



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

Corrosión de Plata en Presencia de Sulfuros y Análisis
de Medios para su Conservación

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

PRESENTA

Leon Ernesto Aguirre Colorado Henonet



CIUDAD DE MÉXICO

2019



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: Francisco Javier Rodríguez Gómez

VOCAL: Profesor: Sergio López León

SECRETARIO: Profesor: Paola Roncagliolo Barrera

1er. SUPLENTE: Profesor: David Turcio Ortega

2° SUPLENTE: Profesor: José Fernando Flores Álvarez

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

FACULTAD DE QUÍMICA, LABORATORIO DE CORROSIÓN

ASESOR DEL TEMA:

M. en I. Paola Roncagliolo Barrera

SUPERVISOR TÉCNICO:

SUSTENTANTE (S):

Leon Ernesto Aguirre Colorado Henonet

Contenido

Resumen.....5

Hipótesis:.....6

Objetivos:.....6

1.Antecedentes teóricos7

 1.1.Corrosión.....7

 1.2Plata.....8

 1.2.1Plata Esterlina.....8

 1.2.2Corrosión atmosférica en la plata:.....8

 1.3Sulfuros y sulfatos:.....9

1.4Morfología de las capas formadas por corrosión atmosférica de la plata:.....	9
1.5Recubrimientos.....	9
1.5.1Paraloid B-72.....	10
1.5.2Incralac.....	10
1.6Inhibidores.....	10
1.7Nicotina.....	10
1.8Cafeína.....	11
1.9 Técnicas electroquímicas.....	11
1.9.1Resistencia a la Polarización (R_p)	11
1.9.2Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).....	11
a)Diagramas de Nyquist.....	13
b)Diagrama de Bode.....	14
2.Metodología.....	15
2.1Preparación de superficies.....	15
2.2Preparación de recubrimientos e inhibidores.....	15
2.3Aplicación de recubrimientos.....	15
2.4Evaluación electroquímica.....	15
3.Resultados y Análisis.....	17
3.1Caracterización de plata esterlina.....	17
3.2Evaluación electroquímica de recubrimientos.	17
3.2.1Plata esterlina.....	18
3.2.2Paraloid.....	18
3.2.3Paraloid y cafeína.....	20
3.2.4Paraloid con nicotina.....	22

3.2.5Paraloid con Benzotriazol (Incralac).....	23
3.2.6Módulo de la Impedancia a través de los días.....	25
3.2.7Resistencia de Poros.....	26
3.2.8Resistencia a la transferencia de carga.....	27
3.3Resistencia a la polarización	28
4.Conclusiones.....	30
5.Bibliografía:.....	30



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

Resumen

La corrosión es el deterioro de un metal ocasionado por reacciones químicas que se presentan al estar en contacto con el medio; este proceso cambia tanto la superficie del metal como el medio con el que se encuentra en contacto.(Rani, 2012) Uno de los cambios más claros es la presencia del óxido metálico, que le da un aspecto diferente a las partes metálicas presentes en diferentes objetos; en algunos casos estos objetos pueden ser obras de arte, produciendo una degradación en el patrimonio cultural.

Debido a las exigencias del mundo moderno se han desarrollado diferentes “recubrimientos” para proteger al metal de la corrosión, estos se adicionan sobre las piezas con el fin de proteger su superficie, en el rubro de la conservación se procura no cambiar la interpretación artística como el aspecto físico o la composición. Esto es fundamental en el mundo del arte porque el estado y conservación son fundamentales para plasmar un contexto según la interpretación que el artista buscó hacerla.

Existen varios métodos para la protección de artefactos metálicos como los recubrimientos, ceras, aceites e inhibidores, estos deben cumplir ciertos criterios como la reversibilidad, durabilidad, estabilidad y baja toxicidad. Los inhibidores son compuestos que agregados sobre la superficie metálica disminuyen la acción corrosiva de la atmósfera para preservar una pieza de arte. Existen varias formas de clasificarlos, por su composición química pueden ser orgánicos o sintéticos, por la reacción que inhiben como catódicos y anódicos. El uso de inhibidores en artefactos data del siglo XIX, pero el mayor desarrollo en la

evaluación de inhibidores se dio alrededor de 1950 y 1960 con la ayuda de las técnicas electroquímica. (Pourbaix, 1974)

Los inhibidores orgánicos son aquellos inhibidores que presentan heteroátomos, es decir que tienen en su cadena ramificado un átomo que no es ni carbono ni hidrógeno, este puede ser: oxígeno, sulfuro, nitrógeno o fósforo. Debido a su densidad electrónica y a su basicidad le confieren al recubrimiento una característica inhibidora; lo que hacen es formar una barrera compacta mediante el desplazamiento de moléculas de agua en la superficie del metal. (Rani, 2012). Los recubrimientos a los cuales se les adicionan inhibidores son un recurso muy práctico y barato para proteger grandes cantidades de metales. (Dariva, 2014)

La propuesta de este trabajo es poder sustituir al Inccralac, recubrimiento formado por Paraloid y Benzotriazol, que es cancerígeno por recubrimientos de Paraloid con adiciones de Cafeína y Nicotina como inhibidores de origen natural. Esta evaluación se realizó a través de técnicas electroquímicas como: Impedancia por Espectroscopía Electroquímica que por sus siglas en inglés se conoce como (EIS) y resistencia a la polarización (R_p). Se determinó que la nicotina presenta mejor desempeño como inhibidor en películas de Paraloid en comparación con la cafeína.

Hipótesis:

- La nicotina y la cafeína incorporadas como inhibidores de corrosión en Paraloid, tendrán mejor desempeño como película anticorrosiva que el Incralac (Paraloid y Benzotriazol) para la conservación de objetos de plata al inhibir la superficie metálica dando como resultado una mayor resistencia a la transferencia de carga.

Objetivos:

- Evaluar el efecto de incorporar cafeína y nicotina como inhibidores de corrosión al Paraloid, así como el desempeño en función de los días de inmersión aplicado sobre plata, a través de técnicas electroquímicas.
- Comparar el desempeño en función de los días de inmersión de Incralac (Paraloid y Benzotriazol) con respecto a los recubrimientos de Paraloid con cafeína y nicotina, como alternativa a los métodos de inhibición y conservación usados para proteger la plata.

1. Antecedentes teóricos

Para poder leer y entender este trabajo, en esta sección se explicarán algunos conceptos básicos de los fenómenos que intervienen en el

proceso de corrosión e inhibición, además de una explicación de las técnicas electroquímicas utilizadas.

1.1. Corrosión

La corrosión es el deterioro de un material llevado a cabo por reacciones químicas de oxido-reducción que se dan al estar en contacto con el medio. Esta puede suceder por diversos factores como la agresividad del medio, la forma de la pieza metálica y la presencia de ciertos iones o microorganismos. Por esta razón, la corrosión se clasifica según el factor que la causó y su propagación (general o localizada).

1.1.1. Corrosión general

Es un tipo de corrosión que se da de manera homogénea sobre la superficie general, es lo que le da el ennegrecimiento a la plata y la corrosión sobre los aceros. Generalmente para este tipo de corrosión se hace un cálculo en el cual se reportan datos en unidades de pérdida de espesor por unidades de tiempo, un ejemplo es milímetros por años que se enuncia

como $\frac{\text{milímetros}}{\text{año}}$. (De la Fuente García, 2005)

En términos generales se puede clasificar la resistencia a la corrosión de los materiales metálicos por el espesor que pierden, tomando en cuenta que el mecanismo de corrosión sea generalizado como:

A. $< \frac{0.15\text{mm}}{y}$ los metales en esta categoría tienen una

buena a excelente resistencia a la corrosión, estos se utilizan para fabricar piezas como son: asientos de válvula, ejes de bomba e impulsores.

- B. $\frac{0.15\text{mm}}{y}$ a $\frac{1.5\text{mm}}{y}$ los metales en este grupo tienen una resistencia a la corrosión aceptable, por lo que se fabrican: tanques, tuberías, cuerpos de válvulas y cabezas de tornillos
- C. $> \frac{1.5\text{mm}}{y}$ no es aceptable. (De la Fuente García, 2005)

1.1.2. **Corrosión localizada**

Este tipo de corrosión debe presentar una capa pasiva; se debe a que se rompe una pequeña parte de la película pasiva, generando huecos que causan la formación de productos corrosivos sobre la superficie del metal. Se dividen en:

- a) Corrosión por picaduras: Se debe al rompimiento de la capa pasiva; generalmente se da en presencia de cloruros. Las picaduras son muy profundas y se generan mediante la nucleación de un ánodo en la superficie del metal. (Revie, 2008)
- b) Corrosión por crevice o rendija: Se debe a que se genera una cavidad en la superficie donde se estanca el electrolito y crea reacciones redox; esto se puede prever con el diseño del componente a utilizar. (Revie, 2008)

1.1.3. **Corrosión atmosférica**

Este tipo de corrosión se da debido a la existencia de una capa delgada de humedad sobre la superficie del metal, resultado de las interacciones entre el metal y el oxígeno que se encuentra en el medio. Sólo si se tiene una gran cantidad de contaminación se toman en cuenta los iones ácidos. La

corrosión atmosférica sólo se produce cuando se presentan humedades relativas mayores al 60%. (De la Fuente García, 2005)

1.1.4. ***Corrosión microbiológica***

Este tipo de corrosión se da en lugares cuya humedad relativa es alta y propicia la interacción de bacterias con la superficie del metal. Lo que produce la corrosión son los metabolitos de desecho de las bacterias. (Revie, 2008)

1.1.5. ***Corrosión asistida por esfuerzos mecánicos***

Es la acción conjunta del proceso que involucra la interacción de dos factores; un ambiente corrosivo y una deformación en el material. Es una forma de fractura dinámica de esfuerzos residuales (en combinación o no) o la aplicación de una carga, que provocan la iniciación, crecimiento y propagación de una grieta. (A., 2000; Arup)

1.2 Plata

La plata cuyo símbolo es “Ag” remonta el origen de su nombre al latín, “argentum” que se deriva de la palabra griega “argyros”, que significa brillante (Dillmann, Watkinson, Angelini, & Adriaens, 2013). Este es un metal considerado precioso en el mundo antiguo como en el moderno por su belleza y brillo. Se ha empleado a través de la historia para fabricar artefactos de uso común como son: monedas, artefactos religiosos, estatuas, armas y acabados. Tuvo un impacto profundo en el mundo antiguo en civilizaciones tales como: Mesopotamia, Egipto, Ionia, Grecia y China, por ser un metal resistente a la corrosión.

Esta característica se debe a que no es muy activo, ya que tiene un potencial de reducción de 0.80 Volts (Duque Z, 2011). Por otra parte, este es un metal poco abundante en la corteza terrestre, ya que abarca

el lugar número 65 en abundancia, con una producción anual de 27,000 toneladas registradas al año (durante el 2016) (Duque Z, 2011). El tipo de plata a utilizar en este proyecto es el tipo de plata más comercial y que ha tenido un gran impacto en la elaboración de obras de arte, la plata esterlina.

1.2.1 Plata Esterlina

La primera vez que históricamente se reguló la composición de este material fue en el año 1275, con el cual se realizó una estatua de Eduardo I (rey de Inglaterra 1272 a 1307). Este material ha sido de suma importancia ya que fue trabajada a mano hasta la segunda guerra mundial. Era muy utilizado en la fabricación de utensilios de cocina, los cuales tenían que limpiarse con sumo cuidado para evitar que la plata se ennegreciera. (Feavearyear, 1931)

El encargado de poner el estándar de composición de la plata esterlina fue la compañía “London Goldsmiths Company” y designaron que los intervalos de composición serían de 91.5 - 92.5% de plata y 8.5 - 7.5% de cobre. (Feavearyear, 1931)

1.2.2 Corrosión atmosférica en la plata:

Este tipo de corrosión ocurre en presencia de humedad y depende de la humedad relativa en el ambiente. En un ambiente cuya temperatura va de 10° a 20°C con una humedad relativa del 90% existen 8 capas de agua presentes en la superficie del metal. La corrosión en la plata se incrementa drásticamente al aumentar la humedad relativa. (K. Marusic ´, 2009).

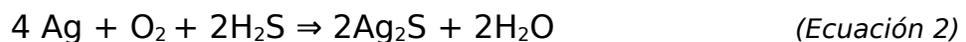
Las capas de agua que se encuentran en contacto con la superficie metálica dan pie a que se adsorban los gases que se encuentran en la atmosfera; estos gases al reaccionar con el metal producen su disolución. Además de generar los depósitos de gases en la superficie del metal también se depositan iones como son: iones cloruro, sulfatos, carbonatos, algunos orgánicos y partículas.



Los gases que pueden estar involucrado en la corrosión de plata son: O₂, O₃, H₂O₂, H₂S, SO₂, HCl, Cl₂, NH₃, NO₂, HNO₃, CO₂, HCHO, HCOOH y CH₃COOH. (Dillmann et al., 2013) Dado que este trabajo trata exclusivamente una atmosfera urbana donde principalmente hay presencia de sulfuros los cuales son sumamente corrosivos y agresivos para la plata, sólo se dará una explicación de la corrosión debido a estos compuestos.

1.3 Sulfuros y sulfatos:

La plata es muy susceptible a la corrosión en presencia de sulfuros, teniendo esto en cuenta la concentración que hará que la plata empiece a corroerse es de 0.2ppb. (Muresan, 2007). El principal precursor de corrosión en la superficie de la plata es la acantita, que es un sulfuro de plata que ocasiona ennegrecimiento del metal y la reacción que se lleva a cabo es:



El hecho de que se encuentre el HS⁻ como ion es lo que le permite reaccionar directamente con la superficie de la plata y puede formar sales de sulfuro. En el caso del SO₂, se da la oxidación a sulfato en

solución, para esto debe haber H_2O_2 u O_3 disueltos en la superficie del metal. El sulfato o bisulfato pueden formar Ag_2SO_4 sólido, aunque este no es muy común.

Una de las fuentes más comunes de la corrosión de objetos de plata es la presencia de H_2S en la atmosfera, y provienen principalmente de los procesos geotérmicos y biogénicos. Las fuentes antropogénicas son las que causan los mayores problemas debido al deterioro en la calidad en el ambiente (por presencia de H_2S).

En el caso de los museos el S_2 es un gas que afecta en gran medida las piezas de plata ya que es formado por los procesos gastrointestinales de los seres humanos siendo de 150 a 600 ppb (partes por billón). (E. Stupnisek-Lisac, 2007) El amarillamiento de la plata es el resultado del transporte de H_2S sobre la superficie de plata. Los restauradores de arte buscan eliminar la capa amarillenta que se forma sobre la plata que representa aproximadamente 250\AA . Teóricamente una pieza de plata tardaría 5 años en volverse amarillenta (por presencia de H_2S), pero esto pasa después de dos años debido a que hay una acción sinérgica entre el H_2S y el CO_2 .

La corrosión de la plata en presencia de H_2S a exposiciones moderadas tiene un comportamiento exponencial y en exposiciones severas la corrosión de la misma llega a una estabilidad convirtiéndose en lineal. (Brostoff, 1995; Rahmouni, 2009) La concentración de H_2S sumado a la de CO_2 debe ser menor a $0.769 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{yr}^{-1}$ para poder prevenir que ocurra el ennegrecimiento en cinco años. Las cifras máximas de H_2S que se han dado por año para poder prevenir la corrosión son de $3.85 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ para un año, $0.769 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ para cinco años o $0.385 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ para diez años. (Dillmann et al., 2013; E. Stupnisek-Lisac, 2007)

Para poder entender cómo se forma la corrosión sobre las capas de la película superficial de la plata veremos si su corrosión es general o

localizada y cuáles son los productos de corrosión que se forman principalmente.

1.4 Morfología de las capas formadas por corrosión atmosférica de la plata:

Las películas formadas sobre la plata no son homogéneas por lo que la corrosión se presenta de forma localizada. Los estudios de laboratorio muestran la presencia de dendritas en las capas de corrosión; las capas de sulfuro formadas pueden ser o no adherentes a la superficie de la plata. En varios experimentos se han mencionado las formas de los productos de corrosión como: de bigotes de gato, de nódulos, de dendritas o de cúmulos que se adhieren de forma tenas a la superficie de la plata. (Dillmann et al., 2013)

Las diferencias en la formación de productos de corrosión dependen de los sitios en donde se formen las capas ya que hay zonas en las que puede almacenar mayor cantidad de agua y por ende generar corrosión localizada. El producto de corrosión más abundante en la superficie de la plata siempre es la Acatita. En el caso de la Acatita su precursor es el H_2S , originado a partir de los procesos previamente descritos, que pueden ser a nivel industrial o a nivel biológico. (Dillmann et al., 2013)

1.5 Recubrimientos

Debido a que la corrosión se presenta por un fenómeno tan natural como la digestión es preciso pensar que se debe proteger de alguna manera, es para esto que se utilizan recubrimientos como el Paraloid; al cual se le adicionan inhibidores.

De acuerdo a la ética de la conservación de piezas de arte se debe proteger la superficie del material con el fin de conservarlo, pero la protección aplicada debe ser reversible para que puedan ser retirado de la superficie. (D. M. Bastidas, 2005)

Para hacer más eficiente la labor de los restauradores de arte, se ha investigado bastante sobre los recubrimientos que protegen al material y se ha obtenido una mejor calidad. Ahora tenemos recubrimientos base acrílico como el Paraloid B-44 y Paraloid B-72, que ayudan a la preservación de las piezas. (Scholes, 1967)

1.5.1 Paraloid B-72

El Paraloid-B72 es una resina termoplástica que se utiliza principalmente como adhesivo en materiales cerámicos y vidrios; y como barniz en conservación de metales. Su estructura química es un metil etil-metacrilato, que se disuelve en solvente orgánicos como son acetona, xileno y tolueno, entre otros. Algunas de las características más destacables es la flexibilidad del recubrimiento y su resistencia a esfuerzos, por lo que se garantiza su desempeño en uniones o en bordes (Koob, 1986).

Este recubrimiento temporal ha sido usado frecuentemente para proteger plata en museos, y ha presentado buenos resultados (Koob, 1986). Uno de los ejemplos se da en la investigación de Grassini, que usó este recubrimiento para proteger plata esterlina con dimensiones de 2cm x 5cm x 0.04cm en condiciones de corrosión atmosférica (en un entorno salino) usando como inhibidor pequeñas partículas de Al_2O_3 (40-47nm) en concentraciones de (2%, 5% y 10%). Se obtuvo que el mejor recubrimiento es con el 2% de Al_2O_3 y se llegó a la conclusión de que a mayor concentración de Al_2O_3 se presenta aglomeración que causa una degradación en el recubrimiento (Milosev, 2010).

El Paraloid es un material muy bueno para recubrir por ser una resina bastante estable, pero sus largas cadenas poliméricas se deterioran con rapidez si son expuestas a la radiación ultravioleta.

1.5.2 Incralac

El Incralac es propiamente un recubrimiento de Paraloid con Benzotriazol, además de inhibir la corrosión, aumenta la resistencia a la degradación por radiación ultravioleta (UV). Este inhibidor inorgánico puede formar enlaces covalentes y coordinados que previenen el ataque corrosivo. Se ha empleado en la protección de materiales metálicos como aleaciones de cobre y aleaciones de plata (Yurt A, 2005). Es usado incluso también en sistemas de automóviles; en los radiadores, fluidos hidráulicos, partes de cobre de los microcomponentes, etc....

El Benzotriazol fue elegido para un estudio de cancerología utilizando poblaciones de ratas que, al estar expuestas a pequeñas cantidades de la sustancia, tuvieron mayor tendencia a generar tumores que la población de control. Esto se ve reflejado en mayor medida en los machos que en las hembras; al aumentar la dosis la tendencia a generar tumores no aumenta en gran medida.

1.6 Inhibidores

Los inhibidores son sustancias que en pequeñas cantidades y estando en presencia de ambientes agresivos previenen o minimizan el proceso de corrosión. Este puede tener cualquiera de estos tres métodos de acción:

- El inhibidor es adsorbido de manera química por quimisorción en la superficie del metal; forma una película protectora que puede ser meramente del inhibidor o de la combinación entre sus iones y el metal.
- El inhibidor da pie a la formación de una película de óxido del metal base.

- El inhibidor reacciona con un componente que posee un potencial corrosivo presente en el medio acuoso, formando un complejo (Dariva, 2014).

Las ventajas que se dan al utilizar inhibidores son debido a su reversibilidad y efectividad temporal. La protección se basa exclusivamente en la matriz y aleantes que contenga la pieza a proteger. Gracias a los avances y a la investigación realizada, actualmente se pueden identificar sistemas de protección adecuados para el uso de metales arqueológicos.

- El inhibidor al entrar en contacto con la superficie debe formar un complejo que se puede describir como una película polimérica, cuyo fin es poder crear un efecto barrera con el medio; por lo que el complejo debe ser denso, espeso y sin huecos con el fin de evitar la oxidación del metal.
- Los inhibidores deben ser insolubles en solventes orgánicos para evitar que se retiren, en el proceso posterior a su aplicación el cual se retira el exceso mediante el uso de estos solventes.
- El aspecto del óxido no debe ser alterado.
- Se deben utilizar inhibidores que no sean dañinos para la salud de la persona que lo emplee o utilizar condiciones que prevengan algún daño en la salud; como el Benzotriazol por su carácter cancerígeno.
- El disolvente debe no ser tóxico y debe ser barato.

En este tipo de inhibidores, al igual que con los de tipo anódico, se deben tener en cuenta las concentraciones que se presentan ya que para cada medio hay una concentración óptima que evitará la corrosión. Hay inhibidores que son amigables como el medio ambiente que son los inhibidores constituidos por sustancias orgánicas. Los menos amigables

son los sintéticos como el Benzotriazol que al adicionarse al Paraloid se le ha llamado Incralac.

1.7 Nicotina

La nicotina es un ingrediente natural que actúa como un insecticida botánico sobre las hojas de tabaco. Este es el principal alcaloide que se encuentra en la planta del tabaco y constituye aproximadamente el 5% del peso de la planta en peso. Su comportamiento de carga o descarga de iones depende del pH; esto se debe a que es dibásico debido a que es una piridina nitrogenada que ante ciertas condiciones el nitrógeno existe sin estar ionizado. Las moléculas descargadas son lipofílicas, aunque las moléculas orgánicas son hidrofílicas (Gorrod, 1999).

1.8 Cafeína

Es un alcaloide del grupo de las xantinas, cuya principal fuente es el grano del café. Esta es una molécula que posee átomos de nitrógeno planos. La palabra cafeína viene del término francés “café”. Esta también es llamada guarania cuando se encuentra en la guaraná, esta se encuentra en algunas variedades de frijoles, hojas y en los frutos de más de 60 plantas. Esta actúa como un pesticida (Frischknecht, 1986).

La eficiencia de un inhibidor de la corrosión que se adhiere a un material metálico en un medio específico se mide a través de diferentes pruebas electroquímicas; en este trabajo se emplean principalmente dos Espectroscopía por Impedancia electroquímica (EIS) y Resistencia a la polarización (R_p).

1.9 Técnicas electroquímicas

Las técnicas electroquímicas se utilizan para evaluar la velocidad de corrosión que presenta un material metálico, estas se pueden realizar utilizando gravimetría (cantidad de masa perdida), resistencia a la

polarización (R_p), por medio de las pendientes de Tafel, o por espectroscopia de impedancia electroquímica que por sus siglas en inglés se conoce como (EIS). Estas pruebas se realizan generalmente en medios controlados con la muestra inmersa en el electrolito. La técnica más adecuada para poder medir la eficiencia de un recubrimiento es mediante EIS, ya que esta es capaz de separar las contribuciones resistivas que se le atribuyen a cada parte de la interfase electroquímica y evaluar el sistema.

1.9.1 Resistencia a la Polarización (R_p)

La técnica de resistencia a la polarización (R_p) es una técnica electroquímica no destructiva de bajo campo que muestra el comportamiento electroquímico en resistencia eléctrica de un material metálico. Generalmente se mide el comportamiento de una celda ideal en la cual el metal en cuestión está en contacto con el electrolito; cuando se tiene una barrera entre el metal y el electrolito ocasiona que la resistencia cambie y esto repercute en el valor de la Resistencia al Polarización (R_p).

No hay gran validez para conocer la velocidad de corrosión del metal cuando hay un recubrimiento presente. Hay que tener en cuenta que la Resistencia a la Polarización es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión. Al tener el metal en estado estacionario se perturba al aplicar una diferencia de potencial, causando una respuesta en corriente que es lineal; dando como respuesta la resistencia que presenta el metal a ser polarizado, esto se conoce como resistencia a la polarización (R_p) y se puede determinar cómo se indica en la fórmula 3. (Frischknecht, 1986).

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad (\text{Ecuación 3})$$

En otras palabras, la R_p es valor de la pendiente cuando se aplican pequeñas perturbaciones de potencial y se provoca una respuesta con diferente intensidad en corriente, dando como resultado la resistencia total de la interfase metal-electrolito. Cabe agregar que los pequeños cambios en el potencial no alteran la superficie del material. (Cottis, 1999)

1.9.2 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

En este método electroquímico la perturbación aplicada se da en corriente alterna. Generalmente una pequeña señal de voltaje es aplicada y se da una corriente resultante en diferentes frecuencias. El equipo procesa la corriente en el tiempo y el voltaje en el tiempo para así dar una respuesta a diferente frecuencia generado lo que se conoce como espectro de impedancia (Cottis, 1999).

La impedancia es el término empleado para describir la equivalencia de corriente alterna a corriente directa en lo que tiene que ver con la resistencia; la fórmula de corriente directa (Cottis, 1999):

$$V = R * I \quad \text{(Ecuación 4)}$$

En donde “V” son los voltios, a través del resistor, “R”, en ohms e “I” en amperes. [27]

Para la señal de corriente alterna (Cottis, 1999):

$$V = R * Z \quad \text{(Ecuación 5)}$$

En donde “Z” es la impedancia del circuito. A diferencia de la resistencia, la impedancia es un circuito que depende de la frecuencia de la señal aplicada. Para la corriente alterna, la frecuencia “f”, en Hertz, es el número de ciclos por segundo (Frischknecht, 1986).

La admitancia “Y” de un circuito es el recíproco de la impedancia, de la misma manera en que la conductancia es el recíproco de la resistencia (Frischknecht, 1986).

$$Y = \frac{1}{Z} = \frac{I}{V} \quad (\text{Ecuación 6})$$

La impedancia de un sistema está dada por la frecuencia y se define por dos términos que relacionan la salida de corriente con la entrada de voltaje. Estos son la amplitud de la corriente alterna y la fase del ángulo (proporcional al cambio de tiempo entre el pico de la corriente y el pico del voltaje). Estos parámetros son usualmente descritos en términos de parámetros reales e imaginarios que son el de las abscisas y las ordenadas respectivamente en el diagrama de Nyquist (Cottis, 1999).

Al utilizar impedancia electroquímica se puede resaltar que incluso el sistema más sencillo se puede complicar ya que las contribuciones de una sola resistencia no son lo único que aparecerá. A esto hay que agregar que la capacitancia, la doble capa electroquímica, la resistencia de la solución (electrolito) están presentes como contribuciones resistivas. El espectro de impedancia puede identificar, separar y cuantificar las contribuciones capacitivas y resistivas del sistema electroquímico.

La impedancia electroquímica es utilizada para obtener valores numéricos de resistores y capacitores en un circuito equivalente en el cual “R_s” es la resistencia del electrolito, “C_{dl}” es la capacitancia de la doble capa y “R_p” es la resistencia a la polarización o a la transferencia de carga (Cottis, 1999).

R_E

R_{TC}
 C_{DC}

Figura 1.1 Ejemplo de circuito equivalente de Randles simple. [27]

Teniendo en cuenta este circuito equivalente podemos pensar en que a bajas frecuencias la impedancia obtiene la resistencia a la polarización que se obtiene a partir de métodos de corriente directa. Pero hay que tener en cuenta que (EIS) tiene dos ventajas principales:

1. La habilidad de corregir la resistencia a la polarización para solución que poseen una alta resistencia.
2. Al tener el espectro completo los datos tienen mayor confianza del valor de bajas frecuencias que resulta en la resistencia a la polarización.

A diferencia de la corriente directa, la corriente alterna se refiere a una señal sinusoidal, el cual se aplica por medio de un potencial con la ecuación (Cottis, 1999):

$$V(t) = V_o \text{sen}(\omega t) \quad (\text{Ecuación 7})$$

En donde “ V_o ” es el máximo de amplitud del voltaje y ω es la frecuencia angular de la función sinusoidal en radianes/segundo. Por lo que se puede decir que ωt es un ángulo en radianes, su unidad son los Hertz y un ciclo dura $2\pi=360^\circ$, siendo “ f ” la frecuencia de ciclos por segundo en unidad de Hertz, esto se enuncia en la siguiente ecuación (Cottis, 1999):

$$\omega = 2\pi f \quad (\text{Ecuación 8})$$

La medida de cambio del voltaje sinusoidal este dado por la siguiente ecuación (Cottis, 1999):

$$\frac{dV(t)}{dt} = V_o \omega \cos(\omega t) \quad (\text{Ecuación 9})$$

Y entonces cuando nosotros aplicamos este potencial al circuito enunciado en la figura 1 la corriente es (Cottis, 1999) :

$$I(t) = \frac{V_o}{R_p} \text{sen}(\omega t) + V_o \omega C_{dl} \cos(\omega t) \quad (\text{Ecuación 10})$$

Las dos componentes antes mencionadas se pueden plantear con respecto al tiempo. El primer término representa a la fase a la cual se le

aplica el voltaje (proporcional a $\frac{1}{R_p}$). El segundo término está

desfasado del primero por 90° . Siendo la magnitud de ambos términos proporcional al voltaje aplicado (proporcional a $j\omega C_{dl}$, "j" representa un cambio de fase entre el voltaje aplicado y la corriente resultante). Para tener esto claro es muy importante entender la admitancia "Y" y el ángulo de fase " \emptyset ".

(Cottis, 1999).

Debido a lo antes mencionado podemos escribir una ecuación para describir la admitancia (Cottis, 1999):

$$Y(\omega) = \frac{1}{R_p} + j\omega C_{dl} \quad (\text{Ecuación 11})$$

$$Y(\omega) = Y' + jY'' \quad (\text{Ecuación 12})$$

En donde “Y’” se refiere a la componente real y “Y’’” a la componente imaginaria. Dado que la admitancia en ambas componentes depende de la frecuencia esta se ha enunciado como “Y (ω)”. Y’ es proporcional a la componente en fase y Y’’ que es proporcional a la componente fuera de fase. Cabe destacar que j es igual a la raíz cuadrada de -1 (Cottis, 1999).

En la construcción de circuitos eléctricos equivalentes hay que tener en cuenta que para circuito en paralelo se agrega la admitancia, solo si los elementos están en serie se agrega la impedancia.

a) *Diagramas de Nyquist*

Como se ha mencionado antes, estos diagramas son de plano complejo ya que tienen una parte real e imaginario, esto se puede observar en la figura 1.2.

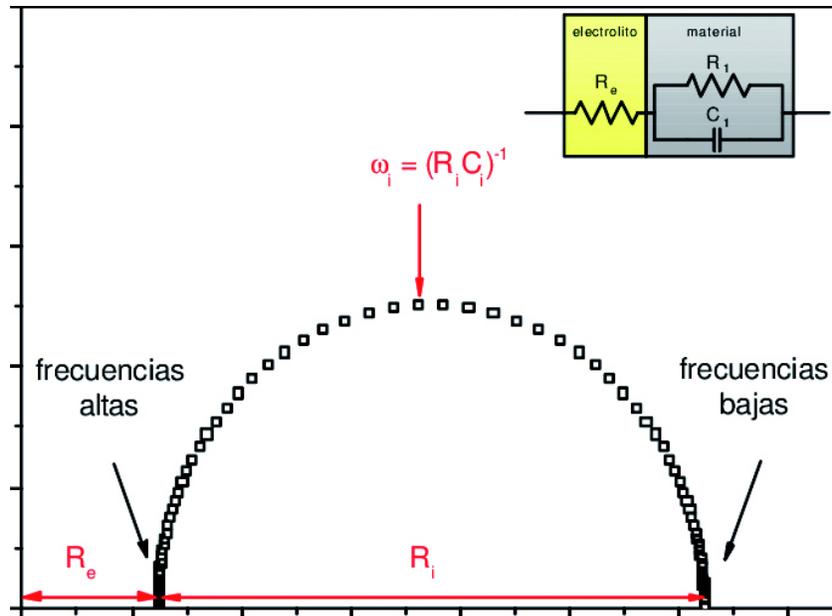


Figura 1.2 Diagrama de Nyquist [27]

En la figura 1.2 se puede observar que para este diagrama se caracteriza por formar semicírculos, su centro se encuentra en

$$Z' = R_s + \frac{R_p}{2} \quad \text{y} \quad Z'' = 0 \quad \text{y un diámetro de } R_p. \text{ La resistencia de la}$$

solución puede ser obtenida a altas frecuencias e interpretada en el eje real y la resistencia total, $R_s + R_p$, a bajas frecuencias. El valor de Y'' es (Cottis, 1999)

$$\omega_{max} = 2\pi f_{max} = \frac{(R_s + R_p)}{R_s R_p C_{dl}} \quad (\text{Ecuación 13})$$

En estas ecuaciones se enuncian en una escala de tiempo las respuestas tanto de voltaje como de corriente del circuito. Estas constantes de tiempo (en segundos) se definen para la corriente aplicada de la siguiente manera:

$$t_i = \frac{R}{\omega(s - R_p)} \frac{R_s R_p C_{dl}}{\omega}$$

(Ecuación 14)

A altas frecuencias el límite de Y 'es $\frac{R}{\omega(S + R_p)}$.

b) Diagrama de Bode

Estos son diagramas de impedancia en los cuales se miden los parámetros contra la frecuencia, en esta representación hay más de una forma posible de representarlas.

La forma más común es plantear el módulo de la impedancia en logaritmo "log |Z|" y el ángulo de fase contra el logaritmo de la frecuencia. (no están citadas las imágenes)

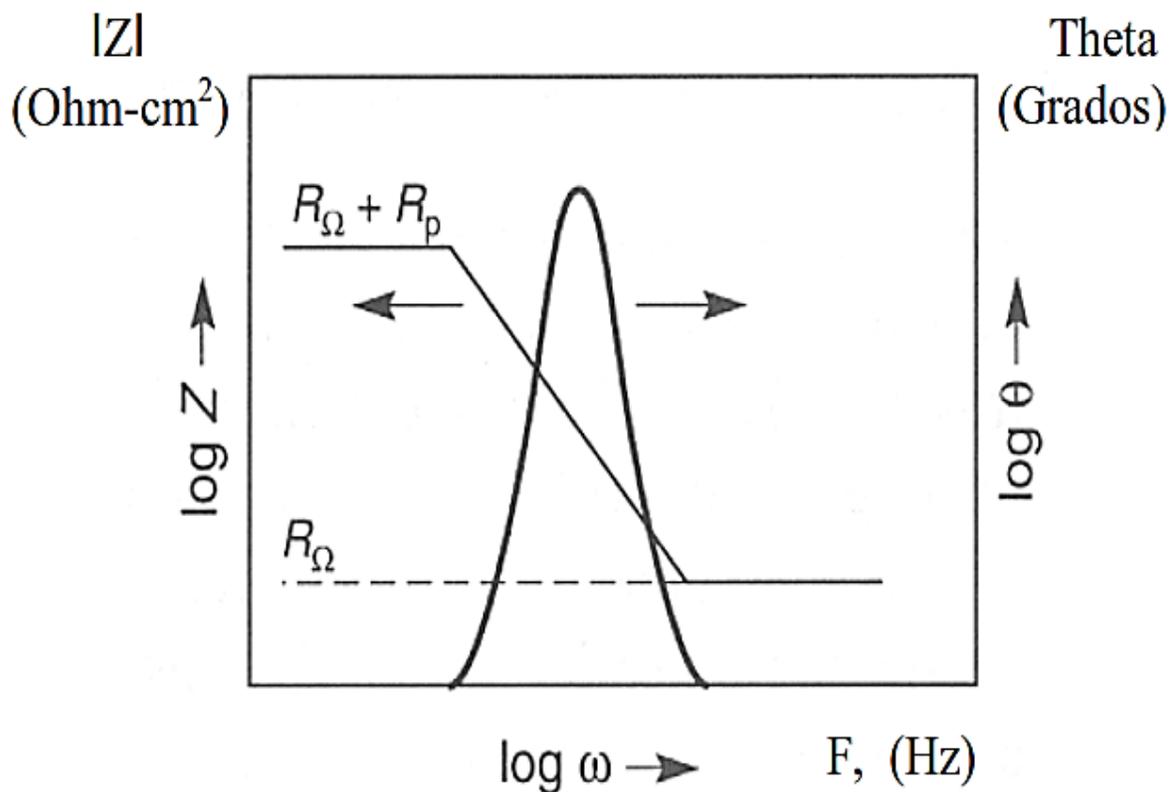


Figura 1.3 Diagrama de Bode módulo y fase

En la figura 1.3 se puede observar dos diagramas un en módulo de impedancia y el otro en fase con respecto a la frecuencia, los cuales incluyen toda la información obtenida, a partir del barrido de frecuencias teniendo en cuenta las diferentes contribuciones resistivas del sistema. De esta manera se pueden descomponer los circuitos eléctricos equivalentes de una manera mucho más funcional y clara para poder interpretar los resultados de una manera veraz. (Cottis, 1999).

2. Metodología

El material de evaluación y caracterización fue plata esterlina cuya composición es 92.5% de plata y 7.5% de cobre. El laboratorio de Corrosión de la Facultad de Química en la Universidad Nacional Autónoma de México proporcionó el material para poder realizar los experimentos. El experimento consistió en evaluar el comportamiento de la plata en una solución 0.07%v/v de sulfuro de amonio. Dado que este medio es muy agresivo y presenta iones sulfuro es idóneo para

probar los diferentes recubrimiento e inhibidores simulando una atmósfera urbana.

2.1 Preparación de superficies

La parte más importante de la protección de un material siempre es la preparación de superficie ya que para que el recubrimiento se pueda adherir de manera adecuada se debe tener una superficie homogénea y limpia. Para tener una superficie homogénea el metal es sometido a un proceso de lijado llegando a lija de agua "2000", para posteriormente pulir en un paño utilizando alúmina de 0.01 μm como abrasivo y así poder dejar a espejo la superficie, dicha preparación superficial es recomendada por el fabricante de Paraloid para su aplicación.

2.2 Preparación de recubrimientos e inhibidores

El Paraloid se presenta como un sólido compacto transparente y para poder utilizarlo es necesario disolverlo en un solvente orgánico, el cual puede ser: n-butanol, diacetona, cloruro de metileno, dicloruro de etileno, tricloroetileno, etil-acetato, amil-acetato, etileno, tolueno, xileno, acetona. Se utilizó acetona como solvente para preparar una solución 10% en peso de Paraloid. A esta solución se le adicionaron 125 mg de cafeína y nicotina por separado para obtener una concentración de 50 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^2$ sobre la superficie. El Incralac se preparó a partir de la misma solución de 10% en peso de Paraloid y se agregaron 100 mg de Benzotriazol.

2.3 Aplicación de recubrimientos

A la plata pulida con el fin de eliminar cualquier impureza orgánica se le limpió utilizando acetona ya que esta debido a sus interacciones sirve como desengrasante. Posteriormente se barnizó la superficie de cada

una de las cuatro placas utilizando cada uno de los recubrimientos a evaluar (Paraloid, Paraloid + Cafeína, Paraloid + Nicotina, Paraloid + Benzotriazol "Incralac"). Para el Paraloid, por cada 100 mL de recubrimiento, se pesaron 10 g de Paraloid B72 y se disolvieron en 100 ml de acetona, se agregaron 125 mg de nicotina y cafeína. Se aplicaron 0.1 mL de la mezcla por centímetro cuadrado de superficie. La concentración de inhibidor en la superficie se estableció en $50 \mu\text{g cm}^{-2}$. se aplicó con un pincel de pelo de marta marca Wilson & West N° 5, y se dejó secar en el interior de un desecador por 24 horas (tiempo de curado). El espesor de película seca se fijó en $20 \mu\text{m}$ con una desviación de $\pm 5 \mu\text{m}$ - (al hacerse a mano es muy probable que el espesor del recubrimiento no sea homogéneo y presente defectos pudiendo intervenir en los resultados).

2.4 Evaluación electroquímica

Las pruebas electroquímicas fueron realizadas utilizando un puente salino de cloruro de potasio 3 M en agar-agar, estos se encontraban en un extremo inmersos en una solución de cloruro de potasio con una concentración 3 molar en donde se encontraba el electrodo de referencia el cual fue de plata-cloruro de plata; en el otro extremo de los puentes salinos se encontraba el sulfuro de amonio al cual no fue expuesto el electrodo de referencia debido a que el medio podía contaminarlo. También se utilizó un contraelectrodo de grafito (material inerte). El montaje de la celda se puede observar en la figura 2.1.



Ñ

Figura 2.1 Celda de trabajo conectada al equipo Gill AC.

La evaluación se llevó a cabo durante 8 días (día 0 a día 7) tomando una medición diaria, esto se pudo realizar con ayuda de un equipo Gill AC, conectado a una computadora, con este se usaron dos programas de paquetería “Sequencer” y “Core Running”. Las pruebas fueron realizadas diariamente, la primera prueba fue potencial a circuito abierto (OCP) que se realizó durante 15 minutos, esta prueba busca encontrar el potencial de reposo de la plata con el fin de tener mediciones en estado estacionario, se determinó este tiempo ya que la plata en presencia de sulfuro reacciona rápidamente formando una película de productos de corrosión sobre la superficie modificando las condiciones iniciales.

Después de este tiempo se realizó la técnica de impedancia (EIS) para el cual se aplicó una diferencia de potencial de 10 mV en un rango de frecuencias de 10000 a 0.01 Hertz, tomando 10 mediciones por década, una vez realizada la espectroscopia se hizo una pausa de 5 minutos entre cada prueba.

Posterior a esta pausa se realizó la prueba de resistencia a la polarización (R_p) con el fin de poder comparar los resultados obtenidos en estas dos últimas pruebas, se aplicó un sobrepotencial de ± 20 mV con respecto al potencial de corrosión con una velocidad de barrido de 10 mV/min, esta velocidad de barrido se considera baja para poder determinar con mayor certidumbre la resistencia total del sistema.

3. Resultados y Análisis.

3.1 Caracterización de plata esterlina.

Se realizó la caracterización de la plata a través del análisis químico de composición y metalografía. Se atacó químicamente para revelar su microestructura con una solución de H_2SO_4 y K_2CrO_7 (oxidación selectiva de la plata) para revelar su microestructura lo cual, ayuda a apreciar su microestructura como se ve a continuación en la figura 3.1. Se pueden observar los granos alargados debido a que la pieza utilizada fue sometida a un proceso de laminación, en esta se puede notar la abundante matriz de plata estando presente en un 92.5% aproximadamente y el cobre que es el elemento aleante en un 7.5% aproximadamente.

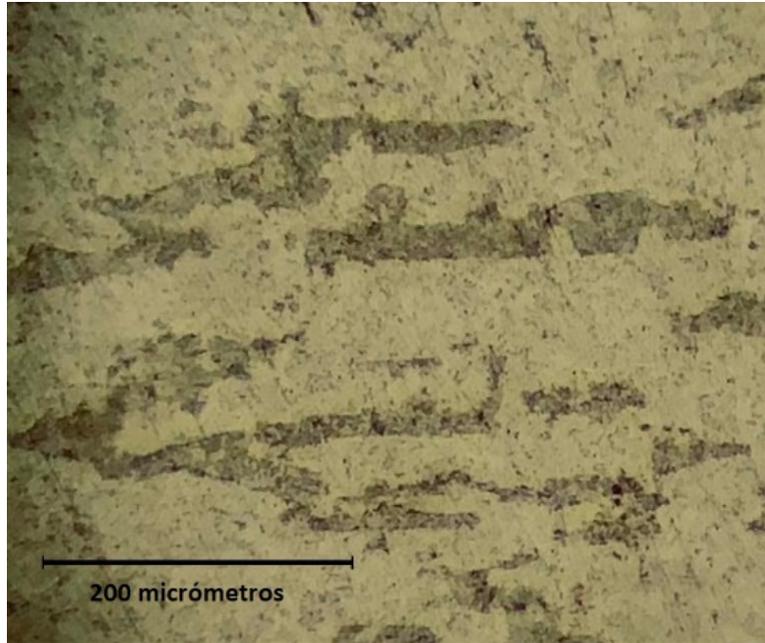


Imagen metalográfica de la aleación plata 0.925

Además, se realizó un análisis de la composición química a través de espectroscopia de emisión atómica por plasma inducido (ICP) para verificar que la aleación de plata estuviera dentro del rango de composición de plata esterlina 925 los resultados se muestran en la tabla 3.1.

Composición química obtenidos por espectroscopia de emisión atómica ICP - Plasma

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

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

3.2 Evaluación electroquímica de recubrimientos.

Como se describió en la metodología se hicieron 2 pruebas electroquímica (EIS y R_p) para poder determinar el desempeño de los recubrimientos (inhibidores formados por las mezclas de Paraloid). Se partió de la medición del potencial de reposo, posteriormente se midió EIS, esta técnica electroquímica permite determinar las contribuciones resistivas del sistema metal-recubrimiento.

Esto es necesario debido al comportamiento que presenta el recubrimiento, el cual actúa como aislante, protegiendo el metal de su interacción con el medio (efecto barrera). Al ser un acrílico este absorbe agua y permite la conductividad en función de los días de inmersión además al ser aplicado con un pincel se generan una gran cantidad de defectos.

3.2.1 Plata esterlina.

A continuación, se muestra los resultados de la evaluación electroquímica de plata evaluada en solución de sulfuro de amonio a través de impedancia electroquímica.

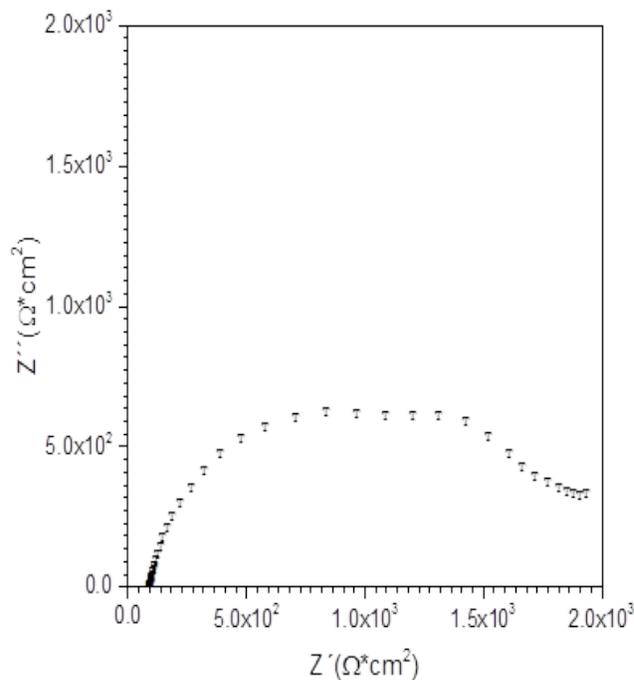


Diagrama de Nyquist Plata inmersa en $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 0.07% v/v sin recubrimiento.

En la figura 3.2 se muestra el resultado obtenido de EIS a través de un diagrama de Nyquist, de manera cualitativa se puede observar que el “semicírculo” presenta una resistencia total de $2\ 000\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ aproximadamente. Esta evaluación se realizó para tener la caracterización electroquímica de la plata en sulfuro de amonio y determinar cómo disminuye la protección que ofrece los diferentes recubrimientos evaluados en esta investigación y poder discernir con mayor claridad cuando el recubrimiento pierde sus características protectoras y se presenta la resistencia a la transferencia de carga de la plata. Como referencia se tomó el día cero como punto de comparación de la resistencia a la transferencia de carga sin considerar los cambios que se presentan en función de los días de inmersión.

3.2.2 Paraloid

Se realizaron mediciones también sobre plata recubierta con Paraloid en sulfuro de amonio durante 7 días.

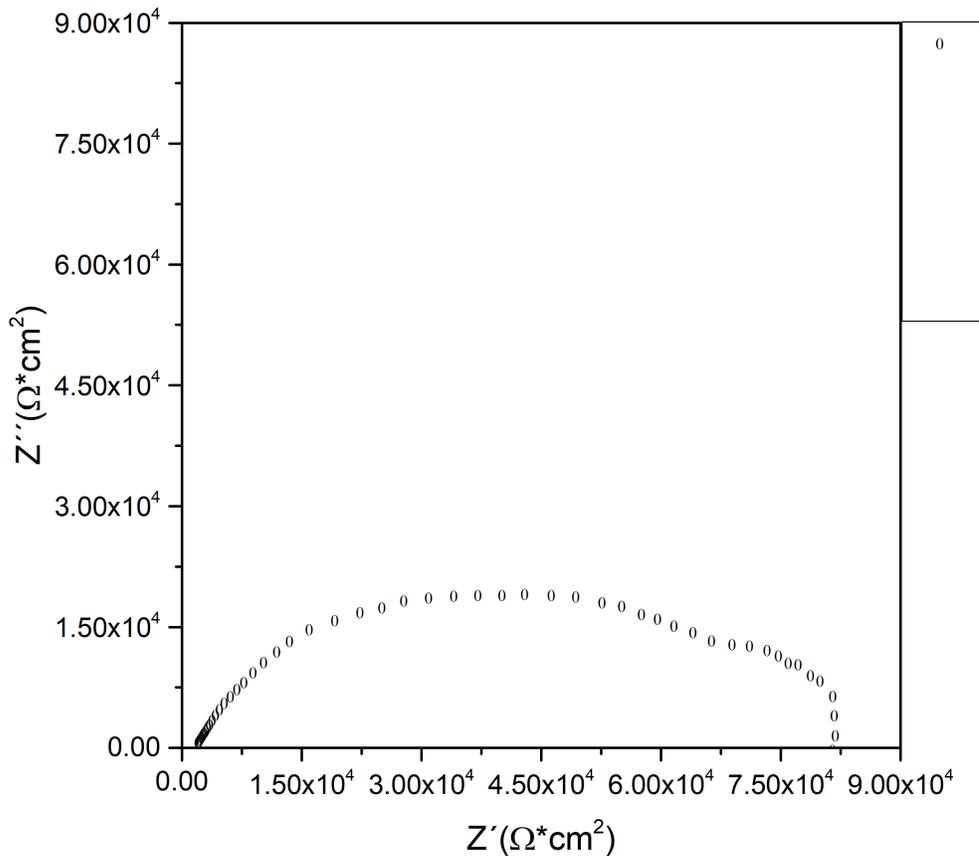


Diagrama de Nyquist Plata inmersa en $(NH_4)_2S$ 0.07% v/v recubierta con Paraloid.

En la figura 3.3 se muestra a través del diagrama de Nyquist donde se grafica en el eje de las "X" la impedancia real (Z') y en el eje de las "Y" la impedancia imaginaria(Z'') solamente el resultado del día cero por separado ya que los valores de resistencia son menores en comparación con los días subsiguientes.

Donde, se obtiene un aumento en la resistencia total atribuida al recubrimiento y la resistencia a la transferencia de carga de la plata en comparación con la plata sin recubrimiento.

Para hacer un mejor análisis en función de los días de inmersión se retiró el día 0 y dichos resultados se pueden ver en la figura 3.4 en la cual se muestra del día 1 en adelante, al aproximar las otras curvas se infiere un descenso en la impedancia registrada lo que se asocia con una menor resistencia de película, por efecto de la degradación del Paraloid. Sugiere que al pasar de los días el recubrimiento de Paraloid pierde protección de manera general volviéndose más heterogéneo de lo que originalmente era.

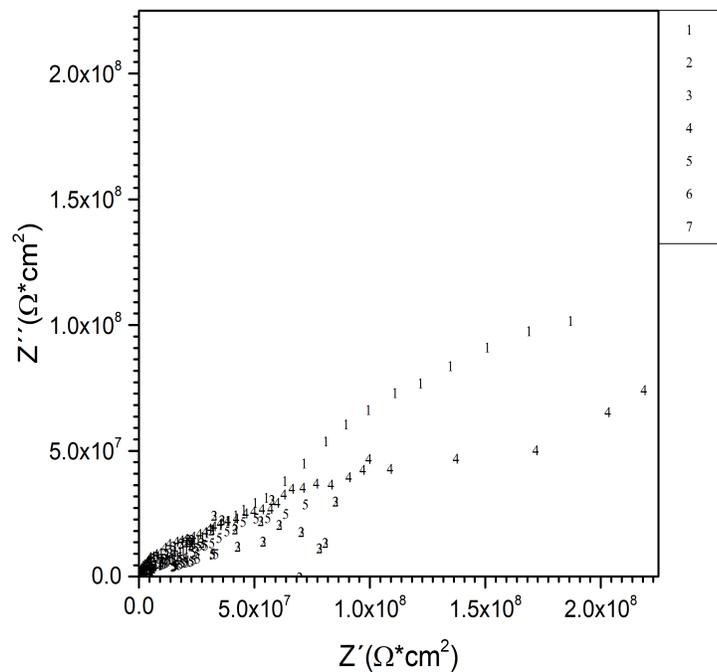


Diagrama de Nyquist Plata inmersa en $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 0.07% v/v recubierta con Paraloid (Días 1 -7).

En la figura 3.4 se observa que el comportamiento con el mayor valor de resistencia atribuida al recubrimiento se presenta en el día 1, seguido por el del día 4 que es cuando se cree que se da la mayor hidratación del recubrimiento debido a que aumenta la resistencia de poros, dado que la respuesta se presenta en mayor proporción en el eje de las reales se asume que el recubrimiento tiene mayor cantidad de defectos y

absorbe agua, lo cual aumentan la resistencia a la transferencia de carga de la plata al presentarse mayor área activa dando como resultado que la impedancia total del sistema se incremente. Para mejorar el análisis de los resultados se utilizaron diagramas de Bode los cuales permiten visualizar claramente grandes cambios de magnitud en una misma gráfica al presentarse en escala logarítmica los resultados se muestran en la figura 3.5.

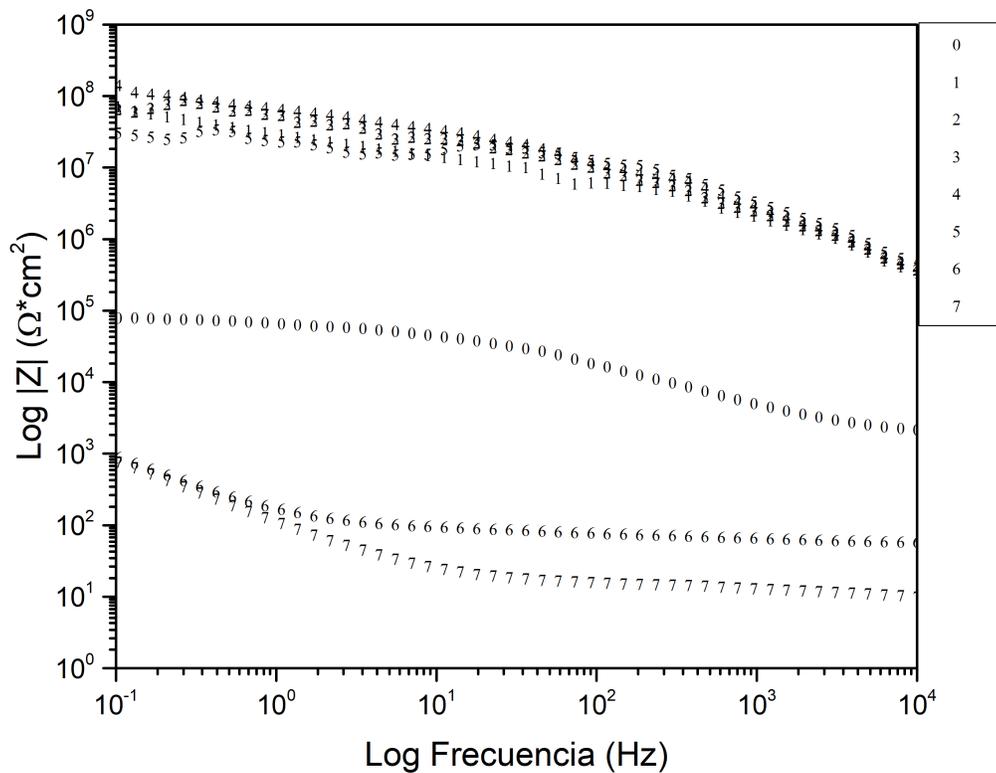


Diagrama de Bode Módulo Plata inmersa en $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 0.07% v/v recubierta con Paraloid.

En la figura 3.5 se presentan los valores del módulo de la impedancia a diferentes frecuencias, empezando el barrido a altas frecuencias (10^4 Hz) y terminando a bajas frecuencias (10^{-2} Hz). Para determinar la disminución en la resistencia de la película (altas frecuencias) y el aumento de las reacciones de transferencia de carga (bajas frecuencias)

que se presentan en la interfase metálica, el análisis se realizó a bajas frecuencias donde se presenta la transferencia de carga cuando el Paraloid pierde protección y permite mayor flujo de corriente a través de los poros del recubrimiento que disminuye en función de los días de inmersión.

En el caso del día cero se tiene un valor de $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ aproximadamente, posteriormente se da un aumento día con día, a partir del día 1 hasta el día 4, los valores de estos cuatro días se encuentran sobre el valor $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$; el día con el máximo valor del módulo de la impedancia es el día 4 con un valor de $2 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Esto sugiere que el Paraloid pierde protección debido a la absorción de agua y a la delaminación del recubrimiento aumentando la resistencia de poros, debido a la interacción del sulfuro con el metal. Esto resulta en algo contraproducente ya que la plata deja de estar aislada y entra en contacto de manera localizada con el medio que resulta muy agresivo.

Para los días seis y siete el valor del módulo de impedancia disminuye hasta $10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Comparando los valores obtenidos de la plata sin recubrimiento, donde la impedancia es de $2 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$, siendo esta la resistencia a la transferencia de carga, este valor es prácticamente el mismo que se presenta al 6° y 7° día con el Paraloid. Esto se debe a que el recubrimiento se degradó a tal punto que no genera una protección y al no estar adicionado con algún inhibidor la corrosión no se previene ya que la plata entra en contacto directo con los iones en solución.

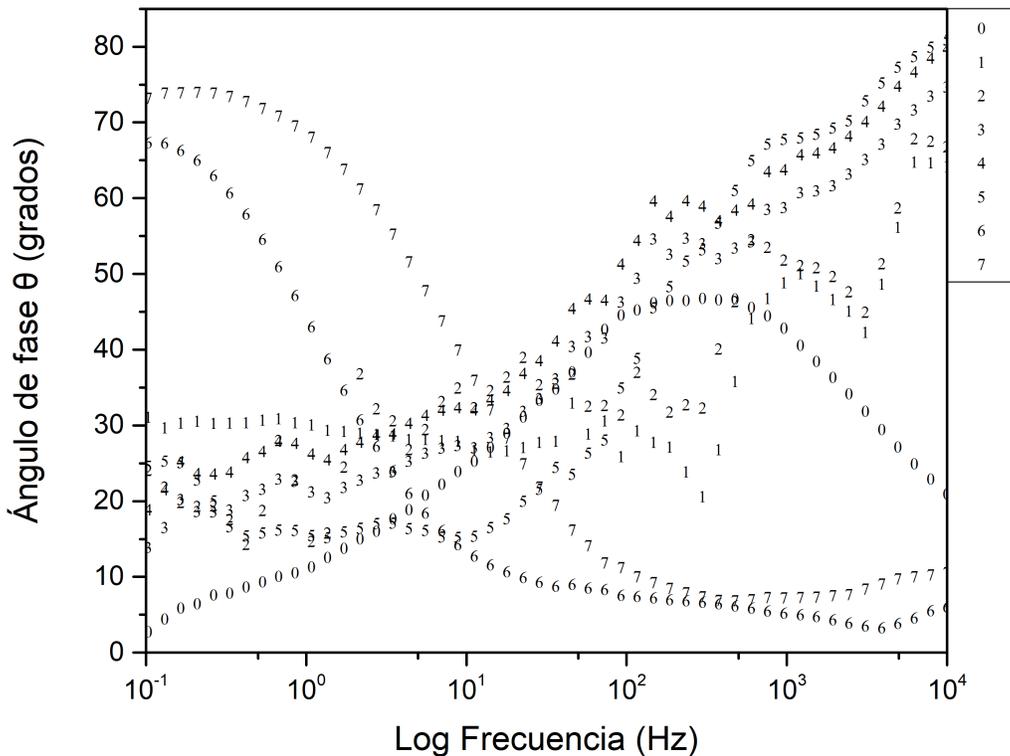
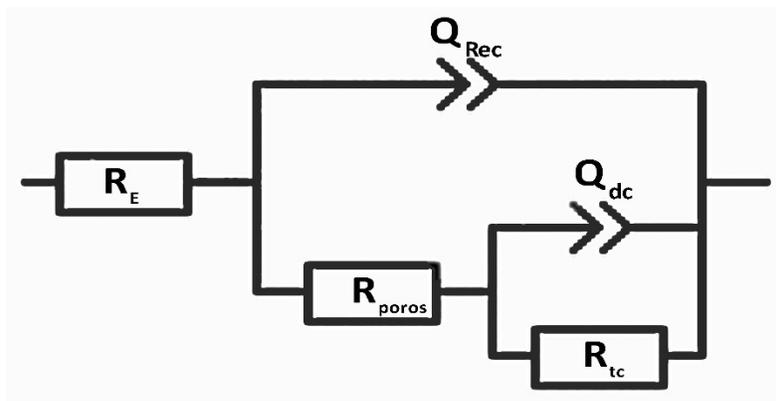


Diagrama de Bode Ángulo Plata inmersa en $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 0.07% v/v recubierta con Paraloid.

En la figura 3.6 se observa el diagrama de Bode Ángulo los cambios que presenta con respecto a los días de inmersión, para los primeros tres días el comportamiento es muy similar a altas frecuencias, demostrando un comportamiento que exhibe una superficie que posee una protección ante el medio, lo que implica que el recubrimiento protege a la superficie metálica, en la primera parte del diagrama se puede observar a (altas frecuencias) que del día 0 al día 5 hay una adsorción en la superficie del recubrimiento, posteriormente para el día 6 y 7 ya no hay adsorción y baja el valor indicando que existen agujeros en el recubrimiento que ya no protegen a la plata. En medianas frecuencias se puede observar la interacción que hay entre el medio y el inhibidor que en este caso simula un comportamiento de doble capa para los días. Finalmente, los días que a bajas frecuencias generan resistencia a la

transferencia de carga altos son los días 6 y 7 debido a la presencia de productos de corrosión

Para este recubrimiento se puede notar que durante el día 0 la plata se encuentra aislada del medio, esto se puede ver debido al comportamiento que simula una campana de Gauss que se mantiene a un ángulo de 48° . Esto indica un comportamiento capacitivo, para los días 1 y 2 se siguen presentados comportamientos capacitivos que a diferencia del día 0 sólo que se presentan en altas frecuencias lo que indica que el recubrimiento se está degradando. Para los días 4 y 5 la absorción de agua es mayor, ya que presenta ángulos menores que los días previos indicando que el recubrimiento falla. Para los días 6 y 7 solo se presenta una constante de tiempo lo que sugiere que el recubrimiento se ha degradado tanto y está completamente hidratado (de manera apreciable), perdiendo completamente el efecto barrera del Paraloid.



Circuito eléctrico equivalente para evaluación de inhibidores.

Los resultados del ajuste de los parámetros electroquímicos obtenidos a partir de la simulación del circuito eléctrico equivalente que se muestra en la figura 3.7, se presenta a continuación en la tabla 3.2.

Tabla de valores obtenido a partir de la simulación para Plata recubierta con

Paraloid.

Día	R_e [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	R_{poros} [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	Q_{inh} [F·s]	n₁	R_{tc} [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	Q_{dl} [F·s]	n₂
0	90.56	2.88E+05	3.09E-10	0.9337	4.09E+06	1.39E-09	0.543
1	37.301	3.17E+06	5.28E-10	0.9006	4.51E+06	1.61E-08	0.406
2	36.38	1.97E+07	5.83E-10	0.7361	5.74E+07	2.13E-09	0.778
3	86.32	6.60E+07	5.05E-10	0.9373	8.70E+08	5.68E-09	0.925
4	37.18	4.10E+07	5.50E-10	0.7374	4.08E+08	7.41E-09	0.558
5	38.19	7.22E+05	3.00E-11	0.9967	2.26E+09	2.63E-08	0.631
6	61.10	2.52E+04	1.09E-10	0.8664	2.63E+10	3.81E-09	0.752
		1.97E+04	1.83E-10		4.44E+10	1.31E-09	
7	13.18	04	07	0.8294	10	03	0.491

De acuerdo con los datos presentados en la tabla 3.2 podemos observar cómo es que el electrolito va disminuyendo su resistencia esto se puede deber a que al degradarse el Paraloid y corroerse la plata incrementa los iones en solución promoviendo la movilidad iónica dentro del electrolito y disminuyendo su resistencia.

Después tenemos la resistencia de poros que disminuye del día 0 al día 4, refleja un aumento de dos órdenes de magnitud en su valor pudiendo ser atribuido a la hidratación del recubrimiento; posteriormente del día 5 al 7 se ve una disminución de tres órdenes de magnitud lo que indica que el recubrimiento se ha degradado (desaparecido).

Para el caso del ángulo de fase del recubrimiento hay un aumento del día 1 al día 4, posteriormente se da una disminución siendo de siete órdenes de magnitud para el día 7. Lo que sugiere que el recubrimiento ya no presenta ninguna respuesta y por lo tanto ya no protege la superficie del metal, además indica que el fenómeno depende únicamente de la reacción que se está llevando a cabo entre el metal y el electrolito. Por otra parte, la resistencia a la transferencia de carga va aumentada debido a la degradación del Paraloid y a la formación de productos de corrosión sobre la superficie de la plata.

3.2.3 Paraloid y cafeína

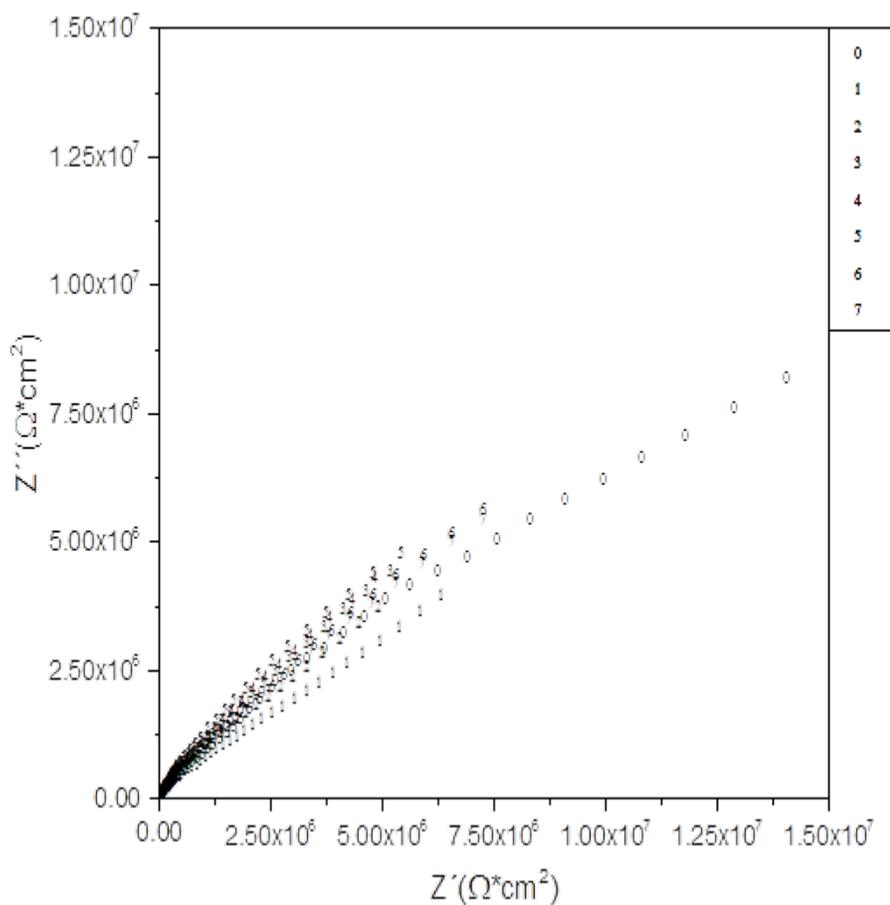


Diagrama de Nyquist Plata inmersa en $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 0.07% v/v recubierta con Cafeína.

Para la figura 3.8 se muestra cómo la respuesta del recubrimiento con cafeína en función de los días es muy similar, haciendo un análisis a grandes rasgos desde el primer día de exposición el recubrimiento pierde resistencia y se presume que el Paraloid absorbe agua de inmediato. Al no encontrarse diferencias apreciables en el diagrama, se realizó el análisis con diagramas de Bode (Módulo y Fase) ya que al tener una escala logarítmica los cambios pueden ser más evidentes con respecto a la frecuencia.

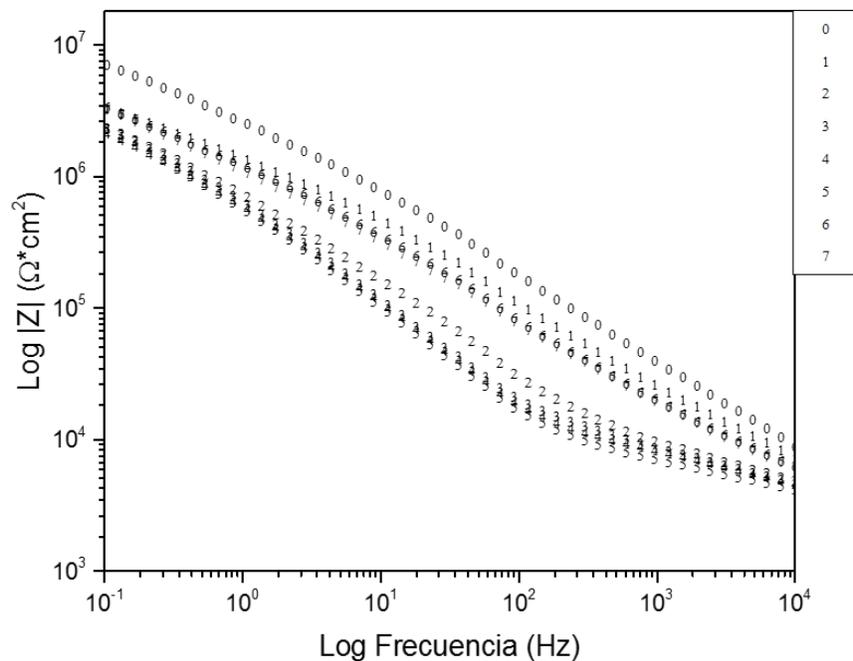


Diagrama de Bode Módulo Plata inmersa en $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 0.07% v/v recubierta con Cafeína.

En la figura 3.9 se puede notar como para el día cero se da una mayor resistencia a la transferencia de carga ya que su valor de módulo de la impedancia es de $7 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, seguido por el día 1 que tiene como valor

$3 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, de los días 2 al 5 se tienen valores de impedancia muy similares que son de $2 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ aproximadamente.

Finalmente, para los días 6 y 7 se tiene un incremento en el valor del módulo de la impedancia, este incremento en la impedancia se puede asociar a la aparición de productos de corrosión sobre la superficie, el efecto inhibitor de la adición de cafeína disminuye a partir del quinto día.

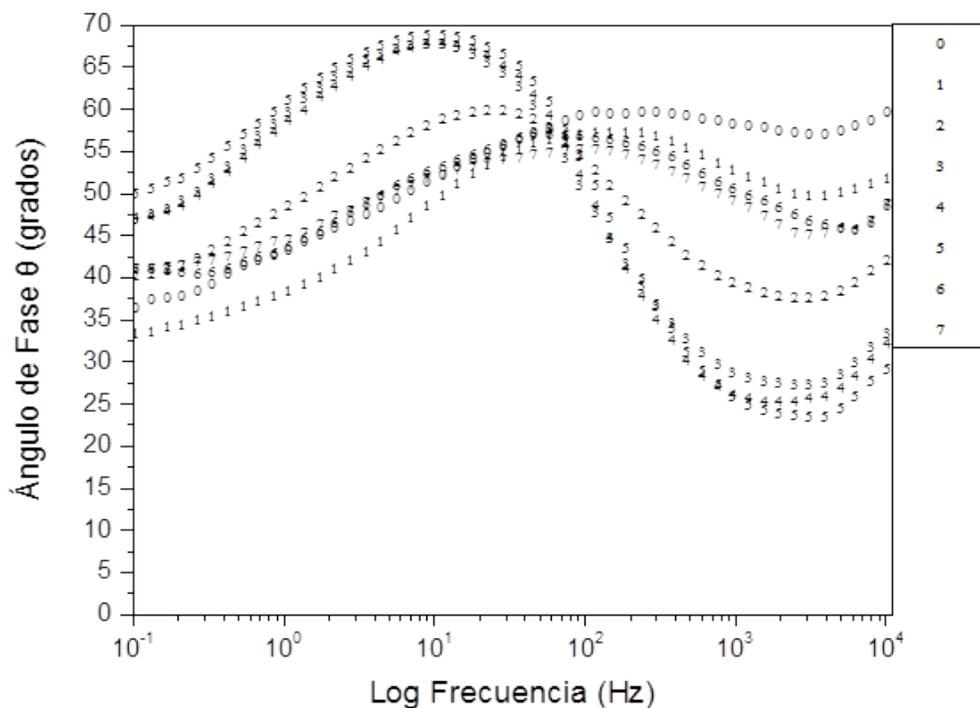


Diagrama de Bode Ángulo Plata inmersa en $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 0.07% v/v recubierta con Cafeína.

En la figura 3.10 se muestra como en el día 0 se da la mayor protección debido a que el recubrimiento presenta un ángulo de 58° a altas frecuencias, al llegar al día 1 se refleja una menor protección por parte del recubrimiento con un ángulo de 55° , y así se va deteriorando. En el día 2 se muestra una disminución del comportamiento desfase que se puede asociar la interfase metálica.

Finalmente, al llegar a los días 6 y 7 se da una hidratación del recubrimiento o se forma una capa que recubre al material con los productos de corrosión o la acción del inhibidor puede promover el comportamiento capacitivo al interactuar la cafeína con los iones en solución. Para hacer un análisis cuantitativo de las contribuciones resistivas se ajustaron a través de circuitos eléctricos equivalentes los resultados se muestran en la tabla 3.3.

Tabla de valores obtenido a partir de la simulación para Plata recubierta con Paraloid + Cafeína

Día	R_e [\u03a9\u00b7c m²]	R_{poros} [\u03a9\u00b7cm²]	Q_{rec} [F\u00b7s]	n₁	R_{tc} [\u03a9\u00b7cm²]	Q_{dl} [F\u00b7s]	n₂
Día 0	72.9	5.59E+07	7.01E-08	0.6738	3.19E+06	1.48E-07	0.649
Día 1	93.8	1.40E+07	7.27E-07	0.6551	1.81E+06	4.11E-07	0.639
Día 2	47.87	1.37E+07	4.14E-07	0.7363	5.33E+06	1.31E-06	0.844
Día 3	4525	4.99E+07	5.42E-07	0.7046	9.30E+06	3.22E-06	0.591
Día 4	44.82	2.45E+07	4.23E-07	0.7714	3.60E+06	5.64E-06	0.515
Día 5	17.92	1.08E+07	2.15E-07	0.989	3.50E+06	7.18E-06	0.626
Día 6	72.49	5.59E+07	2.01E-07	0.6738	3.19E+06	5.48E-07	0.419
Día 7	45.74	2.46E+07	1.98E-07	0.6239	3.03E+06	3.25E-07	0.593

En la tabla 3.3 se puede observar que la resistencia del poros no presenta grandes incrementos con la adición de cafeína y no presenta cambios significativos en relación con el Paraloid sin inhibidor. Posteriormente al degradarse el Paraloid debido a la acción del electrolito, la capacitancia de recubrimiento presenta el valor más alto para el día 0 y disminuye un orden de magnitud para los días posteriores lo que indica que el recubrimiento con cafeína pierde protección. Ya que el Paraloid se va degradando se empieza a tener una interacción del inhibidor, la cafeína empieza a actuar conforme el Paraloid se va degradando causando que haya una protección contra los iones dando como resultado un efecto “inhibidor” de la cafeína.

En general la resistencia a la transferencia de carga no se modifica ya que presenta valores que oscilan dentro del mismo orden de magnitud que el Paraloid, que muestra valores de resistencia a la transferencia de carga cercanos a los de la Plata.

En contraste con el Paraloid se puede notar una mejoría notable en la inhibición de la corrosión que existen entre el primer recubrimiento (Paraloid) y el segundo (Paraloid + Cafeína) en el caso del segundo se nota que la cafeína actúa de manera eficiente dándole una clara protección a la plata y evitando que el Paraloid pierda su carácter inhibidor.

3.2.4 Paraloid con nicotina

Diagrama de Nyquist Plata inmersa en $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 0.07% v/v recubierta con Nicotina.

En la figura 3.11 se muestra que para el día 1 y 2 se tienen los valores más grandes de impedancia. Para analizar los otros resultados usaremos los diagramas de Bode. Cabe agregar que al haber una degradación del Paraloid que se da a partir del día 0, produciendo que el inhibidor actúe desde el día 1, este efecto se va perdiendo a medida que pasan los días, en contraste con la cafeína se puede observar que la nicotina si tiene efecto inhibitor entre la plata y el medio. Por otra parte, el comportamiento del día cero es el que muestra un menor valor atribuido al recubrimiento. Se tiene que para el día 5 se muestra un mayor valor de impedancia atribuido al recubrimiento que disminuye su resistencia lo que permite que se tenga mayor cantidad de sitios activos y mayores contribuciones resistivas de la interfase metal-recubrimiento; este es mayor que para los días 6 y 7. Al pasar de los días la nicotina se va

degradando y esto genera que se vaya perdiendo su capacidad anticorrosiva y el material empiece a mostrar corrosión.

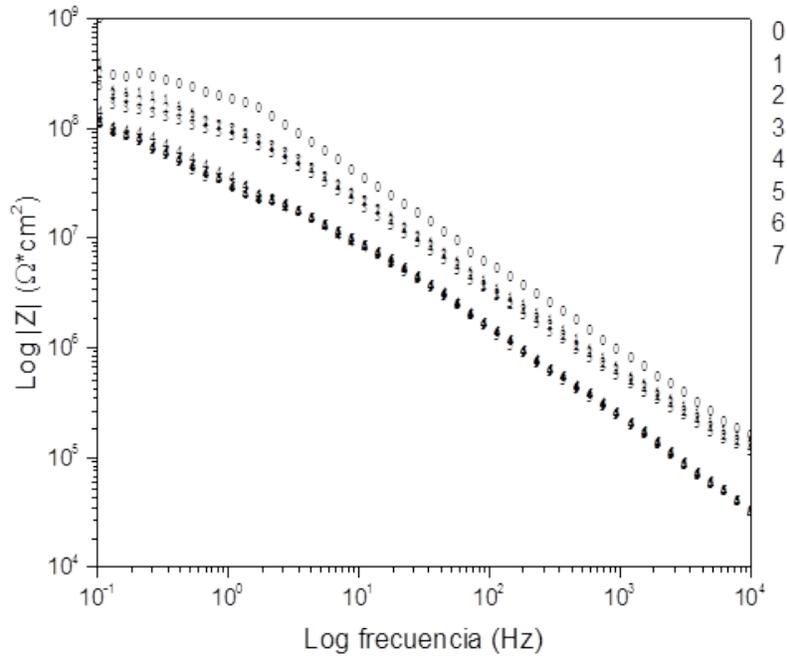


Diagrama de Bode Módulo Plata inmersa en $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 0.07% v/v recubierta con Paraloid y nicotina.

En la figura 3.12 se puede observar una tendencia del módulo de la impedancia siendo el día cero el que mayor valor presenta, este es de $3 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Para los días siguiente va bajando de manera paulatina; el día con el menor valor del módulo de impedancia es el día 7 que tiene un valor aproximado de $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$, considerando que es el mismo orden de magnitud el decremento es despreciable se asume que las reacciones atribuidas a la resistencia de transferencia de carga se presentan con la misma intensidad durante los 7 días de inmersión y la resistencia de poros del recubrimiento no disminuye y la capacitancia del mismo permanece.

Esto sugiere que se tiene una resistencia a la transferencia de carga más alta que para la plata recubierta con Inctalac. Al hidratarse este al igual

que el Incralac muestra valores altos del módulo de la impedancia. Entonces, la nicotina en presencia de plata posee un mayor efecto inhibitor que se puede deber a que la nicotina promueva un efecto barrera (barrera física creada por el inhibidor) al adsorberse en sitios activos sobre la superficie por lo que disminuye la velocidad de degradación de la plata.

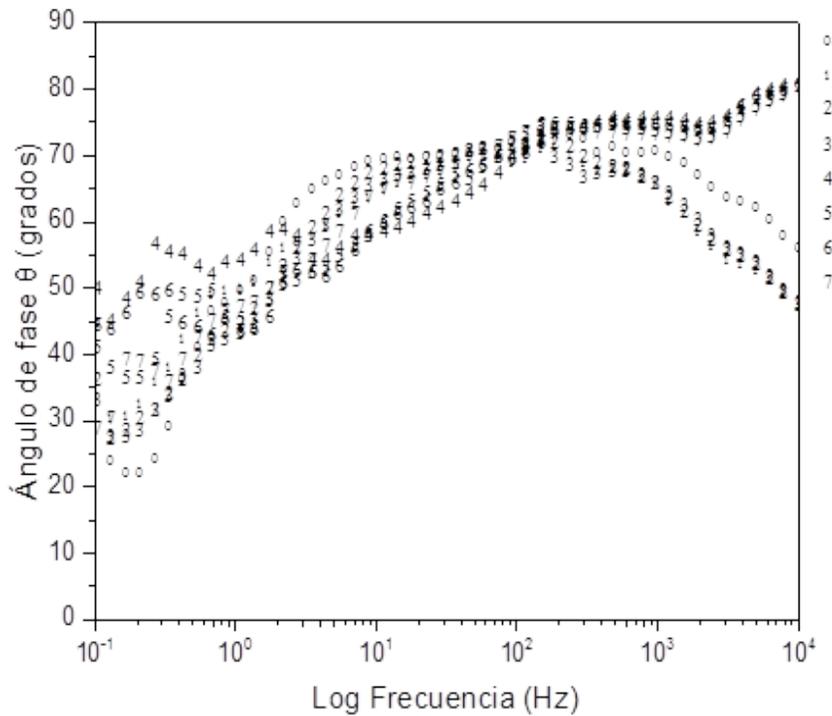


Diagrama de bode ángulo Plata inmersa en $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 0.07%v/v recubierta con Paraloid + Nicotina.

En la figura 3.13 se puede notar como es que para el día cero se tiene una resistencia del recubrimiento media en comparación con los otros días, esta se asocia con un ángulo de casi 70° . Tomando como referencia que un ángulo de 90° confiere un comportamiento completamente capacitivo del inhibidor y un ángulo de 0° confiere un comportamiento resistivo, debido a las interacciones de la superficie inhibida y del electrolito

La nicotina es un inhibidor que muestra una respuesta buena ya que protege a la plata del medio, pero este se degrada muy rápido, para el día uno el recubrimiento ya tiene una respuesta menor y para el día cuatro ya muestra hidratación. Esto demuestra que este recubrimiento aunado a la respuesta del módulo de la impedancia presenta mejor desempeño anticorrosivo al pasar los días evita que el recubrimiento se hidrata y se tenga una interacción menor del material con los iones en solución.

Tabla de valores obtenido a partir de la simulación para Plata recubierta con Paraloid + Nicotina.

Día	R_e [Ω·cm²]	R_{poros} [Ω·cm²]	Q_{rec} [F·s]	n₁	R_{tc} [Ω·cm²]	Q_{dl} [F·s]	n₂
Día 0	94.23	1.30E+20	1.32E-09	0.7485	9.21E+21	7.83E-07	0.750
Día 1	68.89	2.68E+09	1.46E-09	0.7904	2.65E+09	2.72E-08	0.700
Día 2	64.93	1.96E+09	1.50E-09	0.7998	4.05E+09	3.85E-08	0.757
Día 3	57.20	1.81E+09	1.64E-09	0.803	2.19E+09	6.99E-08	0.682
Día 4	20.47	1.12E+09	7.29E-09	0.7199	5.77E+09	2.69E-08	0.642
Día 5	15.24	7.53E+09	1.22E-09	0.9145	3.36E+10	9.72E-08	0.674
Día 6	12.95	1.98E+09	8.70E-09	0.9452	2.20E+09	9.67E-08	0.591

		08	10		10	09	
		8.20E+	1.42E-		1.17E+	6.78E-	
Día 7	10.68	08	10	0.8841	10	09	0.544

En la tabla 3.4 se muestra la tabla resultante de la simulación de las pruebas realizadas durante 7 días; Para la resistencia de poros podemos notar que para el día 0 se tiene una resistencia altísima al igual que para la resistencia a la transferencia de carga haciéndolo el inhibidor que presenta mejores valores de ambas resistencias en comparación con el Paraloid y el Paraloid con adiciones de cafeína. Teniendo en cuenta esto podemos ver que es mucho mejor que la cafeína hasta llegar al día 6 y 7 que tiene valores menores para la resistencia de poros reflejando que este presentó una degradación tanto del recubrimiento como del inhibidor.

El recubrimiento se degrada hasta el día 6 en el cual la capacitancia del inhibidor se ve disminuida. La resistencia a la transferencia de carga es mayor para este inhibidor que para la cafeína y se asemejan mucho los de los últimos 3 días a los del Paraloid; ya que como el Paraloid se degradó de manera muy abrupta, la nicotina actuó de manera prácticamente inmediata previniendo a la plata de sufrir corrosión.

3.2.5 Paraloid con Benzotriazol (Incralac)



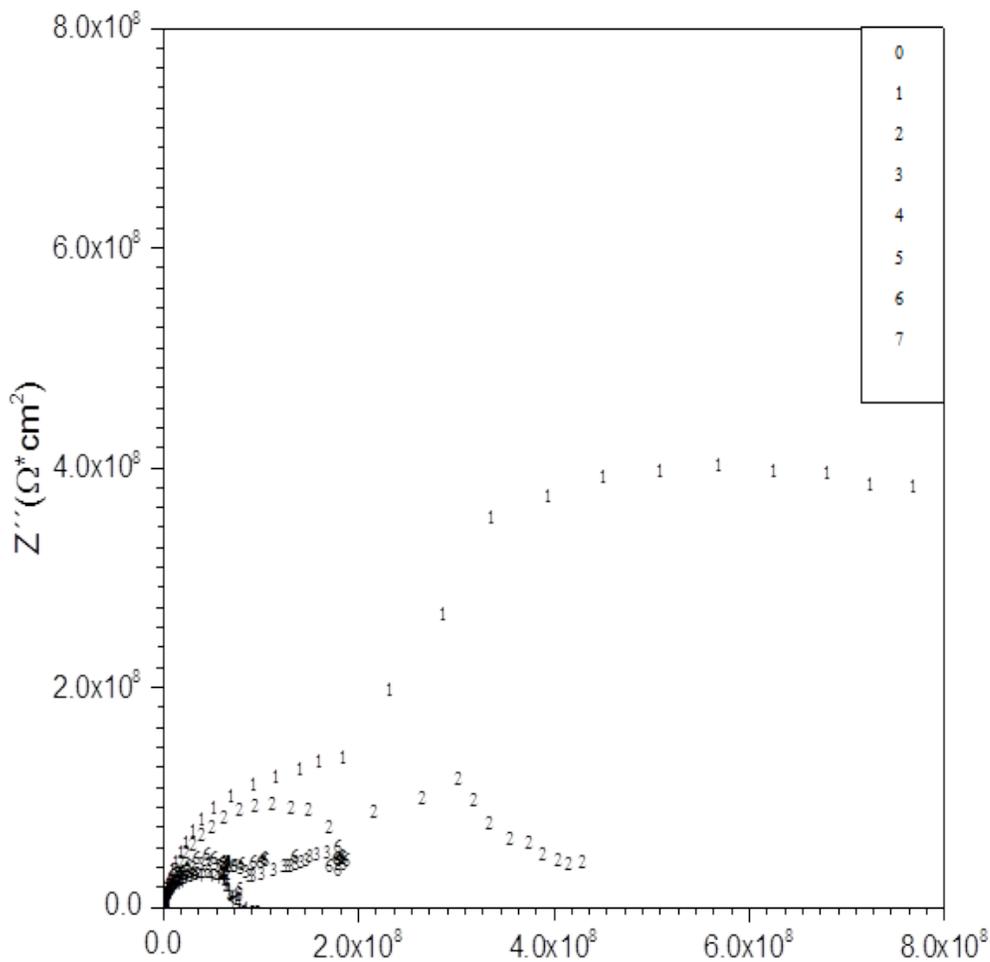


Diagrama de Nyquist Plata inmersa en $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 0.07% v/v recubierta con Incralac.

En la figura 3.14 se muestra a grandes rasgos que el Incralac tiene una mayor de impedancia que se atribuye a la acción del Benzotriazol sobre la superficie metálica. Para ser más claros los resultados se quitaron los valores del día 0, 1 y 2, así poder analizar con mayor detalle en función de los días de inmersión restantes como se muestran en la figura 3.15.

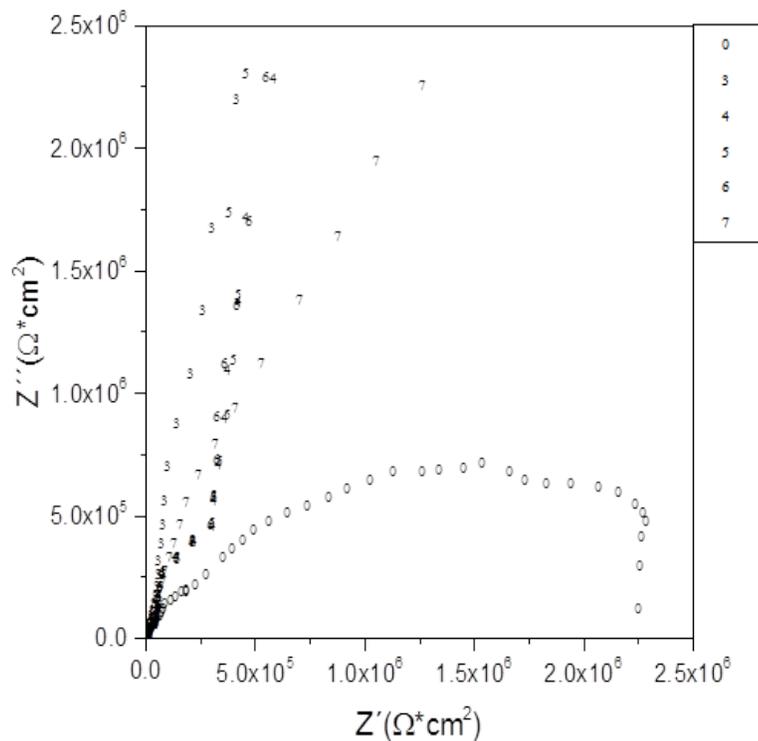


Diagrama de Nyquist Plata inmersa en $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 0.07% v/v recubierta con Inctalac s/n días 1 y 2.

En la figura 3.15 se observa que para los días del 3 al 7 se da una respuesta capacitivo, pero al ser las mediciones de la última década de frecuencia se presume que es un artefacto de medición que es una limitación que tiene el equipo. Por parte esta tendencia se vuelve mucho mayor que en el día 0. Ocasionando que lo que este en contacto con el medio sea el Inctalac. Se puede notar una tendencia a partir del día 1 hasta el día 7 en que el recubrimiento se degrada y el inhibidor actúa sobre la superficie del material evitando la corrosión.

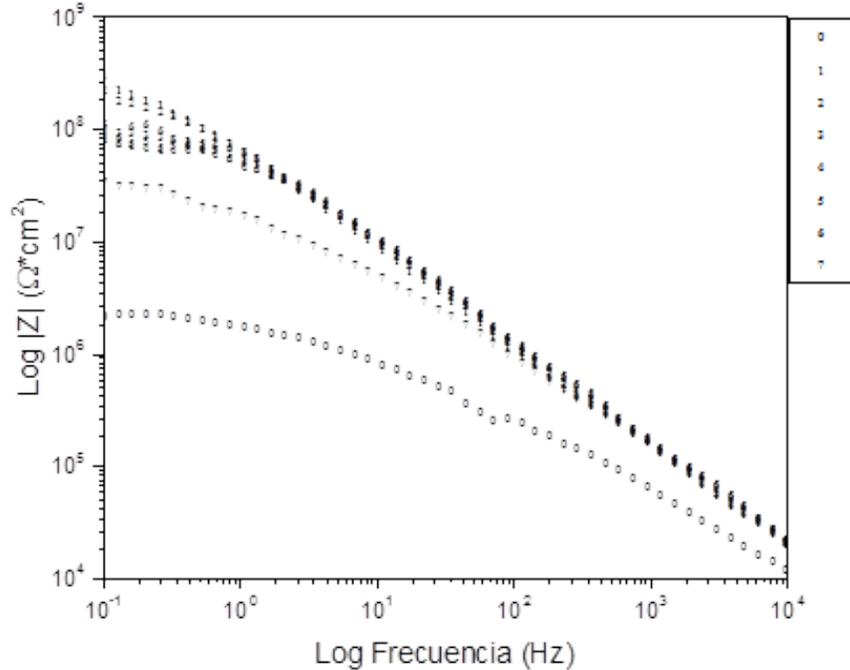


Diagrama de Bode Módulo Plata inmersa en $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 0.07% v/v recubierta con Incolac.

En la figura 3.16 se puede observar que para el día cero se tiene un valor de $2 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ aproximadamente. Posteriormente se da un aumento para este módulo que para el día 1 presenta el valor más alto, $2 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Teniendo valores muy similares a partir de este día hasta el día 6, hay pequeños decrementos en el valor de este módulo al pasar de los días, para el día 6 particularmente aumenta su valor debido a la degradación del recubrimiento que ha ido ocurriendo a través de los días, dejando que el inhibidor sea lo único que existe en la superficie de la plata, finalmente para el día 7 al sólo actuar el inhibidor se tiene un valor de $3 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Esto refleja una disminución en la resistencia a la transferencia de carga conforme pasan los días e indica que al pasar de los días el material es

más afectado por el medio debido a que el inhibidor se degrada y en su lugar se forman productos de corrosión debido a la interacción de la plata con los sulfuros, esto particularmente sucede en los días 6 y 7.

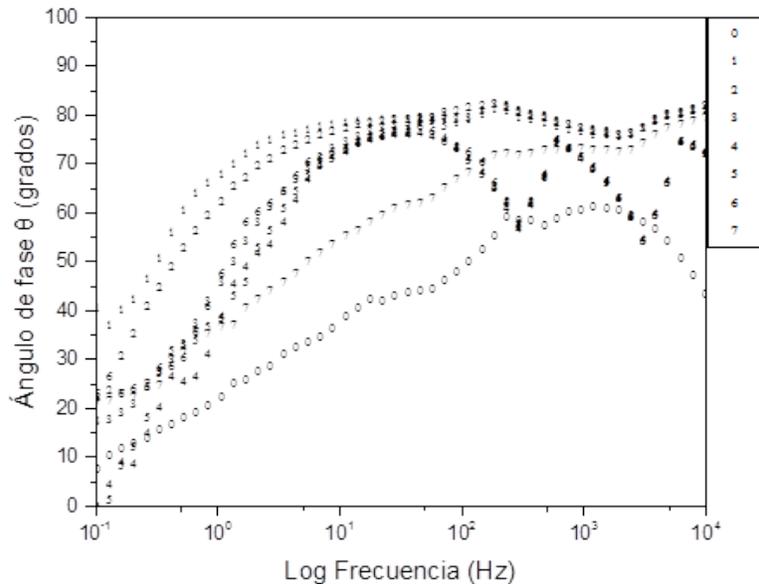


Diagrama de Bode ángulo Plata inmersa en $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 0.07% v/v recubierta con Inconel.

En la figura 3.17 se observan varias constantes de tiempo que presenta el sistema metal-inhibidor-recubrimiento, en altas frecuencias se asocia al recubrimiento (10^4 Hz), en frecuencias intermedias (10^2 Hz) se atribuye al efecto del benzotriazol y en bajas frecuencias la resistencia a la transferencia de carga de la plata (10^{-1} Hz). Para el día cero se forma una pequeña protección para el material por parte del recubrimiento con un ángulo de 57° . Los días uno dos y tres muestran una mayor acumulación de electrones en su doble capa, mostrando un efecto del inhibidor mayor a los de los demás días con ángulos que superan los 80° siendo un comportamiento de tipo capacitivo.

El día uno muestra una resistencia mayor a la transferencia de carga que los demás teniendo un ángulo de 26 grados, posteriormente sigue el día 2 que tiene un ángulo de 22 grados y finalmente el tercer día con un

ángulo de 18 grados. A continuación, los días cuatro cinco y seis muestran un comportamiento de recubrimiento muy similar en el cual se nota la degradación de este debido a los máximos que exhibe sin ser homogéneos.

Finalmente, para el día siete se tiene una menor resistencia del recubrimiento e inhibidor teniendo una resistencia a la transferencia de carga propia del inhibidor sin el Paraloid.

El Inctalac, al tener un inhibidor de la corrosión presenta una buena protección; sin embargo, al hidratarse el Paraloid, este se degrada y provoca que disminuya la protección que se generó sobre él material. Pero al hidratarse sigue demostrando que durante los primero tres días una respuesta de protección para la plata sin tenerla en contacto con el medio, para los días siguientes se va degradando el recubrimiento; sin embargo, al llegar al día siete su protección contra la corrosión sigue siendo buena. Teniendo en cuenta que al hidratarse el recubrimiento y degradarse permite que el inhibidor entre en acción protegiendo al material.

Tabla de valores obtenido a partir de la simulación para Plata recubierta con Inctalac.

Día	R_e [Ω·cm²]	R_{poros} [Ω·cm²]	Q_{inh} [F·s]	n₁	R_{tc} [Ω·cm²]	Q_{dl} [F·s]	n₂
Día 0	89.91	1.12E+07	4.77E-09	0.8604	8.37E+09	3.26E-08	0.639
Día 1	88.77	7.87E+08	3.31E-09	0.8587	7.41E+09	9.98E-07	0.653
Día 2	83.11	3.33E+08	2.68E-09	0.8772	3.14E+09	2.86E-07	0.640
Día 3	79.17	1.02E+08	2.32E-09	0.896	7.60E+08	6.65E-07	1
Día 4	76.35	9.91E+08	2.31E-09	0.8813	3.93E+08	1.73E-07	1

		07	09		08	07	
Día 5		9.19E+	2.25E-		9.79E+	1.45E-	
	79.44	07	09	0.8816	07	07	0.650
Día 6		1.46E+	2.24E-		8.07E+	1.47E-	
	73.13	07	09	0.8644	07	08	0.660
		2.87E+	1.06E-		6.17E+	1.79E-	
Día 7	70.90	06	09	0.8397	06	08	0.691

En la tabla 3.5 se puede ver la simulación realizada para el Incralac, esta simulación nos arroja una tendencia en la cual la resistencia de poros permanece durante los primeros 2 días y posteriormente va decreciendo ya que el benzotriazol pierde efecto inhibitor sobre la superficie de la plata. De acuerdo con los valores de resistencia de poros se puede observar que del para los días 0 y 1 se presenta hidratación del recubrimiento, lo que se manifestará como una degradación para los días siguientes.

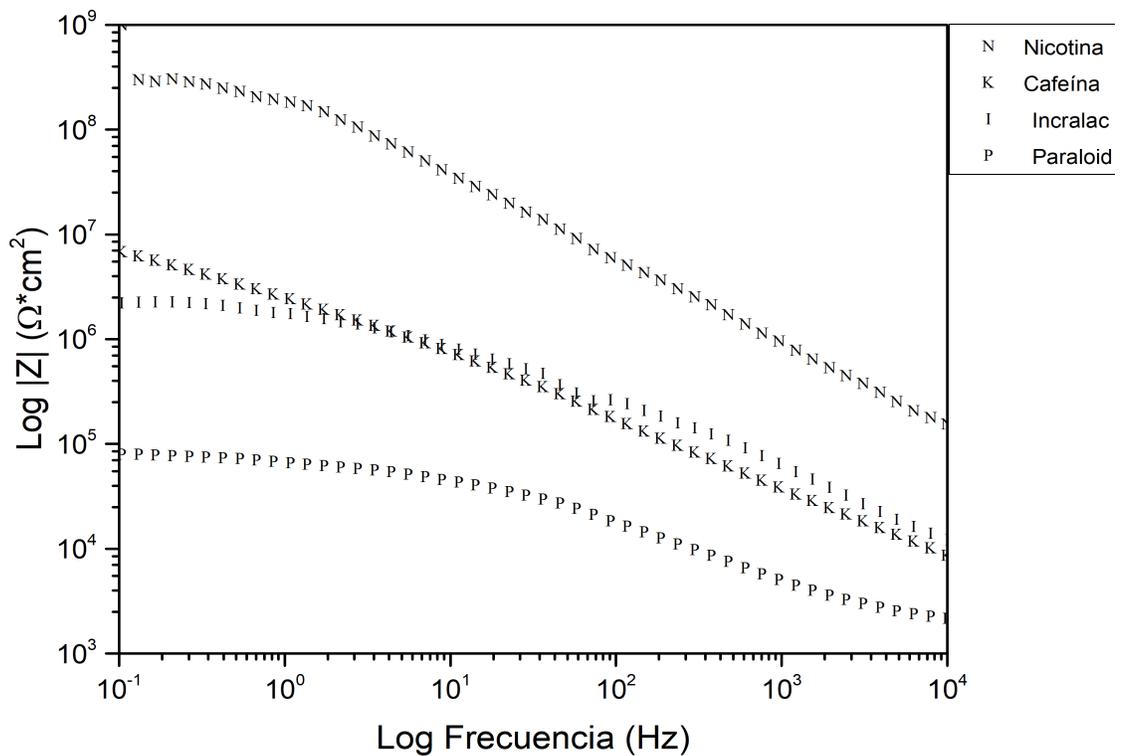
En comparación con la nicotina la diferencia en esta no es muy grande y de hecho la nicotina presenta mayor resistencia de poros para los días 4 y 5. Por otra parte tenemos la cafeína que en realidad tiene una resistencia poros menor que a los dos anteriores. Para los valores de ángulo de fase constante, del recubrimiento el Incralac tiene valores que se encuentran entre los que tienen la cafeína y nicotina en términos de la doble capa electroquímica. Esto se puede interpretar como que el Incralac es un mejor recubrimiento que la cafeína, pero la nicotina es aún mejor.

Para la resistencia a la transferencia de carga el Incralac tiene valores menores que la nicotina siendo más propenso a la corrosión del metal o susceptible a alguna picadura en su superficie. La cafeína tiene valores más pequeños que estas dos, pero para los últimos días el Incralac y la

cafeína tienen valores muy parecidos (dentro del mismo orden de magnitud).

Finalmente, para la capacitancia de la doble capa la nicotina tiene valores que reflejan una mejor inhibición que el Inctalac y la Cafeína. Siendo la nicotina el mejor inhibidor agregado a los recubrimiento de Paraloid.

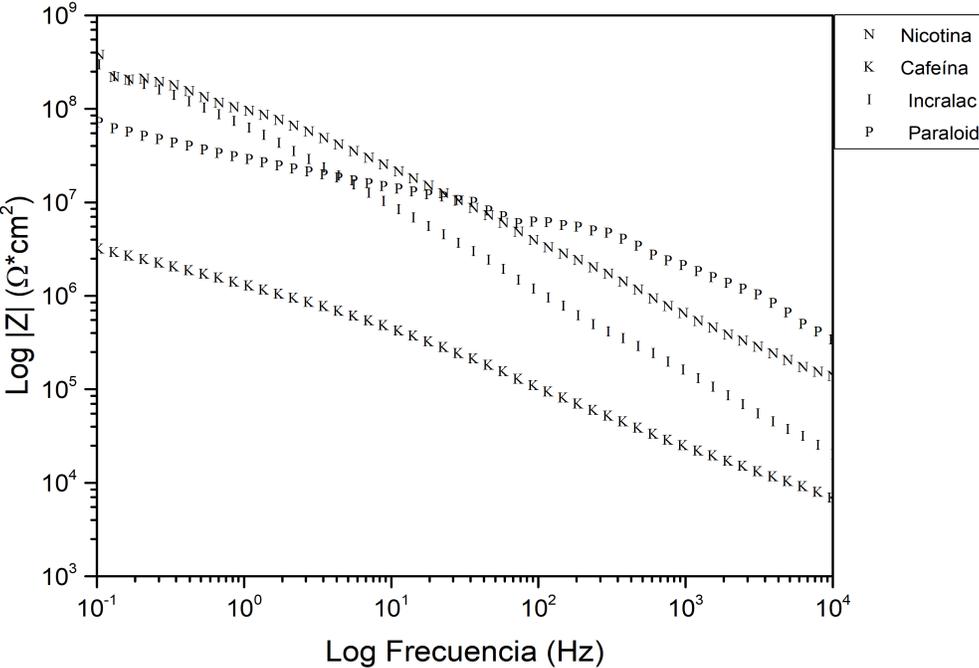
3.2.6 Módulo de la Impedancia a través de los días



Comparación para el Módulo de la Impedancia para el Día 0.

En la figura 3.18 se puede notar que el recubrimiento que genera una mayor resistencia a la corrosión es la nicotina; esta tiene un valor mayor que la cafeína que es la que ocupa el segundo puesto, seguida del Inctalac, y finalmente el Paraloid. El valor de la resistencia a la

transferencia de carga de la nicotina es mayor a la cafeína y al Incralac por 1 orden de magnitud y estos son mayores por casi 2 ordenes de magnitud que el Paraloid. Lo que indica que el mejor inhibidor es la Nicotina, seguido por la cafeína, en tercer lugar se encuentra el Incralac y finalmente el Paraloid sin inhbidor.

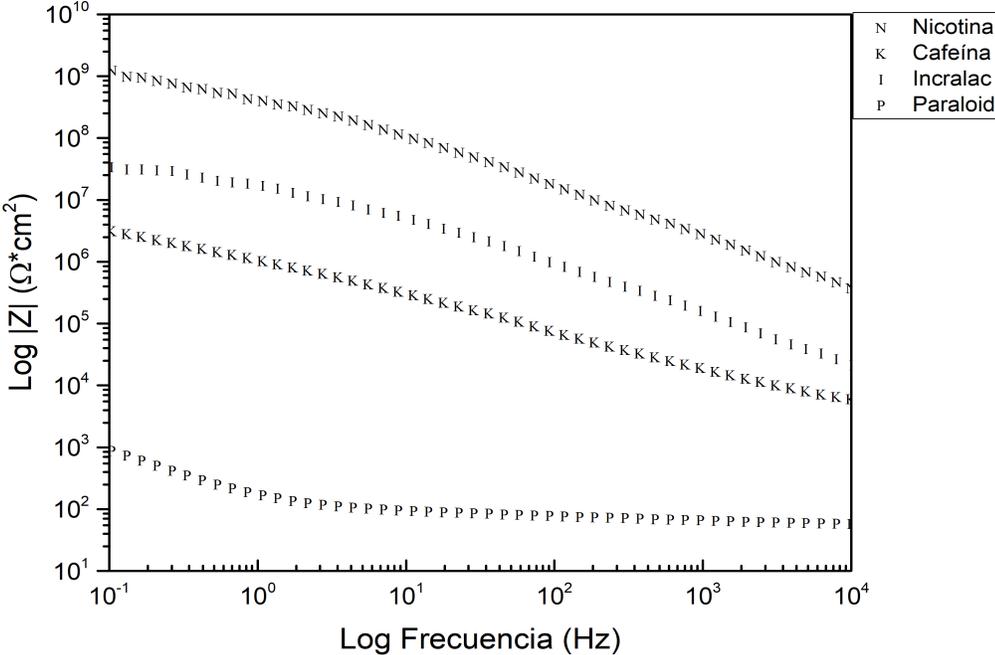


Comparación del valor Módulo de la Impedancia para el Día 1.

En la figura 3.19 se puede ver la mayor diferencia en la resistencia a la transferencia de carga aumenta del día 0 al día 1 la del Incralac y la del Paraloid, alcanzando el valor de la Nicotina. Debido a que los recubrimientos se hidratan se refleja una degradación en el material, y al degradarse este se tiene una interacción directa entre el material y los sulfuros que se encuentran en la solución.

Al estar el sulfuro en contacto con el material empieza a presentarse el fenómeno de corrosión que en un principio es de tipo localizada donde el recubrimiento falla y absorber agua.

El Paraloid al tener la menor respuesta de resistencia de poros y un aumento en la resistencia a la transferencia de carga, el recubrimiento fallará rápidamente; ya que la capa de óxido es la que esta dando la respuesta electroquímica de impedancia.



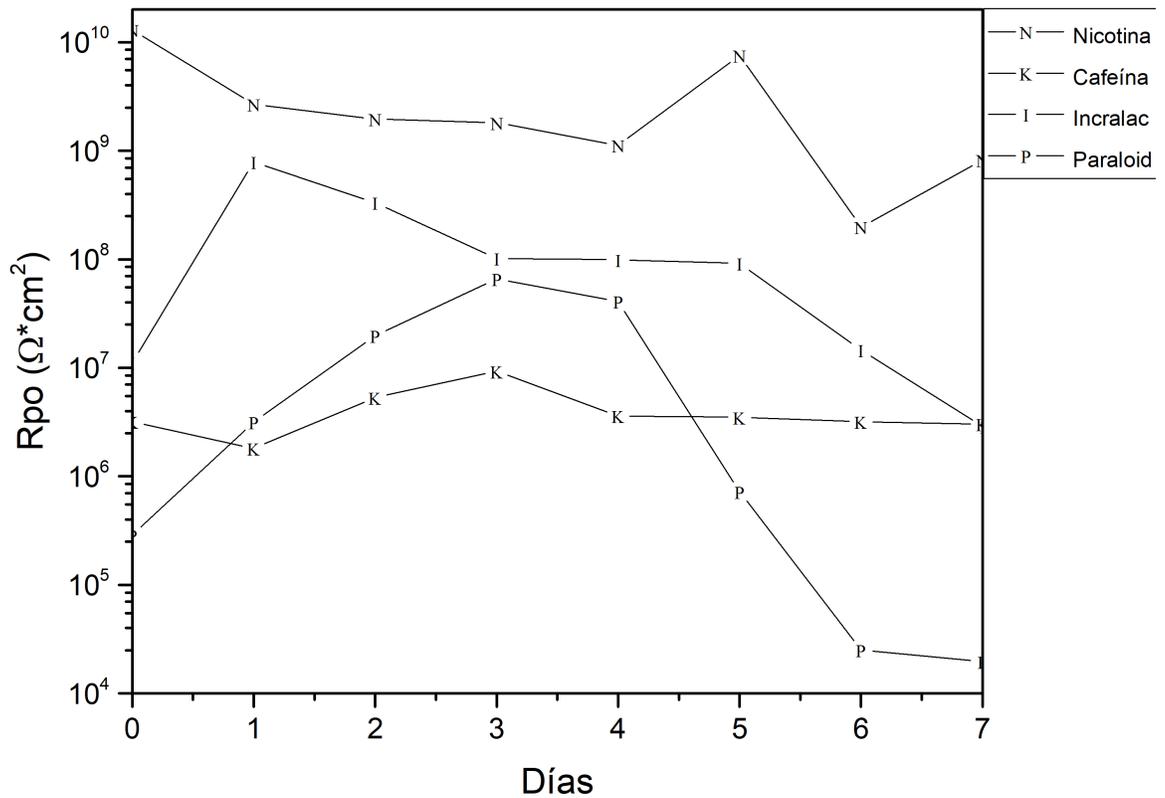
Comparación para el Módulo de la Impedancia para el Día 7.

En la figura 3.20 se puede ver como es que la Nicotina aumentó aproximadamente medio orden de magnitud que se puede deber a efecto inhibitor de la nicotina; posteriormente se tiene al Incralac refleja que el recubrimiento sigue teniendo mayor homogeneidad que la cafeína y el Paraloid. La cafeína presenta un valor mayor de impedancia en comparación con el Paraloid.

Finalmente llegamos al Paraloid que es el recubrimiento que le confiere menor protección al material. Recordando que el medio es muy agresivo y que el Paraloid no está diseñado para ser expuesto en inmersión, se debe tener en cuenta que las respuestas incluso del Paraloid es favorable al mantener protegido el material la mayor cantidad de tiempo posible pero de manera desfavorable favorece la corrosión localizada en la plata. El compuesto que confiere la mayor protección es la nicotina, seguido por el Incralac y la cafeína y finalmente el Paraloid.

3.2.7 Resistencia de Poros

La resistencia de poros es un aspecto muy importante al evaluar un recubrimiento y determinar la protección que puede ofrecer ante la corrosión que se presenta en un material, esta resistencia indica que tantos defectos presenta y por lo tanto que tan efectivo será un recubrimiento considerando que este valor de resistencia cambie dando como respuesta que el recubrimiento se va degradando a través de los días. En la figura 3.21 se tienen representados los valores de resistencia de poros para los días en los que se llevó a cabo el experimento.



Resistencia de poros para los recubrimientos (Paraloid, Paraloid + Nicotina, Paraloid + Cafeína, Incralac) durante 7 días.

Como se puede observar el recubrimiento que presenta una mayor resistencia de poros durante los días es la nicotina, teniendo un incremento en el día 5 que se puede atribuir a los productos de corrosión que se encuentran entre la superficie de la plata y la solución. Este tiene un decremento de casi dos ordenes de magnitud atribuido a la degradación general tanto del recubrimiento como del inhibidor.

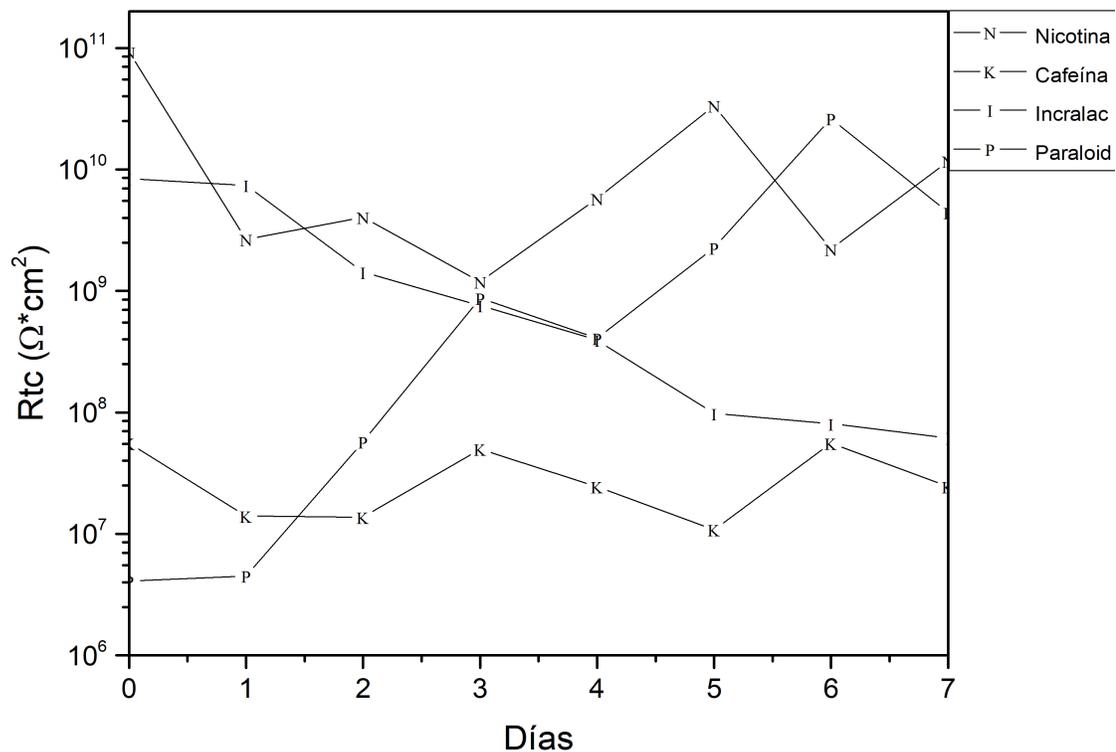
El segundo recubrimiento más efectivo es el Incralac que tiene un valor inicial bastante bajo en comparación con la nicotina siendo del orden de 10⁷, este inmediatamente se incrementa, hasta casi llegar a 10⁹, esto se puede atribui al hecho de que al degradarse el Paraloid el Benzotriazol contenido en el Incralac empieza a actuar teniendo un efecto barrera

que se pierde al pasar de los días; el valor final del Incralac en el día 7 es del orden de 10^6 habiéndose degradado bastante y dejando desprotegido el material en comparación con la Nicotina.

El recubrimiento que presenta el tercer puesto en cuanto a resistencia de poros es la cafeína, esta actúa propiamente como inhibidor ya que su resistencia de poros desde el principio es menor que la que se atribuye al Paraloid por casi un orden de magnitud. Al cabo de 5 días el Paraloid se ha degradado mucho; a su vez la Cafeína ha permitido que el Paraloid siga teniendo la misma adherencia o una adherencia muy parecida a la que presentó en un principio. Se puede decir que la cafeína propiamente no actúa como inhibidor de la corrosión; si no una sustancia que puede alargar la vida útil del Paraloid.

3.2.8 Resistencia a la transferencia de carga

La resistencia a la transferencia de carga es la medida en que un metal está presentando corrosión, exclusivamente se toma en cuenta la corrosión. Esta al ser medida mediante la simulación, representa que tan efectivo es el recubrimiento en función de la protección que le brinda al material.



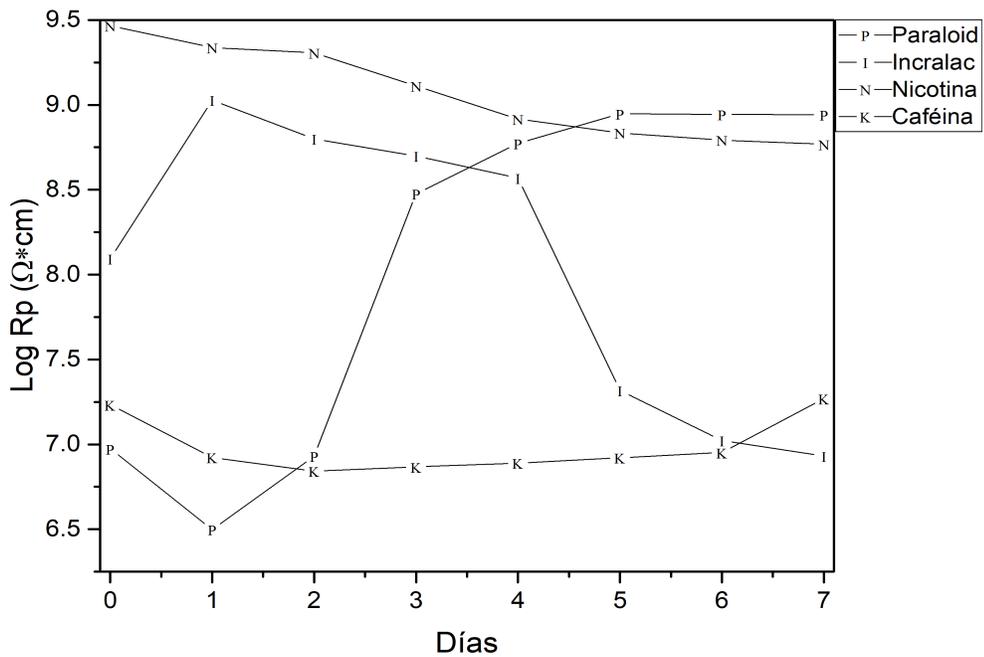
Resistencia a la transferencia de carga para los Recubrimiento (Paraloid, Paraloid + Nicotina, Paraloid + Cafeína e Incralac) durante 7 días.

Como se puede observar en la figura 3.22 la nicotina es el inhibidor que tiene una mayor acción general cumpliendo su función ya que es el único que se mantiene oscilando sobre valores de 10^{10} , posteriormente se tiene al Incralac que a pesar de irse degradando protege los primeros

días al material de una manera buena. Como el 3° recubrimiento tenemos a la cafeína que le confiere una resistencia inicial mayor que la que confiere el Paraloid; sin embargo, el Paraloid parece mostrar una resistencia aparente mayor ya que al degradarse y no existir un inhibidor que propiamente actúe sobre el material la resistencia a la transferencia de carga aumenta debido a los productos de corrosión que se forman en la superficie del material.

3.3 Resistencia a la polarización

Al analizar los datos obtenidos de la resistencia a la polarización (R_p) como se muestra en la figura 3.23 se puede notar que día a día se da un decremento en la nicotina muy poco lo que lo hace poco perceptible, mientras que el Incralac tiene un decremento súbito. El Paraloid tiene un aumento, siendo el material que presenta mayor resistencia a la polarización. La cafeína tiene un valor muy parecido a su valor inicial.



Valores de Resistencia a la Polarización para cada recubrimiento por día.

Teniendo en cuenta esto podemos interpretar que los recubrimientos de nicotina y cafeína se mantienen homogéneos y que los recubrimientos de Incralac y Paraloid se degradan; el de Incralac pierde protección, pero sigue manteniendo un comportamiento protector a lo largo de los días. Por otro lado, tenemos que el Paraloid se degrada dando como resultado la formación de productos de corrosión de sulfuro lo cual incrementa la

resistencia total del sistema cabe mencionar que las mediciones que se realizan por la técnica de resistencia a la polarización suponen un mecanismo de control activacional lo cual no es del todo aplicable para la interfase metal-recubrimiento, dicho esto, el resultado del incremento en la resistencia es por que las resistencias del sistema se incrementan al presentarse productos de corrosión que ademas son adherentes.

En general tomando en cuenta su respuesta inicial y a lo largo del periodo de prueba, el recubrimiento más eficiente es la nicotina en el caso de presentar una respuesta mayor en la resistencia a la transferencia de carga tanto para EIS como para Rp.

Por lo que se puede decir que para resistir la corrosión de la plata la nicotina es el mejor inhibidor debido a los datos tanto arrojados por EIS y Rp. El Incralac es un buen inhibidor pero su respuesta no esta buena como la de la nicotina; en el caso de la cafeína se tiene que esta presenta valores del módulo de la impedancia menores que los recubrimientos ya mencionados pero le confiere al material una protección y resistencias constantes.

Finalmente tenemos que el Paraloid mejora su desempeño como recubrimiento al agregar compuestos que inhibiban el fenómeno de corrosión, esto se debe a las interacciones que tienen los enlaces tanto de la nicotina, la cafeína y Benzotriazol en conjunto con el Paraloid.

El Paraloid como era de esperarse tuvo menor respuesta, lo que conlleva a menor resistencia de poros y menor comportamiento capacitivo.

Retomando la figura 3.24 en la cual se pueden observar los recubrimientos al transcurrir los 7 días de haber sido sometidos al medio tan agresivo que fueron los sulfuros podemos notar que en el Paralod se notan los productos de corrosión, la película de Paraloid + Cafeína se ve que es un recubrimiento que si le confiere protección al material pero este falló en presencia del medio. Posteriormente tenemos al Incralac

que es un recubrimiento que tiene muy buenas propiedades pero se vuelve ligeramente heterogeneo. Por último la nicotina fue el que presentó mayor calidad a simple vista y de acuerdo a los experimentos es el mejor recubrimiento.

Las mediciones se realizaron por triplicado teniendo tres resultados y así se eligió el más representativo de todos con el fin de poder interpretar que recubrimiento tiene mayor calidad confiriéndole mayor protección a la plata.

(a)



(b)



(c)

(d)



Plata recubierta con (a) Paraloid, (b) Inctalac, (c)Paraloid + cafeína, (d) Paraloid + nicotina después de 7 días de exposición al medio de sulfuros.

Para poder realizar las pruebas por triplicado se volvieron a decapar y homogenizar las superficies y se realizó todo el procedimiento de nueva cuenta. Los inhibidores a su vez se pueden evaluar de manera cualitativa observando la homogeneidad del recubrimiento como se muestran en la figura 3.24. Esto nos da una vista preliminar del desempeño de cada uno de los recubrimientos. A simple vista se puede apreciar que el recubrimiento con mayor homogeneidad después de estar inmerso durante 7 días es el Paraloid adicionado con nicotina, que al tener gran homogeneidad se infiere que el desempeño de la película permanece. También, el Inctalac presenta homogeneidad buena en general exceptuando una parte en donde se rompe el recubrimiento,

esto puede atribuirse a un defecto superficial. En comparación con los otros recubrimientos, los que tienen adiciones de cafeína presentan defectos y daños en la continuidad y se observan pequeñas rupturas y en los bordes se pueden observar productos de corrosión. Finalmente, sobre el Paraloid se pueden observar productos de corrosión que los otros recubrimientos no lo presentan.

4. Conclusiones

- El inhibidor que presenta el mayor aumento en la resistencia de poros e incrementa la capacitancia del recubrimiento al ser adicionado al Paraloid es la nicotina ya que confiere la mayor protección en función de los días de inmersión.
- Por otra parte la cafeína presenta menor efecto inhibidor en comparación con nicotina, la resistencia de poros y la capacitancia del recubrimiento incrementan en comparación con el Paraloid y disminuye la formación de productos de corrosión de la superficie.
- El Paraloid con adiciones de nicotina presentó un mejor desempeño anticorrosivo en comparación con el Incralac en función de los días de inmersión, al mantener sus características protectoras por mayor tiempo (Resistencia de poros y capacitancia de recubrimiento) por lo que se asume que actúa como inhibidor sobre la superficie de la plata de manera más eficaz.

5. Bibliografía:

- A., B. T. (2000). *Influencia De Los Tratamientos Térmicos En La Corrosión Asistida Por Esfuerzo En Los Aceros Inoxidables* 17-4 ph y H 17-7-ph. (Maestría),
- Arup, H. a. P., RN. Stress Corrosion Research. NATO, 197.
- Brostoff, L. B. (1995). *Proceedings of the International Conference on Metals Conservation* (Vol. 16000): James and James.
- Cottis, R., & Turgoose, S. . (1999). Electrochemical impedance and noise *National Assn of Corrosion Engineers*, 7.
- D. M. Bastidas, E. C. a. E. M. M. (2005). Anti-Corrosion Methods and Materials. 52 (2), 71-77.
- Dariva, C. G., & Galio, A. F. (2014). Corrosion inhibitors-principles, mechanisms and applications. In *Developments in corrosion protection. IntechOpen*.
- De la Fuente García, D., Chico, B., Linares, M. M., & Simancas, J. . (2005). Corrosión atmosférica de metales. Efecto de parámetros meteorológicos y de contaminación. *Revista de química teórica y aplicada*, 62(519), 479-486.
- Dillmann, P., Watkinson, D., Angelini, E., & Adriaens, A. (2013). *Corrosion and conservation of cultural heritage metallic artefacts*: Elsevier.
- Duque Z, I. J., Sarró M y Moreno D. . (2011). Comparison of sulphide corrosivity of sulphate- and non-sulphate-reducing prokaryotes isolated from oilfield injection wáter. *Técnica de la Facultad de Ingeniería Universidad del Zulia*, 62(1), 1-7.
- E. Stupnisek-Lisac, H. O., K. Tadic´, A. D. Manee and H. Takenouti. (2007). ECS Transactions. 2, 31-42.
- Feavearyear, A. E. (1931). Pound Sterling: A history of English money.
- Frischknecht, P. M., Ulmer-Dufek, J., & Baumann, T. W. . (1986). Purine alkaloid formation in buds and developing leaflets of *Coffea arabica*: expression of an optimal defence strategy. *Phytochemistry*, 25(3), 613-616.

- Gorrod, J. W., & Jacob III. (1999). Analytical determination of nicotine and related compounds and their metabolites. Retrieved from
- K. Marusic´, H. O., C. (2009). H. Takenouti and E. Stupnisˇel-Lisac: *Electrochimical Acta*. 54 (27), 7106-7113.
- Koob, S. P. (1986). The use of Paraloid B-72 as an adhesive: its application for archaeological ceramics and other materials. *Studies in conservation*, 31(1), 7-14.
- Milosev, M. F. a. I. (2010). *Corrosion Science* 52(9)(2737-2749).
- Muresan, L. (2007). *Electrochimica Acta*. 52 (27), 7770-7779
- Pourbaix, M. (1974). *Applications of electrochemistry in corrosion science and in practice*, (Vol. 14).
- Rahmouni, H. T., N. Hajjaji, A. Srhiri and L. Robbiola. (2009). *Electrochimica Acta*. 54 (22), 5206-5215.
- Rani, B. E., & Basu, B. B. J. (2012). Green inhibitors for corrosion protection of metals and alloys: an overview. *International Journal of corrosion*.
- Revie, R. W. (2008). *Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering*: John Wiley & Sons.
- Roberge, P. R. (1999). *Handbook of corrosion engineering*. New York Mc Graw Hill Hand - Book.
- Sanyal, B. (1981). Organic compounds as corrosion inhibitors in different environments - A review. *Progress in Organic Coatings*, 9, 165-236.
- Scholes, J. B. C. a. I. R. (1967). *British Corrosion Journal*. 2 (1), 1-5