(Pelikan, 1963) [18].

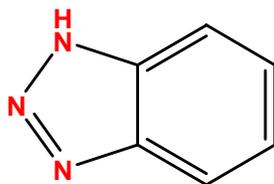


Figura 1.14 Estructura química del benzotriazol [18]

A finales de los años 80 surge desde el campo experimental el 2-amino-5-mercapto-1,3,4-tiadiazol (AMT); una nueva alternativa al Benzotriazol

(Ganorkar,1988), (Rao, 1987). Sin embargo, son pocos los artículos al respecto [18].

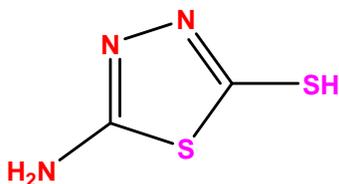


Figura 1.15 Estructura química del 2-amino-5-mercapto-1,3,4-tiadiazol [18]

4.7 Alcaloides

Se llaman alcaloides (de *álcali*, carbonatos de alcalinos, y *-oide*, parecido a, en forma de) a aquellos metabolitos secundarios de las plantas sintetizados, 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 (figura 1.16). Algunos ejemplos conocidos son la cocaína, la morfina, la atropina, cafeína y nicotina [19].

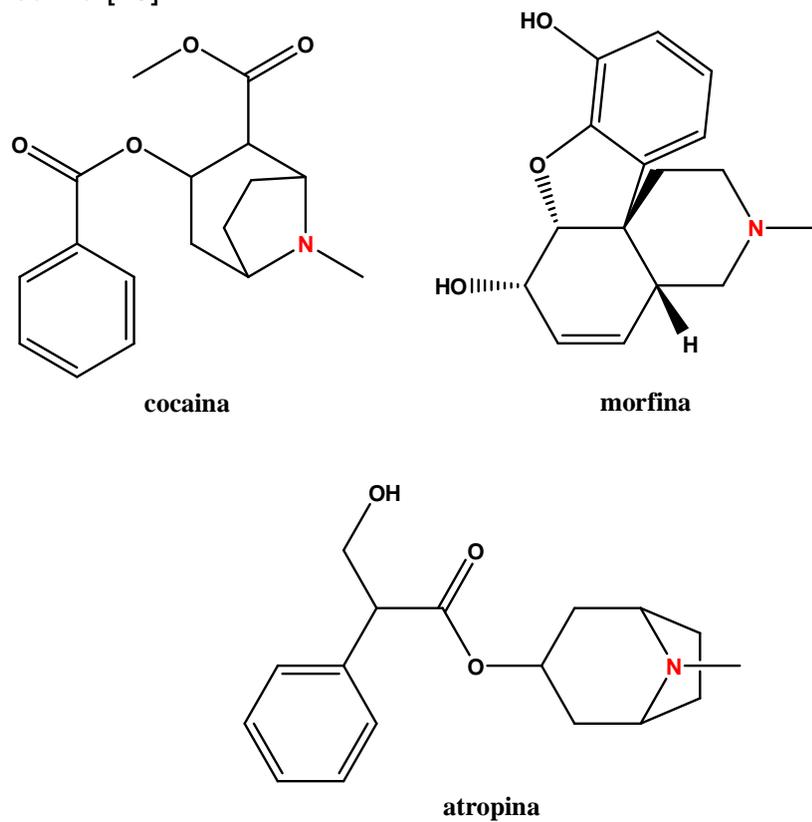


Figura 1.16. Ejemplos de alcaloides [19]

4.7.1 Cafeína (1,3,7-trimetil-1H-purina-2,6(3H,7H)-diona1,3,7-trimetilxantina)

La cafeína está clasificada como una sustancia alcaloide (figura 1.17), 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 ésta sustancia es $C_8H_{10}N_4O_2$, siendo su nombre científico *1,3,7-trimetilxantina*.

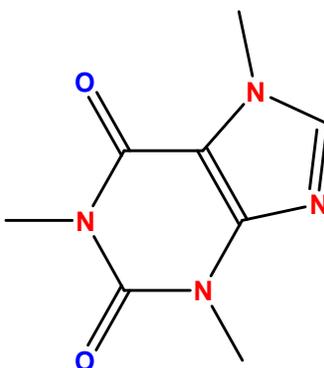


Figura 1.17 Estructura química de la Cafeína [20]

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. En base a estudios anteriores se ha encontrado que en algunos materiales la cafeína tiene buena capacidad inhibidora con eficiencias del 90 % [20-22], este valor se ve atribuido a la adsorción del compuesto orgánico sobre la superficie del metal y la formación de una película protectora con características hidrófobas [23-25].

4.7.2 Nicotina ((S)-3-(1-metilpirrolidin-2-il)piridina)

La nicotina es un alcaloide derivado de la ornitina que se encuentra en la planta del tabaco (*Nicotiana tabacum*), con alta concentración en sus hojas, es un líquido incoloro, que se obscurece 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 (figura 1.18).

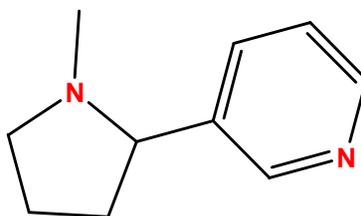


Figura 1.18 Estructura química de la Nicotina [27]

La nicotina también se ha estudiado en el área de la corrosión, la película formada por dicho compuesto cubre hasta 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 raramente ha sido utilizada, y recientemente cuando es utilizada como extracto demostró tener eficiencias de inhibición del orden de 80% y 90 % [26]. Recientemente la sustancia pura de la nicotina cuando es agregado al medio de 3% de NaCl + CO₂ en el acero 1018 también muestra efectividad [27].

4.8 Técnicas de evaluación electroquímica para la caracterización de los inhibidores orgánicos

La aplicación de técnicas electroquímicas, tales como la polarización potencioestática y la potenciodinámica ha sido muy exitosa en la evaluación de la velocidad de corrosión y también en el estudio de los fenómenos involucrados en la reacción de corrosión, así como la prevención de esta.

4.8.1 Curvas de polarización (extrapolación de Tafel)

Como su nombre lo menciona la técnica consiste en polarizar el sistema, es decir, sacarlo del equilibrio o la estabilidad trastornándolo en forma controlada y sistemática. La forma de efectuarlo es aplicando un sobrepotencial a partir de un potencial de reposo (E_0 o E_{corr}), donde en términos ideales, no hay variación del potencial con respecto al tiempo. Ya que los rangos de sobrepotencial (η) pueden ser en sentido catódico o sentido anódico y son generalmente altos para la aplicación de la técnica (extrapolación de Tafel), donde el sistema se modifica, es una prueba destructiva, cuando menos en términos de corrosión (oxidación) para el sentido anódico y es por lo mismo que el barrido al sentido anódico es posterior al catódico [28,29].

Con los datos de potencial y su respuesta en corriente se grafica potencial E (mV) vs log i [=] (mA/cm²). Es necesario el valor en log[i] ya que así se evidencia la relación lineal entre este y el sobrepotencial, especialmente cuando el sobrepotencial (η) tiene un valor grande. A partir del gráfico obtenido (diagrama de Evans) es importante tener presentes datos como la pendiente de la curva anódica

(ba) y la pendiente de la curva catódica (bc) para cada especie o semireacción, así como, la de corriente de intercambio (i_0). Es posible aplicar una serie de ecuaciones para poder deducir **icorr**, claro está que aplicando el método de “Extrapolación de Tafel” (figura 1.20) se simplifican las cosas, para la ecuación general de Wagner y Traud en su forma de semireacciones [30].

$$ba = \frac{2.3RT}{\alpha nF} \quad (1.1)$$

$$bc = \frac{2.3RT}{(1-\alpha)nF} \quad (1.2)$$

Donde R es la constante de gases ideales, T es una temperatura absoluta, n es el número de equivalentes, F es la constante de Faraday α y β son los coeficientes de transferencia de carga relacionados con la caída de potencial a través de la doble capa (normalmente estos valores son 0.5) [31].

A partir de la ec. De la reacción anódica por mencionar alguna, se sustituye ba y aplican logaritmos:

$$\log i_a = \log i_{corr} + \frac{\alpha nF}{2.3 RT} \eta \quad (1.3)$$

Se genera la forma de la ec. de una recta:

$$\eta = \frac{-2.3RT}{\alpha nF} \log i_{corr} + \frac{2.3RT}{\alpha nF} \log i_a = a + b_a \log i_a \quad (1.4)$$

Entonces, para un sistema metal/electrolito, i_{corr} tiene un valor dado y el primer término del segundo miembro puede englobarse en la constante a de la ley de Tafel.

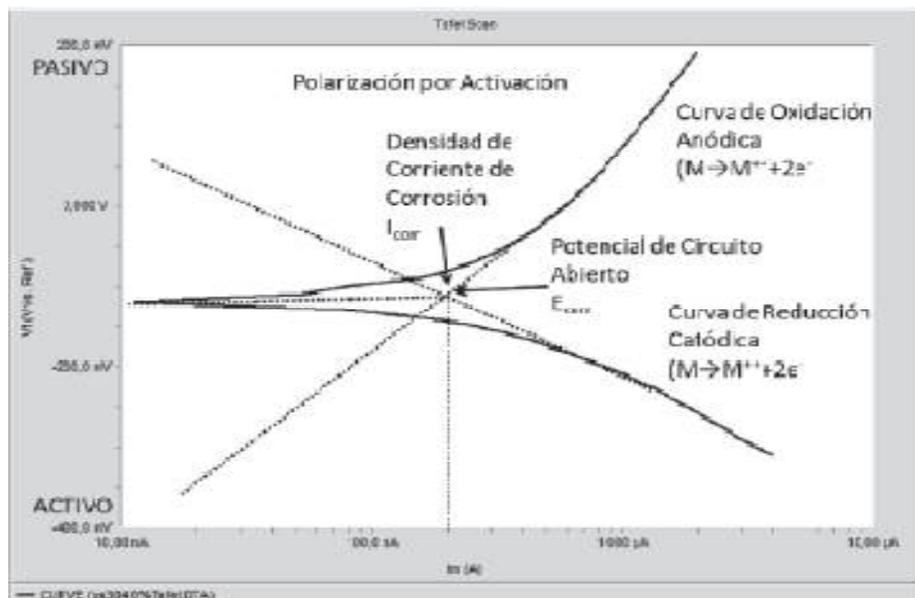


Figura 1.19 Gráfico de Tafel [18]

Se dice que para sobrepotencial igual a cero ($\eta=0$)

$$i_a = [i_b] = i_{corr} \quad (1.5)$$

Lo cual nos permite conocer j_{corr} solo generando dos rectas de Tafel Figura 1.19 y extrapolándolas hasta el valor de $E=E_{corr}$. Con el valor de j_{corr} es posible calcular la velocidad de corrosión con base en un análisis dimensional y utilizando las propiedades del material de estudio (electrodo de trabajo).

4.8.2 Resistencia a la polarización lineal

El método de resistencia a la polarización (R_p) fue propuesto por Stern y Geary en el año de 1957, parte de la suposición de que las curvas de polarización son prácticamente rectas cerca del potencial de corrosión (E_{corr}). El método gira en torno a la siguiente ecuación:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (1.6)$$

La cual es parecida en su estructura a la ley de Ohm; la constante B relaciona entre si las pendientes de Tafel, es decir, b_a (pendiente anódica) y b_c (pendiente catódica). A partir de la densidad de corriente (i_{corr}) se puede obtener la velocidad de corrosión

$$B = \frac{(b_a b_c)}{[2.303(b_a + b_c)]} \quad (1.7)$$

El valor común de las pendientes de Tafel es de 120 mV /década, asumiendo esta consideración B tendría un valor de 26 mV, pero sólo se puede usar en ciertos casos pues las pendientes no siempre se comportan así [32].

4.8.3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

La técnica de EIS (por sus siglas en inglés) es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que es aplicada a un electrodo (metal en corrosión) y determinando la respuesta en corriente [33]

En el procedimiento experimental más comúnmente usado, se aplica una pequeña señal de potencia (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a

diferentes frecuencias. No obstante, en ciertas circunstancias, es posible aplicar una pequeña señal en corriente y medir la respuesta en potencial del sistema. Así el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial – tiempo y corriente – tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina “espectro de impedancias”. En el caso de los estudios de corrosión que utilizan la técnica de EIS, los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos, compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), etc. Y que combinados se denominan circuitos eléctricos equivalentes.

La resistencia eléctrica (R) en términos de corriente alterna (CA) se le denomina impedancia (Z) que depende de la frecuencia (f) de la señal aplicada. Lo que de acuerdo a la ley de ohm se expresaría de la siguiente manera:

$$E = IR \tag{1.8}$$

$$E = IZ \tag{1.9}$$

En donde E es en Volts, I en amperes, Z en ohm y la frecuencia en Hertz o número de ciclos por segundo (S^{-1}). La impedancia de un sistema está definida por la razón entre la amplitud de señal de corriente alterna y la amplitud de señal de potencial alterno, como su respectivo ángulo de fase (ϕ) para cada frecuencia Figura 1.20 y Figura 1.21

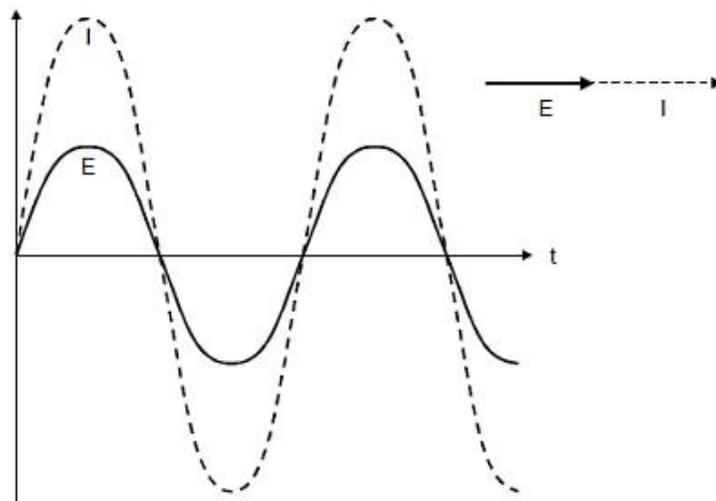


Figura 1.20 Representación en fasores de la corriente (I) y el potencial (E) con el tiempo (t) para un sistema resistivo puro con ángulo de fase (ϕ) igual a cero.

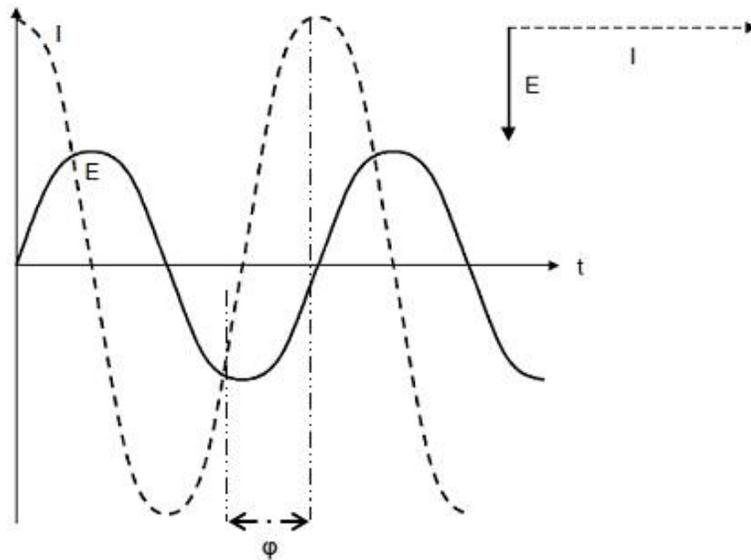


Figura 1.21 Representación en fasores de la corriente (I) y el potencial (E) con el tiempo (t) para una relación entre “I” y “E” con una reactancia capacitiva de ángulo de fase (φ) igual a 90° .

El ángulo de fase se define como:

$$\tan\varphi = \frac{1}{R\omega C} = \frac{Z''}{Z'} \quad (1.10)$$

Es importante destacar que la admitancia (Y) siendo el recíproco de la impedancia es lo que en realidad miden los equipos que desarrollan EIS y que para términos de cálculos matemáticos es de gran importancia para técnica. No omitiendo en mencionar que el desarrollo de la teoría fundamental de la técnica EIS describe el sistema en una componente real y otra imaginaria asociada a la raíz de -1.

Los datos representados en el diagrama de Argand:

$$Z = Z' + Z'' \quad (1.11)$$

Se podrá describir como:

$$Z = R + \frac{1}{j\omega C} \quad (1.12)$$

Donde Z' es la componente real de la impedancia total, Z'' es la componente imaginaria correspondiente a $1/\omega C$ y con el fin de simplificar la notación matemática $j = \sqrt{-1}$.

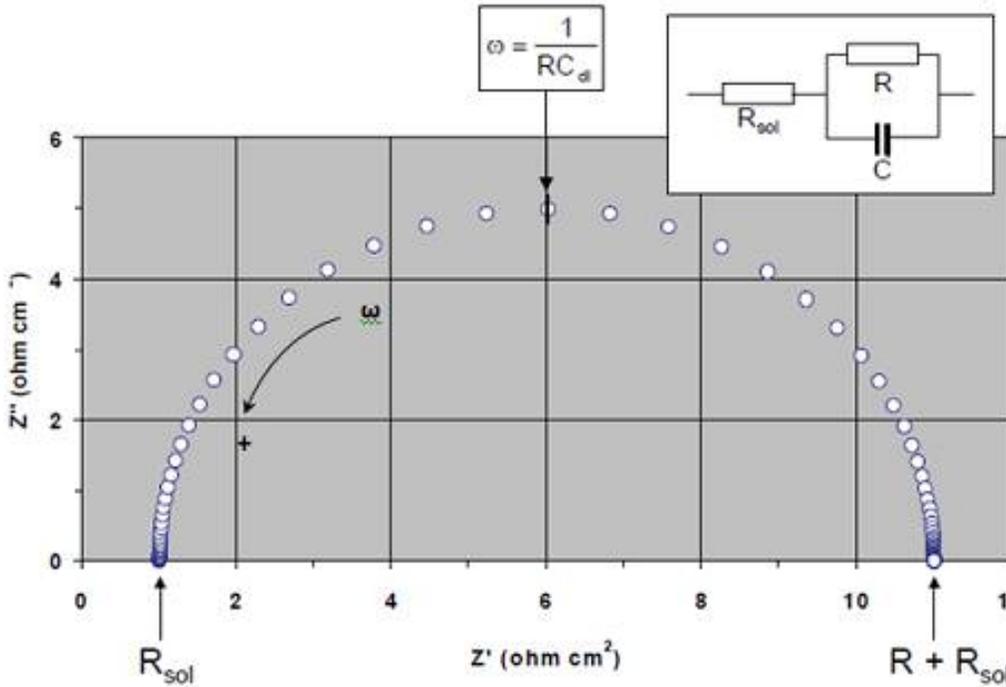


Figura 1.22 Diagrama de Nyquist para un circuito en paralelo R-R-C a diferentes frecuencias (10^5 Hz– 10^{-2} Hz) y una capacitancia de 0.0001 F/cm².

De acuerdo con la información que se arroja de la técnica (EIS), los datos se representan en tres diagramas: Nyquist (Z'' [ohm/cm²] vs Z' [ohm/cm²]) figura 1.22, Bode Módulo (Z' [ohm/cm²] vs Frecuencia [Hz]) figura 1.23 y Bode ángulo (Ángulo de fase (ϕ) vs Frecuencia [Hz]) figura 1.24. Los tres diagramas están relacionados de tal forma que permiten conocer al sistema no solo con las contribuciones separadas de resistencia (Resistencia a la transferencia de carga, resistencia de la solución, etc.), sino también arrojan información de los fenómenos presentes, asimismo del tipo mecánico.

En la Figura 1.22 Se aprecia un circuito equivalente simple conocido como el circuito de Randles. En el diagrama se encuentra graficado la componente real (Z') y otra imaginaria (Z''), existe la presencia de un semicírculo cuyo diámetro $Z' = R = 10$ ohm, la flecha indica la dirección en que aumenta la frecuencia. C es la capacitancia de la doble capa (C_{dl}) en paralelo con la impedancia de reacción, es por eso que R se le considera resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}).

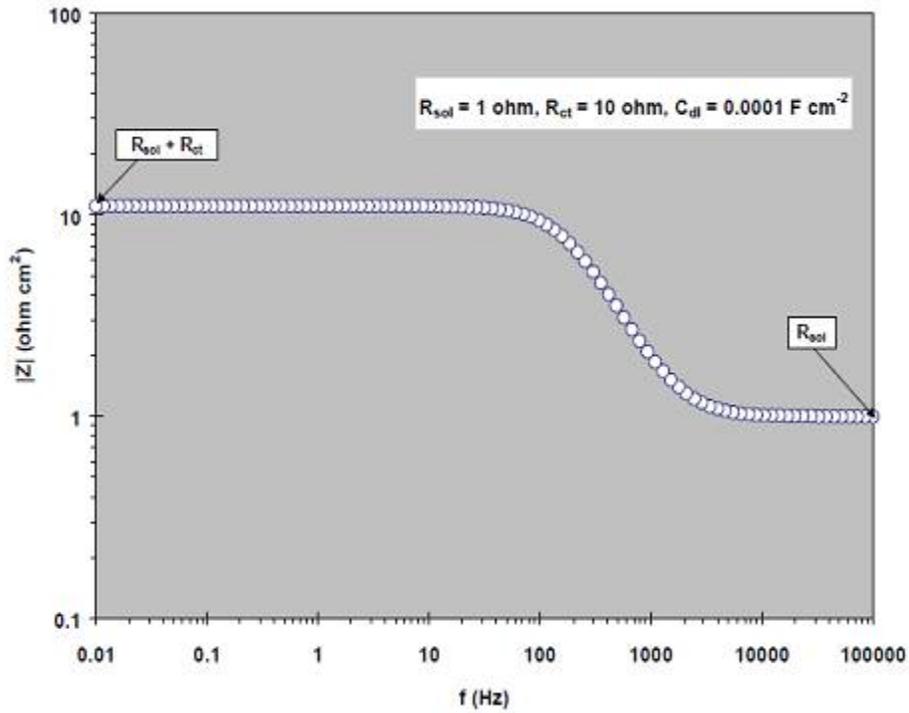


Figura 1.23 Diagrama de Bode Módulo $|Z|$ vs f , correspondiente a la Figura 1.22

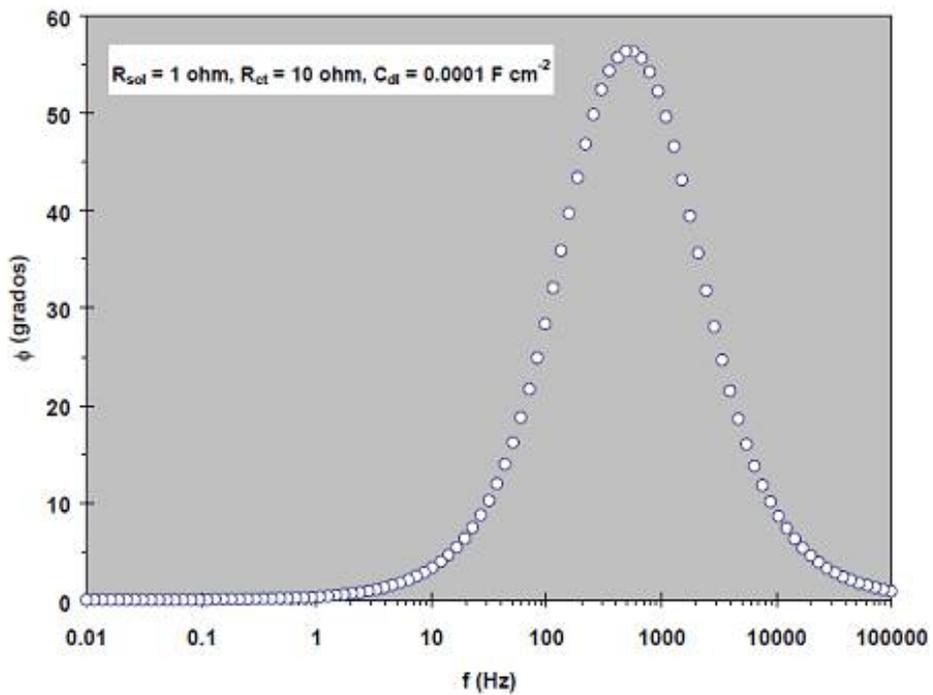


Figura 1.24 Diagrama de Bode ángulo ϕ vs f , correspondiente a la figura 1.22

4.9 Técnicas de caracterización de materiales

Para corroborar tanto la composición química como la microestructura se utilizan técnicas de caracterización tales como es la microscopía electrónica de barrido, análisis metalográfico y la espectroscopia de emisión atómica, las cuales permiten caracterizar la superficie del material antes de ser sometido a ensayos electroquímicos, así como su composición la cual es necesaria para determinar cuáles son los elementos que componen al material.

4.9.1 Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido (MEB) funciona a partir de electrones generados por la concentración puntual de un haz proveniente de un cátodo de tungsteno, la concentración es obtenida con la ayuda de campos magnéticos que ejercen como lentes. Los electrones pueden solo ser reflejados por la muestra o interaccionar con la superficie y formar electrones secundarios. “En ambos casos los electrones se envían e inciden en la superficie de un detector localizado en las cercanías de la muestra. Este aditamento está conectado a un amplificador que envía señales en forma de rayos catódicos a la pantalla de un monitor de televisión. Para registrar la imagen formada se utiliza una cámara fotográfica. El M.E de barrido, ofrece imágenes con una resolución que alcanzan de 10 a 20 nm. El aumento efectivo es de 15,000 a 50,000 diámetros. Otra ventaja de este microscopio es que forma imágenes con una gran profundidad de foco; de aproximadamente 500 veces que la del microscopio fotónico. Esta propiedad le confiere a la imagen su aspecto tridimensional” (2-microscopía) En la Figura 1.25 se muestra un diagrama representativo de los principales componentes el MEB y el camino que debe seguir el haz de electrones hasta llegar a la muestra a analizar [34]

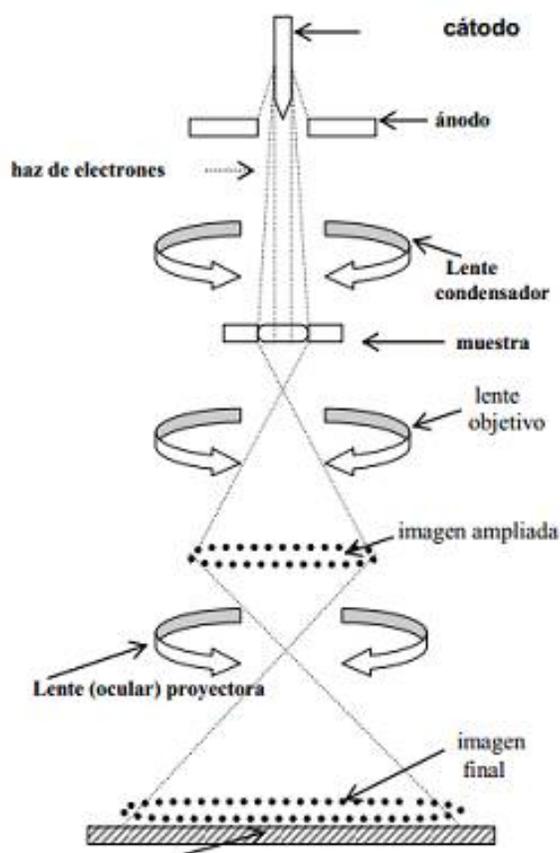


Figura 1.25 Representación de componentes principales del MEB [34]

4.9.2 Espectroscopia de emisión atómica

Este método consiste en transformar la muestra problema (que puede encontrarse en disolución o sólida) en átomos en estado de vapor y medir la radiación electromagnética absorbida por dichos átomos. La mayor parte de la información útil se obtiene operando en las regiones UV, visible y rayos X. Los espectros atómicos están constituidos por picos estrechos y bien definidos que se originan por transiciones entre los diferentes niveles de energía electrónica, estas líneas de resonancia tienen origen en el estado basal y un destino en diferentes estados excitados. La absorción atómica es el proceso que ocurre cuando átomos de un elemento en estado fundamental absorben energía radiante a una longitud de onda específica. La cantidad de radiación absorbida aumenta al incrementar el número de átomos del elemento presentes en el "camino óptico", esto permite utilizar a la absorción atómica con fines cuantitativos. Este método puede detectar cantidades tan bajas como 10-14gramos. La absorción de radiación por átomos

libres involucra una transición de estos átomos desde el altamente poblado estado basal hasta un estado electrónico excitado.

Procedimiento (figura 1.26): Los aparatos que hacen estos trabajos se componen de: a) Una fuente de radiación: emite la línea espectral del elemento de interés. b) Un sistema de atomización: para suministrar energía suficiente para disociar al analito y formar átomos libres. c) Un monocromador: para aislar la línea espectral medida. d) Un detector: acoplado con un sistema medidor o de registro de los datos obtenidos. Todo esto en conjunto funciona de la siguiente manera: Se introduce la muestra preferentemente en estado líquido (disolución) y se lleva a una cámara de nebulización, ahí se convierte en un aerosol. Se “seleccionan” las partículas con un tamaño adecuado y entran en contacto con una flama para eliminar el disolvente y promover la formación de pequeñas partículas de sal seca. Luego ocurre la vaporización del analito, esto es, tener átomos libres del analito. Sobre el vapor se hace incidir la radiación electromagnética que será absorbida. Finalmente se obtiene una diferencia entre la cantidad de radiación introducida con la cantidad de radiación que sale y se determina entonces la cantidad de radiación absorbida por los átomos [35]

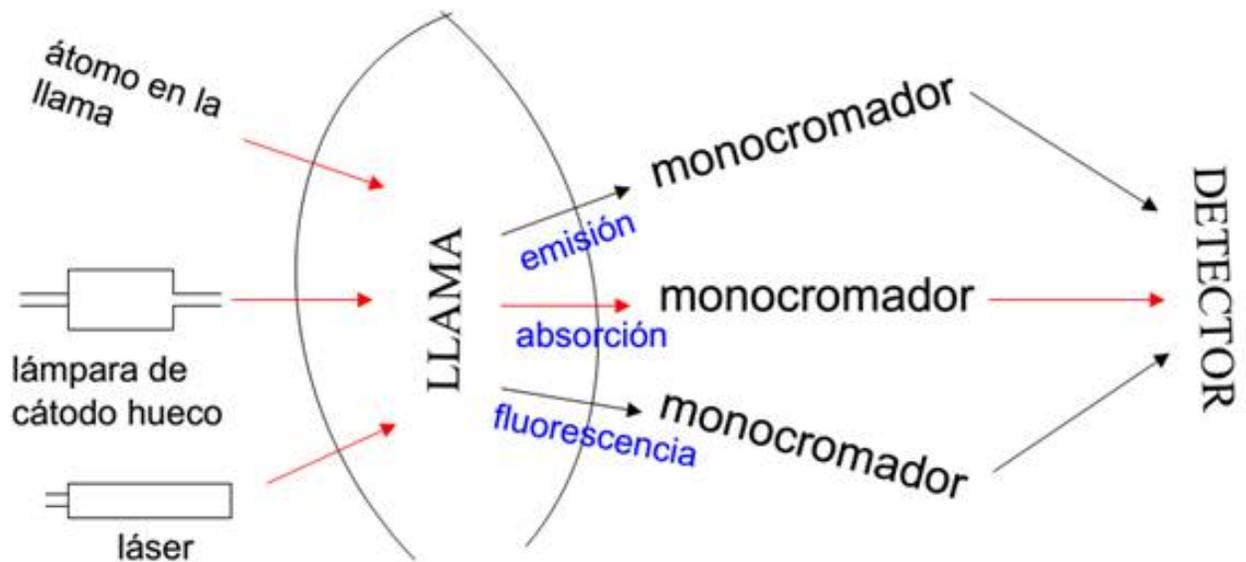
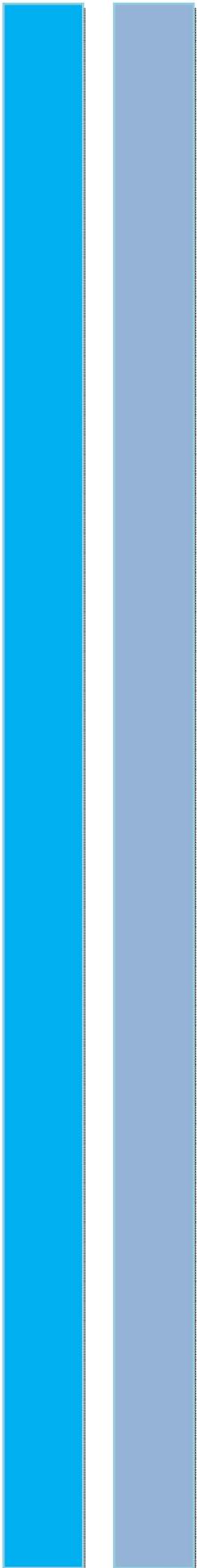


Figura 1.26 Funcionamiento espectroscopia de emisión atómica. [35]



CAPÍTULO 2

Desarrollo

Experimental

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

A continuación, se describe la metodología empleada para la preparación física del bronce, así como los parámetros importantes en cada una de las técnicas empleadas.

2.1 Preparación de la muestra

El bronce que se empleó para la caracterización consistió en el uso de dados con un área de 2 x 3 cm expuestos a una solución de NaCl al 3%, posteriormente se hizo la preparación metalográfica que consiste en corte, desbaste (lijado) y pulido además de un desengrase con acetona y finalmente un ataque químico con cloruro férrico.

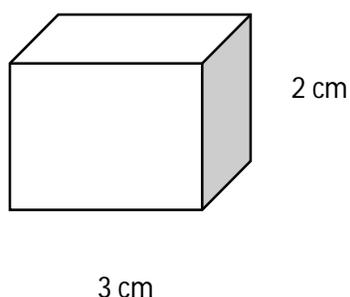


Figura 2.1 Dimensiones de la probeta de bronce.

Una vez teniendo estas probetas se hicieron los análisis químicos por espectroscopia de emisión atómica y Microscopia Electrónica de Barrido.

2.2 Preparación de las soluciones

El medio corrosivo que se utilizó fue cloruro de sodio al 3%wt. Por otro lado, se preparó la solución de Cafeína **1** y Nicotina **2** (50 ppm) de la marca Aldrich (figura 2.2) que tiene una pureza del 99% que fueron disueltos en agua destilada.

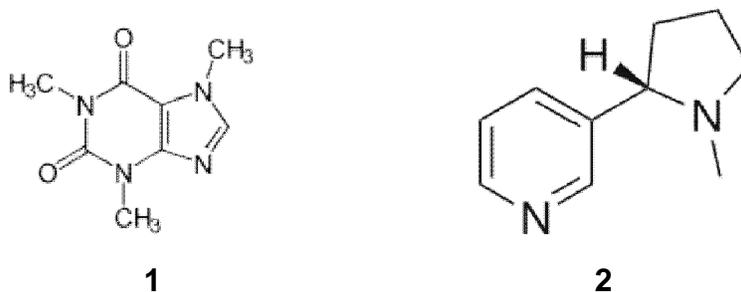


Figura 2.2 Inhibidores de la corrosión empleados.

Celda electroquímica usada

Para la experimentación se utilizó una celda de acrílico con una perforación en la parte inferior de la celda (1cm^2).

2.3 Estabilización del potencial

En esta prueba se determinó el tiempo de estabilización de potencial para cada prueba tanto estáticas como las obtenidas mediante cilindro rotatorio, los gráficos correspondientes se muestran en el anexo I. (se dio un tiempo de estabilización de 15 minutos)

2.4 Evaluación electroquímica por la técnica de Resistencia a la polarización

Después de alcanzar el estado estacionario, se realizó a diferentes temperaturas (25°C , 45°C y 70°C) por extrapolación de las líneas de Tafel, la curva catódica va desde 0 mV hasta -500 mV respecto al potencial de corrosión. Se esperan 10 minutos y se realiza una curva de polarización anódica desde 0 mV hasta +500 mV respecto al potencial de corrosión.

2.5 Evaluación electroquímica por la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

Mediante EIS, se utilizó una amplitud de ± 10 mV y un intervalo de frecuencias desde 10 kHz hasta 10 mHz. Utilizando una celda electroquímica de tres electrodos: como electrodo de trabajo es el bronce, el contra electrodo es una barra de grafito y el electrodo de referencia de Ag / AgCl saturado.

Se repite la misma secuencia electroquímica para 45°C y 70°C .

Además de las pruebas en estado estático se realizó pruebas mediante un equipo de cilindro rotatorio (500 rpm) para las temperaturas de 25 y 45°C .

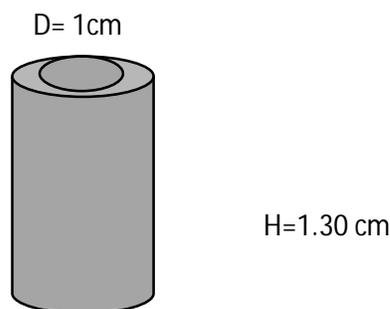


Figura 2.3 Dimensiones de la probeta de bronce

2.6 Persistencia de la película

Esta prueba tiene como objetivo determinar la persistencia del inhibidor en función del tiempo y se llevará a cabo bajo las siguientes condiciones, la prueba se realizó mediante 54 horas donde se toman 6 mediciones para el primer día y 4 mediciones el segundo y para el tercer día solo una medición empleando la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica, empleando una amplitud de 10 mV y un intervalo de frecuencias desde 10 kHz hasta 10 MHz.

Equipo

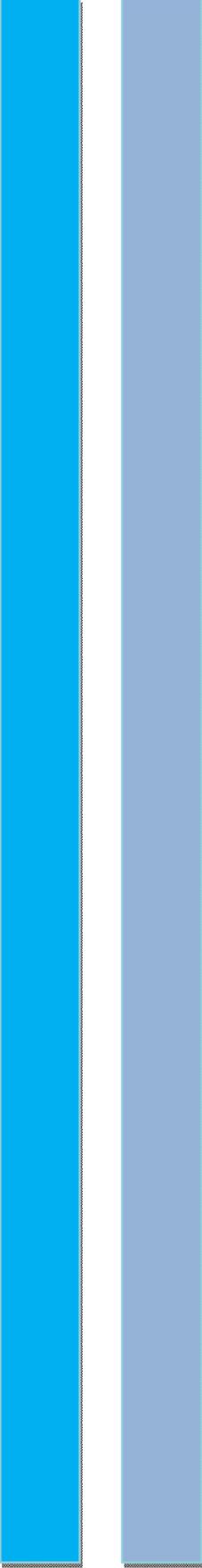
Gill-Ac

Modelo :

Software de simulación

Zsim (industrial maintenance specialists)

3.22d (2013)



CAPÍTULO 3

Resultados y

Análisis de Resultados

3.1 Análisis químico

Bajo el análisis mediante espectroscopia de emisión atómica se realizó un análisis químico con el objetivo de determinar la composición exacta del bronce a estudiarse, en la tabla 3.1 se puede observar la composición exacta del bronce el cual cumple con la composición necesaria para que se le pueda llamar como una aleación bronce (10) que es la que se quiere estudiar. Como se puede ver la mayor parte de la composición se basa en cobre, el resto de componentes no deben de tener mayor importancia debido a su bajo valor.

Tabla 3.1 Análisis químico del bronce (Espectroscopia de Emisión Atómica)

Fe	Mn	Pb	Sn	Cu
0.14 %wt	0.0002 %wt	0.08 %wt	9.04%wt	90.71 %wt

3.2 Microscopia de barrido electrónica

El análisis mediante MEB dio dos tipos de información: una es la composición de la pieza mediante un mapeo lineal, el cual se presenta en el espectro de emisión de la figura 3.1. En la tabla 3.2 se muestra la composición como se esperaba solo cobre y estaño en proporción 90 y 10 respectivamente. Además, de la composición esta técnica nos da información acerca de la morfología de la pieza.

Tabla 3.2 Análisis químico mediante MEB

Cu	Sn
90.09 %wt	9.91 %wt

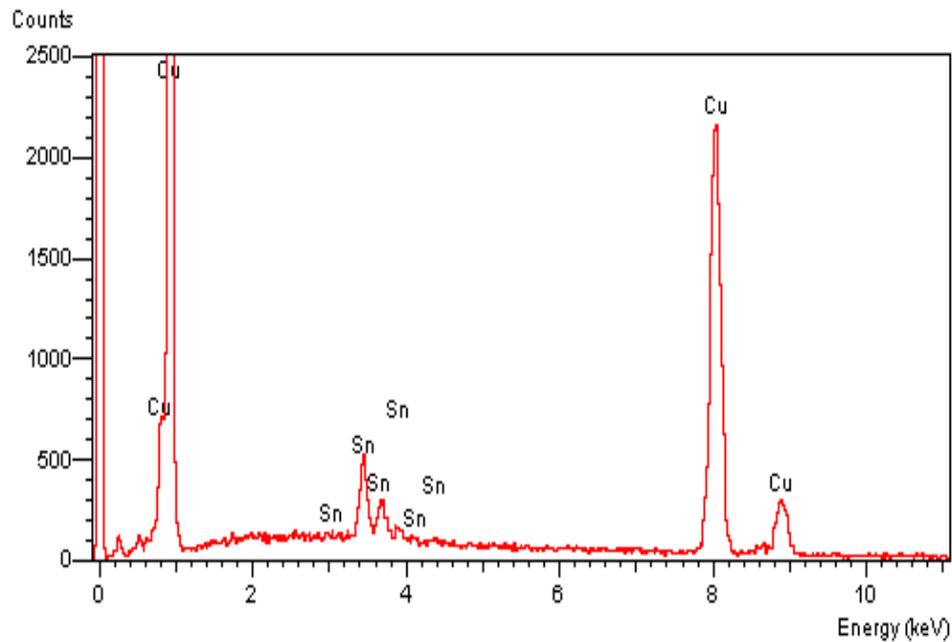


Figura 3.1 Espectro de emisión del bronce

3.3 Imágenes de MEB

En las imágenes obtenidas por MEB (figura 3.2) se pueden observar algunas porosidades e imperfecciones de la pieza que parecen ser insignificantes pero que podrían iniciar una lenta corrosión del tipo localizada que a la larga y bajo esfuerzos constantes podrían llegar a presentar fallas como desgastamiento o incluso fracturas.

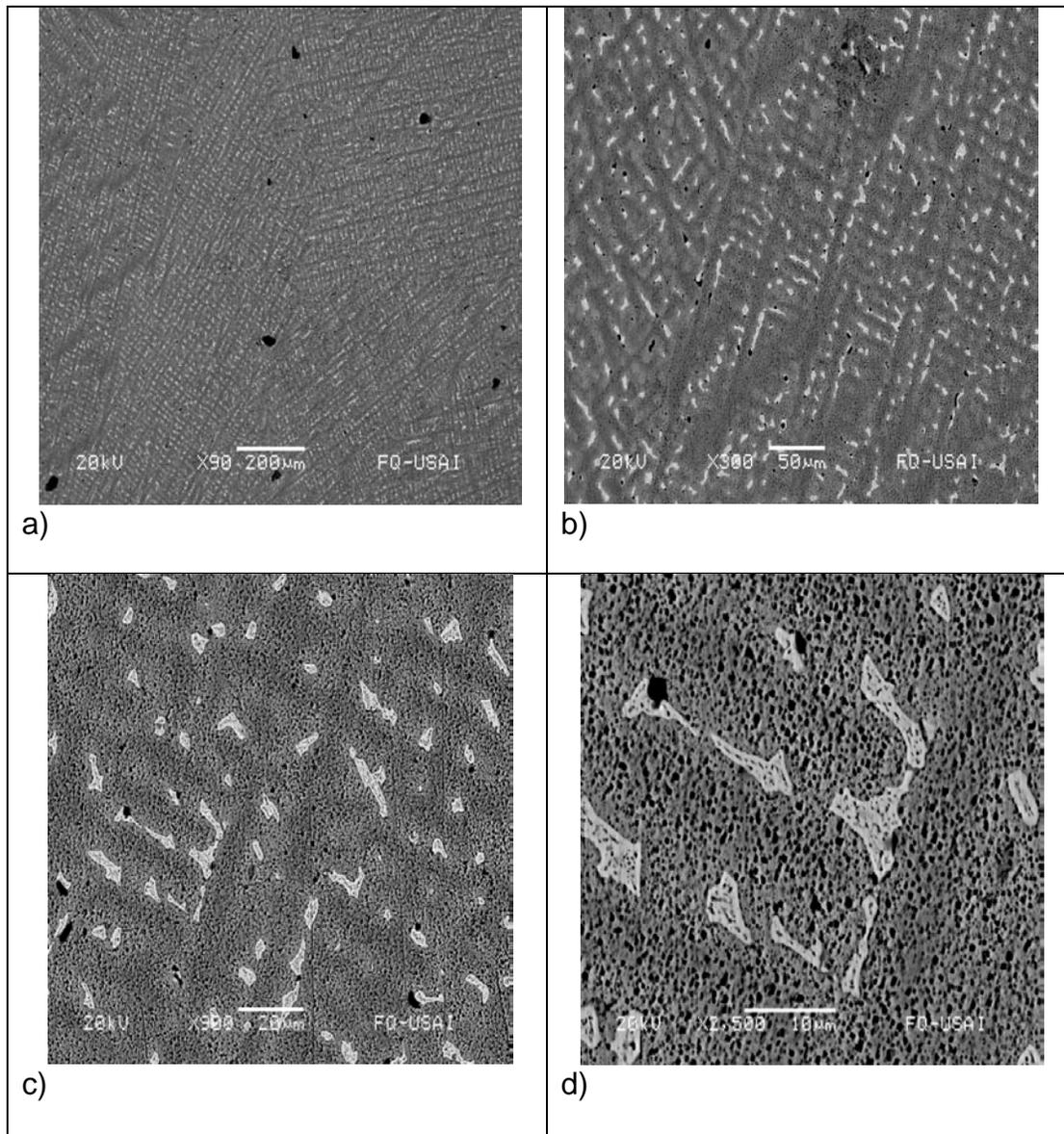


Figura 3.2 imágenes obtenidas del bronce por medio de MEB ((a)90xx, b)300xx, c)900xx ,d)2500xx

3.4 Metalografías

Mediante un análisis metalografico se identifico que la pieza presenta matriz dendrítica con presencia de dos fases, siendo la fase oscura la fase con mayor cantidad. Por lo que se puede decir que sería la fase de cobre. Para complementar lo anterior, se realizó un análisis mediante MEB, con el cual se

pudo comprobar que debido a lo pesos atómicos la fase oscura es rica en cobre y la fase clara tiene altos contenidos de estaño.

Aunque en el MEB no se pudo observar ni identificar al zinc, debido a que el análisis fue puntual, en las metalografías se presentan pequeñas cantidades de sulfuro de zinc que son las partes de color azuladas, las cuales son más propensas para que inicie la corrosión (figura 3.3).

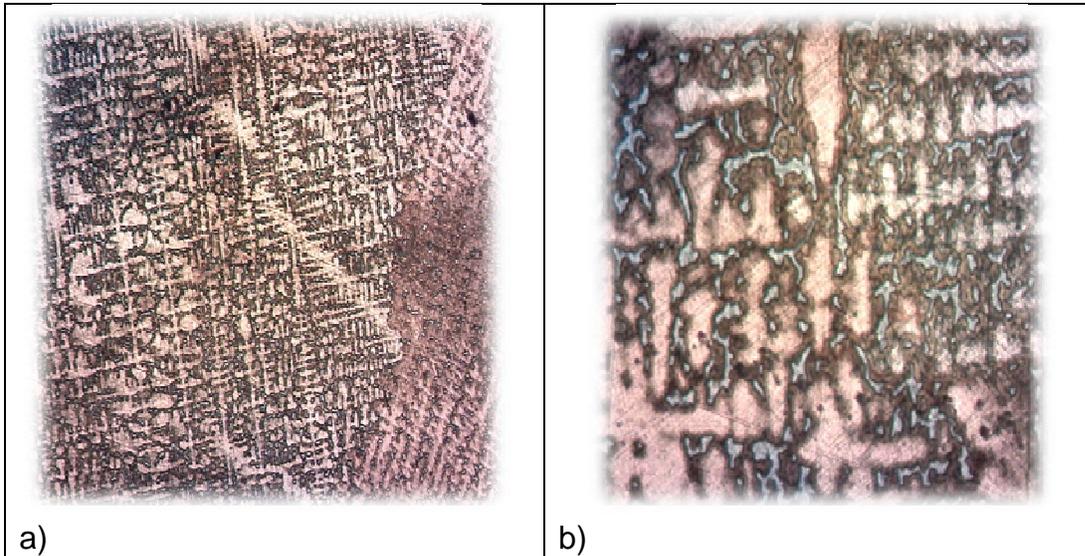


Figura 3.3 Metalografías del bronce a diferentes a a)20xx y b) 50xx, respectivamente.

3.5 Condiciones y variables de experimentación

En las figuras 3.4 a 3.6 se muestra en forma esquemática la secuencia de los experimentos realizados en modo estático, cilindro rotatorio y cinética, a las diferentes temperaturas.

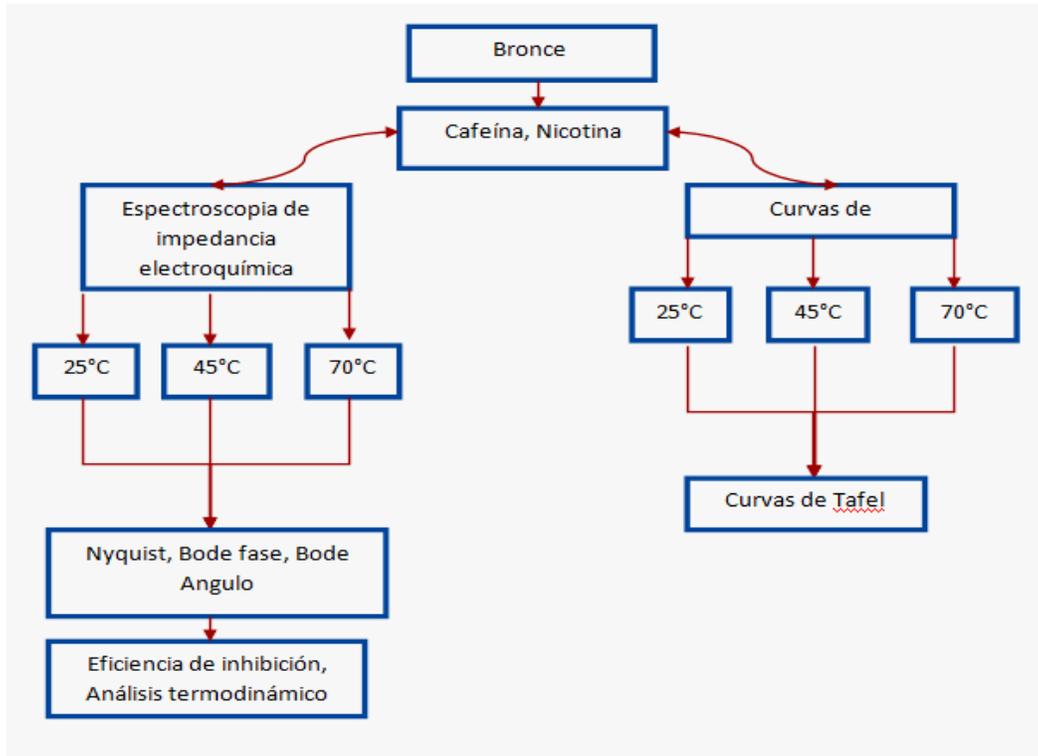


Figura 3.4 Pruebas en estado estático

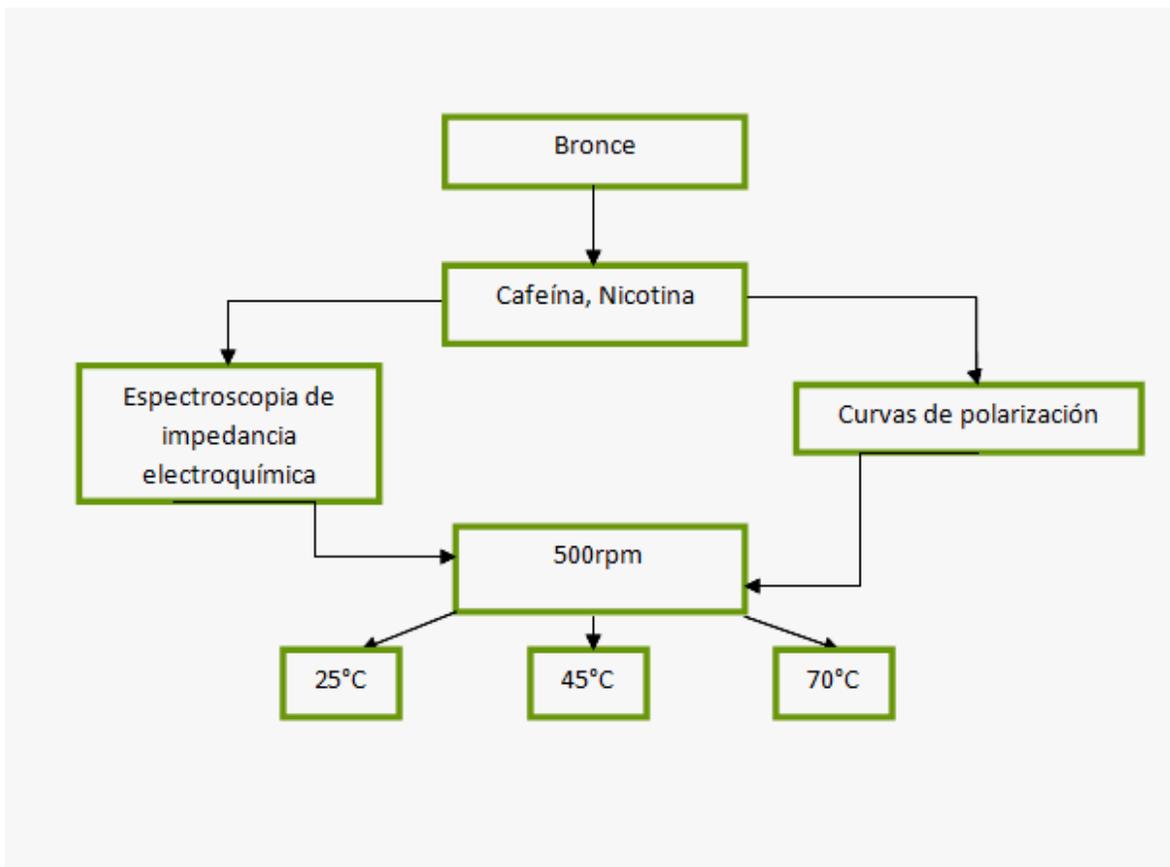


Figura 3.5 Pruebas mediante cilindro rotatorio

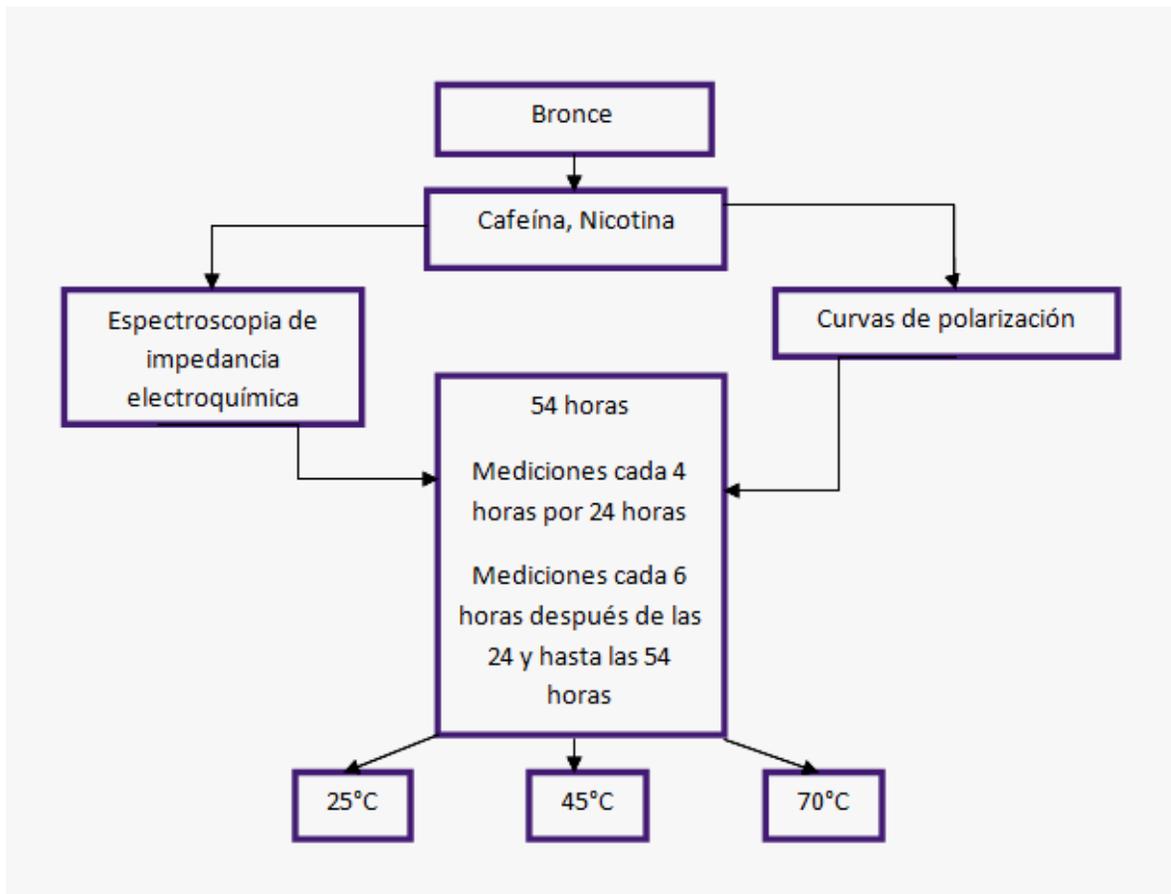


Figura 3.6 Pruebas estáticas (54 horas)

Eficiencia de inhibición

Cálculo de la eficiencia de inhibición a la corrosión

El cálculo del porcentaje de eficiencia de inhibición (EI), permite conocer si los compuestos orgánicos, tienen o no un buen desempeño, en la disminución de las velocidades de corrosión, para eso se necesita conocer las corrientes de corrosión del parámetro de comparación (Blanco) y de los compuestos evaluados [36-37].

Calculo de eficiencia de inhibición (**Extrapolacion** de Tafel)

$$\%EI = \frac{icorr(B) - icorr(C)}{icorr(B)} \times 100 \quad (1.13)$$

Donde:

$icorr(B)$, es la corriente de corrosión del blanco.

$icorr(C)$, es la corriente de corrosión con el compuesto.

Calculo de eficiencia de inhibición (EIS)

$$\%EI = \frac{\frac{1}{R_p(B)} - \frac{1}{R_p(C)}}{\frac{1}{R_p(B)}} \times 100 \quad (1.14)$$

Donde:

$R_p(B)$, es la resistencia a la polarización del blanco.

$R_p(C)$, es la resistencia a la polarización en presencia del inhibidor

Además, R_p es calculada mediante:

$$R_p = R_s + R_{tc} + R_f + R_F \quad (1.15)$$

R_p =Resistencia a la polarización

R_s =Resistencia a la solución

R_{tc} =Resistencia a la transferencia de carga

R_f =Resistencia de los productos de corrosión

R_F =Resistencia Faradaica

3. 6 Curvas de polarización de la cafeína y nicotina como inhibidores de la corrosión del bronce inmerso en 3% NaCl (modo estático)

La figura 3.7 muestra las curvas de polarización de los inhibidores y el blanco para una temperatura de 25 °C. Como se puede notar la adición de cafeína y nicotina a esta temperatura da lugar a una significativa disminución de la densidad de corriente en comparación a la solución blanco, en el rango de potencial aplicado. Esto indica que los compuestos orgánicos investigados inhiben el proceso corrosivo mediante el aumento de la resistencia a la transferencia de carga de la disolución anódica del bronce y actúan como barreras de la difusión de moléculas de oxígeno a partir de la disolución de la superficie del bronce [38].

Por otro lado, la cafeína posee valores más positivos de potencial lo que indica que la zona catódica se favorece con este inhibidor, en la rama anódica las curvas de la cafeína y el blanco cambian bastante lo que indica que este inhibidor modifica la rama anódica lo que se traduce en que está sirviendo como un inhibidor anódico. En el caso de la nicotina se observa que las ramas no cambian mucho en ninguna de estas dos, lo que podrían entenderse como que la nicotina función como un inhibidor del tipo mixto [39].

La adsorción de los inhibidores puede afectar la velocidad de corrosión por dos caminos:

- a) Reduciendo el área de la reacción, mejor conocido como el efecto de bloqueo geométrico.
- b) Modificando la energía de activación de la reacción catódica o anódica ocurriendo en el metal libre-inhibidor durante el proceso de inhibición de la corrosión.

Teóricamente, los cambios en el potencial de corrosión son observados después de la adición del inhibidor en el efecto del bloqueo de la geometría es fuerte, lo que ocurre para el sistema a 25 °C [40].

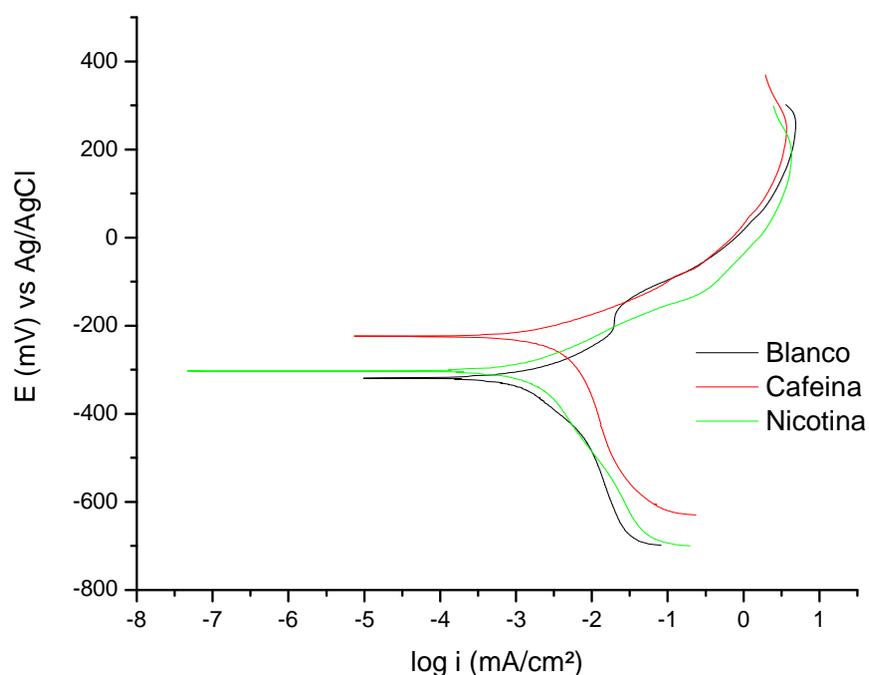


Figura 3.7 Curvas de polarización del bronce en presencia de 50 ppm de inhibidor a 25 °C y modo estático

En la figura 3.8 se observa la curva de polarización a 45 °C para los compuestos utilizados como inhibidores de la corrosión y el blanco. Se puede apreciar que los tres sistemas presentan tendencias distintas. En el caso del blanco se observa que posee valores más grandes en corriente en comparación de la nicotina. Por lo tanto, se puede apreciar gráficamente que la nicotina tendrá un efecto inhibitor a 45 °C lo que es contrario a la cafeína, la cual a esta temperatura tiende a proteger de menor manera al material, este efecto depende directamente de la concentración de los inhibidores así como a la estructura molecular, ya que, la cafeína y la nicotina son moléculas las cuales contienen una amplia gama de grupos funcionales que pueden formar casi un número infinito de complejos estables con iones metálicos [41].

Sin embargo, sin tener en cuenta la estructura molecular de cada inhibidor presentan efecto preferencialmente retardando el proceso catódico.

En ambos casos se encontraron algunas diferencias entre los valores de las densidades de corriente de corrosión calculados a partir de la curva anódica y los estimados de la rama catódica. Debido a su forma, indica que la reacción catódica está limitada por la concentración de la fase orgánica, mientras que la rama anódica indica que el proceso es controlado por la activación.

Algunos autores describen, que el potencial de corrosión tanto del blanco como cuando contiene inhibidor si no presenta variación significativa, indica que el efecto el inhibidor, es causado por la inhibición de especies adsorbidas [42].

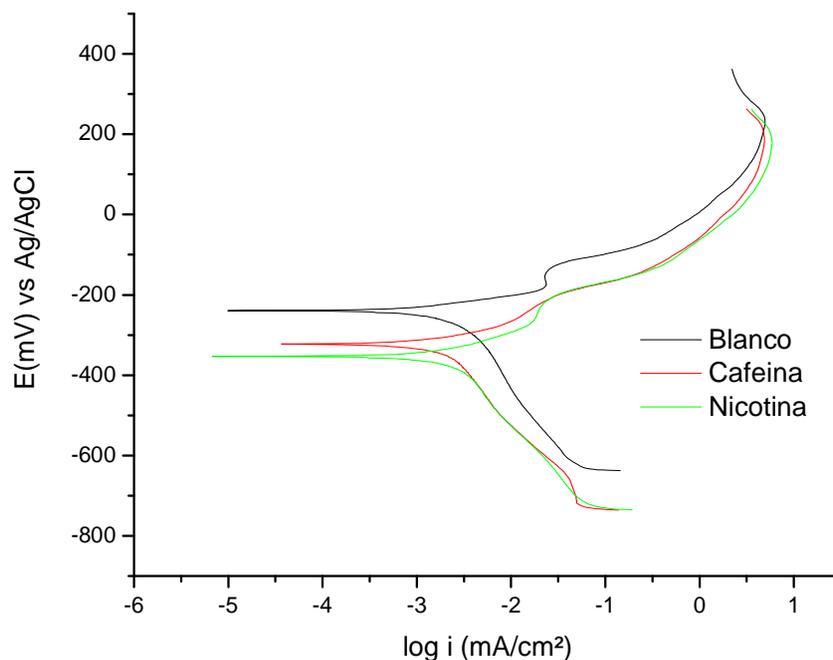


Figura 3.8 Curvas de polarización del bronce en presencia de 50 ppm inhibidor a 45°C y modo estático

En el caso de la figura 3.9 se muestran las curvas de polarización de los inhibidores y el blanco empleando una temperatura de la solución corrosiva de 70 °C. En el caso del blanco, podemos ver que esta curva se encuentra por encima (hablando de potenciales) de las otras curvas con presencia de inhibidores: la cafeína y la nicotina, por lo que para este sistema los inhibidores tienen efecto retardando el proceso catódico. Cuando fue evaluada la cafeína presentó diferentes tendencias, por un lado, una disminución hacia potenciales negativos, lo que indicaría que se trata de un inhibidor del tipo catódico [43]

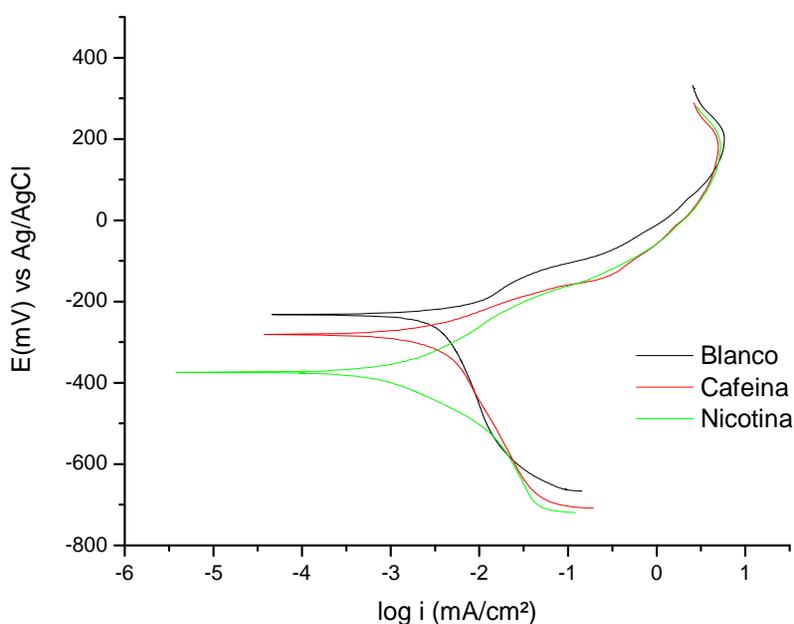


Figura 3.9 Curvas de polarización del bronce en presencia de 50 ppm inhibidor a 70°C y modo estático

Por medio de la técnica de extrapolación de tafel se obtuvieron las pendientes anódicas (ba) y catódica (bc), la densidad de corrosión (i_{corr}), y las eficiencias de inhibición de los compuestos orgánicos nicotina y cafeína a las diferentes temperaturas ensayadas como se muestra en la tabla 3.3.

A 25 °C se obtienen resultados interesantes, ya que los dos inhibidores presentan valores semejantes. Por un lado, la cafeína presenta un 68% y la nicotina un 60% de eficiencia de inhibición, lo que indica que estos compuestos bajo estas condiciones protegen al material mediante la adsorción.

El mejor resultado se obtuvo a 70 °C para la nicotina con una eficiencia de inhibición del 80%, lo que indica una considerable protección del metal.

Además, las eficiencias de inhibición, en el caso de la cafeína hubo un decremento cuando se incrementa la temperatura de la solución. Por el contrario, la nicotina presenta un aumento en sus valores de eficiencia de inhibición ligados al aumento de temperatura, siendo favorecida para que se adsorba en la superficie del bronce.

Tabla 3.3 Eficiencias de inhibición mediante la técnica de extrapolación de Tafel a diferentes temperaturas de la solución de 3% de NaCl en el bronce

	T / °C	β_a / mV	β_c / mV	i_{corr} mA/cm ²	EI / %
Blanco	25	106.46	164.12	$10^{-2.6}$	
	45	45.87	106.31	$10^{-2.7}$	
	70	46.47	84.97	$10^{-2.6}$	
Cafeína	25	41.01	113.56	$10^{-3.1}$	68.31
	45	53.48	103.31	10^{-3}	62.29
	70	62.01	82.24	$10^{-2.9}$	49.28
Nicotina	25	55.69	84.72	10^{-3}	60.18
	45	46.81	84.81	$10^{-3.2}$	68.37
	70	41.29	117.45	$10^{-3.3}$	80.04

Para mayor claridad de los resultados obtenidos, en la figura 3.10 se muestra la variación de la eficiencia de inhibición que en el caso de la cafeína decrece cuando se incrementa la temperatura, caso contrario ocurre en presencia de la nicotina.

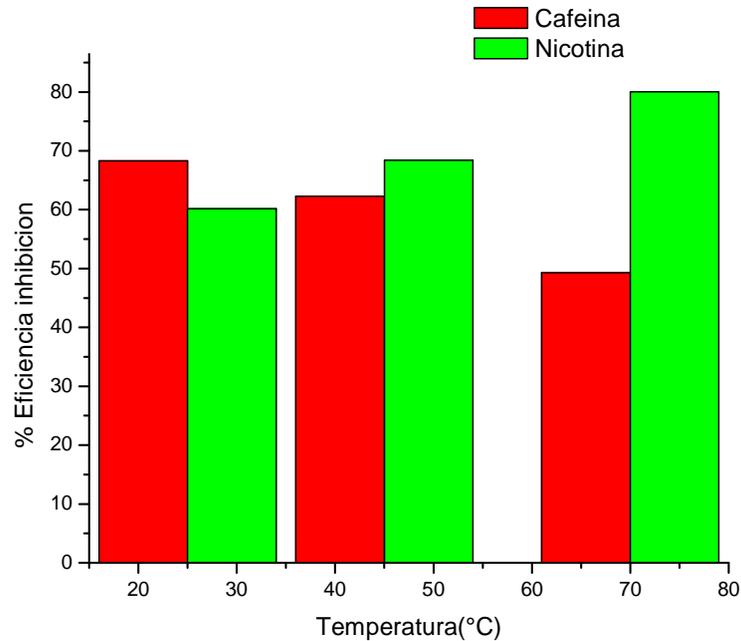


Figura 3.10 Eficiencias de inhibición de la cafeína y nicotina mediante curvas de polarización a diferentes temperaturas de inmersión

3.7 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

A continuación, se presenta un análisis de los diagramas obtenidos mediante la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica usando dos inhibidores (nicotina y cafeína) en 3 condiciones de temperatura diferentes de la solución corrosiva de 25, 45 y 70 grados centígrados, respectivamente.

En la figura 3.11 se presenta el diagrama de Nyquist a 25°C para el blanco y 50 ppm de los compuestos orgánicos. Se puede observar que el blanco presenta un diámetro de semicírculo menor que en presencia de la nicotina y/o cafeína. De esta información se puede decir que los inhibidores estudiados funcionan para proteger la superficie metálica bajo estas condiciones (25°C). En el caso particular de la cafeína, podemos ver que existe un gran aumento en el diámetro del semicírculo lo que indica una considerable protección del material a la corrosión notándose que el proceso no es capacitivo y se rige bajo la resistencia a la transferencia de carga. En cuestión de los valores de resistencia a la solución se puede apreciar que en este caso la solución (3% NaCl) posee una baja resistencia a la solución. El aumento de los valores de inhibición de los compuestos en comparación al blanco se puede deber a que bajo la condición (25°C) los inhibidores se están adhiriendo a la superficie formando una capa protectora la cual actúa como bloqueo a los sitios de activación a la corrosión [44].

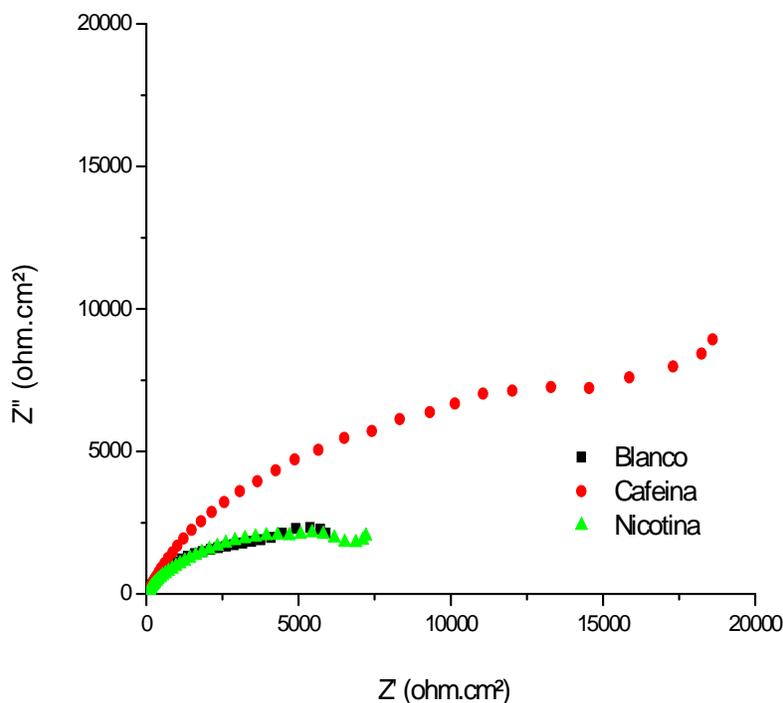


Figura 3.11 Diagrama de Nyquist del bronce empleando 50 ppm de inhibidor a 25°C y en modo estático

En el caso del diagrama de bode fase figura 3.12, se puede observar que el mayor valor de R_{tc} se obtiene en la meseta más alta, la cual se encuentra en la cafeína. Otra información importante sobre este diagrama, es que los 2 inhibidores muestran dos procesos uno relacionado con la transferencia de carga y otro relacionado a las moléculas orgánicas. En el diagrama de bode ángulo de la figura 3.13, se puede ver como varía la impedancia entre los distintos compuestos; observando más clara la diferencia entre el blanco y la cafeína, esta información se añade a la obtenida en el diagrama de Nyquist donde se notaba la gran diferencia entre los semicírculos pudiéndose decir que al ser adsorbidos los inhibidores existe una considerable variación del valor de Z_{real} reflejada en el aumento de protección del material [45].

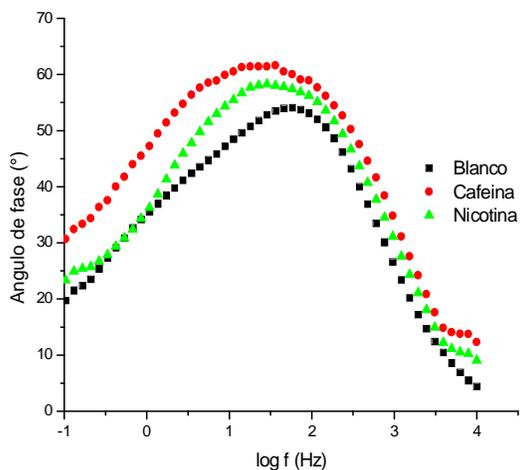


Figura 3.12 Diagrama de bode-Angulo a 25°C

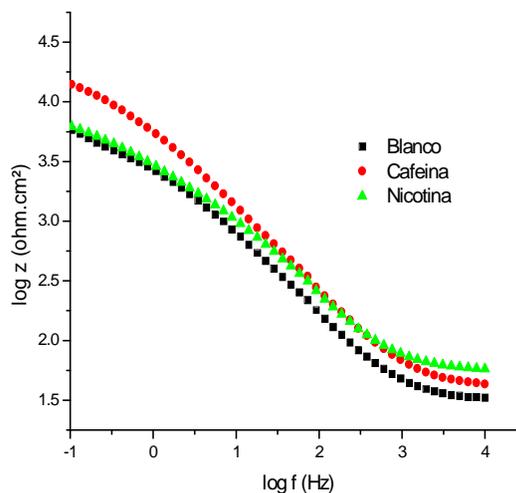


Figura 3.13 Diagrama de bode- fase a 25°C.

Sin embargo, los diagramas de Nyquist pueden ser explicados con dos resistencias “R” y Capacitores “C” mostrados en la figura 3.14. Cuando el sistema no contiene inhibidor se utilizó el circuito de la figura 3.14a y en algunos casos se adiciona una R-C cuando se adiciona el inhibidor (figura 3.14b). El uso de los circuitos eléctricos es adecuado para describir el comportamiento de los resultados obtenidos.

A altas frecuencias la contribución (C_f - R_f) describe el carácter dieléctrico de los productos de corrosión y la formación de una película delgada que se forma por la presencia del inhibidor y la conducción iónica de los poros de la película del inhibidor (R_f).

Otra contribución a frecuencias intermedias es atribuida a la capacitancia de la doble capa electroquímica (C_{dl}) del electrolito y la interfase del bronce con la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}); los elementos a bajas frecuencias son relacionados con la contribución de óxido-reducción de los productos de corrosión (R_F - C_F) [46]

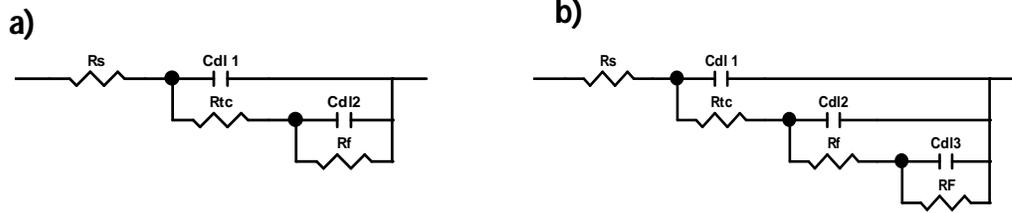


Figura 3.14 Circuitos eléctricos equivalentes empleados para la obtención de los parámetros electroquímicos. ((a) Blanco, b) Inhibidores)

En la tabla 3.4, se muestran los parámetros electroquímicos del bronce inmerso en 3% NaCl a 25°C, observando que la cafeína es el mejor inhibidor de la corrosión alcanzando un 78% de eficiencia de inhibición. Por otro lado, la resistencia a la transferencia de carga incrementa en presencia del inhibidor, disminuyendo la conducción iónica de los poros de la película.

Los resultados muestran que a 25°C el valor de capacitancia de la cafeína es mayor que el blanco caso contrario a la nicotina, lo que es coherente, ya que, como se ve en los valores de E_I , este valor de C_{dl} nos ayuda a prever el grosor de la capa adherida de inhibidor a el metal, es este caso la cafeína tendrá un mayor grosor.

Sin tener en cuenta que compuesto se adicione a la solución corrosiva, el valor de C_f disminuye, lo cual es atribuido a que hay un efecto protector hacia el proceso redox que ocurre en la superficie metálica [43].

Tabla 3.4 Parámetros electroquímicos del bronce inmerso en 3% NaCl a 25°C

	R_s / Ω cm^2	R_{tc} / Ω cm^2	$C_{dl} / \mu\text{F}$ cm^2	R_f / Ω cm^2	$C_f / \mu\text{F}$ cm^2	R_F / Ω cm^2	$C_F / \mu\text{F}$ cm^2	R total	%EI
Blanco	38.25	587	8.44E-03	-	-	3100	2.53E-02	3726	-
Cafeína	48.99	5053	8.82E-03	588	4.63E-03	1165 0	5.74E-02	17340	78.51
Nicotina	63.97	1901	1.32E-02	529	5.48E-03	3971	1.06E-01	6465	42.37

La figura 3.15, se muestra el diagrama de Nyquist del blanco y en presencia de 50 ppm de nicotina y cafeína a 45°C. Se puede observar que hay un aumento en el valor de Z' en presencia del inhibidor. El mejor compuesto orgánico para proteger el bronce bajo estas condiciones de 45°C es la cafeína, obteniendo un valor

máximo de Z' de $\sim 9000 \Omega\text{cm}^2$. En forma general, los compuestos orgánicos que contienen heteroátomos con alta densidad electrónica es decir (N_2 , O_2) tienen buena actividad inhibitoria, esto se atribuye a sus interacciones con la superficie metálica a través de la adsorción [47]

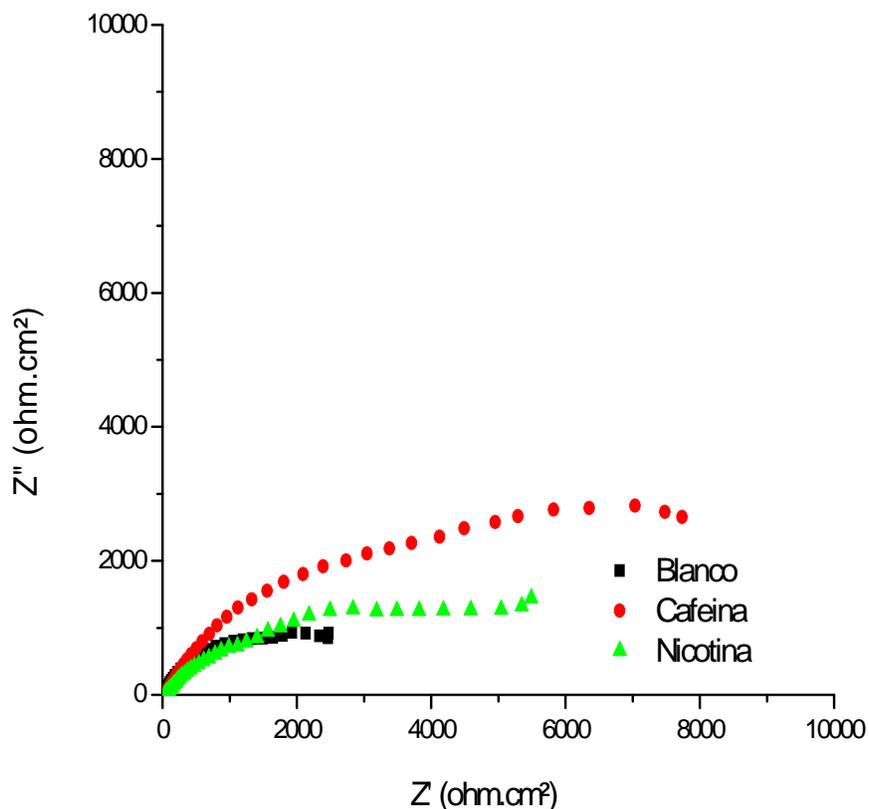


Figura 3.15 Diagrama de Nyquist en modo estático del bronce empleando 50 ppm de inhibidor a 45°C

Del diagrama de bode-Angulo (figura 3.16), se puede observar que la meseta más alta se ubica en el blanco, además en las curvas pueden verse que los procesos se encuentran acoplados. Lo que indica que primero comienza el relacionado con la transferencia de carga y después el relacionado con la fase orgánica.

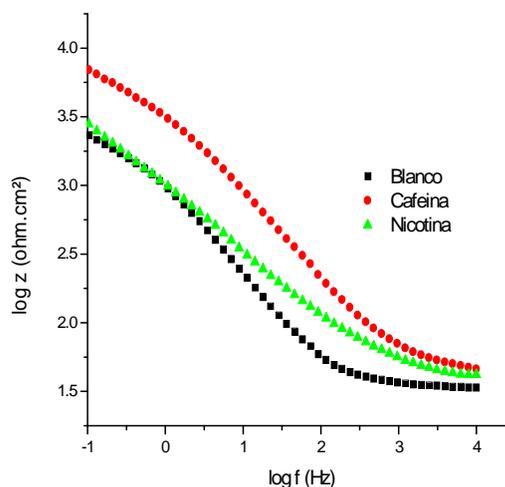
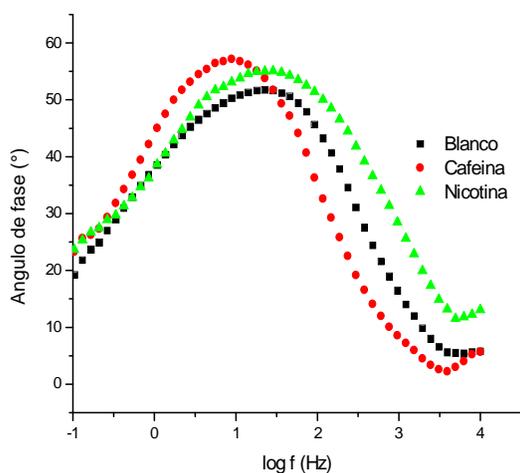


Figura 3.16 Diagrama de bode-Angulo a 45°C **Figura 3.17** Diagrama de bode-fase a 45°C.

En la celda electroquímica utilizada considerada real se muestra que el capacitor de la doble capa, se comporta como un elemento de fase constante (constant phase element: CPE) y no como un capacitor ideal. Lo que indica que el elemento CPE compensa la no homogeneidad en el sistema.

Se muestra en la tabla 3.5 la forma resumida de los parámetros electroquímicos del bronce cuando está inmerso a 45°C, se observa que el valor R_{tc} incrementa con la presencia del inhibidor en comparación con el blanco, siendo mejor cuando es utilizado la cafeína. El valor de capacitancia disminuye, esto sugiere que la capa superficial que cubre al electrodo en presencia del inhibidor orgánico es probable mayor protección que en ausencia de este, lo que hace que la conducción iónica a través de esta capa más difícil.

Por otro lado, la resistencia farádica, (R_f) que puede estar vinculado al proceso redox, la participación de los productos de corrosión aumenta en presencia de los inhibidores orgánicos, mientras que al mismo tiempo el CF disminuye. Por consiguiente, se puede suponer que la adsorción de los compuestos orgánicos en la superficie de bronce impide la formación de los productos de corrosión y estabiliza la especie que cubren el electrodo, que se hizo menos susceptibles a procesos redox y dar una mayor protección a la superficie electródica [44].

Tabla 3.5 Parámetros electroquímicos del bronce inmerso en 3% NaCl a 45°C

	$R_s / \Omega \text{ cm}^2$	$R_{tc} / \Omega \text{ cm}^2$	$Cdl / \mu\text{F cm}^{-2}$	$R_f / \Omega \text{ cm}^2$	$C_f / \mu\text{F cm}^{-2}$	$R_F / \Omega \text{ cm}^2$	$C_F / \mu\text{F cm}^{-2}$	R total	%EI
Blanco	37.48	374	4.90E-02	-	-	1523.0	0.1148	1935	
Cafeína	54.31	2633	1.39E-02	382	5.64E-03	5013	1.33E-01	8082	76.05
Nicotina	48.06	1033	5.59E-05	147.5	1.10E-02	3445	0.476	4673.56	58.59

Finalmente, cuando la temperatura ensayada es alta como 70°C, se puede observar en la figura 3.18 del diagrama de Nyquist que los 3 semicírculos presentan la misma forma, sobresaliendo la Nicotina que tiene un semicírculo más alargado lo que indica una mejor protección contra la corrosión que la cafeína. En contraste, la nicotina a esta temperatura aumenta parte de su poder inhibidor lo que indicaría que a altas temperaturas este compuesto es adecuado para emplearlo bajo estas condiciones [48].

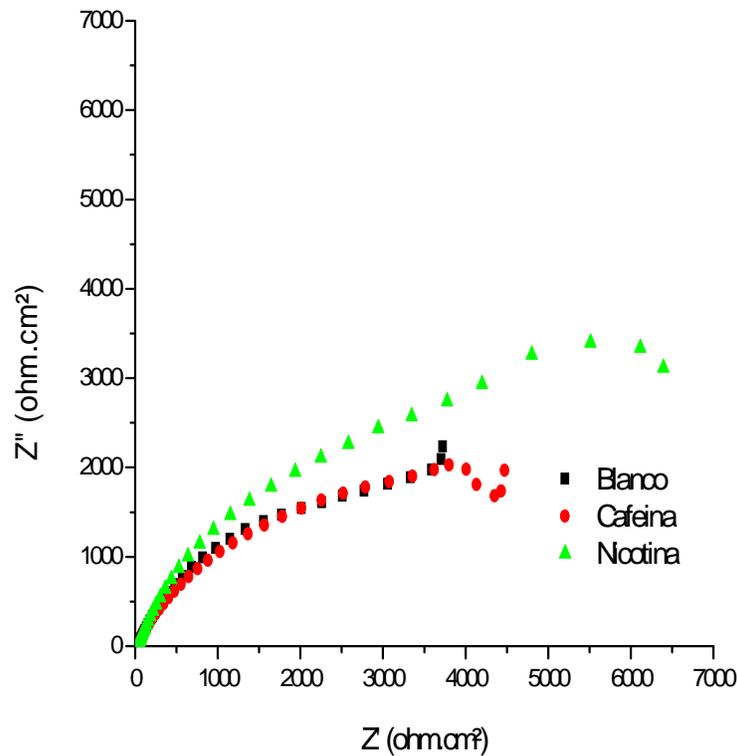


Figura 3.18 Diagrama de Nyquist en modo estático del bronce a 500 ppm inhibidor a 70°C

Del diagrama de bode-fase (figura 3.19), se puede observar que las tres curvas muestran una sola constante de tiempo lo que indica que los procesos están acoplados. En el diagrama de bode ángulo figura 3.20, se obtiene información relevante siendo la más importante la variación de la impedancia ($\log |Z|$). Es importante ver que en presencia de la Nicotina como inhibidor de la corrosión presenta un aumento sobre las otras, indicando que la nicotina posee mejor resistencia a la corrosión [49].

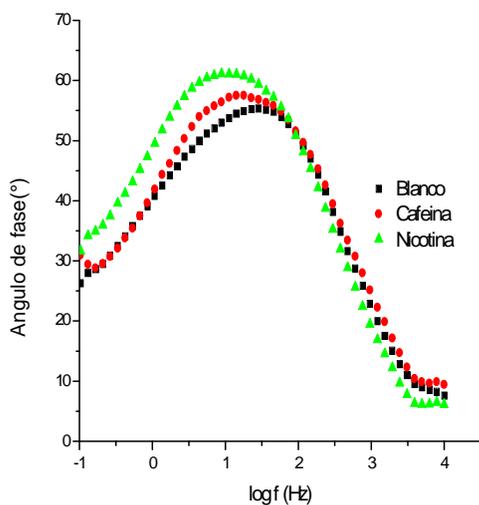


Figura 3.19 Diagrama de bode Angulo a 70°C

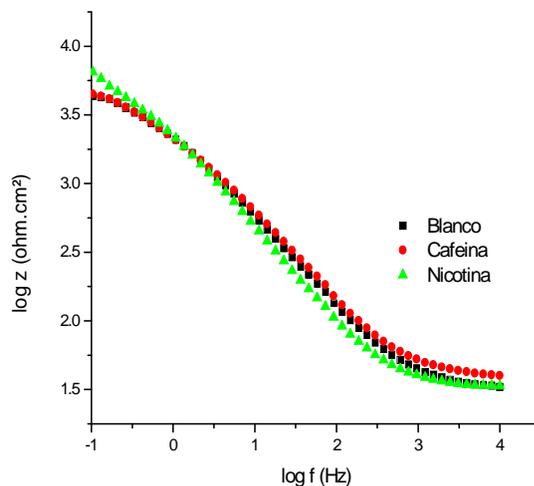


Figura 3.20 Diagrama de bode fase a 70°C

En el anexo 2, se muestra el correspondiente ajuste de datos experimentales con los calculados a las diferentes condiciones evaluadas, empleando los circuitos eléctricos equivalentes. Los parámetros electroquímicos que se obtuvieron se muestran en tabla 3.6. El valor más alto de eficiencia de inhibición se encuentra en la nicotina a 25°C, alcanzando una EI de 68%.

Tabla 3.6 Eficiencias de inhibición mediante EIS (pruebas estáticas) a 70°C

	$R_s / \Omega \text{ cm}^2$	$R_{tc} / \Omega \text{ cm}^2$	$C_{dl} / \mu\text{F cm}^{-2}$	$R_f / \Omega \text{ cm}^2$	$C_f / \mu\text{F cm}^{-2}$	$R_F / \Omega \text{ cm}^2$	$C_F / \mu\text{F cm}^{-2}$	R total	%EI
Blanco	38.52	369	1.15E-02	-	-	2461	3.01E-03	2869	
Cafeína	44.57	1454	1.87E-02	2.78	9.44E-03	3095	0.1261	4596	37.57
Nicotina	36.46	2119	2.35E-02	2528	1.50E-02	4447	0.1259	9130	68.57

ANÁLISIS TERMODINÁMICO DE LA CAFEÍNA Y NICOTINA COMO INHIBIDORES DE LA CORROSIÓN A DIFERENTES TEMPERATURAS.

Después de observar que por la técnica de impedancia electroquímica se obtiene que tanto la nicotina como la cafeína proveen inhibición contra la corrosión a determinadas temperaturas, es necesario conocer la interacción de estos con la superficie metálica.

El cual para determinar este proceso de adsorción se relaciona con el grado de recubrimiento (θ) que puede ser determinada mediante la ecuación (3.3) y la constante de equilibrio de adsorción, está relacionada con la energía estándar libre de Gibbs y la podemos determinar con la siguiente ecuación [50]:

$$\theta = \frac{i_{corr}(\text{blanco}) - i_{corr}(\text{inhibidor})}{i_{corr}(\text{blanco})} \quad (3.3)$$

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln K_{ads} \quad (3.4)$$

Donde R: es la constante de los gases ideales, y la T(°K) es la temperatura

En la cual se presentan algunos parámetros termodinámicos ligados a los inhibidores resaltando principalmente el ΔG°_{ads} , el cual nos ayuda a entender el mecanismo por el cual el inhibidor está protegiendo al material.

En la tabla 3.7, se observa que la cafeína provee mejor efecto inhibidor sobre la superficie del bronce a 25 y 45°C mientras que la nicotina a 70°C.

En la literatura se menciona que el valor de ΔG°_{ads} si es $< -20\text{KJ/mol}$ es proceso que sigue es del tipo fisorción. Mientras que, si es $> -40\text{KJ/mol}$ el proceso es del tipo quimisorción. De acuerdo a los valores obtenidos solo la nicotina a 25°C es del tipo fisorción.

Tabla 3.7 Parámetros termodinámicos del bronce inmerso en 3% NaCl

Compuesto	Θ	Kads (constante de adsorción)	ΔG° ads (KJ / mol)	Tipo de proceso
25 °C				
Cafeína	0.79	14190.56	-23.70	combinado
Nicotina	0.42	2385.22	-19.28	fisorción
45 °C				
Cafeína	0.76	12336	-24.91	combinado
Nicotina	0.59	4590.47	-22.30	combinado
70 °C				
Cafeína	0.38	2337.43	-21.81	combinado
Nicotina	0.69	7079.68	-24.92	combinado

A manera de resumen, las eficiencias de inhibición obtenidas a las diferentes condiciones se muestran en las figuras 3.21 y 3.22, observando que en el caso de la cafeína la eficiencia de inhibición disminuye cuando se incrementa la temperatura de la solución corrosiva.

Caso contrario, ocurre con la nicotina, ya que la inhibición de la corrosión mejora cuando se aumentó este parámetro, lo cual se corroboró con el análisis termodinámico, debido a que el tipo de interacción con el fenómeno de adsorción que ocurre de la nicotina con el bronce es combinado (proceso físico y químico).

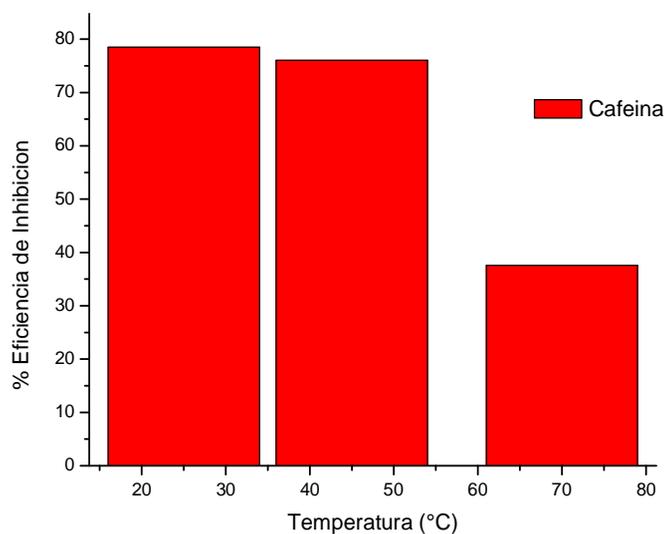


Figura 3.21 Eficiencias de inhibición de la cafeína mediante EIS a diferentes temperaturas de inmersión

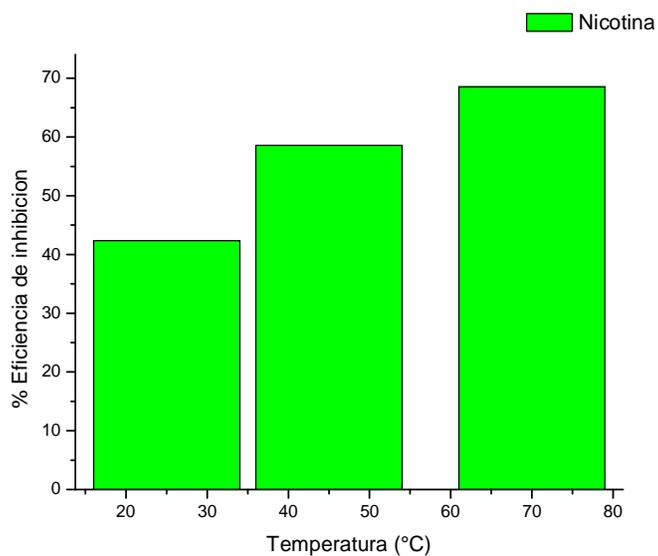


Figura 3.22 Eficiencias de inhibición de la nicotina mediante EIS a diferentes temperaturas de inmersión

3.8 Curvas de polarización (prueba cilindro rotatorio)

En la figura 3.23 se pueden ver las curvas de polarización de la nicotina a 25°C y el blanco o blanco a 500 rpm.

La curva de la nicotina presenta una disminución en la densidad de corriente lo que se traduce como una protección en el material por parte del inhibidor. En comparación con el blanco, se puede notar que la nicotina modifica principalmente la rama anódica de la curva de polarización, lo que indica que la nicotina funciona como un inhibidor anódico bajo estas condiciones.

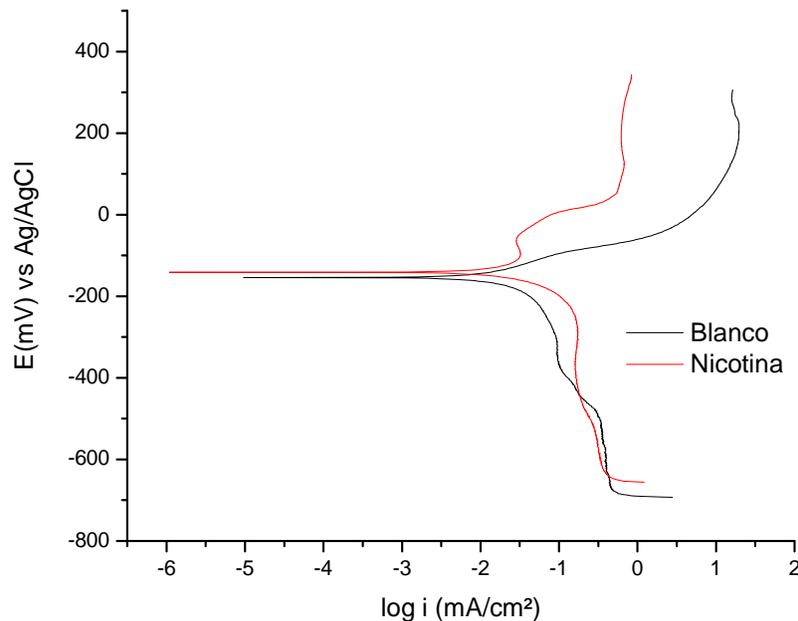


Figura 3.23 Curva de polarización del bronce a 500 rpm y 50 ppm de inhibidor cafeína y nicotina a 25°C

La figura 3.24 muestra las curvas de polarización de la nicotina y el blanco para una temperatura de 45 °C empleando una velocidad de rotación de 500 rpm. Como se puede notar la adición de nicotina a esta temperatura da lugar a una significativa disminución de la densidad de corriente anódica y catódica en comparación a la solución en blanco.

La temperatura es un detonante en el efecto inhibitor, ya que, en este caso la nicotina mejora su efecto inhibitor al aumentar la temperatura adhiriéndose mejor al metal. Por otro lado, otro aspecto importante de esta prueba es el efecto que tiene la agitación en el proceso de corrosión del metal, en este caso el potencial disminuye en comparación a la prueba estática [51].

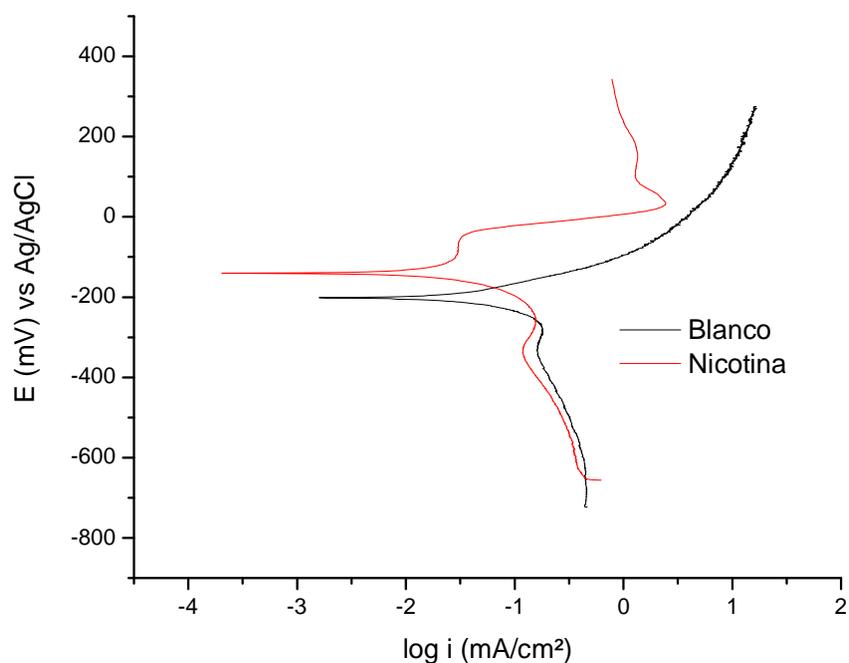


Figura 3.24 Curva de polarización a 45°C del bronce a 500 rpm y 50ppm de inhibidor

A partir de las curvas obtenidas se calcularon las eficiencias de inhibición para la nicotina, las cuales disminuyen con la agitación del electrodo de trabajo obteniendo la mejor EI del 36% a 45 °C.

De esta manera, podemos concluir que la agitación del electrodo de trabajo (bronce) hace que el inhibidor adsorbido se desorba y por lo tanto no ejerce protección contra la corrosión [52].

Tabla 3.8 Eficiencias de inhibición por el método de extrapolación de Tafel (pruebas hidrodinámicas)

	T / °C	Ba / mV	Bc / mV	i corr mA/cm ²	EI / %
Blanco	25	45.06	92.73	10 ^{-1.9}	-
	45	58.73	93.06	10 ^{-1.7}	-
Nicotina	25	66.27	82.29	10 ⁻²	20.56
	45	72.21	86.05	10 ^{-1.9}	36.90

3.9 Espectroscopia de impedancia electroquímica (pruebas cilindro rotatorio)

A continuación, se presenta un análisis de las gráficas obtenidas mediante la técnica de EIS para la nicotina pura en 2 condiciones de temperatura 25 y 45°C.

En la figura 3.25 se presenta el diagrama de Nyquist a 25°C y a una velocidad de rotación de 500 rpm para el blanco y la nicotina empleando una concentración de 50 ppm.

Como se puede observar hay un aumento en el valor de Z' en presencia de la nicotina. De lo que puede referirse a que la nicotina posee en términos electroquímicos una mayor resistencia a la polarización y una menor velocidad de corrosión que la muestra sin inhibidor.

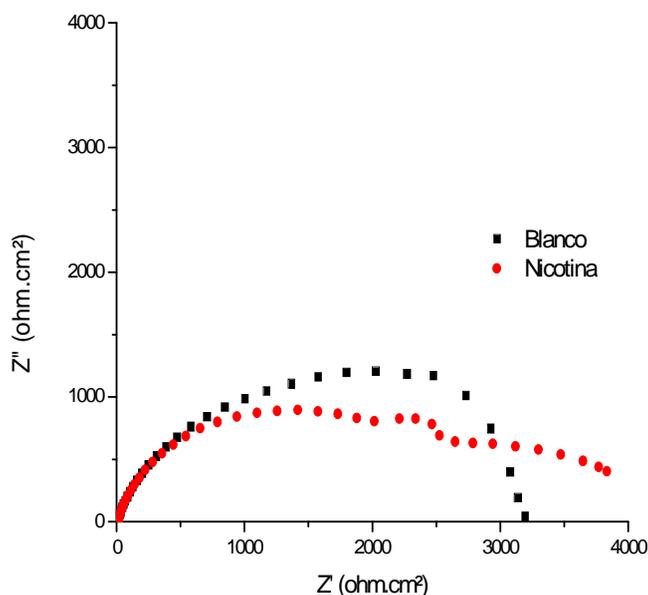


Figura 3.25 Diagrama de Nyquist del bronce a 25°C con una velocidad de rotación de 500 rpm en presencia de 50 ppm de inhibidor

En el caso del diagrama de bode fase (figura 3.26), se puede observar solo un pico máximo a frecuencias intermedias, lo que indica que existe solo un proceso. En contraparte, el otro diagrama de bode ángulo (figura 3.27) se puede ver como varía la impedancia entre el blanco y la nicotina. La cual presenta una diferencia mínima, ya que, las curvas casi se sobrepone lo que indica un mínimo cambio entre la respuesta con inhibidor y sin inhibidor.

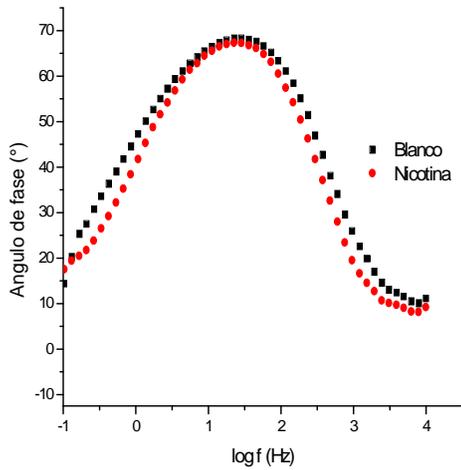


Figura 3.26 Diagrama de bode Angulo a 25°

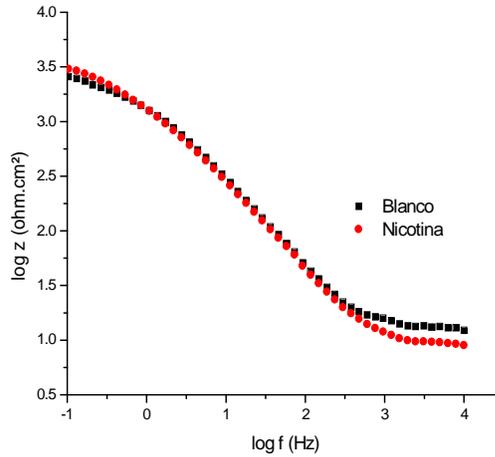


Figura 3.27 Diagrama de bode fase a 25°

La figura 3.28, presenta el diagrama de Nyquist del bronce en ausencia y en presencia de la nicotina a una concentración de 50 ppm y el blanco a 45°C con una velocidad de rotación de 500 rpm.

Se observa un aumento de $200 \Omega \text{ cm}^2$ en comparación con el blanco, lo cual nos indica que la nicotina se está adhiriendo a la superficie metálica [53].

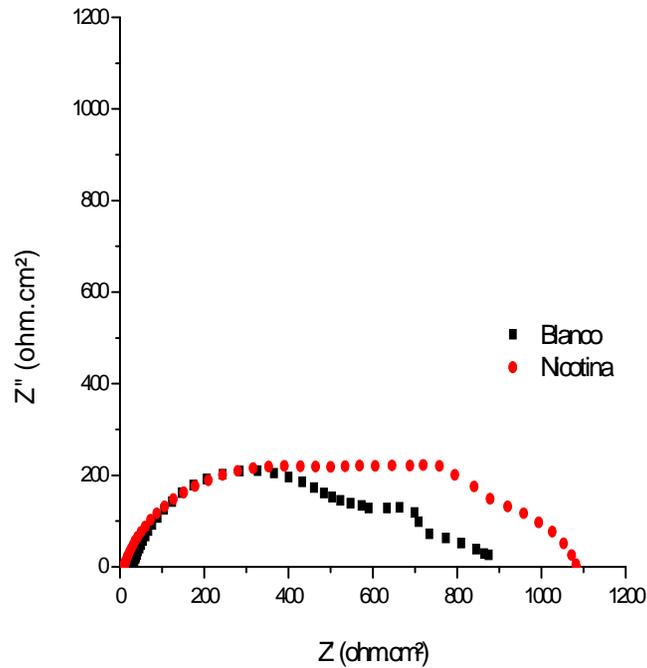


Figura 3.28 Diagrama de Nyquist del bronce a 45°C con una velocidad de rotación de 500 rpm en presencia de 50 ppm de inhibidor (referido a electrodo Ag/AgCl).

Del diagrama de bode-fase de la figura 3.29, se puede observar que la meseta más alta se ubica en la nicotina. En la figura 3.30, se observa que el valor de $|Z|$ no presenta variación significativa con respecto a cuándo se adiciona la concentración del inhibidor.

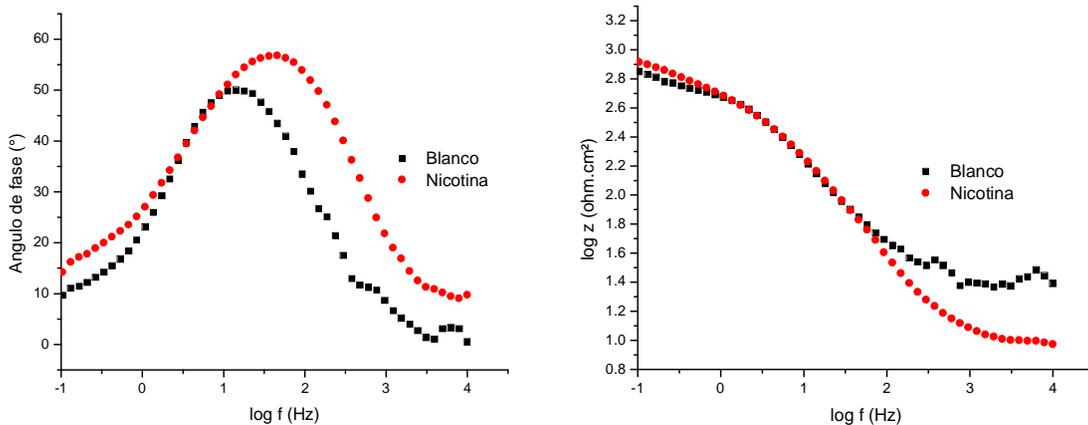


Figura 3.29 Diagrama de bode Angulo a 45°C, **Figura 3.30** Diagrama de bode fase a 45°C.

Las eficiencias obtenidas en la tabla 3.9, mediante EIS empleando los circuitos eléctricos equivalentes, no revelan a un buen inhibidor bajo condiciones hidrodinámicas, ya que, el mejor valor obtenido fue del 47% de eficiencia de inhibición.

Los bajos o nulos valores de inhibición se pueden deber a que bajo la condición (25°C) son los cloruros y no los inhibidores los que se están adhiriendo a la superficie. Además, de que la agitación es capaz de desprender el inhibidor adherido a la superficie del metal [54-55].

Con base a los resultados obtenidos se puede notar que a mayor temperatura se encuentran mayores valores de capacitancia, lo que se traduce como un aumento de eficiencia de inhibición, físicamente significa un mayor grosor de capa.

Tabla 3.9 Eficiencias de inhibición para EIS (pruebas cilindro rotatorio)

	$R_s / \Omega \text{ cm}^2$	$R_{ct} / \Omega \text{ cm}^2$	$C_{dl} / \mu\text{F cm}^{-2}$	$R_f / \Omega \text{ cm}^2$	$C_f / \mu\text{F cm}^{-2}$	$R_F / \Omega \text{ cm}^2$	$C_F / \mu\text{F cm}^{-2}$	R total	%EI
25 °C									
Blanco	10.51	545.5	3.80E-02	-	-	2366	8.64E-02	2922	
Nicotina	14.14	1491	4.28E-02	335	3.45E-02	1568	0.9072	3408	14.27
45 °C									
Blanco	29	207	5.65E-02	-	-	461	0.1877	698	
Nicotina	10.73	375	7.61E-02	110	3.91E-02	485	1.507	981	28.90

Para explicar los bajos valores obtenidos mediante la técnica de polarización potenciodinámica y EIS, también se realizó en análisis termodinámico como se muestra en la tabla 3.10

Se puede notar, que el grado de recubrimiento es muy bajo, lo que hace que la interacción del bronce con el inhibidor sea muy débil. Por lo tanto, la energía estándar de adsorción de Gibbs es menor de -20 KJ / mol, lo que se atribuye a que la interacción del inhibidor con el bronce es del tipo fisisorción [54-55]

Tabla 3.10 Análisis termodinámico del bronce en presencia de la Nicotina como inhibidor de la corrosión a diferentes temperaturas de la solución corrosiva a 500 rpm

T / °C	θ	Kads (constante de adsorción)	$\Delta G / \text{KJ mol}^{-1}$	Proceso de adsorción
25 grados				
25	0.14	540.35	-15.59	fisorción
45 grados				
45	0.28	1319.36	-17.81	fisorción

En la figura 3.31 se puede observar claramente como la nicotina tiene mejor efecto en la inhibición contra la corrosión a una temperatura de 45°C, aunque demuestra tener un pobre efecto inhibidor.

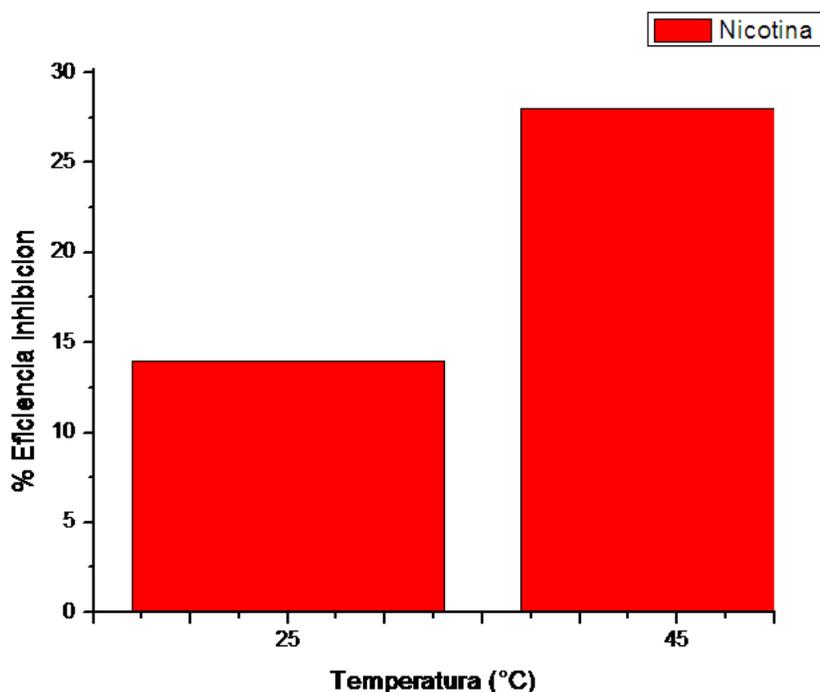


Figura 3.31 Eficiencias de inhibición de cilindro rotatorio mediante espectroscopia de impedancia electroquímica a diferentes temperaturas de inmersión

3.10 Espectroscopia de impedancia electroquímica (prueba cinética 54 horas)

Con base a las pruebas anteriormente realizadas se determinó que la cafeína debía tener un análisis cinético, para observar su vida útil como inhibidor bajo condiciones estáticas a 25°C y durante un periodo de tiempo de inmersión de 54 horas.

En la figura 3.32 se presenta el diagrama de Nyquist a 25°C para el blanco. En este diagrama se puede apreciar que el semicírculo con menor diámetro se encuentra a las 4 horas, lo que indica que a este tiempo de inmersión la capa oxido formada por el metal no es estable. Después de este tiempo se aprecia como aumentan los semicírculos con mayor tiempo de inmersión del bronce, manteniéndose constante hasta las 54 horas de inmersión, lo que indica que hasta este tiempo la capa de óxido formada por el metal es estable y mantiene cubiertos los sitios activos a la corrosión [56-57].

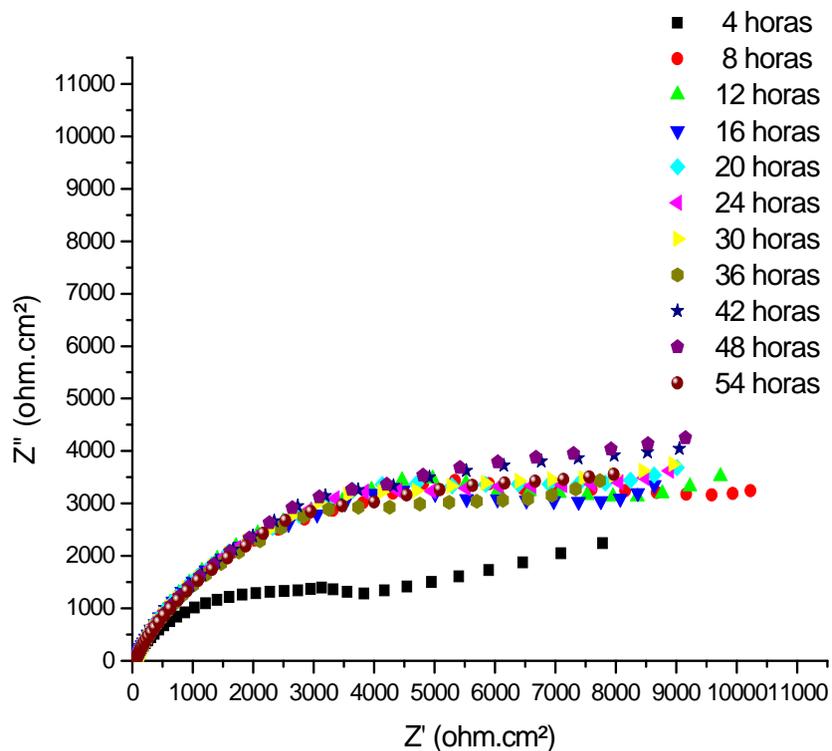


Figura 3.32 Diagramas de Nyquist del bronce a 25°C en (blanco) a 54 horas

En la figura 3.33 se presenta el diagrama de bode ángulo para el blanco a diferentes tiempos de inmersión. En este diagrama es importante señalar que el comportamiento de la curva durante las primeras 4 horas de inmersión se observa

una sola constante de tiempo. Después de este tiempo el ancho de las curvas aumenta, lo cual se atribuye a que al menos hay dos procesos más involucrados resaltándose la transferencia de carga y las moléculas del óxido formado. El diagrama de bode fase, figura 3.34, muestra ligera disminución en el valor del módulo de impedancia ($|Z|$).

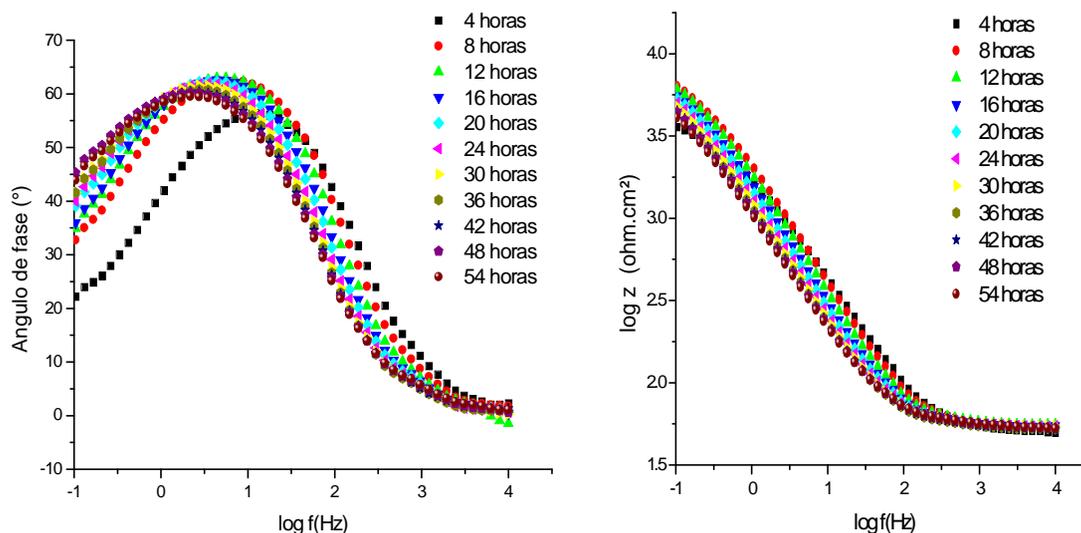


Figura 3.33 Diagrama de bode Angulo blanco, **Figura 3.34** Diagrama de bode fase blanco.

El diagrama de Nyquist para el bronce en presencia de la nicotina como inhibidor de la corrosión (figura 3.35), se observa que el semicírculo con mayor diámetro (Z') se obtuvo en la medición tomada a las 16 horas. Después de este tiempo el diámetro de semicírculo comienza a decrecer, lo cual se atribuye a que la persistencia de la película ya no es estable para después de este tiempo, lo que genera un proceso de adsorción-desorción de las moléculas orgánicas.

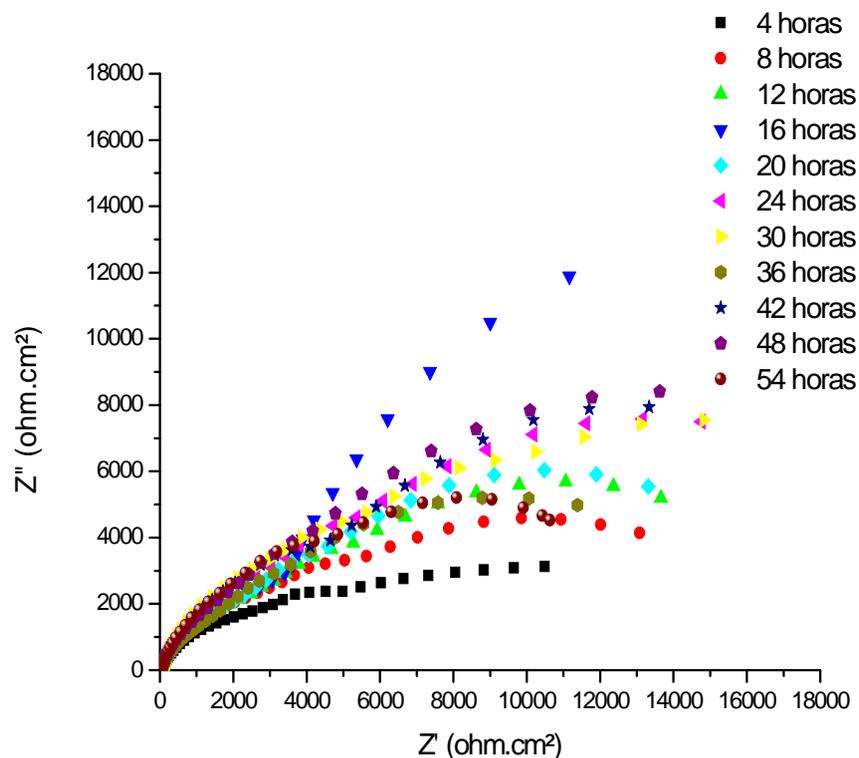


Figura 3.35 Diagramas de Nyquist del bronce a 25°C durante el primer día de inmersión en presencia de 50 ppm de Cafeína

En la figura 3.36 se presenta el diagrama de bode ángulo para la cafeína inmersa durante 54 horas en 3% de NaCl, como se puede ver el sistema se rige por dos procesos resaltando el relacionado con la transferencia de carga. La figura 3.37 muestra el diagrama de bode fase para el mismo sistema, observándose al igual, que el blanco, la cafeína mantiene valores constantes en cuestión del módulo de impedancia.

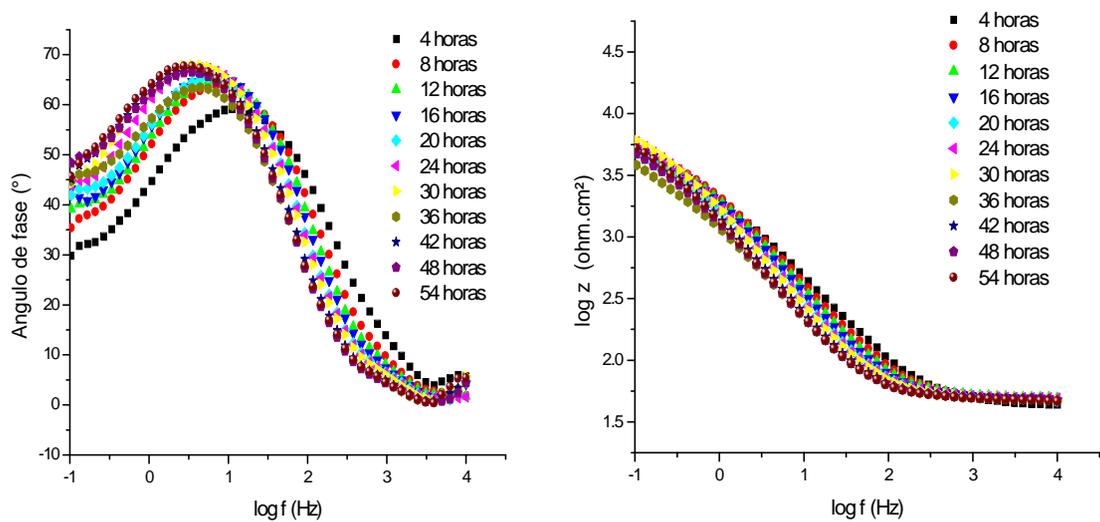


Figura 3.36 Diagrama de bode Angulo Cafeína, **Figura 3.37** Diagrama de bode fase Cafeína.

La prueba cinética reveló que el tiempo de vida promedio de la cafeína es de 4 horas en el medio corrosivo, ya que, obtuvo un 55.18 % a este tiempo y después de este punto la eficiencia de inhibición disminuye ligeramente encontrándose valores del 41% de EI.

Los resultados de la prueba (tabla 3.11) muestran que los valores de R_p del blanco aumentan ligeramente con el tiempo y lo mismo ocurre para la cafeína como inhibidor de corrosión. Esta tendencia puede interpretarse al considerar que el inhibidor afecta la cinética de formación de cloruros sobre la superficie del metal, ya que las eficiencias de inhibición son alrededor del ~ 50%.

Tabla 3.11 Parámetros electroquímicos del bronce durante 54 horas de inmersión en NaCl

Tiempo (h)	R total (Blanco)	R total (Cafeína)	EI / %
4	3595.3	8023.2	55.18
12	7759.2	13454.4	42.32
20	7728.7	13577.5	43.07
24	7488.2	15923.8	52.97
30	7449.5	16346.3	54.42
36	6673.1	11366.5	41.29
42	7573.2	16803.2	54.93
48	7598.6	17514	56.61
54	6851.4	13069.6	47.57

En la figura 3.38 se muestra la variación de la EI a diferentes tiempos de inmersión observando que desde las primeras horas de inmersión este valor aumenta ligeramente de 48 a 55%, manteniéndose estable para tiempos largos de inmersión.

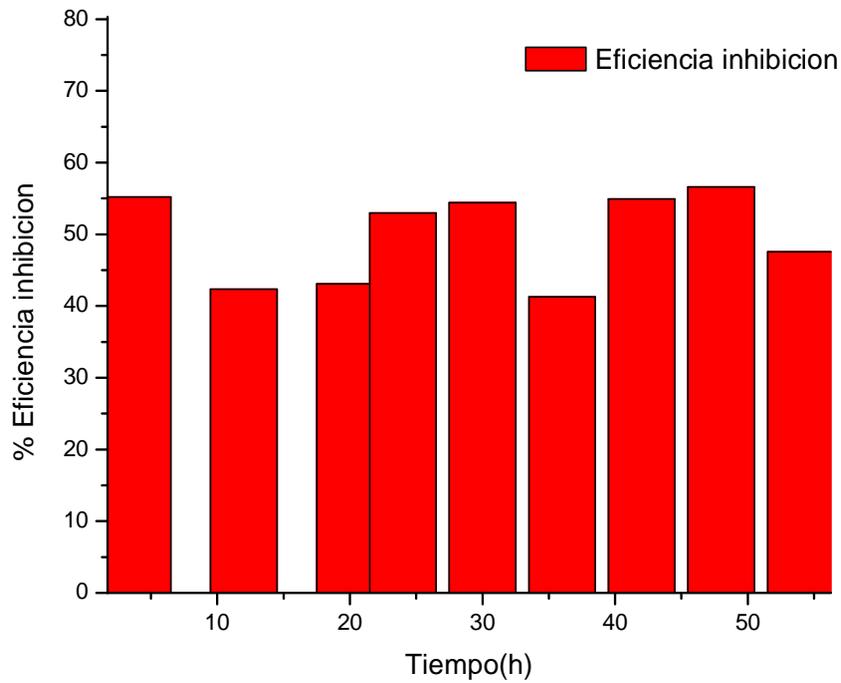
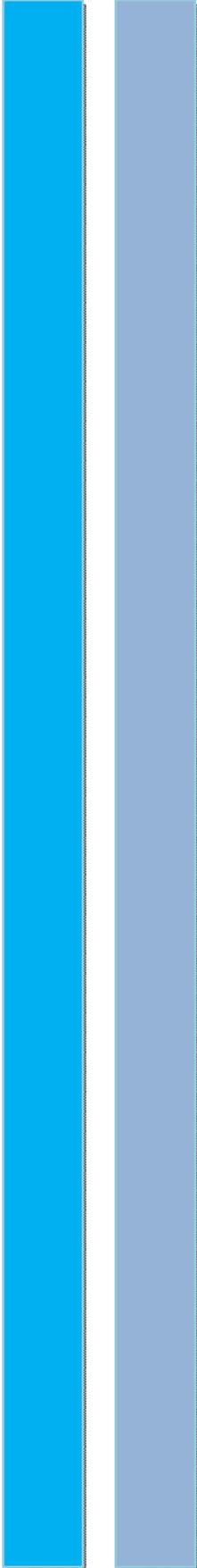


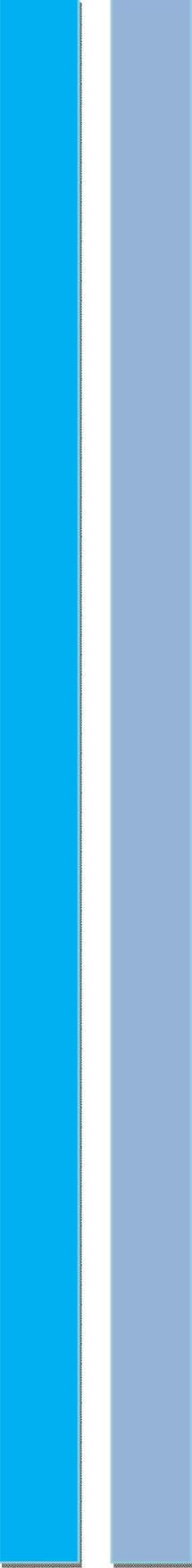
Figura 3.38 Variación de la Eficiencia de inhibición del bronce en presencia de la nicotina a diferentes tiempos de inmersión



Conclusiones

CONCLUSIONES

1. El efecto de inhibición de la corrosión mediante la EIS se mantiene cuando se incrementa la temperatura ensayada (70°C) solo en la nicotina y la cafeína para el bronce mantiene su efectividad solamente a temperatura ambiente (25°C)
2. Mediante curvas de polarización, los compuestos orgánicos en el bronce y a 25°C de la solución corrosiva funcionan como inhibidores anódicos. Cuando se incrementó la temperatura (45°C, 70°C) se clasifican como inhibidores catódicos.
3. Bajo un análisis termodinámico se encontró que la nicotina a (25°C) lleva a cabo su proceso de adsorción mediante la fisisorción, mientras que la cafeína (25,45,70 °C) y la nicotina (45,70 °C) siguen un proceso combinado, es decir fisisorción y quimisorción.
4. Las condiciones hidrodinámicas para la nicotina como inhibidor de la corrosión en bronce indican que disminuye la eficiencia de inhibición en comparación con las pruebas estáticas. Cuando se incrementó la temperatura aumento la EI en un 14 %.
5. La persistencia de la película de la cafeína muestra efectividad hasta 4 horas de inmersión.



Bibliografía

BIBLIOGRAFÍA

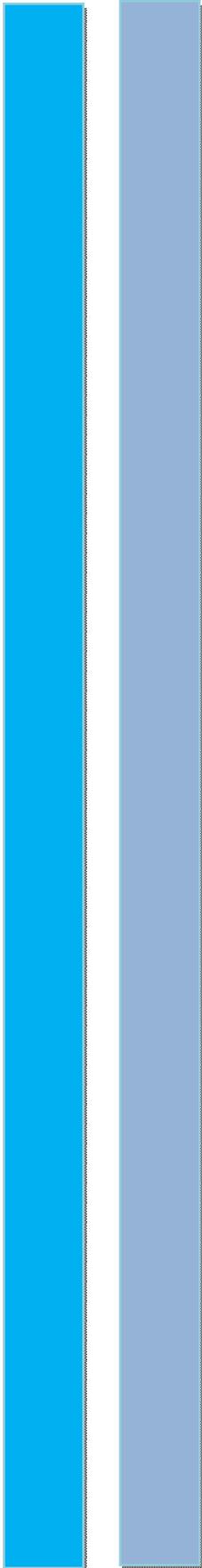
1. Gómez de León Higes, F. C., Alcaraz Lorente, D. J., *Manual básico de corrosión para ingenieros*, Editorial Murcia, 2004, pp. 13-15
2. Sastri V.S, *Corrosion inhibitors: principles and applications*, John Wiley & Sons, Inglaterra, 1998, pp.30-55.
3. Feliu S., Andrade M. C. *Corrosión y protección metálicas*, Editorial Consejo Superior de Investigaciones Científicas, España, 1991, pp. 3-20
4. Videla, H. A., Salvarezza, R. C., *Introducción a la corrosión microbiológica*. Biblioteca Mosaico. Librería Agropecuaria, Buenos Aires, Argentina, 1984, pp.115-130
5. www.planetalabores.com/2014/06/aplicaciones-y-usos-del-bronce(consultada el 11/03/2016)
6. www.elektrisola.com/es/materiales.../comparación-de-metales (consultada el 11/03/2016)
7. http://www.academia.edu/1954814/Inhibidores_para_la_corrosi%C3%B3n_de_los_metales (consultada el 11/03/2016)
8. Callister, W.D, *Introducción a la ciencia e ingeniería de los Materiales*, volumen 2, Editorial Reverte, Barcelona, 2007, pp. 605-610
9. Ebadi M, Basirun W. J., Leng S. Y and Mahmoudian M. R. “Investigation of Corrosion Inhibition Properties of Caffeine on Nickel by Electrochemical Techniques” *International Journal Electrochemical Science*, 7 (2012) 8052 – 8063
10. Shinde V, Sainkar S, Patil P. “Corrosion protective poly(o-toluidine) coatings on copper”, *Corrosion Science*, 47 (2005) 1352–1369.
11. Chirkunov A, Kuznetsov Y,” Chapter 4 – Corrosion Inhibitors in Cooling Water Systems “*Mineral Scales and Deposits Scientific and Technological Approaches*, (2015) 85–105.
12. Sykut K, Saba J,” Studies of mixed adsorption layers formed by potential corrosion inhibitors” *Studies in Surface Science and Catalysis*,120 Part B (1999) 863–901.
13. Sutter E, Cornet A, Pagetti J, “The inhibition of the corrosion of titanium in 10 N sulphuric acid by cupferron (N-nitrosophenyl hydroxylamine)” *Corrosion Science*, 27 (1987) 229-238.
14. Kumar D, Kumar S, Udayabhanu G, John R.” 4(N,N-dimethylamino) benzaldehyde nicotinic hydrazone as corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl solution: An experimental and theoretical study” *Journal of Molecular Liquids*, 216 (2016) 738–746.
15. Alvarado Cortés J O, “Selección Electroquímica de Compuestos Orgánicos como Inhibidores de Corrosión en Medio Ácido”.

- <http://www.uaeh.edu.mx/docencia/Tesis/icbi/licenciatura/documentos/Seleccion%20electroquimica.pdf> (consultada 23 noviembre de 2015).
16. Haleem, S. Wanees, A. Bahgat. "Benzotriazole and its Derivatives as Corrosion Inhibitors of Steel" *Corrosion Science*, 87 (2014) 321-323.
 17. Solmaz R., Kardaş G, Yazıcı B, Erbil M." Adsorption and corrosion inhibitive properties of 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole on mild steel in hydrochloric acid media" *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 312(1) (2008) 7–17.
 18. Aniszewski T. " Chapter 1 – Definition, typology, and occurrence of alkaloids" *Alkaloids (Second Edition) Chemistry and Applications*, (2015) 1–97.
 19. Fallavena T, Antonow M, Gonçalves RS." Caffeine as non-toxic corrosion inhibitor for copper in aqueous solutions of potassium nitrate" *Applied Surface Science*, 253 (2006) 566-571.
 20. De Souza, .Giacomelli C, Gonçalves R, Spinelli A, "Adsorption behavior of caffeine as a green corrosion inhibitor for copper" *Materials Science and Engineering: C*, 32 (2012) 2436-2444.
 21. Souza F, Gonçalves R, Spinelli A. "Assessment of Caffeine Adsorption onto Mild Steel Surface as an Eco-Friendly Corrosion Inhibitor" *Journal Brazilian Chemistry Society*, 25 (2014) 81-89.
 22. Faustin M, Maciuk A, Salvin P, Roos C, Lebrini M. "Corrosion Inhibition of C38 Steel by Alkaloids Extract of *Geissospermum laeve* in 1 M Hydrochloric Acid: Electrochemical and phytochemical studies" *Corrosion Science*, 92 (2015) 287.
 23. Guerreiro L, Simões R. "Evidence of Caffeine Adsorption on a Low-Carbon Steel Surface in Ethanol" *Corrosion Science*, 51 (2009) 1578-1583.
 24. Romas M, Muñoz A, Mareci D, Valero C, Curteanu, Sutiman SD. "Influence of Caffeine and Temperature on Corrosion-resistance of CoCrMo alloy" *Chemical Papers*, 68 (2014) 1066-1078.
 25. Jeetendra B, "Experimental and computational studies of *Nicotiana tabacum* leaves extract as green corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium" *Chemical. Society*, 25(1) (2014) 81-90.
 26. Espinoza A, García S, Rodríguez F. J, "Nicotine as Corrosion Inhibitor for 1018 Steel in 1M HCl under Turbulent Conditions", *J. Anal. Bional. Tech*, 6:6, (2015) 273-278
 27. Pourbaix M, Lectures on Electrochemical Corrosion, NACE INTERNATIONAL, HOUSTON 1995, 2005, 480-485.
 28. "Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión", Editor Juan Genesca Llongueras, México, D. F.: UNAM, Programa Universitario de Materiales, 2002.

29. Baboian R, *Corrosion test and standards*, 2nd edition, 2005, 480- 485.
30. <http://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/917/Capitulo4.pdf> (consultado el 27 de octubre de 2015)
31. Rodríguez F J, Técnicas electroquímicas de corriente directa para la medición de velocidad de corrosión, Resistencia a la polarización, México, D. F. UNAM, Programa Universitario de Materiales, 2002.
32. Olvera Martínez ME, Mendoza Flores J, Genescá J. Espectroscopia de impedancia electroquímica en corrosión, México, D. F.: UNAM.,2006 pp 7-22.
33. González Mancera G; Noguez Amaya M.E, Principios de microscopía electrónica de barrido y microanálisis por rayos X característicos Editorial UNAM, 2006, pp.15-25.
34. <http://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/8252/4/T7Abasorc.pdf> (consultado 14 de DICIEMBRE de 2015).
35. Zarrouk A, Hammouti B, Dafali A, " A theoretical study on the inhibition efficiencies of some quinoxalines as corrosion inhibitors of copper in nitric acid" *Journal of Saudi Chemical Society*, 18 (2014) 450–455.
36. Ansari Q.R, Quraishi M.A, Singh A, "Chromenopyridin derivatives as environmentally benign corrosion inhibitors for N80 steel in 15% HCl" *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences* (2015) 21-36
37. Soriano C, Alfantazi A," Corrosion behavior of galvanized steel due to typical soil organics" *Construction and Building Materials*,102 (2016) 904–9121.
38. Okafor P.C., Zheng L.Y.G.," Corrosion inhibition of mild steel by ethylamino imidazoline derivative in CO₂-saturated solution" *Corrosion Science*, 51 (2009) 761–768.
39. Zhao J, Duan H, Jiang R, "Synergistic corrosion inhibition effect of quinoline quaternary ammonium salt and Gemini surfactant in H₂S and CO₂ saturate brine solution" *corrosion surface*, 91 (2015) 108-119.
40. Javadian S, Yousefi A, Neshati J, "Synergistic effect of mixed cationic and anionic surfactands on the corrosion inhibitor behavior of mild steel un 3% NaCl" *Applied surface science*, 285 (2013) 674-681.
41. Lutendo C.M, Mwacham M, Kabanda M Ebenso E." Experimental and theoretical studies on the corrosion inhibition of mild steel by some sulphonamides in aqueous HCl" *Royal Society Of Chemistry*, 215 (2015) 23-52.

42. Otmacić H, Curković, Kosec T, Marusi K, "An electrochemical impedance study of the corrosion protection of artificially formed patinas on recent bronze" *Electrochimica Acta*, 83 (2012) 28–39.
43. Rotaru L, Varvara S, Gaina L, Muresan L.M, "Antibacterial drugs as corrosion inhibitors for bronze surfaces in acidic solutions" *Applied Surface Science*, 321 (2014) 188–196.
44. Bostan R, Varvara S, Gainac L, Muresan L.M, "Evaluation of some phenothiazine derivatives as corrosion inhibitors for bronze in weakly acidic solution" *Corrosion Science*, 63 (2012) 275–286.
45. Derman A, Joiret S, Rahmouni K, Srhiri A, Vivier V, "Electrochemical and spectroscopic evidences of corrosion inhibition of bronze by a triazole derivate" *Electrochimica Acta*, (2007) 4654-4662.
46. Varvara S, Muresan L.M, Rahmouni K, Takenouti H, "Evaluation of some non-toxic thiadiazole derivatives as bronze corrosion inhibitors in aqueous solution" *Corrosion Science*, 50 (2008) 2596–2604
47. Kosec T, Legat A, Milosev I, "The comparison of organic protective layers on bronze and copper" *Progress in Organic Coatings*, 69 (2010) 199–206.
48. Muller J, Laïk B, Guillot I, "α-CuSn bronzes in sulphate medium: Influence of the tin content on corrosion processes" *Corrosion Science*, 77 (2013) 46–51.
49. Brunoro G, Frignani A, Colledan A, Chiavari C, "Organic films for protection of copper and bronze against acid rain corrosion" *Corrosion Science*, 45 (2003) 2219–2231.
50. Mourya P, Banerjee S, Singh M, "Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by *Tagetes erecta* (Marigold flower) extract as a green inhibitor" *Corrosion Science*, 85 (2014) 352–363.
51. Verma Ch, Singh P, Bahadur I, Ebenso E, Quraishi M.A, "Electrochemical, thermodynamic, surface and theoretical investigation of 2-aminobenzene-1,3-dicarbonitriles as green corrosion inhibitor for aluminum in 0.5 M NaOH" *Journal of Molecular Liquids*, 209 (2015) 767–778.
52. Zohdy K.M, Sadawy M.M, Ghanem M, "Corrosion behavior of leaded-bronze alloys in sea water" *Materials Chemistry and Physics*, 147 (2014) 878-883.
53. Bhan Vermaa Ch, Quraishi M.A., Singh A, "2-Aminobenzene-1,3-dicarbonitriles as green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl: Electrochemical,

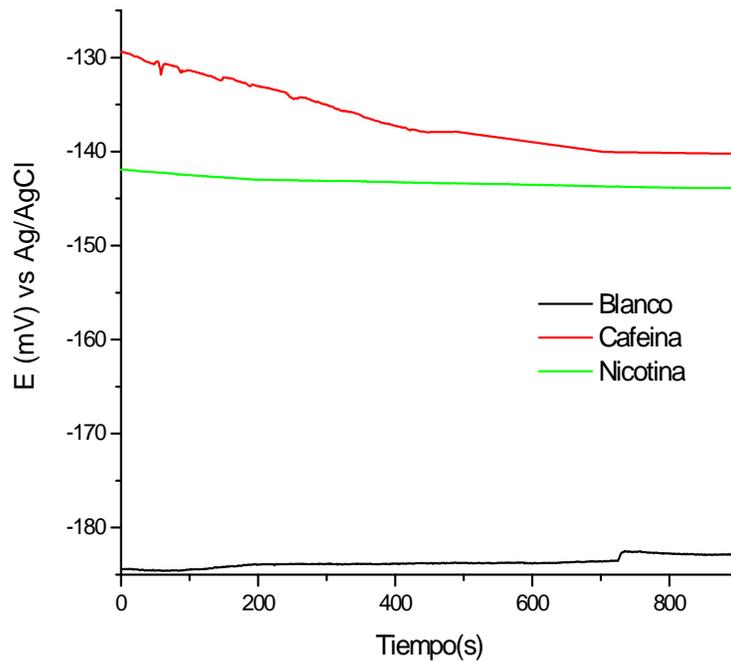
- thermodynamic, surface and quantum chemical investigation" *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*,49 (2015) 229–239.
- 54.He L, Liang B, Zhao X, Jiang B," Corrosion behavior and morphological features of archeological bronze coins from ancient China" *Microchemical Journal*,99 (2011) 203–212.
- 55.Soffritti C, Fabbri E, Merlinb M,Garagnani C, Monticelli C," On the degradation factors of an archaeological bronze bowl belonging to a private collection" *Applied Surface Science*,313 (2014) 762–770.
- 56.Marusi K,Otmaci H,Curkovi C,Takenoutl H," Inhibiting effect of 4-methyl-1-p-tolylimidazole to the corrosion of bronze patinated in sulphate medium" *Electrochimica Acta*, 56 (2011) 7491–7502.
- 57.Muresan L. Varvara S, Stupnisek-Lisac E, Otmaci H," Protection of bronze covered with patina by innocuous organic substances" *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 7770–7779.
- 58.Satovi D, Martinez S, Bobrowski A," Electrochemical identification of corrosion products on historical and archaeological bronzes using the voltammetry of micro-particles attached to a carbon paste electrode" *Talanta*, 81 (2010) 1760–1765.
- 59.Al-Sabagh A.M,Kandile N.Gh, Nasser N.M, Mishrif M.R,"Novel surfactants incorporated with 1,3,5-triethanolhexahydro-1,3,5-triazine moiety as corrosion inhibitors for carbon steel in hydrochloric acid: Electrochemical and quantum chemical investigations" *Egyptian Journal of Petroleum*, 22 (2013) 351–365.
- 60.Migahed M.A, Attya M.M, Rashwan S.M, El-Raouf M. A." Synthesis of some novel nonionic surfactants based on tolyltriazone and evaluation their performance as corrosion inhibitors for carbon Steel" *Egyptian Journal of Petroleum*, 22 (2013) 149–160.



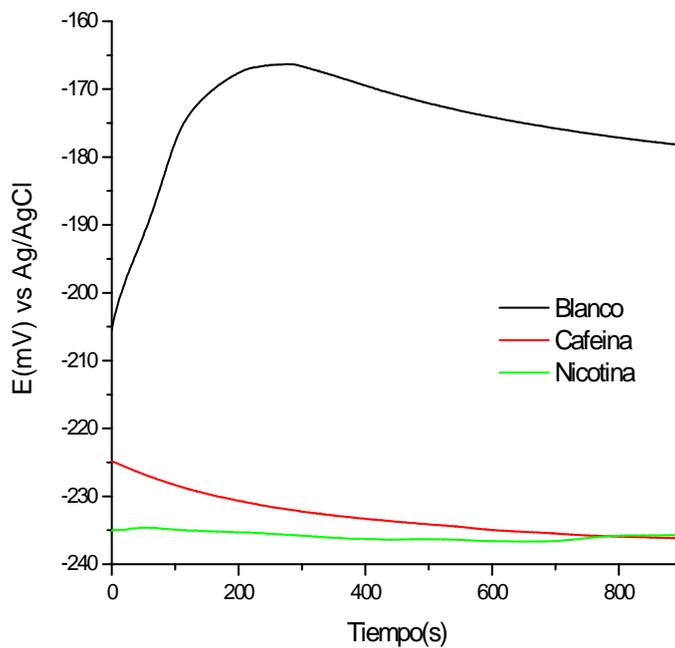
Anexo I

Anexo I

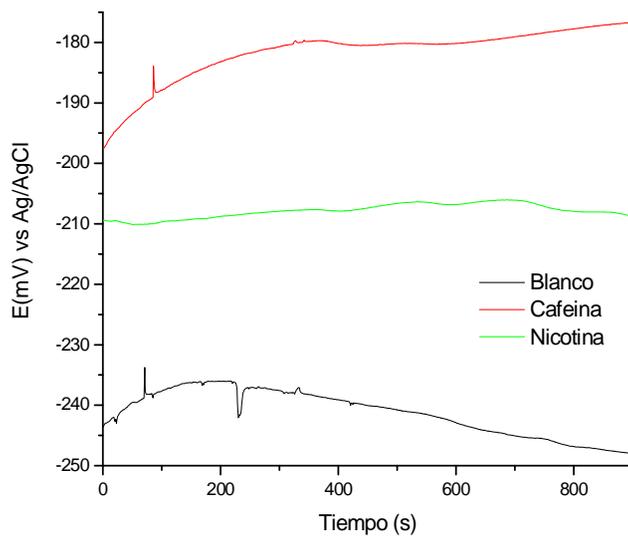
a) Curva de potencial/tiempo a 25°C



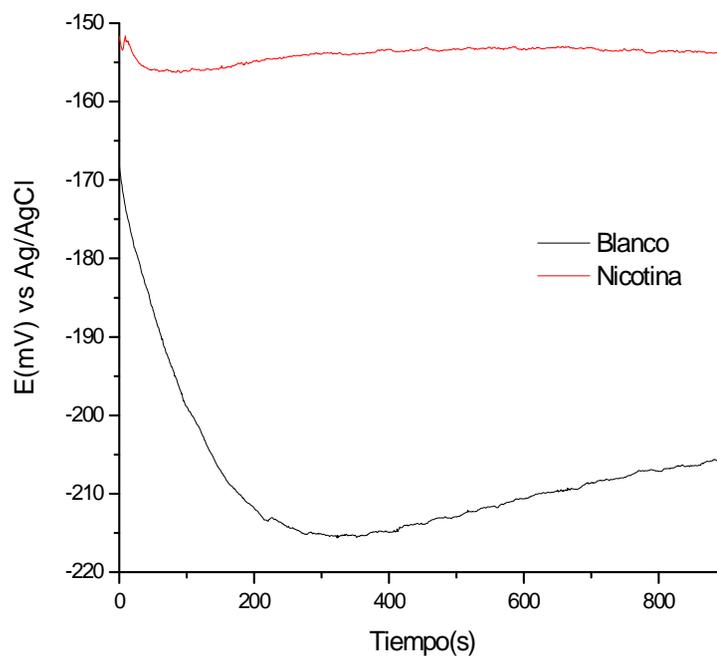
b) Curva de potencial/tiempo a 45°C



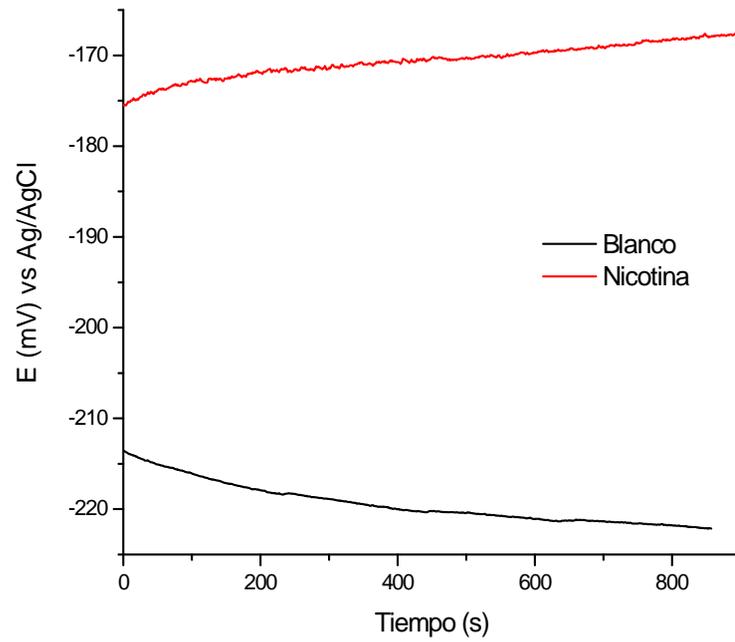
c) Curva de potencial/tiempo a 70°C



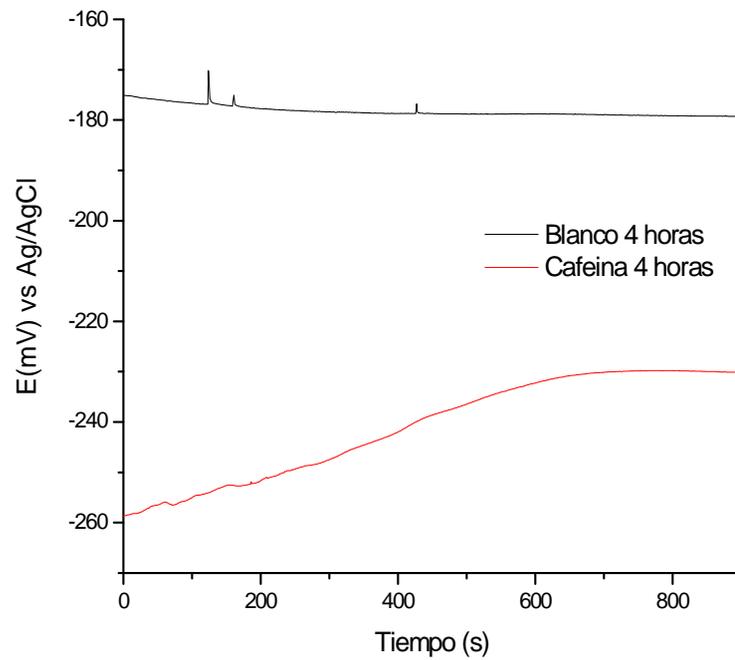
d) Curva de potencial/tiempo mediante cilindro rotatorio a 25°C



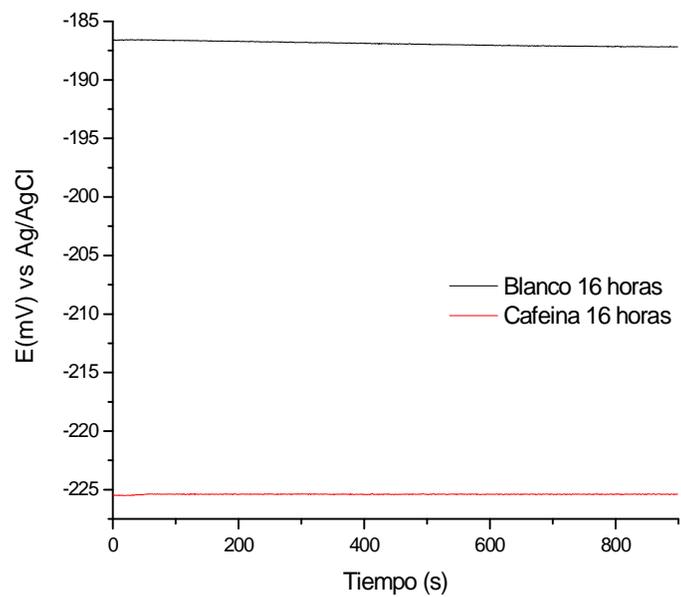
e) Curva de potencial/tiempo mediante cilindro rotatorio a 45°C

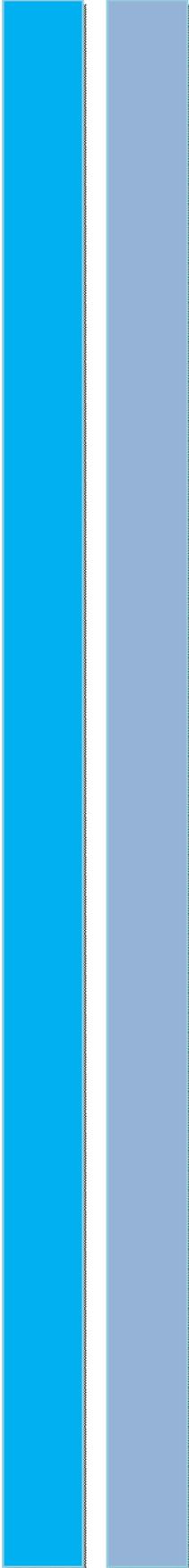


f) Curva de potencial/tiempo durante las primeras 4 horas



g) Curva de potencial/tiempo durante las primeras 16 horas

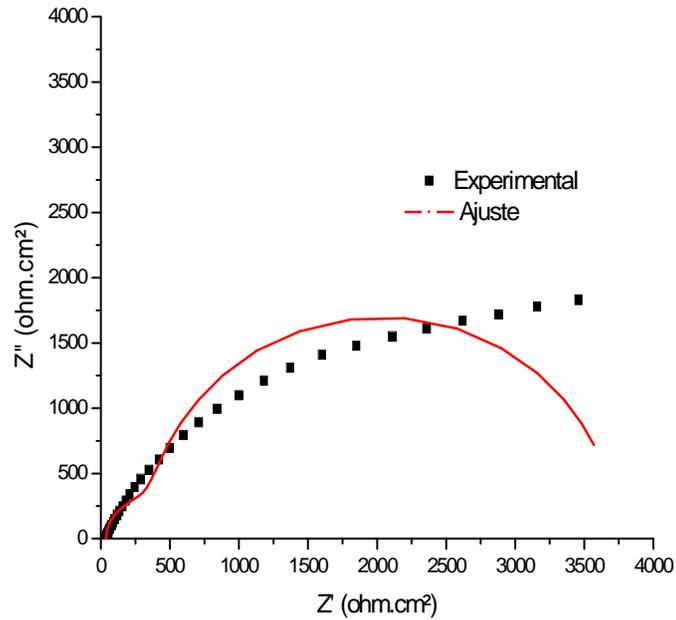




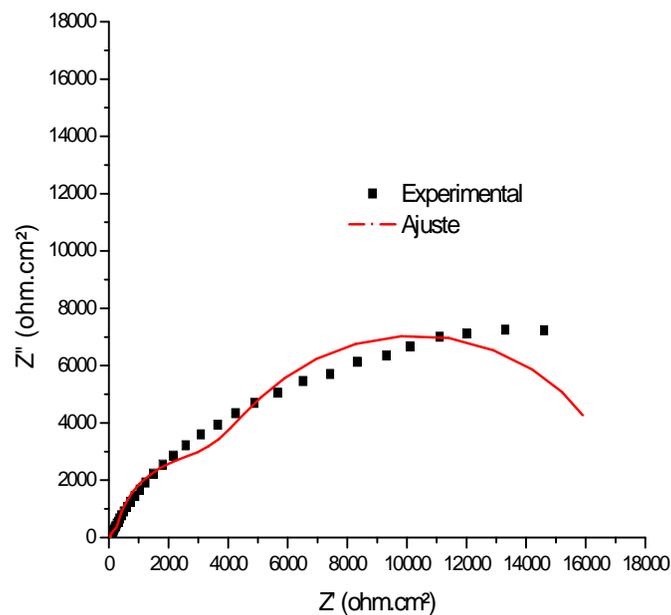
Anexos II

ANEXOS II

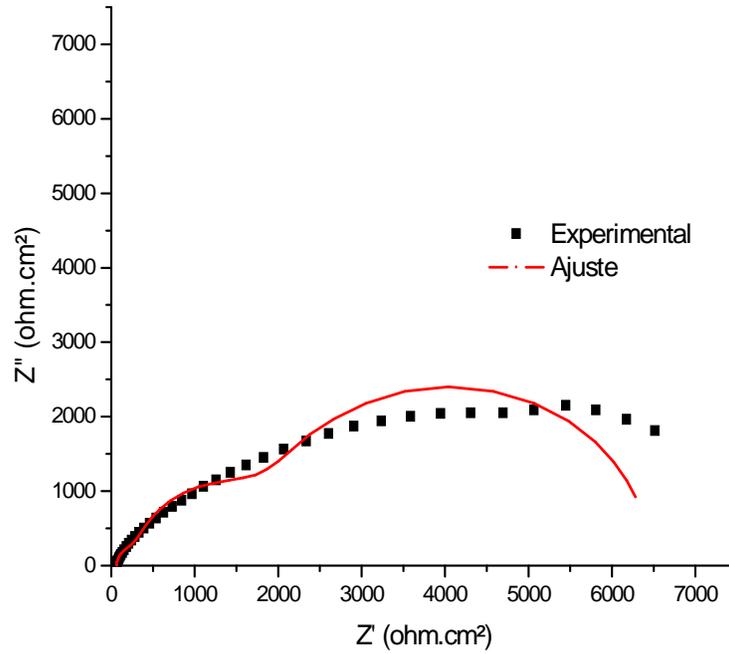
a) Simulación de datos experimentales con los calculados utilizando el circuito R(C(R(CR))) para el blanco a 25°C (modo estático)



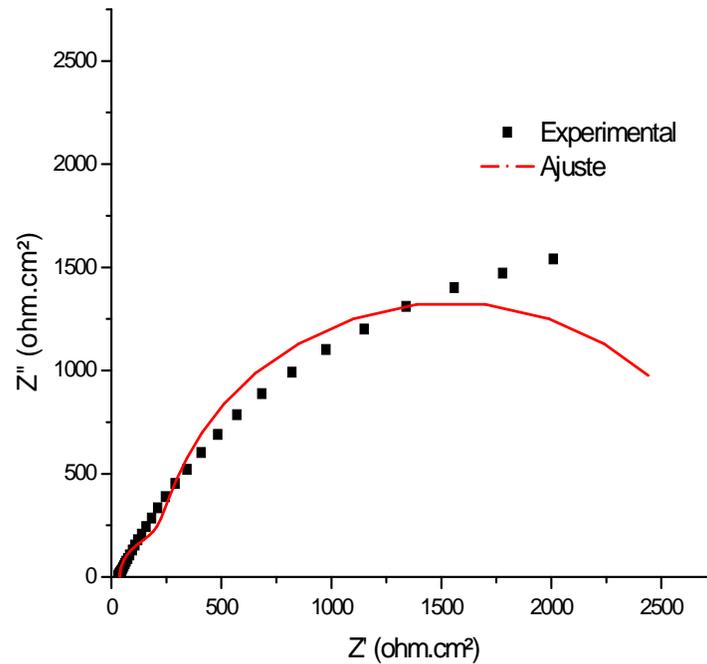
b) Simulación de datos experimentales con los calculados utilizando el circuito R(C(R(C(R(CR)))))) para la cafeína a 25°C (modo estático)



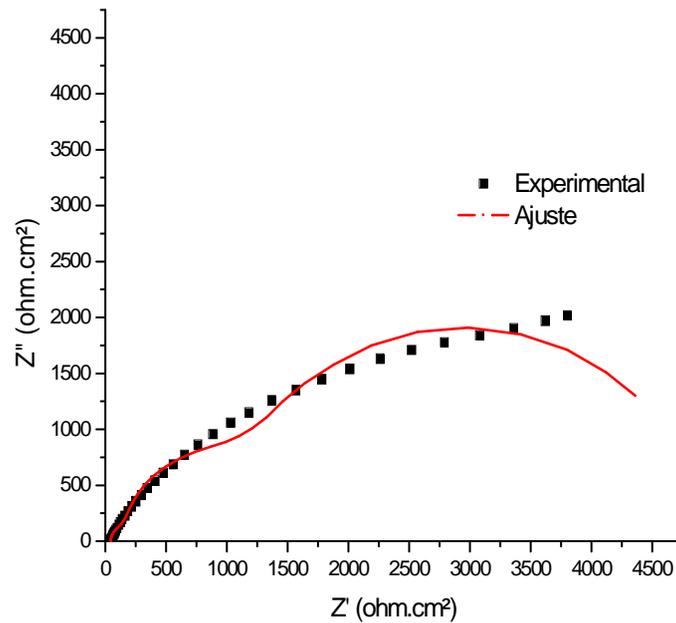
c) Simulación de datos experimentales con los calculados utilizando el circuito (C(R(C(R(CR)))))) para la nicotina a 25°C (modo estático)



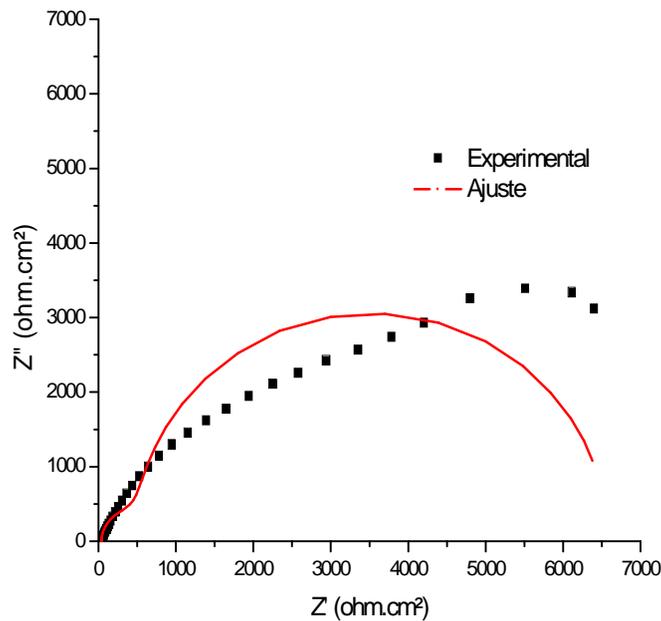
d) Simulación de datos experimentales con los calculados utilizando el circuito R(C(R(CR))) para el blanco a 70°C (modo estático)



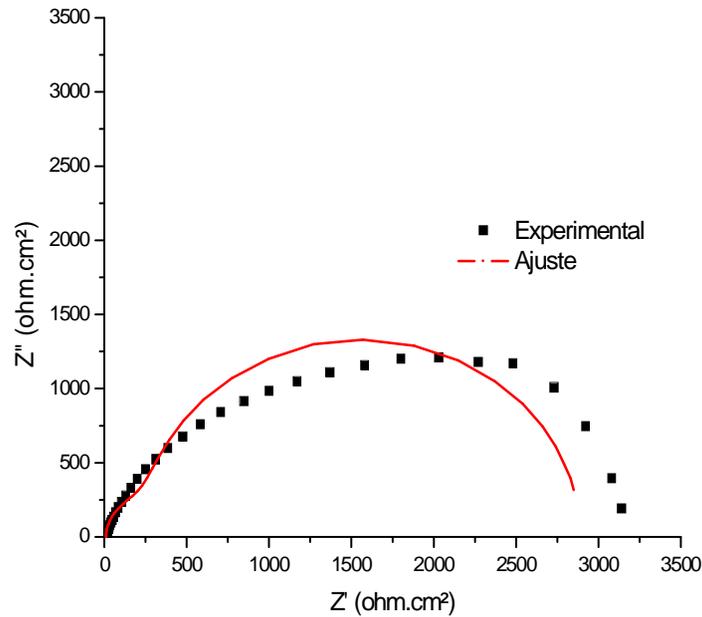
e) Simulación de datos experimentales con los calculados utilizando el circuito R(C(R(C(R(CR)))))) para la cafeína a 70°C (modo estático)



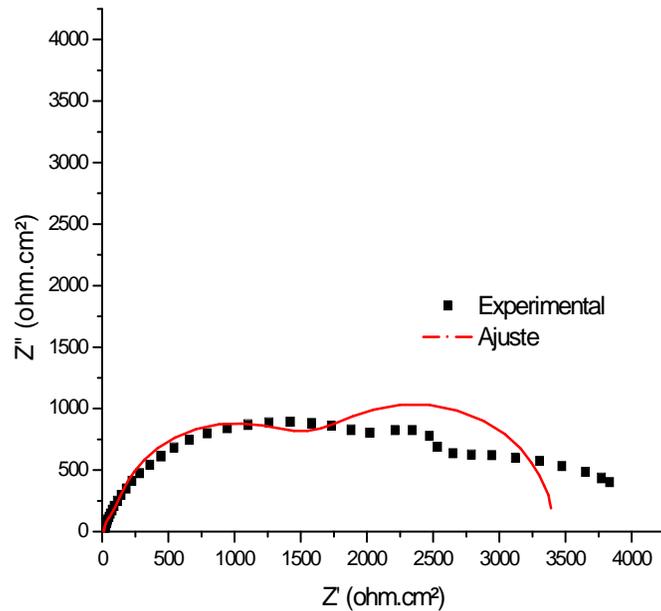
e) Simulación de datos experimentales con los calculados utilizando el circuito R(C(R(C(R(CR)))))) para la nicotina a 70°C (modo estático)



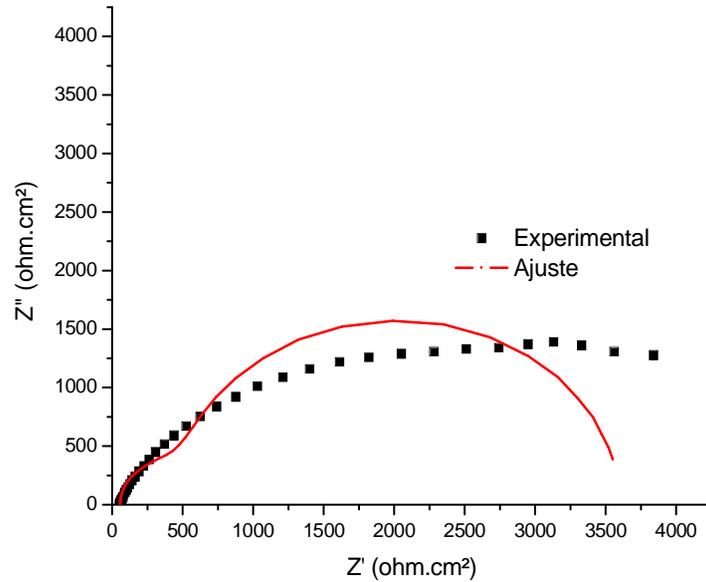
f) Simulación de datos experimentales con los calculados utilizando el circuito $R(C(R(CR)))$ para el blanco a 25°C (cilindro rotatorio)



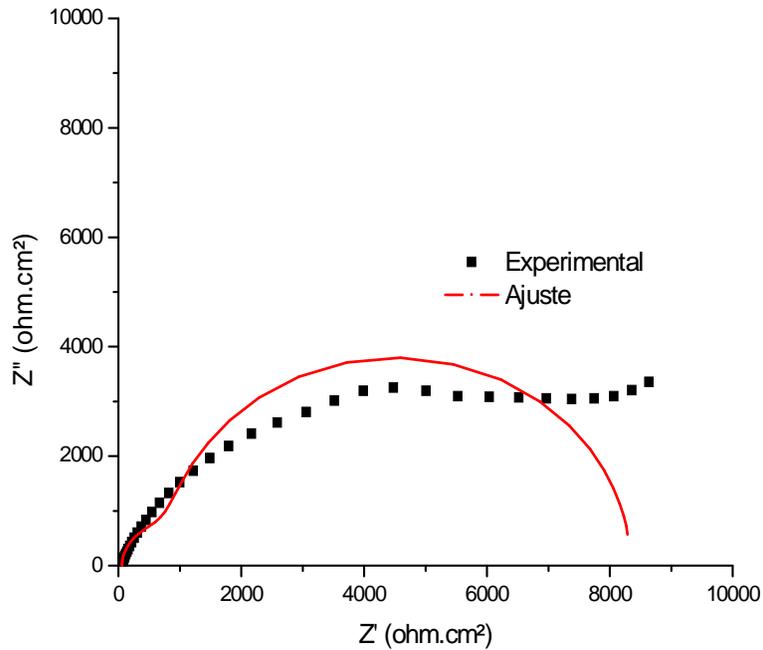
g) Simulación de datos experimentales con los calculados utilizando el circuito $R(C(R(C(R(CR)))))$ para la nicotina a 25°C (cilindro rotatorio)



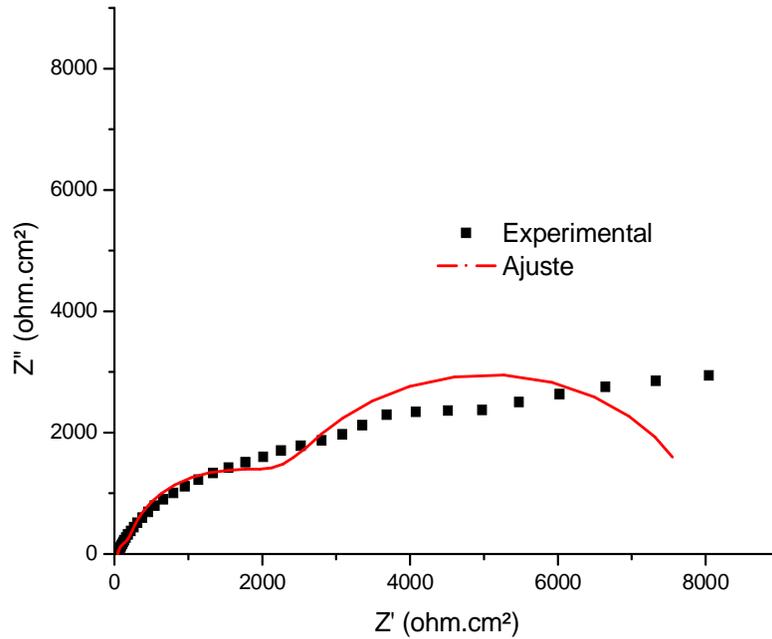
h) Simulación de datos experimentales con los calculados utilizando el circuito R(C(R(CR))) para las 4 horas de inmersión (blanco)



i) Simulación de datos experimentales con los calculados utilizando el circuito R(C(R(CR))) para las 16 horas de inmersión (blanco)



j) Simulación de datos experimentales con los calculados utilizando el circuito R(C(R(C(R(CR)))))) para la cafeína a 4 horas de inmersión



k) Simulación de datos experimentales con los calculados utilizando el circuito R(C(R(C(R(CR)))))) para la cafeína a 4 horas de inmersión

