

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

**“ELECTROPOLIMERIZACIÓN DEL PIRROL SOBRE COBRE Y SU
EVALUACIÓN COMO INHIBIDOR EN LOS PROCESOS DE
CORROSIÓN”**

**PARA OBTENER EL TÍTULO PROFESIONAL DE:
LICENCIADO EN QUÍMICA**

**ELABORADO POR:
DIEGO ROMANO VERGARAY D'ARRIGO**

**ASESOR:
Dr. ADOLFO LA ROSA-TORO GÓMEZ**

LIMA - PERÚ

2019

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

Dedicatoria:

A mi familia y amigos que me dieron la fuerza de voluntad necesaria para siempre seguir adelante.

Agradecimientos

Quiero agradecer a mi familia porque sin su apoyo no podría haber logrado los objetivos cumplidos. A mi madre por su infinita paciencia y amor, a mi padre por enseñarme el valor de la fuerza de voluntad y que seguir siempre sin rendirse es siempre la mejor opción, a mis hermanos Daniel y Giuliana por su apoyo incondicional, quiero también mencionar a mi mejor amiga Angie porque como mil veces se lo he dicho no sé dónde estaría sin su apoyo, paciencia y cariño a lo largo de tantos años. A mi asesor, el Doctor Adolfo por recibirme hace ya varios años en el Grupo de Investigación en Electroquímica Aplicada, quién sabe valorar el trabajo y voluntad de sus estudiantes recibiéndonos con palabras difíciles de olvidar “yo no voy a mirar sus notas, lo que voy a ver es su trabajo y ganas de aprender”, profe voy a extrañar hablar de política y realidad nacional con usted. A cada uno de mis compañeros del laboratorio y del 4to piso de la Facultad de Ciencias donde me he sentido valorado y querido, a Raúl, Alejandro, Ronny, Bryan, Rey, Pepe, Franco y de forma muy especial a Andy, Anthony y Sandy “Los 4 primeros” junto a quienes empecé la aventura en la Electroquímica. A la Universidad Nacional de Ingeniería, porque hace años con mucho esfuerzo llegué a cumplir un sueño, sitio donde se nos prepara para sobresalir y para generar prosperidad, y donde también he aprendido que lo que vale son las emociones que recordamos y los afectos que construimos. A los profesores de la universidad y del Grupo de Investigación en Electroquímica Aplicada, especialmente al profesor Ulises Quiroz con quién llevé los dos cursos más complicados de la carrera que demandaron el máximo esfuerzo que recuerdo haber dado en la universidad y que ahora considero un amigo.

Y por último a mí, Diego Vergaray, por insistir y creer siempre hasta conseguir los objetivos trazados sin rendirte, por tu trabajo, esfuerzo y por la confianza que le imprimes a cada acción que realizas. No dejes que nada te desvíe del camino que te has fijado y mantenlo hasta el final, sé fiel a él y enorgullécete, sé todo lo que quieras ser. Gracias Totales.

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

Contenido

1.- Resumen.....	10
2.- Introducción	12
3.- Justificación	13
4.- Estado del Arte.....	14
5.- Hipótesis.....	23
6.- Objetivos	24
6.1.- Objetivo General.....	24
6.2.- Objetivos Específicos.....	24
7.- Marco teórico.....	25
7.1.- El cobre.....	25
7.2.- Extracción del cobre.....	27
7.2.1.- Método hidrometalurgico	27
7.2.2.- Método pirometalurgico.....	28
7.3.- Óxidos de cobre.....	29
7.4.- Potenciales óxido - reducción (Redox) del cobre.....	30
7.5.- Corrosión de los metales.....	30
7.6.- Termodinámica de la corrosión.....	35
7.7.- Polarización.....	36
7.8.- Determinación de la velocidad de corrosión	37
7.8.1.- Método de las Pendientes de Tafel.....	38
7.9.- Polímeros conductores.....	40
7.9.1.- Síntesis de Polímeros Conductores.....	41
7.9.2.- Electropolimerización	42
7.9.3.- Conducción en los polímeros.....	43
7.10.- El Polipirrol	45
8.- Metodología de trabajo	47
8.1.- Sistema electroquímico	47
8.2.- Técnicas Electroquímicas.....	48
8.2.1.- Voltamperometría cíclica	48
8.2.2.- Estudios de Impedancia Electroquímica.	50
8.3.- Técnicas de caracterización	52

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

8.3.1.- Espectroscopía Raman.....	52
8.3.2.- Microscopio electrónico de emisión de campo (FESEM)	53
8.3.3.- Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS).....	55
9.- Parte Experimental.....	56
9.1.- Pasivación de las placas de cobre	56
9.1.1.-Pasivación del cobre en Acetato de sodio	57
9.1.2.- Pasivación de cobre en Buffer de Fosfato	60
9.1.3.- Pasivación del cobre en Ácido oxálico	63
9.2.- Electrodeposición del Polipirrol sobre cobre.....	65
9.2.1.- Electropolimerización del pirrol sobre cobre usando como medio Acetato de Sodio.....	65
9.2.2.- Electropolimerización del pirrol sobre cobre usando como medio Buffer de Fosfato	66
9.2.3.- Electropolimerización del pirrol.sobre cobre usando como medio Ácido Oxálico	67
9.3.- Caracterización de las películas de Polipirrol.	69
9.3.1.- Microscopio Electrónico de Barrido de campo inducido.	69
9.3.2.- Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X.....	71
9.3.3.- Espectroscopía Raman.....	73
9.4.- Evaluación de la inhibición de la corrosión del cobre mediante técnicas electroquímicas.....	80
9.4.1.- Cambios en el Potencial de Circuito Abierto (OCP).....	80
9.4.2.- Evaluación de los parámetros de corrosión mediante el método de Pendientes de Tafel.	81
9.4.3.- Estudios de Impedancia Electroquímica (EIS).....	86
10.- Discusiones	88
11.- Conclusiones.....	97
12.- Bibliografía.....	98

Índice de Figuras

FIGURA 1.- Publicaciones relacionadas con la inhibición de la corrosión del cobre desde el año 1998 al 2018.....	14
FIGURA 2.- Publicaciones relacionadas con la protección de la corrosión mediante polímeros desde el año 1998 al 2018.	15
FIGURA 3.- Publicaciones relacionadas con la protección del cobre mediante polímeros desde el año 1998 al 2018.	16
FIGURA 4.- Espectro de absorción del MTB en solución de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sobre cobre a diferentes valores de pH (1) 3, (2) 7 y (3) 10 [8].	17
FIGURA 5.- Eficiencia de inhibición (Z %) de las piroftalona gama y el mercaptobenzotiazol para 24 y 120 horas de exposición a 20°C [10].	17
FIGURA 6.- Curvas de polarización en SCW a 1 mV s^{-1} del cobre sumergido en las piroftalonas para (a) 1 h y (b) 24 h [10].	18
FIGURA 7.- Voltamperometría cíclica del cobre en ácido oxálico 1 mol L^{-1} , oxalato de sodio $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ y salicilato de sodio $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ [11].	19
FIGURA 8.- Voltamperograma correspondiente al crecimiento de PNEA sobre cobre en ácido oxálico $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ a 10 mV s^{-1} [12].	19
FIGURA 9.- Curvas de Tafel obtenidas en H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para el Cu, Cu pasivado y CuPNEA [12].	20
FIGURA 10.- Imágenes SEM de a) CuAphy y b) CuFmon [13].	21
FIGURA 11.- Espectroscopía Raman y FTIR de las películas de Ppy electrodepositadas sobre cobre [13].	22
FIGURA 12.- Lugar donde se encuentra al cobre en la tabla periódica convencional [15].	25
FIGURA 13.- Estructura compacta del cobre centrado en las caras cúbicas [15].	26
FIGURA 14.- Calcopinta, CuFeS_2 , mineral fuente de cobre [14].	26
FIGURA 15.- Proceso hidrometalurgico del cobre [17].	28
FIGURA 16.- Proceso pirometalurgico del cobre [19].	29
FIGURA 17.- Óxidos de cobre (II) y (I) [23].	30
FIGURA 18.- Tipos de corrosión según la forma: a) corrosión uniforme, b) corrosión en placas, c) corrosión por picado, d) corrosión intergranular, e) corrosión por tensión [25].	32
FIGURA 19.- Diagrama de Pourbaix del hierro [32].	36
FIGURA 20.- Representación de las Pendientes de Tafel	40
FIGURA 21.- Estructura del Poliacetileno y de la Polianilina [42].	41
FIGURA 22.- Representación esquemática de la estructura de bandas de: a) un polímero neutro aislante, b) un polímero con un polarón, c) un polímero con un bipolarón y d) un polímero con bandas bipolarónicas [45].	44
FIGURA 23.- Estructura química del pirrol [47].	46
FIGURA 24.- Esquema de una celda electroquímica [47].	48
FIGURA 25.- Diagrama potencia-tiempo de un ciclo y Voltamperograma típico de una especie redox A que reacciona reversiblemente [49].	49
FIGURA 26.- Similitud de la superficie de un electrodo y un circuito eléctrico equivalente [51].	50

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

FIGURA 27.- Circuito de una interfase eléctrica al paso de una señal de alta frecuencia [53].	51
FIGURA 28.- Origen de los espectros Raman, En a) la radiación de una fuente que incide sobre la muestra ocasiona dispersión en todas direcciones. El espectro Raman b) consiste en emisiones de baja frecuencia llamada difusión de Stokes y emisiones frecuencia más alta denominadas difusión anti-stokes [54].	52
FIGURA 29.- Esquema de un microscopio electrónico de barrido [54].	54
FIGURA 30.- Voltamperometría cíclica correspondiente de un electrodo de cobre en solución de NaOH 0,1 mol L ⁻¹ a una velocidad de 30 mV s ⁻¹ [59].	57
FIGURA 31.- Voltamperograma del cobre en acetato de sodio 0,25 mol L ⁻¹ (pH 8) a una velocidad de 20 mV s ⁻¹ .	59
FIGURA 32.- Voltamperograma del cobre luego de 1 y 8 ciclos en acetato de sodio 0,25 mol L ⁻¹ (pH 8) a 20 mV s ⁻¹ .	60
FIGURA 33.- Voltamperograma del cobre en Buffer de Fosfato pH 4 a una concentración de Dihidrogenofosfato de Sodio de 0,10 mol L ⁻¹ e Hidrógeno fosfato de sodio de 0,10 mol L ⁻¹ a una velocidad de 20 mV s ⁻¹ .	61
FIGURA 34.- Voltamperograma del cobre luego de 1 y 8 ciclos en Buffer de Fosfato pH 4 a una concentración de Dihidrogenofosfato de Sodio de 0,10 mol L ⁻¹ e Hidrógeno fosfato de Sodio de 0,10 mol L ⁻¹ a 20 mV s ⁻¹ .	62
FIGURA 35.- Voltamperograma del cobre en ácido oxálico 0,3 mol L ⁻¹ a pH 1 a una velocidad de barrido de 20 mV s ⁻¹ .	63
FIGURA 36.- Voltamperograma del cobre luego de 1 y 8 ciclos en ácido oxálico 0,3 mol L ⁻¹ a pH 1 a una velocidad de barrido de 20 mV s ⁻¹ .	64
FIGURA 37.- Electropolimerización del pirrol sobre cobre a una concentración de 0,5 mol L ⁻¹ del monómero a una velocidad de 10 mV s ⁻¹ para a) 1 y 2 ciclos y b) 1, 30 y 60 ciclos usando como medio una solución de acetato de sodio 0,25 mol L ⁻¹ pH 8.	66
FIGURA 38.- Electropolimerización del pirrol sobre cobre a una concentración de 0,5 mol L ⁻¹ del monómero a una velocidad de 10 mV s ⁻¹ para a) 1 y 2 ciclos y b) 1, 30 y 60 ciclos usando como medio Buffer de Fosfato pH 4 a una concentración de Dihidrogenofosfato de Sodio de 0,10 mol L ⁻¹ e Hidrógeno fosfato de Sodio de 0,10 mol L ⁻¹ .	67
FIGURA 39.- Electropolimerización del pirrol sobre cobre a una concentración de 0,5 mol L ⁻¹ del monómero a una velocidad de 10 mV s ⁻¹ para a) 1 y 2 ciclos y b) 1, 25 y 50 ciclos usando como medio ácido oxálico 0,3 mol L ⁻¹ a pH 1.	68
FIGURA 40.- Micrografías FESEM de las placas de cobre pulidas observadas a) 10um, b) 5um y c) 500nm.	69
FIGURA 41.- Micrografías FESEM para: 1) Ppy-Aox, 2) Ppy-BFS y 3) Ppy-Acs, electropolimerizados sobre cobre usando como medio ácido oxálico 0,3 mol L ⁻¹ a pH 1, Buffer de Fosfato pH 4 a una concentración de Dihidrogenofosfato de Sodio de 0,10 mol L ⁻¹ e Hidrógeno fosfato de sodio de 0,10 mol L ⁻¹ y solución de acetato de sodio 0,25 mol L ⁻¹ pH 8.	70
FIGURA 42.- Espectros EDS de las películas obtenidas de Ppy sobre cobre: A) Ppy-Aox, B) Ppy-BFS y C) Ppy-Acs.	71
FIGURA 43.- Espectroscopía RAMAN de las películas pasivantes formadas sobre cobre en solución de Buffer de Fosfato pH 4 a una concentración de Dihidrogenofosfato de Sodio de 0,10 mol L ⁻¹ e Hidrógeno fosfato de sodio de 0,10 mol L ⁻¹ , utilizando un láser de 532 nm y una potencia de 25%.	74

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

<i>FIGURA 44.- Espectroscopía RAMAN de las películas pasivantes formadas sobre cobre en ácido oxálico 0,3 mol L⁻¹ a pH 1, utilizando un láser de 532 nm y una potencia de 25%.</i>	75
<i>FIGURA 45.- Espectroscopía RAMAN de las películas pasivantes formadas sobre cobre en solución de acetato de sodio 0,25 mol L⁻¹ pH 8, utilizando un láser de 532 nm y una potencia de 25%.</i>	76
<i>FIGURA 46.- Espectroscopía RAMAN de las películas de Ppy electrodepositadas sobre cobre: A) Ppy-Acs, B) Ppy-Aox y C) Ppy-Bfs, utilizando un láser de 785 nm y una potencia de 25%.</i>	77
<i>FIGURA 47.- Estructura básica del Pirrol y formas del Polipirrol [79].</i>	79
<i>FIGURA 48.- Medidas del Potencial de Circuito Abierto (OCP) para una placa de cobre metálico, Ppy-Aox, Ppy-Acs y Ppy-Bfs, en solución de NaCl al 3%.</i>	80
<i>FIGURA 49.- Curvas de polarización potenciodinámica tomadas en NaCl 3% para una placa de cobre metálico y placa de cobre recubierta por Ppy en solución de Buffer fosfato de Sodio pH 4 a una concentración de Dihidrogenofosfato de Sodio de 0,10 mol L⁻¹ e Hidrógeno fosfato de sodio de 0,10 mol L⁻¹.</i>	82
<i>FIGURA 50.- Curvas de polarización potenciodinámica tomadas en NaCl 3% para una placa de cobre metálico y placa de cobre recubierta por Ppy en solución de Acetato de sodio 0,25 mol L⁻¹ pH 8.</i>	83
<i>FIGURA 51.- Curvas de polarización potenciodinámica tomadas en NaCl 3% para una placa de cobre metálico y placa de cobre recubierta por Ppy en solución de Ácido oxálico 0,3 mol L⁻¹ a pH 1.</i>	84
<i>FIGURA 52.- Esquema del proceso de recubrimiento del cobre por el Polipirrol.</i>	85
<i>FIGURA 53.- Diagramas de Nyquist obtenidos para cobre metálico y las películas de Ppy depositadas sobre cobre, A) Cobre, B) Ppy crecido en solución de acetato de sodio 0,25 mol L⁻¹ pH 8, C) Ppy crecido en solución de ácido oxálico 0,3 mol L⁻¹ a pH 1 y D) Ppy crecido en solución de Buffer de Fosfato pH 4 a una concentración de Dihidrogenofosfato de Sodio de 0,10 mol L⁻¹ e Hidrógeno fosfato de sodio de 0,10 mol L⁻¹.</i>	86
<i>FIGURA 54.- Circuitos equivalentes usados para simular los datos de impedancia para A) cobre metálico, B) Ppy crecido en solución de acetato de sodio 0,25 mol L⁻¹ pH 8, C) Ppy crecido en solución de ácido oxálico 0,3 mol L⁻¹ a pH 1 y D) Ppy crecido en solución de Buffer de Fosfato pH 4 a una concentración de Dihidrogenofosfato de Sodio de 0,10 mol L⁻¹ e Hidrógeno fosfato de sodio de 0,10 mol L⁻¹ y sus correspondientes valores de resistencias eléctricas.</i>	87

Índice de Tablas

<i>Tabla 1.- Composición elemental en masa de las placas de cobre cubiertas por Ppy en ácido oxálico 0,3 mol L⁻¹ a pH 1, Buffer de Fosfato pH 4 a una concentración de Dihidrogenofosfato de Sodio de 0,10 mol L⁻¹ e Hidrógeno fosfato de sodio de 0,10 mol L⁻¹ y solución de acetato de sodio 0,25 mol L⁻¹ pH 8.</i>	72
<i>Tabla 2.- Picos asignados mediante Espectroscopía RAMAN de las películas pasivantes formadas sobre cobre en solución de Buffer de Fosfato pH 4 a una concentración de Dihidrogenofosfato de Sodio de 0,10 mol L⁻¹ e Hidrógeno fosfato de sodio de 0,10 mol L⁻¹, utilizando un láser de 532 nm y una potencia de 25%.</i>	74
<i>Tabla 3.- Picos asignados mediante Espectroscopía RAMAN de las películas pasivantes formadas sobre cobre en ácido oxálico 0,3 mol L⁻¹ a pH 1, utilizando un láser de 532 nm y una potencia de 25%.</i>	75
<i>Tabla 4.- Picos asignados mediante Espectroscopía RAMAN de las películas pasivantes formadas sobre cobre en solución de acetato de sodio 0,25 mol L⁻¹ pH 8, utilizando un láser de 532 nm y una potencia de 25%.</i>	76
<i>Tabla 5.- Picos asignados mediante Espectroscopía RAMAN en las películas sintetizadas de Polipirrol.</i>	78
<i>Tabla 6.- Resultados de las mediciones de polarización potenciodinámica en NaCl 3% de las placas de cobre recubiertas por Ppy en Buffer fosfato de Sodio pH 4 a una concentración de Dihidrogenofosfato de Sodio de 0,10 mol L⁻¹ e Hidrógeno fosfato de sodio de 0,10 mol L⁻¹.</i>	81
<i>Tabla 7.- Resultados de las mediciones de polarización potenciodinámica en NaCl 3% de las placas de cobre recubiertas por Ppy en solución de Acetato de Sodio 0,25 mol L⁻¹ pH 8.</i>	82
<i>Tabla 8.- Resultados de las mediciones de polarización potenciodinámica en NaCl 3% de las placas de cobre recubiertas por Ppy en solución de Ácido oxálico 0,3 mol L⁻¹ a pH 1.</i>	83

1.- Resumen

En la realización de este trabajo se sintetizará electroquímicamente el polímero Polipirrol (Ppy) sobre cobre pasivado en distintos medios para el posterior estudio de las propiedades protectoras de la corrosión. Estos medios son: ácido oxálico $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, buffer de fosfato a una concentración de Dihidrogenofosfato de Sodio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e Hidrógeno fosfato de Sodio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ y acetato de sodio $0,25 \text{ mol L}^{-1}$, medios que cubren un rango de pH de 1, 4 y 8 respectivamente. El cobre pasivado será obtenido previo tratamiento electroquímico con el cual se logra inhibir el proceso de disolución del cobre y pueda adherirse el Ppy, este tratamiento será llevado a cabo en los electrolitos mencionados a distintos barridos de potencial. En el proceso de pasivamiento en ácido oxálico se observa el pico característico correspondiente a la disolución del cobre a $0,192 \text{ V}$ para luego disminuir drásticamente conforme aumenta el número de ciclos y observándose también un pico a $0,150 \text{ V}$ correspondiente a oxalatos de cobre. Un comportamiento similar se observa en acetato de sodio, donde los picos de oxidación distinguibles son atribuidos a la formación de óxidos de cobre dándose el más intenso a $0,200 \text{ V}$ y presentando también un decaimiento en la intensidad de ellos al aumentar la cantidad de ciclos como prueba del pasivamiento del cobre. Usando como medio un Buffer de Fosfato la tendencia es la misma, en este electrolito se observa un incremento en la densidad de corriente en valores entre $-0,4 - 1,8 \text{ V}$, valores que son consistentes con el proceso de formación de iones de cobre. Estas placas pasivadas fueron caracterizadas por Espectroscopía Raman, dando como resultado información de óxidos y compuestos del cobre formados en la superficie. El proceso de electropolimerización del pirrol sobre estas placas de cobre pasivadas se da en los potenciales correspondientes a la formación del Ppy, dando como resultado la adherencia de un material negro sobre ellas (Polipirrol), placas que fueron caracterizadas. La Espectroscopía Raman informa los picos característicos de este material en nuestro polímero, siendo los principales el obtenido a 1530 cm^{-1} correspondiente a la vibración del doble enlace carbono-carbono en la cadena polimérica y el correspondiente al Ppy^+ en 1312 cm^{-1} . Los análisis efectuados por el Microscopio Electrónico de Barrido de Campo Inducido muestran la morfología característica del polímero, variando en la síntesis realizada en acetato de sodio, atribuido a una forma variable del Ppy formado, los análisis por Espectroscopía de Energía Dispersiva dan cuenta de la presencia de carbono, nitrógeno, oxígeno, fósforo y cobre en las diferentes películas formadas, algo que era de esperar de acuerdo a la

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

composición del material sintetizado. Los Estudios de Impedancia Electroquímica dan información de los tipos de reacciones que tienen lugar en la superficie, dando como resultado en nuestras placas la probable presencia de zonas diferentes en la interfase electrodo-electrolito para las placas cubiertas de Ppy. Finalmente los estudios de la actividad anticorrosiva mediante Pendientes de Tafel efectuados sobre las placas protegidas, dan como resultado un valor óptimo de 0,004 mm/año de velocidad de corrosión a la película de polipirrol electrodepositada por 40 ciclos en ácido oxálico frente a la velocidad de corrosión del cobre metálico de 0,907 mm/año. Disminuyendo así en casi 200 veces el resultado del cobre metálico y demostrando que el mejor medio para crecer el Ppy entre los estudiados es el ácido oxálico, propiedad atribuida a la capacidad de este de fijar polímeros en la superficie de metales.

2.- Introducción

La corrosión juega un papel muy importante en diversas aplicaciones industriales tales como la automotriz, telecomunicaciones, electrónica, gasífera, marina, y consecuentemente en la economía de los países involucrados, quienes invierten un alto porcentaje de su economía para minimizar las pérdidas ocasionadas por este fenómeno. Los usos de los metales se basan primordialmente en sus propiedades tales como la resistencia, dureza, maleabilidad, conductividad eléctrica y conductividad térmica y también de su capacidad para realizar determinadas funciones químicas. Casi todos los metales son importantes desde el punto de vista económico, pero solo aproximadamente una decena de ellos son absolutamente necesarios para las industrias. Los cinco más utilizados son el hierro, el aluminio, el cobre, el manganeso y el zinc, de los cuales el cobre es el segundo más usado. El cobre es clave para la generación y distribución eléctrica, ya que es un excelente material conductor. Gracias a la alta conductividad eléctrica, el cobre es hoy el metal más utilizado para conducir la electricidad, otras opciones, como la plata o el oro, son mucho más caras y es por ello que el cobre se emplea además en electrodomésticos, ordenadores, dispositivos telefónicos, cableado, etc. Es entonces necesario proteger al cobre de la corrosión para su óptimo desempeño en todo tipo de industrias.

Motivo por el cual la protección del cobre de la disolución en medios agresivos es causa de una amplia gama de estudio que tienen como objetivo encontrar métodos y materiales que minimicen o prevengan este hecho. Una propuesta que goza de mucho éxito es el uso de los polímeros conductores o también conocidos como "metales sintéticos" debido a que estos presentan un alto potencial de aplicaciones tanto a nivel científico como tecnológico e industrial. Estos permiten asociar a diversas propiedades que parecían opuestas, a un solo material. Es posible entonces imaginar las propiedades eléctricas de los conductores clásicos, los metales, con las múltiples ventajas que ofrecen los plásticos. Esta propiedad ha llevado incluso al reemplazo de piezas metálicas por materiales poliméricos en algunos casos de estudio como la corrosión. El aporte de esta tesis es ofrecer un estudio de comparación de medios donde se formará un polímero conductor como el polipirrol, para proteger al cobre de la corrosión.

3.- Justificación

La corrosión de los materiales constituye un grave problema económico en la industria por el deterioro acelerado de equipos y maquinarias de alto valor. La corrosión se da en la naturaleza de forma natural, países industrializados invierten altos porcentajes de su PBI dedicados a este fenómeno en prevención y en reparación de los daños ocasionados por este. Las pérdidas ocasionadas por el fenómeno de la corrosión constituye el 25% del gasto en el presupuesto en industrias como la gasífera, petróleo y automotriz [1]. Este fenómeno es capaz de producir problemas muy graves si no se tiene en cuenta el tipo de material y diseño del mismo y la posible aparición de la falla tiene implicancias sanitarias y ambientales, es por ello que es necesaria la administración de una estrategia para la protección en medios agresivos [2]. Países tales como Chile, el mayor productor de cobre del mundo con alrededor del 35% del total, basan su economía en la extracción de este metal [2]. Tal es la dependencia respecto al cobre en Chile que se calcula que el 52% de las ganancias debidas a las exportaciones son producto de ella [2]. Por ello, el desarrollo de un nuevo tipo de materiales que permita la protección del cobre de la corrosión, en medio ácido, alcalino y neutro es un campo de mucha utilidad. Es conocido que el mecanismo de protección de la corrosión del polipirrol sobre metales se debe a su propiedad de transportar electrones e iones en su cadena polimérica, este polímero tiene la propiedad de autoprototonarse manteniendo la propiedad conductora a una gran escala de valores de pH [3]. Esta propiedad ha llevado incluso al reemplazo de piezas metálicas por materiales poliméricos en algunos casos de estudio [4]. Entre los polímeros conductores más estudiados se encuentra el polipirrol (PPy), en este trabajo de investigación, estudiamos un monómero como el pirrol para formar mediante síntesis electroquímica en diferentes medios el polímero PPy para su aplicación en la protección del cobre de la corrosión.

4.- Estado del Arte

La inhibición de la corrosión del cobre es materia de diversos estudios y en los últimos años estos han ido en aumento empleando técnicas químicas, físicas y computacionales para estas investigaciones [5][6][7]. En los últimos 20 años este campo ha diversificado sus áreas de investigación, en la FIGURA1 se presenta un cuadro de barras comparativo donde se observa que respecto al año 1998 el número de publicaciones relacionadas con la inhibición de la corrosión del cobre al año 2018 se ha cuadruplicado. Esto es debido a la creciente demanda de nuevos métodos inhibidores en la industria que optimicen los procesos y productos relacionados.

Publicaciones relacionadas con la inhibición de la corrosión del cobre 1998-2018



FIGURA 1.- Publicaciones relacionadas con la inhibición de la corrosión del cobre desde el año 1998 al 2018.

El número de publicaciones relacionadas con el uso de polímeros para la protección de la corrosión desde el año 1998 hasta la actualidad ha ido también progresando, dando cuenta del impulso tomado por el uso de este tipo de materiales y su aplicación

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

inhibidora. En los últimos 20 años este número se ha cuadruplicado desde 446 hasta 1998, FIGURA 2, sin haber terminado el año. Mientras que los trabajos de investigación donde estos polímeros conductores se usan como protector del cobre en los procesos de corrosión, FIGURA 3, son aproximadamente la tercera parte de estos. Dando muestra así muestra de la prioridad de evaluar nuevos materiales y técnicas que protejan al cobre de la corrosión en medios agresivos. Es por ello que se hace un recuento del progreso del uso de polímeros conductores, como el pirrol, como inhibidores de la corrosión del cobre.

Publicaciones relacionadas con la protección de la corrosión mediante polímeros 1998-2018

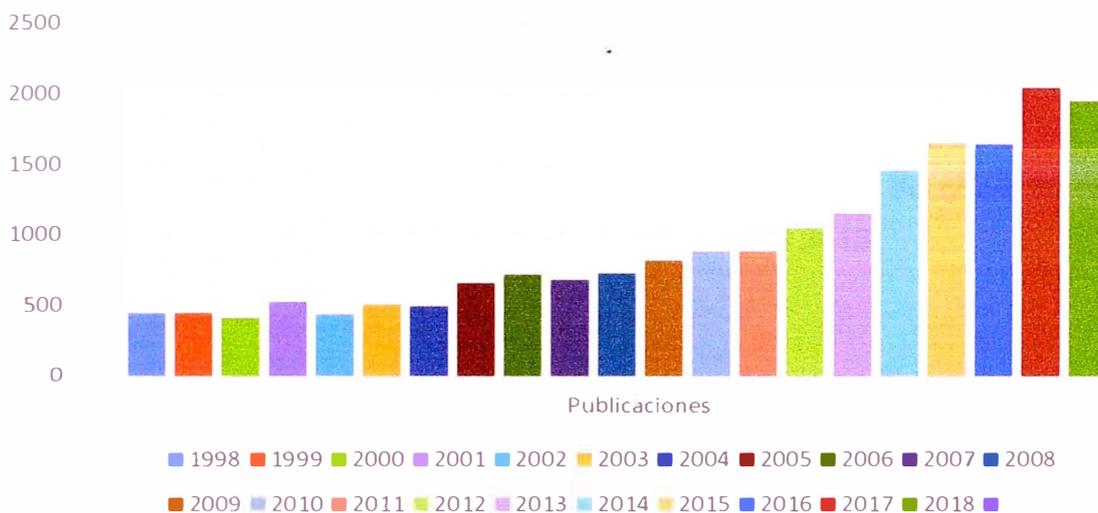


FIGURA 2.- Publicaciones relacionadas con la protección de la corrosión mediante polímeros desde el año 1998 al 2018.

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

Publicaciones relacionadas con la protección del cobre mediante polímeros 1998-2018

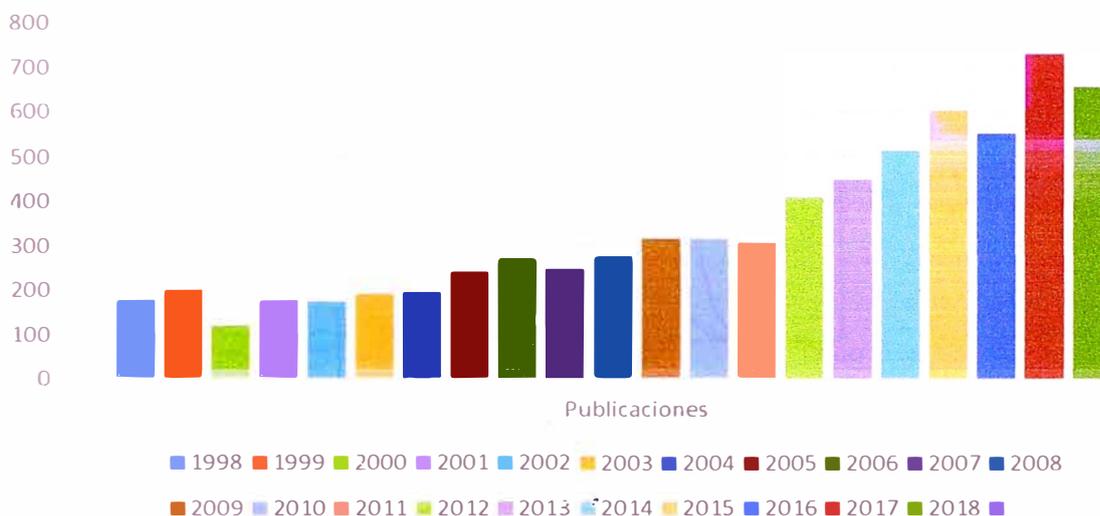


FIGURA 3.- Publicaciones relacionadas con la protección del cobre mediante polímeros desde el año 1998 al 2018.

La protección del cobre de la corrosión ha sido investigada en diversos trabajos, siendo el compuesto más usado el mercaptobenzotiazol (MTB) [8]. Este compuesto es el primer inhibidor orgánico ampliamente difundido y estando referenciado desde el año 1979, la propiedad inhibidora es atribuida a la formación de películas protectoras en la superficie del metal [8][9]. El mercaptobenzotiazol forma con el cobre un complejo en la superficie del metal, proceso que se da por inmersión en este compuesto, FIGURA 4, estos resultados también fueron comparados con los obtenidos al depositar el complejo ya sintetizado sobre el cobre presentando una mayor protección en el primer caso.

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

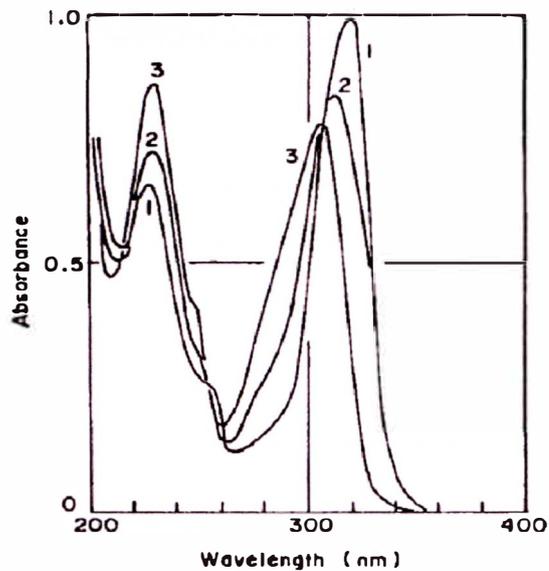


FIGURA 4.- Espectro de absorción del MTB en solución de Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ sobre cobre a diferentes valores de pH (1) 3, (2) 7 y (3) 10 [8].

Petkova y Sokolova dan cuenta de la protección del cobre usando como inhibidor a bajos valores de pH y a diferentes rangos de temperatura a la piroftalona, la generación de las películas pasivantes se da por inmersión en soluciones de este compuesto en rangos entre 24 y 120 horas [10]. Las películas protectoras que se forman sobre la superficie del electrodo están básicamente compuestas por complejos formados con el cobre y la propiedad inhibidora de la corrosión es comparado con el mercaptobenzotiazol, comportamiento ilustrado en la FIGURA 5 [10].

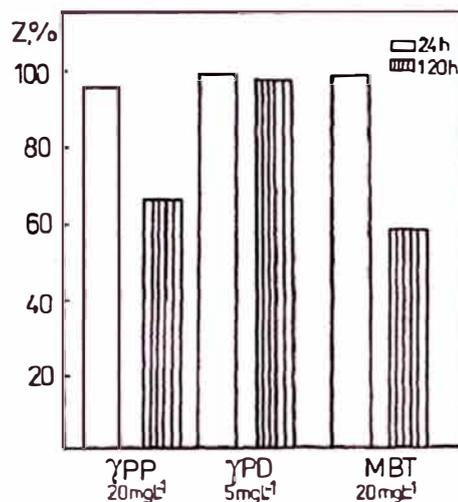


FIGURA 5.- Eficiencia de inhibición (Z %) de las piroftalona gama y el mercaptobenzotiazol para 24 y 120 horas de exposición a 20 °C [10].

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

El comportamiento frente a la corrosión fue evaluado frente a una simulación de aguas frías (SCW) por sus siglas en inglés, obteniéndose las curvas de polarización mostradas en la FIGURA 6, mostrando que las piroftalona gamma inhiben el proceso de corrosión de forma más eficiente que el mercaptobenzotiazol. La electrodeposición sobre metales como el cobre mejoró los trabajos hechos anteriormente, es así que Martins dos Santos y colaboradores dan información sobre la protección del cobre de la corrosión mediante esta técnica electroquímica [11]. El uso de electrolitos adecuados permiten la electro oxidación del Ppy sobre cobre, previo tratado de pasivamiento mostrado en la FIGURA 7, usando como medios de crecimiento al ácido oxálico, oxalato de sodio y salicilato de sodio [11]. Demostrando la previa formación de películas pasivantes y caracterizando el polímero formado mediante espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR) e identificando los picos de oxidación y reducción típicos del Ppy mediante voltamperometría cíclica [11]. Identificando la formación de complejos de cobre (I) y cobre (II), siendo estos los que se mantienen en la superficie ayudando a proteger al cobre de la disolución sin impedir el proceso de oxidación del Ppy sobre él [11].

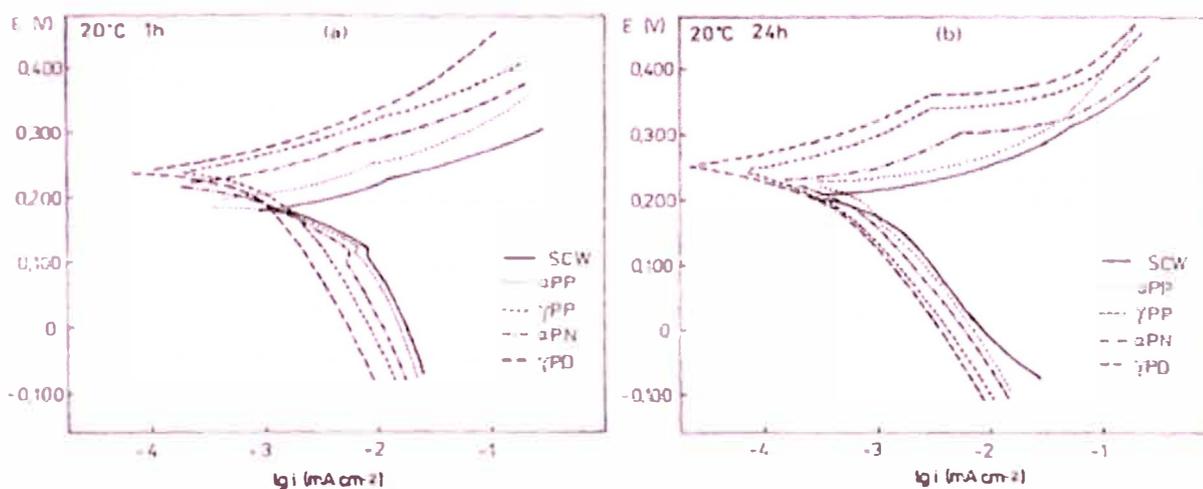


FIGURA 6.- Curvas de polarización en SCW a 1 mV s^{-1} del cobre sumergido en las piroftalonas para (a) 1 h y (b) 24 h [10].

Electropolymerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

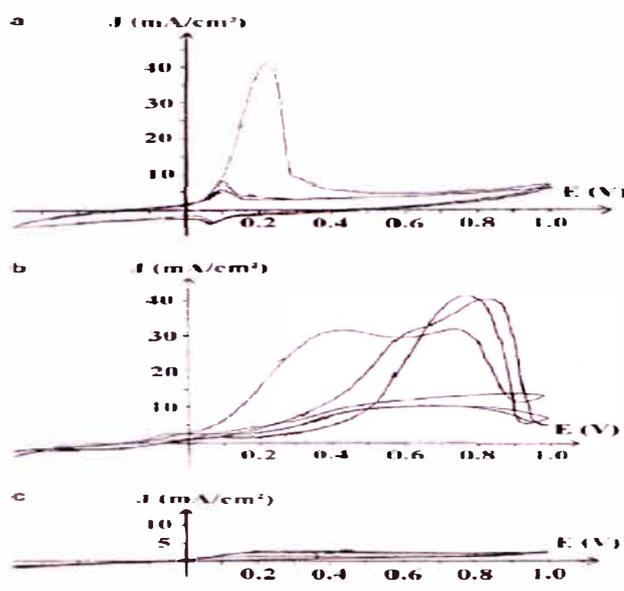


FIGURA 7.- Voltamperometría cíclica del cobre en ácido oxálico 1 mol L⁻¹, oxalato de sodio 0,2 mol L⁻¹ y salicilato de sodio 0,2 mol L⁻¹ [11].

Otros trabajos, además de electrodepositar un polímero sobre el cobre, enfocan el estudio sobre las propiedades inhibidoras, como el presentado por Berrin, donde mediante síntesis electroquímica, forman la Poli (N-etilanilina) (PNEA) en ácido oxálico 0,3 mol L⁻¹ para luego evaluar sus propiedades inhibidoras de la corrosión mediante extrapolación de Tafel y espectroscopía de impedancia electroquímica. Las películas formadas fueron caracterizadas mediante voltamperometría cíclica, espectroscopía de transformada de Fourier de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) y por un microscopio electrónico de barrido (SEM) [12].

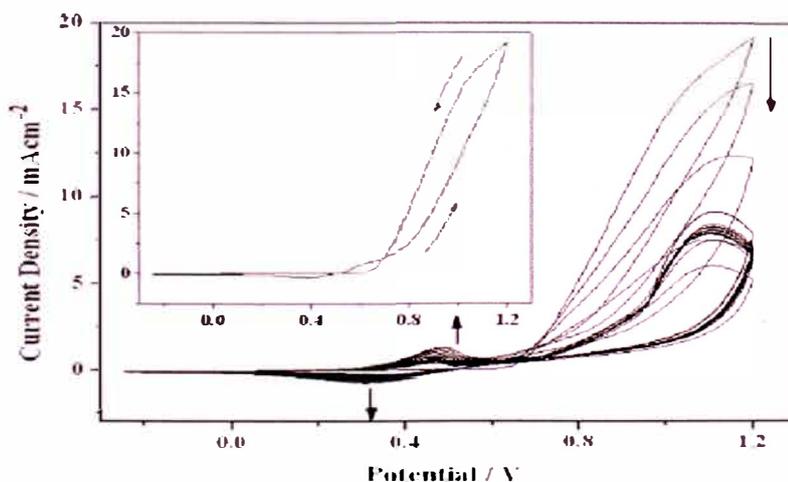


FIGURA 8.- Voltamperograma correspondiente al crecimiento de PNEA sobre cobre en ácido oxálico 0,3 mol L⁻¹ a 10 mV s⁻¹ [12].

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

En la FIGURA 8, se da cuenta del efectivo crecimiento de PNEA sobre cobre y es notorio el aumento de la densidad de corriente con el número de ciclos. Concluyendo que el ácido oxálico permite mediante previo tratamiento de pasivación del cobre, la formación de películas de óxidos de cobre para sobre ellas electropolimerizar la PNEA, que actúa como inhibidor de la corrosión en medio ácido [12]. Obteniendo las curvas de Tafel presentadas en la Figura 9, donde el comportamiento anticorrosivo más eficiente corresponde a las placas de CuPNEA obtenido a 1,1 V en comparación con el cobre metálico, cobre pasivado y CuPNEA obtenido a 1,2 V [12]. Este trabajo da cuenta entonces del uso de polímeros formados por deposición electroquímica como materiales inhibidores de la corrosión del cobre y la mejora sustancial en la disminución de este fenómeno [12].

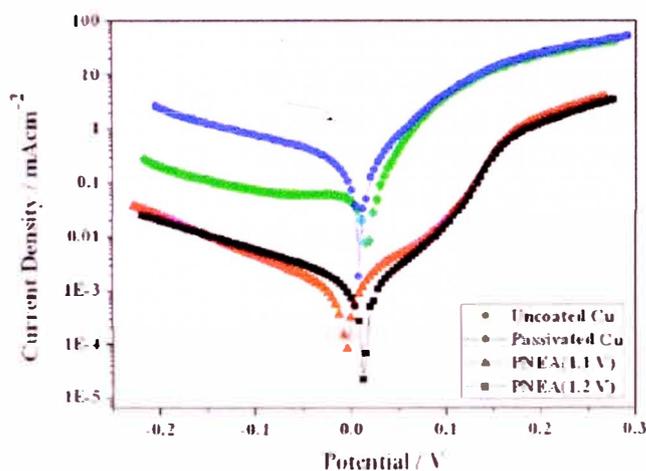


FIGURA 9.- Curvas de Tafel obtenidas en H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} para el Cu, Cu pasivado y CuPNEA [12].

Estudios de impedancia electroquímica (EIS) son también usados para estudiar los procesos de corrosión del cobre y del cobre protegido usando un polímero conductor. Entre ellos se menciona el trabajo realizado por Yanhua Lei y colaboradores, donde se realiza la protección del cobre usando como material de cubierto al Ppy que es depositado por síntesis electroquímica [13]. Se creció el polímero usando como electrolitos ácido fítico (Aphy) y fosfato monosódico (Fmon), los estudios de la morfología de las películas generadas se realizaron mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM), FIGURA 10, donde se obtuvo como resultado tamaños de partículas depositadas muy similares (alrededor de 5 μm) para ambos casos [13]. Los estudios de impedancia electroquímica muestran una disminución en la dilución del cobre usando ambos materiales protectores, esta disminuye a un 1% y a un 7,5%

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

usando el ácido fítico y fosfato monosódico como electrolitos respecto a la dilución en NaCl 3% [13]. Sin embargo para mejorar estos resultados es ideal compararlos a los que pueden obtenerse median las curvas de Tafel y mejorar las caracterizaciones realizadas [13].

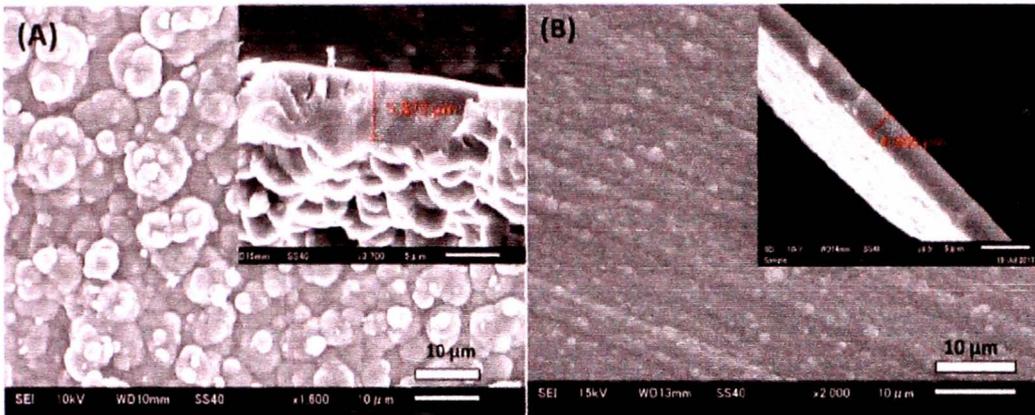


FIGURA 10.- Imágenes SEM de a) CuAphy y b) CuFmon [13]

YanHua Lei y colaboradores realizaron una comparación de películas de pirrol depositadas sobre cobre a diferentes tiempos de electrodeposición. La formación de dichas películas es realizada a corriente constante para luego ser caracterizadas mediante espectroscopía Raman y espectroscopía FTIR, la morfología del material formado es observada mediante un microscopio electrónico de barrido y las propiedades inhibitorias de la corrosión evaluadas mediante impedancia electroquímica y potencial de circuito abierto en un medio agresivo como una solución de NaCl al 3% de volumen. Las técnicas de espectroscopía usadas muestran las resonancias características de los grupos funcionales correspondientes al Ppy formado, FIGURA 11, evidenciando que ambas técnicas son ideales para el estudio de este tipo de materiales. Las imágenes obtenidas por el microscopio electrónico de barrido informan del cambio superficial en las placas de cobre mediante el Ppy electrodepositado, mostrando una morfología globular característica para las películas formadas.

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

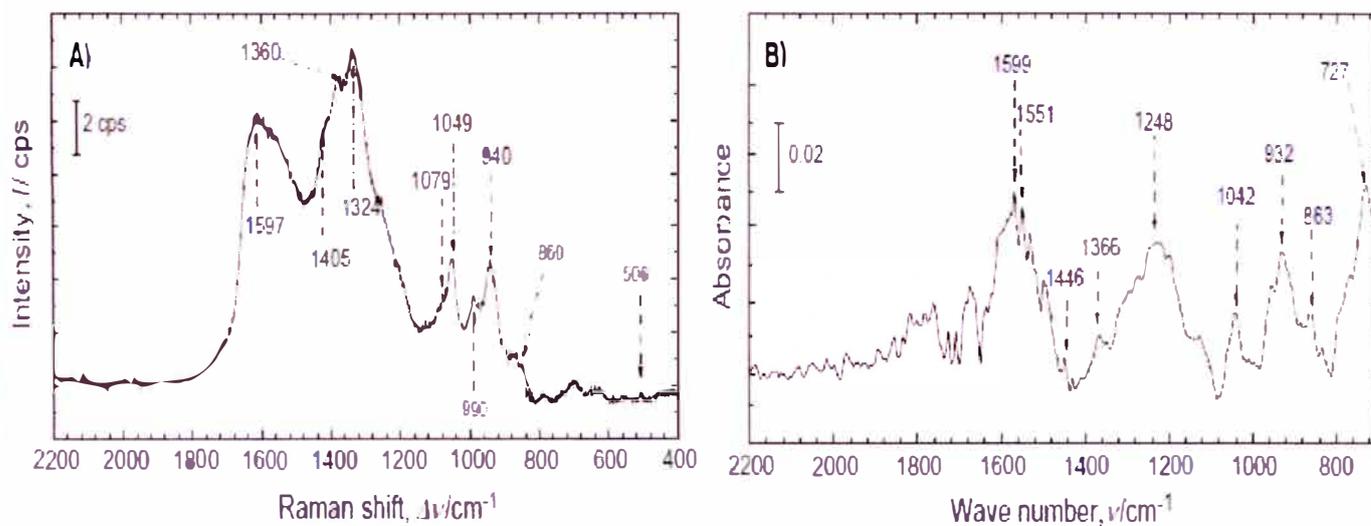


FIGURA 11.- Espectroscopía Raman y FTIR de las películas de Ppy electrodepositadas sobre cobre [13].

5.- Hipótesis

El cobre es masivamente utilizado para conexiones eléctricas, sin embargo, debido al fenómeno de la corrosión sufre ataques que dañan su estructura, es por ello que, se plantea la posibilidad de generar electroquímicamente sobre su superficie una película firme y adherente del polímero Polipirrol (Ppy) que actuaría como inhibidor de la corrosión, propiedad que puede ser evaluada empleando técnicas analíticas electroquímicas.

6.- Objetivos

6.1.- Objetivo General

- Evaluar la propiedad protectora de la corrosión de películas de polipirrol electropolimerizadas sobre cobre, determinando las condiciones más óptimas para su obtención.

6.2.- Objetivos Específicos

- Pasivar el cobre usando como medio ácido oxálico (Aox) $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 1, Buffer de Fosfato (Bfs) pH 4 a una concentración de Dihidrogenofosfato de Sodio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e Hidrógeno fosfato de sodio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ y solución de acetato de sodio (As) $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ pH 8.
- Sintetizar electroquímicamente el Ppy sobre cobre utilizando como medio ácido oxálico (Aox), Buffer de Fosfato (BFS) y acetato de sodio (Acs) a una concentración del monómero pirrol de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.
- Caracterizar las películas pasivantes mediante voltamperometría cíclica y Espectroscopía Raman.
- Caracterizar el polímero empleando voltamperometría cíclica, Espectroscopía Raman, FESEM y EDS.
- Estudiar las propiedades protectoras del material formado sobre el cobre en solución de NaCl 3% empleando la técnica de "Pendientes de Tafel" e Impedancia Electroquímica.

7.- Marco teórico

7.1.- El cobre

El cobre forma parte de la familia de los metales de transición, formada por el escandio, titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre y zinc, y pertenece también al grupo 11 de la tabla periódica junto a la plata y al oro, FIGURA 12 [14]. El cobre tiene un número atómico de 29 y una masa atómica de 63, posee dos estados de oxidación (+1 y +2) y dos isótopos en la naturaleza (^{63}Cu y ^{65}Cu) con una abundancia del 69,17% y 30,83% respectivamente [14].

El diagrama muestra una representación simplificada de la tabla periódica. El cobre (Cu) está ubicado en el grupo 11, periodo 4, y está resaltado en negro. La tabla está organizada en filas y columnas, con los elementos de transición en el centro y los metales alcalinos y alcalinotérreos en los extremos.

FIGURA 12.- Lugar donde se encuentra al cobre en la tabla periódica convencional [15].

El cobre metálico se caracteriza por tener una estructura cúbica centrada en las caras, FIGURA 13. El cobre como metal puro ostenta un color que va del rojo al naranja y no es magnético, es relativamente denso ($8,96 \text{ g cm}^{-3}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$), y resistente al desgaste. El color que tiene el cobre es consecuencia de la excitación de los electrones debido a la absorción de la luz visible por el orbital completamente apareado d y los orbitales s-p [14]. El cobre es muy usado, valorado y posee una amplia demanda debido a su fortaleza, maleabilidad, ductilidad y resistencia a la corrosión. No obstante, la propiedad más importante del cobre es probablemente su altísima conductividad eléctrica que es, de hecho, utilizada como una norma internacional (la conductividad eléctrica de una barra de 1,00 de cobre que pesa 1.00 g a $20.0 \text{ }^\circ\text{C}$ se define como 100% conductividad). De igual manera, la también altísima conductividad térmica del cobre conduce a muchas de sus aplicaciones comerciales, la conductividad eléctrica del cobre es solo superada por la del oro que debido a su alto precio no goza de aplicaciones comerciales [14].

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

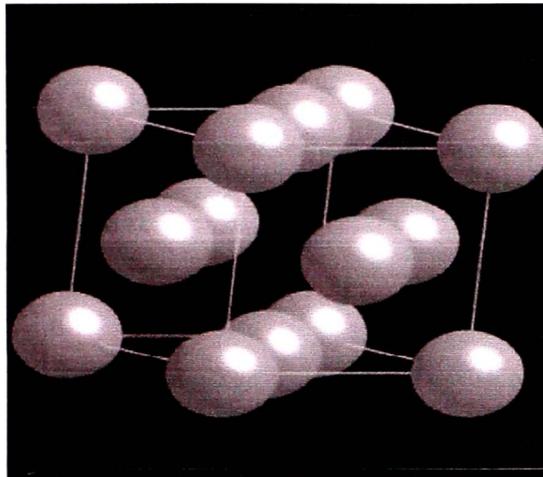


FIGURA 13.- Estructura compacta del cobre centrado en las caras cúbicas [15].

El cobre y sus aleaciones son ampliamente usados en todo tipo de industrias debido a propiedades aprovechables como su alta conductividad térmica, eléctrica y maleabilidad [5]. El cobre es el 25^{vo} elemento más abundante de la tierra y se presenta como un metal rojizo que se puede encontrar de forma natural como grandes rocas que pesan varios cientos de toneladas o como minerales de sulfuro en campos mineros [16]. Estos minerales son mezclas complejas de cobre, hierro y azufre en combinación con otros metales tales como el zinc, el arsénico y la plata. La concentración de cobre en estos minerales es típicamente entre 0.5-2% [16].



FIGURA 14.- Calcopirita, CuFeS₂, mineral fuente de cobre [14].

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

El mineral de cobre más común es la calcopirita, CuFeS_2 FIGURA 14, un mineral amarillo que representa aproximadamente el 50% de las fuentes de cobre en el mundo [16]. Existen muchos otros minerales de cobre de diferentes colores y composiciones en la naturaleza, ejemplos de ellos son la malaquita, $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$, un mineral verde brillante, y la cuprita de mineral rojo, Cu_2O . La extracción del cobre de la calcopirita envuelve varios pasos representados en las ecuaciones 1 y 2 [16].



Ecuación 1.-



Ecuación 2.-

7.2.- Extracción del cobre

El cobre se extrae de sus minerales mediante dos métodos, hidrometalúrgico y pirometalúrgico [17].

7.2.1.- Método hidrometalúrgico.

El método hidrometalúrgico describe el proceso donde se hace la extracción del metal en medio acuoso, este método realiza la extracción también de los materiales que están contenidos [17]. El proceso se lleva a cabo mediante tres etapas que paso a paso llevan a la purificación del metal [18]. El primer paso es la lixiviación, esta corresponde a la disolución selectiva de los metales de interés contenidos en los minerales extraídos, una vez en medio acuoso esta solución estará compuesta por los reactivos modificadores adecuados que permitirán las reacciones correspondientes y claro, el agente lixivante encargado de realizar la disolución por reacciones de óxido / reducción [18]. Los reactivos químicos empleados (agentes lixiviantes) deben cumplir ciertas características para poder usarse, ejemplo de estas son: precios asequibles, deben poder recuperarse y deben ser lo suficientemente selectivos para disolver determinados compuestos. La siguiente etapa es la separación sólido/líquido, esta corresponde al periodo en el que los remanentes del sólido disuelto son separados por el medio adecuado, ya sea por decantación simple, sedimentación y/o filtración, de la solución acuosa enriquecida con los metales disueltos. Dicho sólido recuperado es enviado para el posterior tratamiento y desecho, teniendo cuidado de neutralizar la acción de los reactivos y cumplir las normativas respectivas para que no puedan afectar el medio ambiente. La solución

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

acuosa enriquecida con los metales disueltos, son llevadas al paso final, la etapa de recuperación selectiva o precipitación, donde pasa a otros procesos metalúrgicos de purificación como la electrolisis, en donde se recupera el metal como un producto sólido [17], [18].



FIGURA 15.- Proceso hidrometalurgico del cobre [17].

7.2.2.- Método pirometalurgico

El método pirometalurgico se basa en la obtención y refinación de los metales mediante un aumento de temperatura, entre las técnicas usadas se pueden mencionar: la fusión, la calcinación, la tostación, la reducción, la volatilización, etc [17]. La fusión obtiene los metales a partir de someter al mineral a altas temperaturas, pueden adicionarse aditivos en instalaciones adecuadas para obtener aleaciones como el acero. La calcinación describe el proceso donde compuestos como el agua, CO_2 y otros gases son eliminados, esta se caracteriza por presentar procesos del tipo endotérmicos que son los encargados de romper la estructura cristalina y enlaces [19]. Es bajo este proceso que se obtienen minerales como la malaquita, la azurita, el zinc, la calcopirita, etc [18]. El proceso más usado para el tratamiento de minerales sulfurados es la tostación, esta se da bajo la presencia de oxígeno. Este proceso permite pasar de sulfuro metálico a oxido

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

de sulfato o cloruro bajo reacción con la atmósfera del horno y no por descomposición, todo el proceso se da sin fundir [18].



FIGURA 16.- Proceso pirometalúrgico del cobre [19].

La reducción es un proceso que no es complicado ni necesita ambientes extremos de temperatura, bajo esta técnica los óxidos que se encuentran en los minerales extraídos de la naturaleza, son tratados mediante agentes reductores como el C y el H, para así obtener el metal sólido y otros subproductos de la reacción, tales como el CO_2 y/o agua [20]. En resumen, la pirometalurgia mediante sus diversas técnicas permite obtener metales a partir de sus minerales o de sus concentrados por medio del calor. La pirometalurgia es utilizada en mayor proporción porque es un proceso muy rápido, sin embargo su principal desventaja es ser altamente contaminante para el ambiente [21].

7.3.- Óxidos de cobre

El óxido de cobre (I), Cu_2O , se encuentra en la naturaleza como un mineral llamado cuprita, estos óxidos, son más estables termodinámicamente que los óxidos de cobre (II), en la reacción del cobre metálico con el oxígeno del ambiente se produce CuO que al calentarse suavemente se convierte en Cu_2O [22]. El óxido cuproso también se puede preparar como un sólido color rojo mediante la controlada reducción de una sal de cobre alcalina (II) con hidracina [23]. El mismo método puede usarse para preparar el compuesto a partir del nitrato, el carbonato y el hidróxido de cobre (II). El óxido de cobre (II) se encuentra en la naturaleza como un mineral llamado tenorita [23]. Este sólido cristalino negro puede obtenerse mediante la pirólisis de las sales de nitrato, hidróxido o carbonato.



FIGURA 17.- Óxidos de cobre (II) y (I) [23]

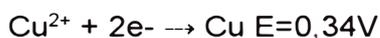
7.4.- Potenciales óxido - reducción (Redox) del cobre



Ecuación 3.-



Ecuación 4.-



Ecuación 5.-

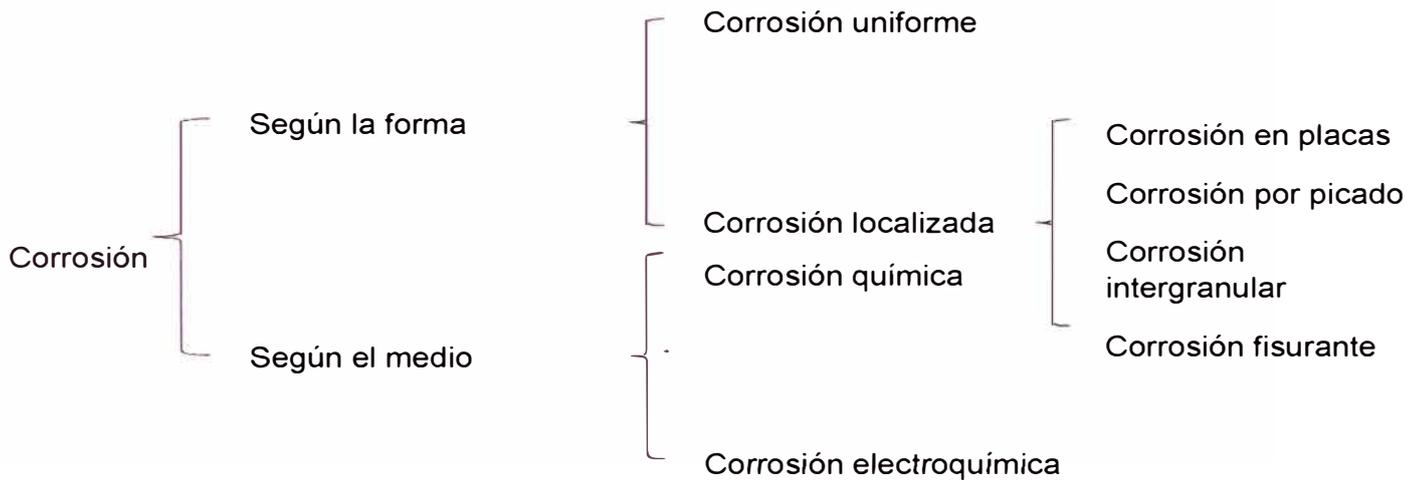
Según las ecuaciones 3, 4 y 5, se observa que cualquier oxidante lo suficientemente fuerte para convertir al Cu en Cu^+ , es más que fuerte para oxidar al Cu^+ en Cu^{2+} (0,52 V es mayor que 0,15 V), es entonces que no se espera que alguna sal de Cu^+ sea estable en solución acuosa [23].

7.5.- Corrosión de los metales

La corrosión en los metales se describe como la transformación indeseable del metal debido al medio de trabajo o medio que lo está rodeando [24]. Este fenómeno es producido por agentes agresivos, como por ejemplo: la atmósfera, el agua de mar, el aire húmedo, los vapores ácidos, la lluvia, etc. El fenómeno de la corrosión se presenta en todos los materiales, sin embargo para fines de la tesis presentada, solamente se tendrá en cuenta la corrosión metálica. Todos los metales pueden ser utilizados siempre que su velocidad de deterioro ocasionada por la corrosión sea aceptablemente baja. Es

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

entonces que en la corrosión son estudiadas las velocidades con que se producen las imperfecciones o deterioros de los metales y las formas en que pueden ser controladas. La corrosión se puede clasificar según el medio donde ocurre y según la forma en la que se da [24].



El criterio para definir la corrosión según la forma es muy útil cuando es necesario evaluar los daños producidos por esta.

- ❖ Corrosión uniforme: El ataque es de manera homogénea sobre toda la superficie del metal y la penetración es en promedio la misma en todos los puntos. Esta es la forma más simple de corrosión pues permite estimar fácilmente la vida útil de los materiales corroídos [25].
- ❖ b) Corrosión en placas: En esta se incluyen los casos intermedios entre corrosión uniforme y corrosión localizada. El ataque se extiende de manera más profunda en algunas zonas, pero se presenta aún como un ataque general [25].
- ❖ c) Corrosión por picado: Durante el proceso de picado, el ataque se presenta en puntos aislados de superficies metálicas pasivas, extendiéndose hacia el interior del metal en forma de canales cilíndricos. Este tipo de ataque, al igual que el intergranular y el fisurante, son las formas más dañinas bajo las cuales la corrosión puede presentarse [25].

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

- ❖ d) Corrosión intergranular: Se presenta como una franja angosta de ataque que se extiende a lo largo de los límites de grano [25].
- ❖ Corrosión fisurante: Se le conoce también como corrosión bajo tensiones, esta se da cuando un metal es sometido simultáneamente a la acción de un medio corrosivo y a tensiones mecánicas de tracción. Es entonces que se forman fisuras que pueden ser intergranulares o transgranulares y que se extienden hacia el interior del metal, en este caso es posible llegar hasta la fractura del metal [25].

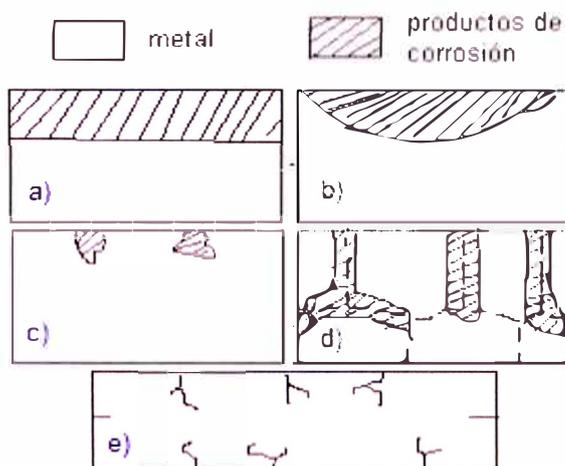


FIGURA 18.- Tipos de corrosión según la forma: a) corrosión uniforme, b) corrosión en placas, c) corrosión por picado, d) corrosión intergranular, e) corrosión por tensión [25].

La corrosión según el medio estudia las consecuencias de ambientes agresivos, estos son los que producen el fenómeno y puede dividirse en química y electroquímica [26].

- ❖ Corrosión química: Bajo esta clasificación se estudian aquellos casos en los que el metal presenta una reacción con un medio no iónico (por ejemplo la oxidación en el aire). Supongamos que se somete a la acción del oxígeno una superficie metálica limpia y pulida, el metal comenzará entonces a reaccionar con el medio formando óxidos [26].
- ❖ Corrosión electroquímica: A una temperatura ambiente la forma de corrosión más usual y más estudiada es de naturaleza electroquímica, este tipo de corrosión involucra un transporte de portadores de carga (electricidad) a través de un electrolito. En el caso de la corrosión electroquímica, a través del material

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

expuesto al fenómeno circulan corrientes eléctricas [26]. Es sabido que en estos fenómenos se cumplen las leyes de Faraday, y las causas más comunes de estas corrientes eléctricas son [27]–[29]:

- i. Diferentes materiales en contacto, algunos ejemplos clásicos son los casos del hierro y el cobre, el aluminio en contacto con el cobre, el cobre en contacto con el zinc, etc. Es también un ejemplo la unión de dos partes de un mismo metal mediante un material de soldadura como el estaño (Ej: Fe con Sn-Fe).
- ii. Presencia de diferentes fases de una misma aleación metálica. Ejemplo: aceros inoxidable.
- iii. Óxidos que son conductores de electrones.
- iv. Diferentes grados de aireación de una pieza metálica.
- v. Corrientes que son producidas por circuitos eléctricos mal aislados.
- vi. Impurezas del metal.

Las causas que son presentadas ocasionan que en el metal puedan diferenciarse zonas de diferente potencial, es decir se da la formación de zonas anódicas y zonas catódicas, teniendo así microelectrodos, que convierten al material metálico en un gran conjunto de micro celdas electroquímicas ayudado por el electrolito usado y el medio agresivo [28]. El medio agresivo puede ser la delgada capa de humedad que es ocasionada en todo cuerpo por el aire de nuestra atmósfera. Entonces esta corrosión es causada principalmente por una falta de homogeneidad electroquímica en el metal y su entorno, el flujo de electrones que es producido por la diferencia de potencial y que viaja del ánodo al cátodo es llamada la corriente de corrosión [29]. Es por ello que se relaciona la corriente de corrosión con la velocidad a la que el material es afectada por este fenómeno, el proceso de corrosión puede representarse por las siguientes ecuaciones [30]:

- ✓ Reacciones anódicas: La reacción electroquímica en el ánodo o reacción de disolución del metal, puede ser escrita de la siguiente manera.



Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

Los electrones migran hacia el cátodo a través del metal para así producir la corriente de corrosión.

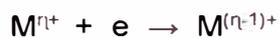
- ✓ Reacciones catódicas: Este tipo de reacciones donde están involucrados los electrones de la corriente de corrosión dependen de la naturaleza del ambiente. Entre las reacciones más comunes tenemos la reacción de reducción del oxígeno.



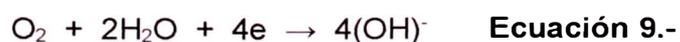
Esta reacción se da lugar en la gran mayoría de procesos de corrosión en medio ácido y básico. Así mismo, otra reacción importante a tener en cuenta es la reacción de desprendimiento de hidrógeno, esta se da en ausencia de oxígeno y en medio ácido.



También puede presentarse la reducción del metal, esto ocurre cuando la concentración de los iones M^{n+} es muy alta, es así que el metal disminuye su estado de valencia aceptando un electrón.



Estas reacciones que son las más comunes pueden usarse para entender la mayoría de los procesos de corrosión, por ejemplo la corrosión del acero en agua [24]. Esto ocurre en dos pasos, en la primera etapa, la región que está cubierta por agua se encuentra aislada del oxígeno del medio ambiente y se convierte en un ánodo comparada con otras áreas que si están libremente expuestas al aire libre. Es así que, las zonas aisladas al oxígeno funcionan como ánodos respecto de las zonas que tienen alta concentración de él, una de las razones para estos es que en áreas ricas en oxígeno se da la siguiente reacción [24].



Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

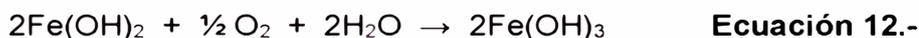
Esta reacción es catódica debido a que los electrones son ganados, la zona catódica que dispone de gran cantidad de oxígeno formará entonces iones hidroxilos, los electrones que interfieren en la reacción son los que se producen en la zona anódica pobre en oxígeno, estos son generados por la siguiente reacción [31].



Estos cationes Fe^{2+} formados, son los que viajan a través electrolito o medio conductor hacia el cátodo y los iones hidroxilos $(\text{OH})^-$ a su vez viajan hacia el ánodo. Esta migración de los productos de oxidación y reducción se da antes que se combinen para formar al hidróxido férrico [31].



El hidróxido ferroso ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) debido a su solubilidad precipita de la solución acuosa oxigenada y es sedimentado en los alrededores del cátodo. En una segunda etapa, este hidróxido ferroso entra en contacto con el oxígeno para reaccionar y producir hidróxido férrico siguiendo la siguiente reacción [24].



Este compuesto marrón, es el primer producto de los efectos de la corrosión para gradualmente convertirse en FeOOH , de igual manera cuando el $\text{Fe}(\text{OH})_2$ es deshidratado se convierte en el óxido férrico.



7.6.- Termodinámica de la corrosión

Es común encontrar en los metales el comportamiento de volver a sus estados de energía más bajos, es decir a sus formas oxidadas, es de esperarse entonces que esta propiedad sea la encargada y responsable de la corrosión de los metales. Cuando se estudia este fenómeno es necesario tener en cuenta además de los potenciales a los que esto ocurre, el pH del medio de trabajo, cuando combinamos estos datos, es decir los potenciales de oxidación y pH del medio, se obtienen los diagramas de Pourbaix, en la FIGURA 19 se muestra como ejemplo el diagrama correspondiente al hierro, este tipo

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

de materiales pueden ser protegidos de la corrosión mediante el uso de las siguientes técnicas [32]:

- Utilización de inhibidores, mediante la adición de inhibidores es posible hacer que el pH del electrolito sea más alcalino, en la FIGURA 19 esto se da del punto A al 1.
- Protección anódica, en la FIGURA 19 se da del punto A al 2, esto ocurre al cambiar el potencial en dirección positiva (desde el punto A hasta 2),
- Protección catódica, de forma similar al caso anterior esta se da cambiando el potencial en dirección negativa, en la FIGURA 19 esto se da del punto A al 3.

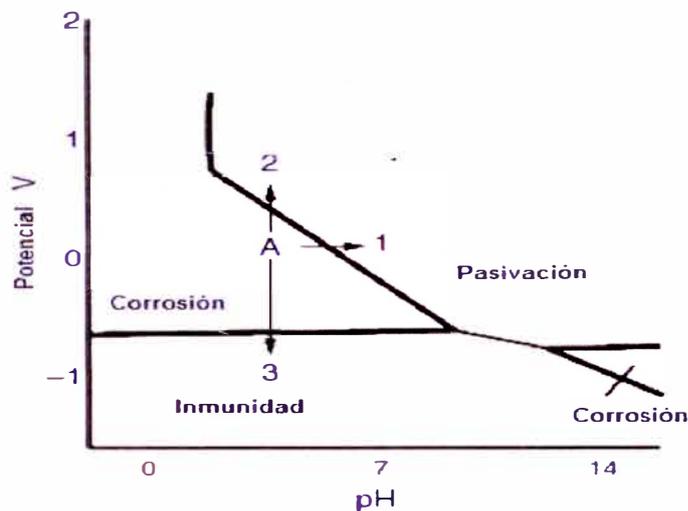


FIGURA 19.- Diagrama de Pourbaix del hierro [32].

7.7.- Polarización

Debido a que los procesos de corrosión electroquímica corresponden a los fenómenos que tienen lugar en los electrodos de una celda, es importante entonces tener conocimiento de los potenciales de los mismos cuando circula una corriente a través de ellos, dicho de otro modo, cuando se completa el circuito cerrándolo [33]. Sin embargo, cuando se miden los potenciales cuando circula una corriente eléctrica en estos electrodos a circuito cerrado se encuentra que estos varían. Esta fluctuación en los potenciales de los electrodos es denominada polarización. Entonces la polarización es la variación en el potencial de un electrodo cuando la corriente eléctrica fluye de o hacia él. Entre las diversas causas de este fenómeno se consideran como principales las siguientes [34]:

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

a) Concentración de iones localizada en las zonas catódicas y anódicas variante debido a la lenta difusión de iones en el medio.

b) Películas formadas sobre la superficie. Estas películas pueden estar en el metal previamente al momento en que se ponen en contacto el electrolito de trabajo y el electrodo, y es también posible su formación posterior como productos de las reacciones que se dan en los procesos de corrosión. Las sustancias de las que estas se componen pueden ser sólidas (formación de óxidos) o gaseosas (formación de gases como oxígeno o hidrógeno). Estas películas ocasionan una disminución en la difusión de iones o sustancias sin carga que están involucradas en las reacciones de corrosión. Si el electrodo es totalmente recubierto por una película de este tipo, la corrosión ya no se presenta a una velocidad considerable y es entonces que se dice que el metal se encuentra pasivado [33].

7.8.- Determinación de la velocidad de corrosión

Para determinar la velocidad de corrosión de los metales lo convencional es usar métodos electroquímicos basados en ensayos de polarización. Estos métodos, presentan ventajas notorias frente a los métodos de pérdida de peso [35]:

- Medidas experimentales de corta duración: las medidas que son realizadas por pérdida de peso exigen largos períodos de tiempo (días o meses). Mediante el uso de la polarización electroquímica es posible obtener una medida continua y rápida de la velocidad de corrosión, lo que es muy útil en el campo de la cinética química y también en plantas donde se monitorea la corrosión.
- Sensibilidad elevada: no se requiere que estas medidas a nivel de laboratorio sean realizadas en condiciones que favorezcan el fenómeno de corrosión, como un aumento en la temperatura.

Entre los métodos electroquímicos para la determinación de la velocidad de corrosión de los metales, el más común y robusto es el de las "Pendientes de Tafel" [35].

7.8.1.- Método de las Pendientes de Tafel

Si la concentración de los compuestos que interfieren en la reacción electroquímica es uniforme en el electrolito, la ecuación de Butler- Volmer toma la forma siguiente [32]:

$$j = j_0 \exp\left(\frac{\eta_a}{\beta_a}\right) - j_0 \exp\left(\frac{\eta_c}{\beta_c}\right)$$

Donde β_a y β_c , son los coeficientes de Tafel anódico y catódico respectivamente.

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha nF} \qquad \beta_c = \frac{RT}{(1 - \alpha)nF}$$

Esta ecuación toma relevancia cuando la velocidad de los procesos electroquímicos es controlada por la transferencia de carga en la interfase electrodo/ electrolito, este proceso es también llamado control por activación o control activacional. Para determinar experimentalmente estos valores, lo recomendable es la representación logarítmica de la densidad de corriente versus los valores de sobrepotencial, este tipo de representación es conocido como Pendientes de Tafel [36]. Con el fin de obtener experimentalmente los parámetros correspondientes a las Pendientes de Tafel j_0 , b_a y b_c , es recomendable una representación en la que la densidad de corriente ($A m^{-2}$) esté en una escala logarítmica como ya mencionamos, ya que así es posible poner en evidencia la relación que existe entre el $\log j$ y el sobrepotencial, η , especialmente cuando este último, en valor absoluto, posee un valor alto [37]. Se denomina zona o región de Tafel anódica, aquella región en la cual el potencial que corresponde a $\eta/\beta_a \gg 1$. La ecuación se convierte en [37]:

$$J = J_a = J_0 \exp\left(\frac{n\eta}{\beta_a}\right)$$

Tomando logaritmos, se obtiene:

$$\eta = -\beta_a \ln j_0 + \beta_a \ln j$$

Luego, convirtiendo a la base decimal, y nombrando a las constantes de Tafel anódicas como a_a y b_a , se consigue como resultado la ecuación de Tafel para una reacción anódica.

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

$$n = a_a + b_a \log j$$

$$a_a = -2,303\beta_a \ln j_0$$

$$b_a = 2,303\beta_a$$

De la misma manera procedemos para la reacción catódica en la curva de polarización, se tiene entonces que $n/\beta_c \ll 1$:

$$J = J_c = -J_0 \exp\left(\frac{-nc}{\beta_c}\right)$$

Tomando logaritmos, se obtiene:

$$n = \beta_c \ln j_0 - \beta_c \ln j$$

Luego, convirtiendo a la base decimal, y nombrando a las constantes de Tafel anódicas como a_a y b_a , se consigue como resultado la ecuación de Tafel para una reacción anódica.

$$n = a_c - b_c \log j$$

$$a_c = 2,303\beta_c \ln j_0$$

$$b_c = 2,303\beta_c$$

Las Pendientes de Tafel describen los límites anódico y catódico de la ecuación de Butler-Volmer. Cuando se obtiene una curva de polarización experimental, la extrapolación de la recta que aparece en la zona Tafeliana al valor del potencial de equilibrio, permite determinar la densidad de corriente de intercambio, j_0 . El inverso del valor de la pendiente de estas Pendientes proporciona el valor de los coeficientes de Tafel, b_a y b_c . Es entonces que mediante esta extrapolación de las Pendientes de Tafel es posible también conocer E_{corr} y I_{corr} , que son los valores de potencial y corriente para los cuales se da el proceso de corrosión respectivamente [37].

Cuando el metal en contacto con el electrolito llega al potencial de corrosión (E_{corr}) la corriente neta (I_{neta}) es cero, puesto que $|I_{anódica}| = |I_{catódica}|$ en valores absolutos, y como ambas tienen signos opuestos resulta que:

$$I_{neta} = I_{anódica} + I_{catódica} = 0$$

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

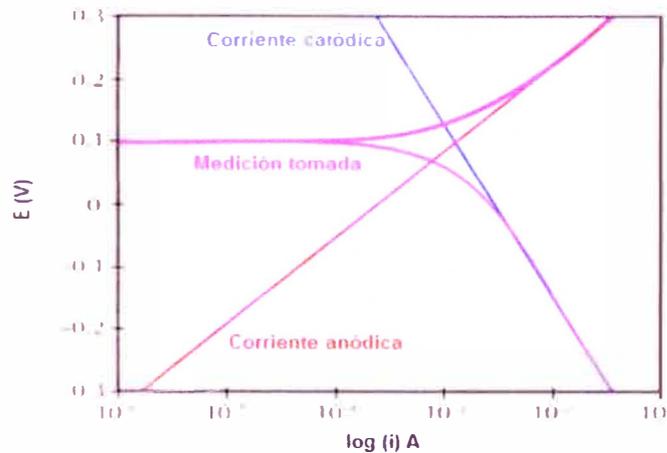


FIGURA 20.- Representación de las Pendientes de Tafel

En ciertos casos, la curva de polarización anódica, no presenta linealidad debido a algunos factores, entre los principales se tienen [38]:

- Oxidación anódica del metal, esto es irreversible.
- La oxidación anódica causa contaminación de la solución por medio de la dilución del metal antes de completar la curva de polarización.
- La superficie del metal puede cambiar de morfología al disolverse o al depositarse sobre este los productos derivados de la corrosión.

7.9.- Polímeros conductores

Se llaman polímeros conductores a aquellos que tienen la propiedad de conducir la corriente eléctrica, estos en su mayoría poseen estructuras conjugadas, en las cuales la cadena de carbonos que da forma al polímero está hecha básicamente de enlaces alternados simples, dobles y triples [39]. En estos polímeros, debido a la fuerte atracción electrostática provocada por los enlaces dobles y triples, la distancia entre los átomos de carbono no son iguales, lo cual da lugar a una disminución de energía de los electrones p, comparado a sus niveles en otros compuestos con estas distancias iguales [39]. Estos dobles y triples enlaces ocasionan también que en la estructura del polímero se presente una deslocalización de los electrones de valencia a lo largo de los orbitales π . Sin embargo, esta deslocalización de los electrones de valencia, en algunos casos no es suficiente para ocasionar que el material sea conductor. El polímero común que no conduce la corriente eléctrica será un polímero conductor cuando se hace reaccionar con un agente oxidante (o con uno reductor) [39]. El proceso que ocasiona lo

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

anteriormente nombrado es una reacción óxido reducción entre las cadenas del polímero y los aceptores (o los dadores) de electrones. El proceso de modificar la carga de los polímeros es también llamado dopado, y por analogía con la síntesis de semiconductores extrínsecos inorgánicos, el uso de un agente oxidante se denomina un dopado del tipo p, entretanto que el uso de un agente reductor es denominado un dopado del tipo n [40]. Es entonces que, un criterio a tomar en cuenta cuando se quiera realizar la selección de un polímero con fines aplicativos conductores, es su facilidad para oxidarse o reducirse.

7.9.1.- Síntesis de Polímeros Conductores

Los polímeros conductores son llamados también intrínsecos, estos pueden ser sintetizados principalmente por vía química o electroquímica. Vía síntesis electroquímica, una solución del monómero inicial es oxidada con una molécula cuyo potencial corresponde al potencial de oxidación del monómero, formando un precipitado de polímero conductor [40]. Por el método electroquímico en cambio, es generada una película de polímero conductor sobre un electrodo en una celda electroquímica que contiene el monómero, el solvente y la molécula dopante [41]. La polimerización ocurre por oxidación que es llevada a través de una corriente eléctrica, esta vía permite controlar rigurosamente los parámetros de síntesis (corriente eléctrica, concentraciones, electrodos, temperatura, etc.) por lo que es posible obtener polímeros con propiedades altamente reproducibles, además de la ventaja de obtener un material homogéneo en forma de película de espesor controlable [41]. Entre los ejemplos más sencillos de esta familia de polímeros se tienen el poliacetileno y la polianilina, en la FIGURA 21 se ilustran ambas estructuras, en el poliacetileno que es el modelo más sencillo la conducción del polímero se da debido a la presencia de los dobles enlaces, mientras que la polianilina presenta propiedades conductoras debido a que el átomo de nitrógeno de la unidad monomérica forma parte del sistema π conjugado [42].

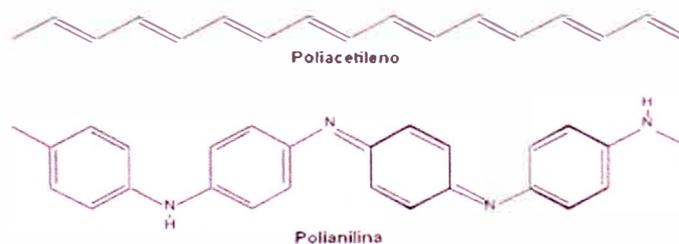


FIGURA 21.- Estructura del Poliacetileno y de la Polianilina [42].

7.9.2.- Electropolimerización

El flujo anódico de corriente que tiene lugar en una celda que contiene un electrolito y un monómero da como consecuencia la generación de una película polimérica sobre el electrodo. Estas películas poliméricas que son “electrogeneradas” tienen por característica una alta conductividad eléctrica, siendo esta propiedad una característica propia de los polímeros conductores intrínsecos [42]. La electropolimerización es un proceso que no toma demasiado tiempo, unos pocos segundos después del inicio de la polarización anódica, el electrodo se recubre con la película correspondiente al polímero formado. La condición más restrictiva quizás es el requerimiento de una atmosfera inerte si se desea producir películas para algunas aplicaciones específicas, entre los gases que comúnmente se usan con este fin tenemos el argón y el nitrógeno. Para estudiar los mecanismos de obtención de las películas pueden tomarse dos enfoques, primero tomando en cuenta el tipo de electrolito usado, donde condiciones como el pH o afinidad de este con el monómero usado juegan un papel muy importante, y luego tomando en cuenta el tipo de electrodo donde las películas serán depositadas, esto debido a que materiales nobles como el oro y el platino presentan potenciales de oxidación muy altos en comparación a un material como el cobre, material que se diluye fácilmente, ocasionando así una dificultad o apoyo en la oxidación inicial del monómero para la formación del polímero [43]. De forma similar, dos enfoques son posibles para estudiar los procesos de la polimerización electroquímica: científico y tecnológico. Tomando en cuenta el enfoque científico, se tiene que el flujo de corriente del tipo anódica que viaja a través de un sistema electroquímico formado por: un monómero y un electrolito puede dar lugar a las siguientes reacciones [44]:

1. Formación de óxidos sobre el metal
2. Oxidación del monómero sobre el metal
3. Oxidación del electrolito

Si el proceso se realiza mediante una electropolimerización con recubrimiento sobre el electrodo, conforme pase el tiempo, la naturaleza superficial y química del electrodo cambia poco a poco para ir yendo desde un electrodo de metal hacia uno polimérico. Las reacciones del 1 al 3 presentadas, ocurren a diferentes potenciales conforme la reacción avanza, entonces aparece una nueva interfase que es la llamada fase metal-polímero, luego de esto, se producen nuevas reacciones como la oxidación del polímero y su degradación, que se desarrollan junto al proceso global de polimerización [43]. Todo esto es posible gracias a los radicales cationes formados sobre el electrodo mediante la corriente anódica, estos cationes generados son los que al unirse forman la red

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

polimérica en la interfase del electrodo, este proceso es conocido como Electropolimerización directa y se da de la siguiente forma [44]:

$M \rightarrow M^+ + e^-$; donde M es el monómero inicial y M^+ el radical polimérico

7.9.3.- Conducción en los polímeros

El fenómeno de la conducción eléctrica implica el flujo de partículas con carga eléctrica, comúnmente los electrones, que a su vez son accionados al movimiento debido a la aplicación de un campo eléctrico que da lugar al fenómeno [42]. En los polímeros usuales o “polímeros convencionales” los electrones de valencia cumplen la función de proporcionar los electrones necesarios para formar los enlaces químicos entre los átomos y prácticamente no tienen libertad de movimiento o electrones libres. Esta es la principal razón por la cual este tipo de materiales, en condiciones normales son materiales aislantes o no conductores. Luego, desde el punto de vista de la Teoría de Bandas, que es la teoría que actualmente goza de mayor aceptación en cuanto a la explicación del comportamiento eléctrico de los materiales, las propiedades eléctricas de los mismos vienen siendo regidos por su estructura de bandas y siendo más explícitos por la diferencia de energía (gap) que existe entre la banda de valencia y la banda de conducción [42]. En los polímeros usuales, la diferencia de energía entre ambas bandas es muy grande, en general mayor a 2.0 eV, dando como consecuencia que los electrones no puedan moverse libremente por el interior del material [45].

Estos polímeros conductores, que en los últimos años son tema de investigación debido a su capacidad de cambiar entre estados conductores y no conductores (o semiconductores), presentan una distribución alterna de enlaces carbono - carbono simples y dobles a lo largo de sus moléculas. Este hecho permite una deslocalización considerable de los electrones de valencia a lo largo del sistema π de la cadena polimérica. Sin embargo, esta deslocalización no suele ser suficiente como para que el material sea conductor [42]. El polímero neutro con estas características puede convertirse en conductor si se hace reaccionar con un agente oxidante (o con un reductor). El proceso que tiene lugar es una reacción redox entre las cadenas poliméricas y los aceptores (o los dadores) de electrones. En el lenguaje de la física del estado sólido, el proceso se denomina dopado, por analogía con la síntesis de semiconductores extrínsecos inorgánicos: la utilización de un agente oxidante corresponde a un dopado de tipo p, mientras que el uso de un agente reductor implica

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

un dopado de tipo n. En consecuencia, un criterio a tener en cuenta en la selección de un polímero con posibilidades conductoras es su facilidad para oxidarse o reducirse. La utilización de polímeros heterocíclicos, como los politiofenos, permite trabajar con materiales de bajo potencial de ionización (fácil oxidación) y/ o alta afinidad electrónica (fácil reducción) [45].

La propiedad por la que estos polímeros en los últimos años son tema de investigación es su capacidad de cambiar entre estados conductores y no conductores (o semiconductores). Esto goza de diversas aplicaciones dado que los materiales usualmente usados en química de los materiales gozan de solo una característica conductora. La conductividad eléctrica en los polímeros es explicada por diversas teorías, siendo la más aceptada la teoría de bandas, esta nos da información de la separación entre las bandas de valencia y la banda de conducción de los electrones. Estas bandas se conocen también como π y π^* , respectivamente, por ser resultado de la combinación de los estados enlazantes y antienlazantes de los orbitales p de los átomos que conforman la matriz polimérica [45]. Cuando la banda de valencia está saturada y separada de la banda de conducción mediante una barrera de potencial o gap, no se da el flujo de electrones de la banda de valencia hacia la banda de conducción (que genera que el material sea conductor) y para hacerlo se requiere una considerable cantidad de energía. Este tipo de materiales son llamados semiconductores o aislantes, dependiendo de la barrera de potencial. El modelo de banda parte de la deslocalización de los electrones y de que estos se encuentran distribuidos en toda la estructura [46].

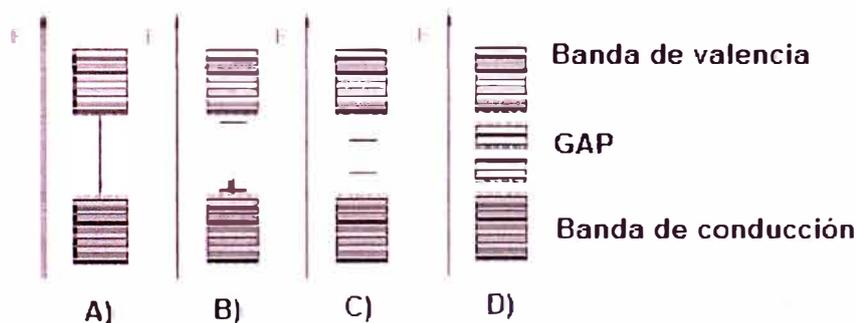


FIGURA 22.- Representación esquemática de la estructura de bandas de: a) un polímero neutro aislante, b) un polímero con un polarón, c) un polímero con un bipolarón y d) un polímero con bandas bipolarónicas [45].

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

Los procesos de oxidación o reducción de los monómeros iniciales son las causas de la aparición de estados electrónicos variantes que se sitúan en el GAP, siendo esto lo que hace posible la conducción eléctrica. La pérdida de un electrón, oxidación, de la cadena polimérica ocasiona que el último orbital de la banda de valencia (llamado HOMO por sus siglas en inglés: Highest Occupied Molecular Orbital) aumente de energía, ocasionando también que el orbital de menor energía de conducción (llamado LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital) se estabilice.

Esto produce la aparición de dos estados que se sitúan en el GAP, FIGURA 22, que se denominan polarón y un bipolarón [45]. Si arrancamos un segundo electrón de la cadena polimérica, se forma un bipolarón, lo que podemos llamar también un dicatión y en general a todo el proceso la formación de radicales catiónicos. Debido entonces a la presencia de polarones y bipolarones, algunos electrones del polímero dopado quedan "libres", y por ello pueden abandonar la banda de valencia e ir a la banda de conducción mediante transiciones electrónicas que requieren una energía inferior al valor del band gap produciendo que este tipo de materiales sean del tipo conductor, esto puede comprobarse por varias técnicas de análisis, entre ellas las del tipo electroquímico [46].

7.10.- El Polipirrol

El polipirrol es un polímero orgánico que se forma mediante el polimerizado del monómero base pirrol, este compuesto heterocíclico de cinco miembros, cuyo anillo está formado por un átomo de nitrógeno y cuatro de carbono consiste en unidades base de este monómero [47]. En la mayoría de los casos esta oxidación que inicia el proceso de polimerización se lleva a cabo por la electropolimerización en un electrodo de trabajo a través de la aplicación de una diferencia de potencial externa formando películas depositadas sobre este de color negro característico, o, por síntesis química en solución mediante el uso de un oxidante químico que da lugar al polvo negro del polímero.

El polipirrol está entre uno de los polímeros más utilizados para las síntesis de polímeros conductores (junto a la polianilina), ya que presenta una elevada resistencia a la oxidación, estabilidad térmica y relativas propiedades mecánicas, es de fácil acceso y puede elaborarse a partir de soluciones acuosas electrolíticas y en solventes orgánicos [48]. Es entonces que entre los factores que influyen en las condiciones de

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

polimerización del polipirrol se tienen el oxidante, el solvente, la temperatura de polimerización y por supuesto el potencial de trabajo [47].

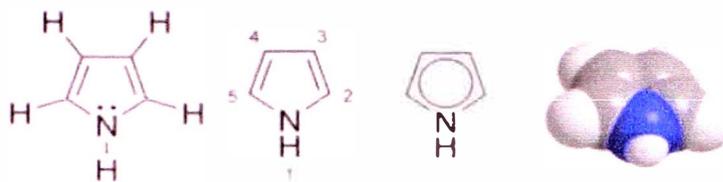


FIGURA 23.- Estructura química del pirrol [47].

8.- Metodología de trabajo

Este trabajo de tesis plantea el uso del polímero conductor polipirrol, electrodepositado sobre cobre usando diferentes medios de crecimiento como una solución de ácido oxálico $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 1, buffer de fosfato pH 4 de una concentración de Dihidrogenofosfato de Sodio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e Hidrógeno fosfato de sodio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ y solución de acetato de sodio $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ pH 8. Esto empleando la técnica de síntesis electroquímica. Estos materiales fueron sintetizados en el Laboratorio de Electroquímica Aplicada de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Ingeniería.

Los compuestos usados fueron:

- ✓ Acetato de Sodio Trihidratado ACS PA, Fermont.
- ✓ Dihidrogenofosfato de Sodio PA, Merck
- ✓ Ácido oxálico PA, J.T. Baker
- ✓ Cloruro de Sodio PA, Merck

Las placas de cobre usadas fueron previamente pulidas con finas lijas de tamaño 2000 y 2500 en alumina con un tamaño menor a $0,05 \mu\text{m}$, enjuagadas con acetona y sonicadas en agua ultrapura. En cada ensayo realizado se usó agua ultra pura obtenida de un sistema Millipore-MilliQ ($18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$). Los experimentos electroquímicos fueron realizados usando un potenciostato Ivium, (Ivium Technologies, Eindhoven, The Netherlands), la caracterización de Espectroscopía Raman mediante un Espectroscopio Raman HORIBA Scientific, usando un detector CCD en el Grupo de Investigación de Electroquímica Aplicada de la UNI y el análisis superficial y morfológico mediante un microscopio electrónico de emisión de campo (FESEM) y Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS) Hitachi SU8200 usando un detector QUANTAX FlatQUAD en el Centro de Desarrollo de Materiales Avanzados y Nanotecnología de la UNI.

8.1.- Sistema electroquímico

Se usó en cada medición electroquímica una celda de 5 bocas típica que fue previamente lavada bajo el protocolo siguiente. Se lavó los componentes de la celda y material de vidrio a usar usando agua ultra pura para luego sumergirlos en solución diluida de KMnO_4 durante 12 horas. Luego, se enjuagó con solución piraña y el vidrio a usar, a excepción del material volumétrico, fueron sumergidos en agua ultra pura que fue llevada a ebullición. Luego de notar los primeros vapores de ebullición se retiró los materiales de vidrio y fueron usados o guardados bajo sello según se necesite.

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

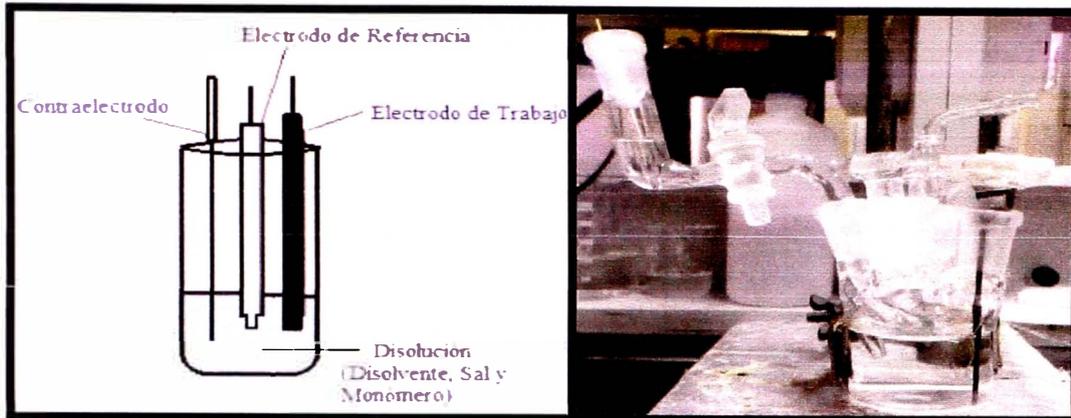


FIGURA 24.- Esquema de una celda electroquímica [47].

8.2.- Técnicas Electroquímicas

Entre las técnicas de caracterización electroquímicas que se han usado se encuentran la voltamperometría cíclica, estudios de impedancia electroquímica y las Pendientes de Tafel.

8.2.1.- Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica es considerada la técnica más óptima para el estudio de especies que presentan procesos de óxido reducción (sustancias electroactivas), también se conoce como "espectroscopía electroquímica", ya que los voltamperogramas obtenidos son característicos de cada compuesto o sustancia analizada y proporcionan información exacta de las propiedades electroquímicas de los sistemas estudiados. En este método el potencial aplicado sobre un electrodo, que es denominado electrodo de trabajo, es variado de forma constante entre dos valores de potencial de forma repetida o cíclica. El diagrama potencial – tiempo de un ciclo es del tipo triangular, FIGURA 25 , en el que el vértice es el límite de potencial superior y la pendiente de los lados la velocidad a la que se realiza la medición o velocidad de barrido [49].

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

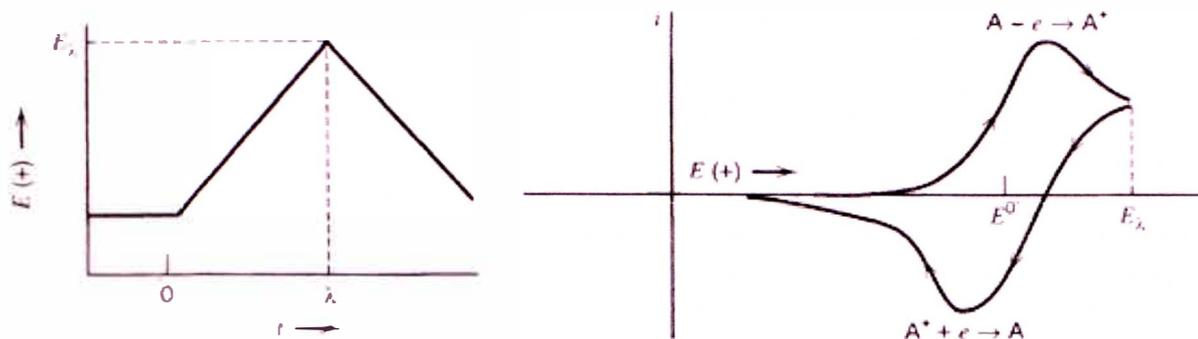


FIGURA 25.- Diagrama potencia-tiempo de un ciclo y Voltamperograma típico de una especie redox A que reacciona reversiblemente [49].

La señal común que se registra de un proceso farádico para una especie "A" se muestra también en la FIGURA 25. La intensidad de corriente se incrementa a medida que lo hace el potencial que es aplicado ($E-E_0$), hasta que es alcanzada la máxima gradiente de concentración para la especie en estudio, "A", que es la que va a determinar la velocidad a la que son transportadas las moléculas hacia la capa superficial del electrodo de trabajo usado. En el valor máximo de intensidad de corriente, la concentración de la especie electroactiva "A" en la superficie disminuye a 0, mientras que la gradiente comienza a disminuir por un decaimiento en la concentración de "A" en los entornos del electrodo usado. En el barrido de potencial catódico el entorno del electrodo de trabajo será rico en concentración de "A⁺" y entonces la reducción de esta especie produce la corriente negativa observada en el voltamperograma [50]. Algo muy útil cuando se usa la voltamperometría cíclica, es que cualquier solución electrolítica que contenga A o A⁺, tendrá siempre los picos que corresponden a estas especies, esto es debido a que cuando es realizado el barrido de potencial, en la superficie del electrodo se genera y regenera lo que originalmente estaba ausente. A los procesos que se han descrito se agregan los procesos de origen capacitivo, estos dan pie a una línea base horizontal de signo positivo en el barrido de potencial anódico y negativo en el barrido catódico, esto como resultado de la migración de iones para compensar la creciente densidad de carga en las inmediaciones del electrodo de trabajo. Este tipo de contribución es usualmente denominado "doble capa capacitiva" y su importancia está relacionada con la determinación del área electroactiva real del electrodo [50]. En esta tesis, usamos esta técnica debido a su eficacia para electrosintetizar y fijar sobre un electrodo de trabajo como nuestras placas de cobre, a la especie electroactiva polipirrol que es generada en base a su monómero pirrol en diversos medios de trabajo.

8.2.2.- Estudios de Impedancia Electroquímica.

Los estudios de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés) son una técnica que no destruye las muestras analizadas, estas permiten caracterizar el comportamiento de las reacciones de una interfase electrodo- electrolito [51]. Es por ello que goza tanto de aplicaciones en la evaluación del desempeño de metales o de estos recubiertos por diferentes compuestos, además de ellos es muy utilizada para el seguimiento de procesos electroquímicos y la evaluación de la catálisis de los mismos. En la impedancia electroquímica, dos electrodos que se encuentran sumergidos en un electrolito se someten a una señal armónica de potencial que tiene una amplitud del orden de los mili voltios y con una frecuencia que es variada, esta se encuentra usualmente entre los milihertz y algunos Megahertz. Luego la corriente que circula por el circuito formado es utilizada junto a estos valores para obtener los resultados correspondientes a cada medición realizada [51].

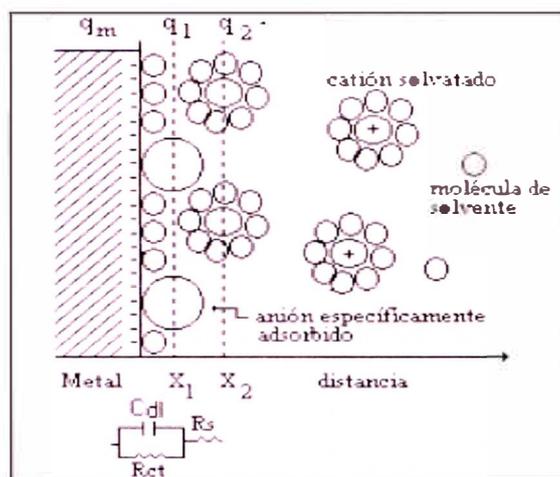


FIGURA 26.- Similitud de la superficie de un electrodo y un circuito eléctrico equivalente [51].

La data experimental da cuenta de los procesos fisicoquímicos y reacciones que tienen lugar en la interfase electrodo - electrolito y sus constantes de tiempo, luego, para su estudio es usual el realizar un tipo de ajuste que lleva hacia un circuito eléctrico equivalente por el cual es factible el determinar los parámetros eléctricos como las resistencias, capacidades, etc [52]. Para proveer una interpretación adecuada de los datos obtenidos mediante los estudios de impedancia electroquímica se recomienda seguir tres pasos. Primero, cuando se tiene adquirida la data experimental, esta debe ser llevada a la forma de diagrama de Nyquist o Bode, donde, a partir de la forma de los diagramas obtenidos, se obtiene información cualitativa sobre el comportamiento del

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

sistema. Mientras que para la obtención de información cuantitativa, estos datos son llevados a un circuito eléctrico (circuito eléctrico equivalente), que está compuesto por resistencias y elementos capacitivos, fundamentalmente. En segundo lugar se escoge algún método de ajuste de curvas que nos va a aportar los valores de los parámetros necesarios en el circuito eléctrico. Finalmente, los valores de dichos parámetros son calculados en sucesivas mediciones hasta que se alcance un grado de ajuste que llegue a ser considerado como satisfactorio [53].

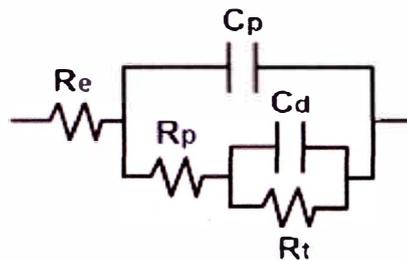


FIGURA 27.- Circuito de una interfase eléctrica al paso de una señal de alta frecuencia [53].

Los parámetros que son calculados para los circuitos equivalentes simulan muy bien la impedancia de algunas interfases electrolito – electrodo de trabajo y facilitan la interpretación de los fenómenos estudiados. En el presente trabajo de investigación esta técnica es usada para comprobar la propiedad conductora del polímero sintetizado y las resistencias por polarización de las placas de cobre protegidas.

8.3.- Técnicas de caracterización

8.3.1.- Espectroscopía Raman

Los espectros Raman son obtenidos al irradiar una muestra con una fuente de rayos laser de radiación monocromática visible o infrarroja [54]. Durante la medición es registrado el espectro de la radiación dispersada a un cierto ángulo, usualmente 90° , con ayuda de un detector apropiado. Para evitar los fenómenos de fluorescencia, las longitudes de onda de la excitación se eliminan de una banda de absorción de la muestra analizada. Las intensidades de las líneas Raman son, cuando mucho, un 0.001% de la intensidad de la fuente [54]. Es por ello que podría parecer más difícil detectar y medir las bandas Raman que las bandas correspondiente a mediciones vibracionales en el infrarrojo. No obstante, la radiación Raman que se obtiene está en las regiones visibles y del infrarrojo cercano, para las cuales ya se dispone de detectores muy sensibles [54].

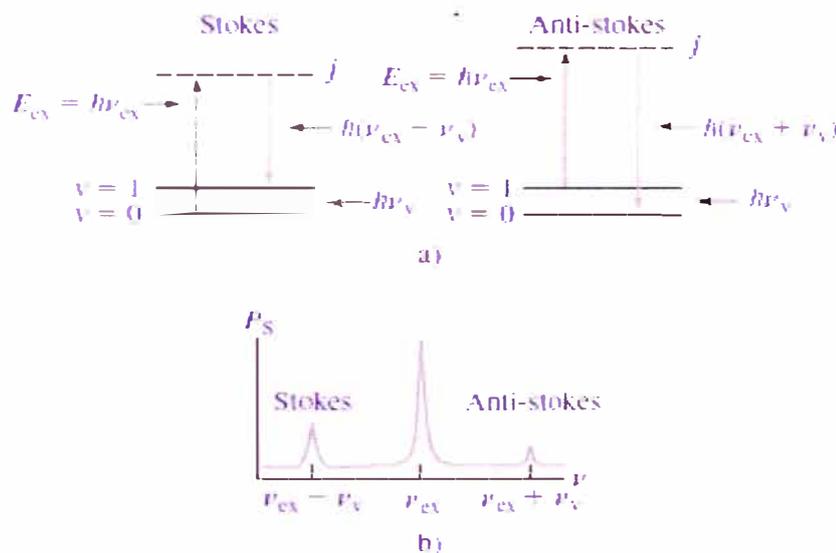


FIGURA 28.- Origen de los espectros Raman, En a) la radiación de una fuente que incide sobre la muestra ocasiona dispersión en todas direcciones. El espectro Raman b) consiste en emisiones de baja frecuencia llamada difusión de Stokes y emisiones frecuencia más alta denominadas difusión anti-stokes [54].

En la Figura 28, la muestra es irradiada con un haz monocromático de energía $h\nu_{ex}$. Como la longitud de onda de la excitación está muy lejos de una banda de absorción, se puede considerar que la excitación afecta un *estado virtual* del nivel energético j , indicado mediante la línea discontinua de la figura 28.a. Una molécula en el nivel

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

vibracional fundamental ($\nu = 0$) puede absorber un fotón de energía $h\nu_{\text{ex}}$ y volver a emitir un fotón de energía $h(\nu_{\text{ex}} - \nu_{\text{v}})$, como se ilustra en la figura 28.a. Cuando la radiación difundida es de frecuencia más baja que la radiación de excitación se denomina difusión de Stokes [54].

Las moléculas en un estado vibracionalmente excitado ($\nu = 1$) pueden difundir también radiación de manera inelástica y producir una señal Raman de energía $h(\nu_{\text{ex}} + \nu_{\text{v}})$. La radiación difundida de una frecuencia más alta que la radiación de la fuente se llama difusión anti-stokes. De similar forma, la dispersión elástica también se presenta con emisión de un fotón de la misma energía que el fotón de excitación, $h\nu_{\text{ex}}$. La radiación difundida de la misma frecuencia que la fuente recibe el nombre de difusión de Rayleigh. Observe que los desplazamientos de la frecuencia de la radiación difundida en forma inelástica $(\nu_{\text{ex}} + \nu_{\text{v}}) - \nu_{\text{ex}} = \nu_{\text{v}}$ y $(\nu_{\text{ex}} - \nu_{\text{v}}) - \nu_{\text{ex}} = -\nu_{\text{v}}$ corresponden a la frecuencia de vibración, ν_{v} . El espectro Raman simplificado que corresponde a las transiciones mostradas se proporciona en la figura 28.b [54].

8.3.2.- Microscopio electrónico de emisión de campo (FESEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM, de Scanning Electron Microscopy) es uno de los instrumentos más versátiles para el examen y análisis de características superficiales de los materiales, proporciona información morfológica y topográfica de la superficie de los mismos. Una de las razones de ello es su alta resolución (de 20 a 50 Å) [55]. Otra característica importante es la apariencia tridimensional de la imagen de la muestra, resultado de su gran profundidad de foco (aproximadamente entre 100 y 1000 veces mayor que la de un microscopio óptico a la misma magnificación) [56]. Actualmente se han desarrollado equipos que permiten la evaluación cuantitativa de la topografía superficial haciendo uso de la estereoscopía. La FIGURA 29 muestra el esquema de un instrumento combinado que es a la vez un microscopio electrónico de barrido y un microsonda electrónico de barrido. Se utiliza un cañón de electrones y un sistema de focalización de electrones, pero mientras que el microscopio utiliza un detector de electrones, la microsonda utiliza un detector de rayos X [54].

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

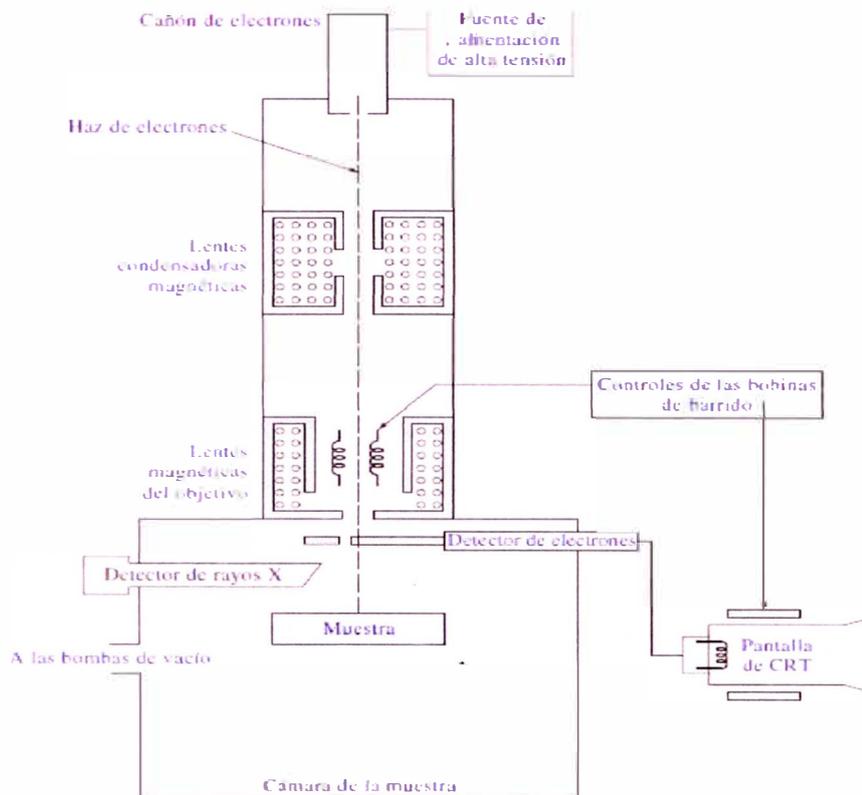


FIGURA 29.- Esquema de un microscopio electrónico de barrido [54].

Los sistemas de lentes de condensador magnético y objetivo sirven para reducir la imagen a un tamaño final de un haz sobre la muestra de 5 a 200 nm. Con un SEM el barrido se lleva a cabo mediante los dos pares de bobinas localizadas entre las lentes objetivo, uno de los pares desvía el haz en la dirección x a lo largo de la muestra y el otro lo hace en la dirección y , así mediante movimientos rápidos del haz, la superficie de la muestra puede ser irradiada completamente con el haz de electrones [54]. La señal de la muestra puede ser codificada y almacenada y que permite controlar la intensidad en un punto determinado del tubo de rayos catódicos. De este modo, este método de barrido produce un mapa de la muestra. Una importante cualidad de la técnica SEM es la facilidad para la preparación de las muestras. Las muestras que conducen la electricidad son las más fáciles de estudiar, ya que la libre circulación de los electrones a tierra permite minimizar los problemas asociados con la acumulación de carga. Las muestras no conductoras necesitan una cubierta conductora para evitar carga eléctrica y daño por radiación. Metalizados de Au o de Au/Pd son los más frecuentes por ser estos materiales muy buenos conductores del calor y la electricidad [54]. Las interacciones de un sólido con un haz de electrones se pueden dividir en dos categorías,

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

dispersiones elásticas (cambios de dirección de los electrones incidentes con pérdida despreciable de energía) y dispersiones inelásticas (cambios en la energía de los electrones incidentes con cambios despreciables en su dirección) [57]. Ésta interacción del electrón incidente con los electrones de las capas más internas del átomo dan lugar al espectro de rayos X de líneas características de los elementos presentes en la muestra [57].

8.3.3.- Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)

Con la incorporación del detector de estado sólido de Si(Li) al microscopio electrónico de barrido se abre la posibilidad de realizar análisis cualitativo y cuantitativo de los elementos presentes en la muestra por medio de la espectroscopía en energía, EDS (Energy- Dispersive Spectroscopy) [54]. De esta manera puede obtenerse información topográfica y composicional rápida, eficiente y simultáneamente de la misma área. La señal que se estudia es la correspondiente al espectro de emisión de rayos X. Los rayos X generados por bombardeo electrónico, pueden ser utilizados para identificar los elementos presentes en el espécimen [54]. El análisis de los rayos X característicos emitidos por una muestra implica medir muy precisamente sus longitudes de onda o energías y las correspondientes intensidades. Cuando se usa el sistema dispersivo en energías, el detector de rayos X se coloca antes de dicho sistema dispersante a fin de coleccionar la mayor cantidad de radiación posible. Así la señal de rayos X proveniente del detector es analizada por un sistema de análisis de altura de pulsos donde esta altura está relacionada con la energía del fotón incidente. Para que los procedimientos de corrección desarrollados para análisis cuantitativo sean válidos, la muestra debe ser de composición homogénea y tener una superficie plana, dentro del diámetro de la nube de difusión de electrones [54].

9.- Parte Experimental

9.1.- Pasivación de las placas de cobre

En la realización del pasivado de las placas de cobre se utilizó 3 electrolitos diferentes: solución de ácido oxálico $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 1, buffer de fosfato pH 4 de una concentración de Dihidrogenofosfato de Sodio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e Hidrógeno fosfato de sodio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ y solución de acetato de sodio $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ pH 8, esto dado la capacidad del Ppy de mantener su forma conductora en un amplio rango de pH según estudios ya realizados [58]. Cada electrolito a determinados barridos de potencial imprimen en la superficie del cobre películas que inhiben su disolución, ya sea mediante óxidos, hidróxidos o complejos de cobre. Son estas películas las que servirán luego de plantillas para la electrodeposición del polipirrol a ser analizadas. Este proceso es necesario debido a los bajísimos potenciales de oxidación del cobre, que están por debajo de 500 mV frente a un electrodo de referencia de Ag/AgCl, mostrado en la Figura 30 [59]. Esta figura, muestras los picos únicos del cobre señalados como I, II, III y IV, la reacción correspondiente a I puede describirse de la siguiente forma [60]:



Mientras que la formación de Cu(II) tiene lugar mediante dos procesos señalados en los picos anódicos II y III, el primero atribuido a una reacción de corrosión del cobre y el segundo a la formación de especies insolubles en la superficie [60].



El pico señalado en IV puede ser atribuido a la formación de Cu (III), esto producto de la oxidación del Cu (II), sugerido debido a la formación de especies insolubles [61].



Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

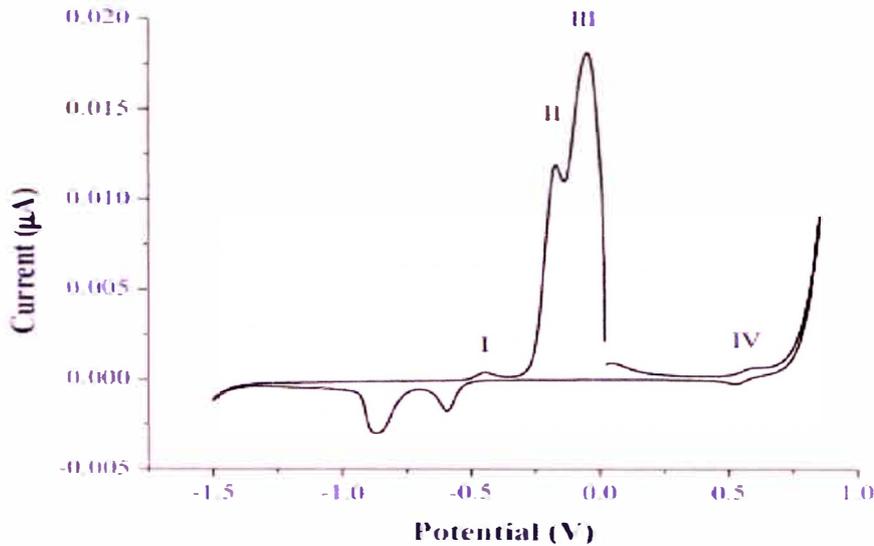
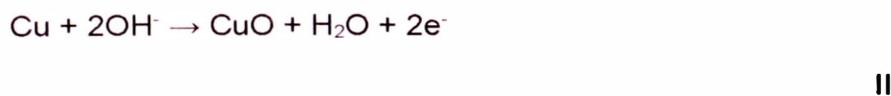
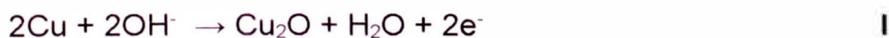


FIGURA 30.- Voltamperometría cíclica correspondiente de un electrodo de cobre en solución de NaOH 0,1 mol L⁻¹ a una velocidad de 30 mV s⁻¹ [59].

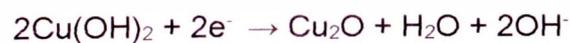
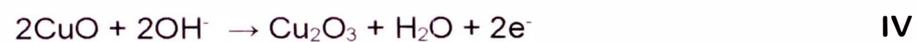
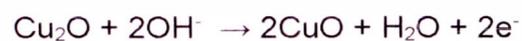
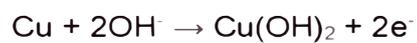
Esto provocaría que, en presencia del monómero pirrol, tenga lugar a cabo primero la disolución del cobre, dado que el potencial de oxidación del pirrol es alrededor de 900 mV frente a un electrodo de referencia de A/AgCl, en lugar de la oxidación del pirrol [47]. Por ello es que es necesario efectuar primero el proceso de pasivación que se describe a continuación.

9.1.1.-Pasivación del cobre en Acetato de sodio

Acetato de Sodio: El voltamperograma obtenido para el cobre en solución 0,25 mol L⁻¹ de acetato de sodio pH 8 se muestra en la FIGURA 31, en ella se observan cuatro picos de corriente anódica (I, II, III y IV) y dos picos de corriente catódica (IV y V), que dan cuenta de la formación y reducción de películas en la superficie del cobre descritas por una serie de reacciones que se detallan a continuación[62].



Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión



Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

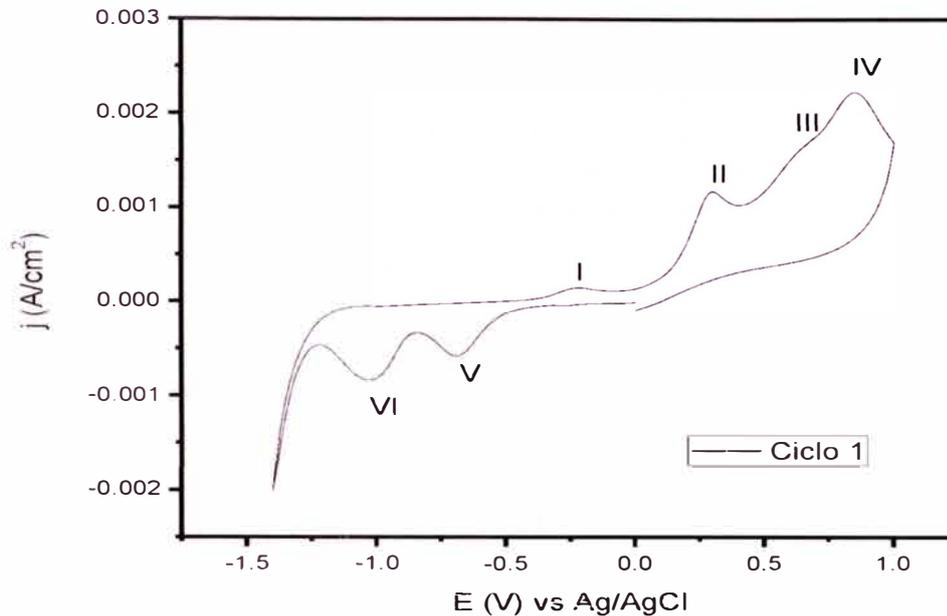


FIGURA 31.- Voltamperograma del cobre en acetato de sodio 0,25 mol L⁻¹ (pH 8) a una velocidad de 20 mV s⁻¹.

Un primer pico de oxidación es observado alrededor de -0,25 V vs Ag/AgCl, correspondiente a la formación de Cu₂O en la superficie del electrodo, seguido por la formación de productos de la corrosión y compuestos del cobre en el rango de 0 - 1 V vs Ag/AgCl correspondientes a los picos II, III, y IV[62][63]. En la zona catódica se observan dos picos de reducción en el rango de -1,25 – -0,5 V vs Ag/AgCl asignados a la formación de Cu y Cu₂O[63]. Estas reacciones dan lugar a una estructura doble de películas pasivantes que recubren al cobre metálico, ocasionando así la caída de la densidad de corriente de oxidación del cobre conforme se incrementa la cantidad de ciclos en la voltamperometría cíclica, FIGURA 32, ocasionada por el pasivamiento de la placa de cobre[64].

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

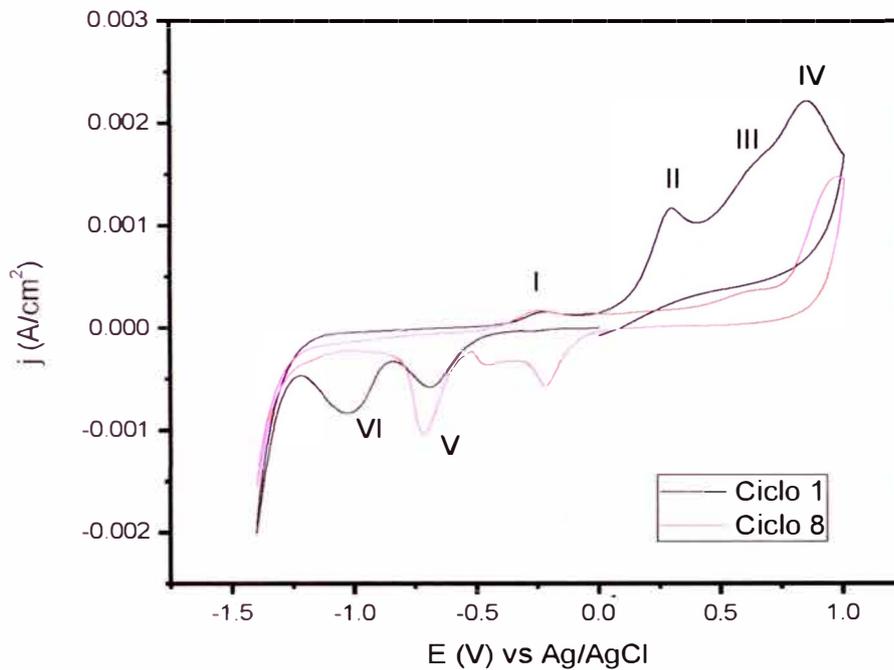


FIGURA 32.- Voltamperograma del cobre luego de 1 y 8 ciclos en acetato de sodio $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 8) a 20 mV s^{-1} .

9.1.2.- Pasivación de cobre en Buffer de Fosfato

Buffer de Fosfato: El voltamperograma obtenido para el cobre metálico en solución de buffer de fosfato pH 4 de una concentración de Dihidrogenofosfato de Sodio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e Hidrógeno fosfato de sodio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ se muestra en la FIGURA 33, en ella se observa un evidente incremento en la densidad de corriente anódica en una ventana de potencial de $-0,4 - 1.8 \text{ V}$, estas elevadas corrientes anódicas concuerdan con la disolución del cobre metálico para formar iones Cu^+ y Cu^{2+} , en solución [65].

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

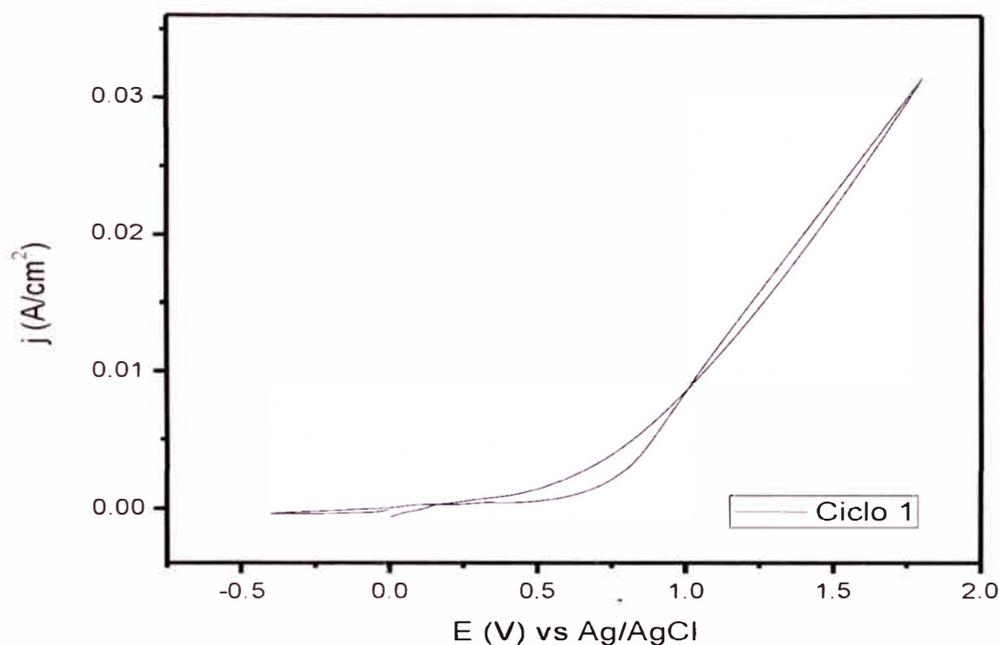


FIGURA 33.- Voltamperograma del cobre en Buffer de Fosfato pH 4 de una concentración de Dihidrogenofosfato de Sodio de 0,10 mol L⁻¹ e Hidrógeno fosfato de sodio de 0,10 mol L⁻¹ a una velocidad de 20 mV s⁻¹.

El caso inverso se da para los voltamperogramas siguientes, el segundo, tercero y demás consecuentes, FIGURA 34 [12]. El segundo y particularmente los que le siguen presentan un considerable decaimiento en la densidad de corriente anódica, que es consistente con la pasivación del electrodo de cobre [66]. Los iones de cobre oxidados y las especies fosfatadas se ligan formando así sales insolubles de fosfato de cobre, estas especies son las que forman las películas pasivantes que se adhieren a la superficie del electrodo protegiendo al cobre de la disolución [65]. Dichas especies fosfatadas son principalmente H₂PO₄⁻ y en menor proporción HPO₄²⁻ y PO₄³⁻, que se acomplejan fácilmente con los óxidos de cobre formando Cu₃(PO₄)₂, proceso que se detalla en las ecuaciones 1,2 y 3, quien presenta una bajísima constante de solubilidad de 1,40 x 10⁻³⁷ [65].

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión



Consecuentemente, las películas pasivantes generadas están compuestas básicamente de especies fosfatadas de cobre $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ [65].

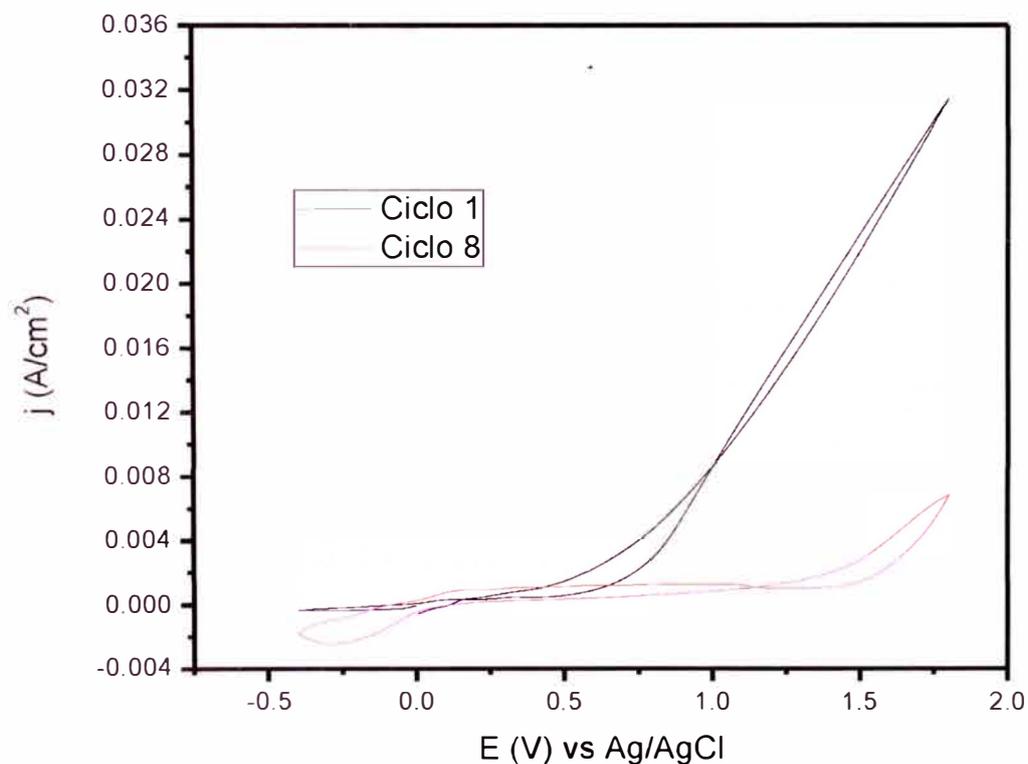


FIGURA 34.- Voltamperograma del cobre luego de 1 y 8 ciclos en Buffer de Fosfato pH 4 de una concentración de Dihidrogenofosfato de Sodio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e Hidrógeno fosfato de Sodio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ a 20 mV s^{-1} .

9.1.3.- Pasivación del cobre en Ácido oxálico

Ácido oxálico: El voltamperograma obtenido para el cobre en una solución $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido oxálico pH 1 se muestran en la FIGURA 35, se observa en ella un notorio aumento en la densidad de corriente desde valores cercano a los -70 mV vs un electrodo de Ag/AgCl donde inicia el proceso de oxidación del cobre hasta un potencial de 300 mV [67][11]. El pico correspondiente a 192 mV se asocia a la disolución más intensa del cobre, es luego que los valores de densidad de corriente disminuyen hasta mantenerse en valores casi constantes, comportamiento que cambia drásticamente al aumentar la cantidad de ciclos e iniciar el proceso de pasivamiento del cobre [67], [68].

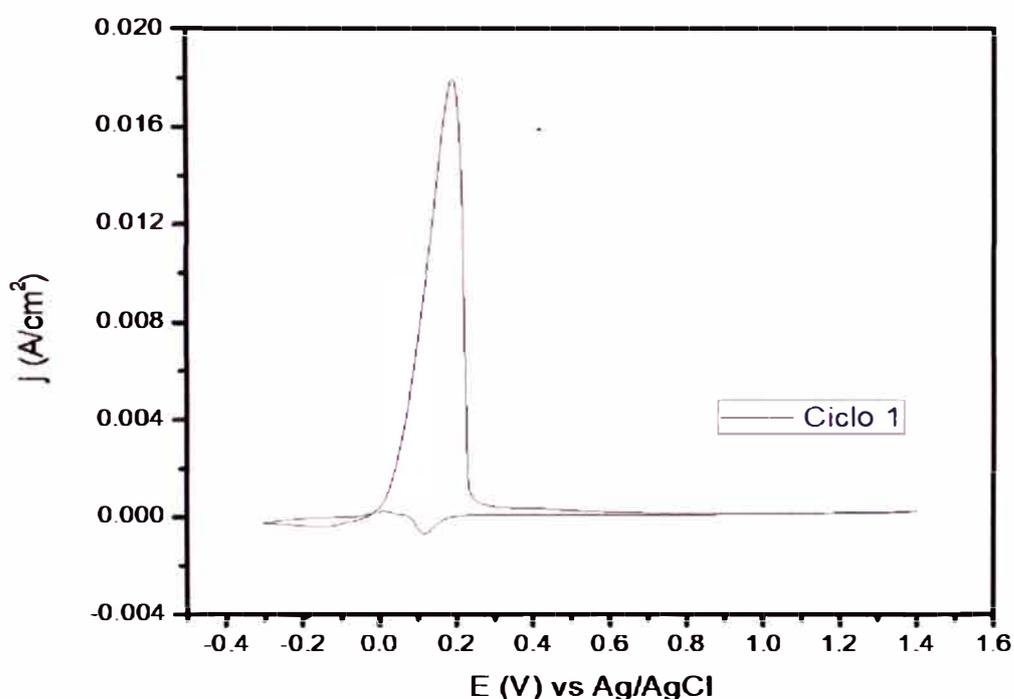


FIGURA 35.- Voltamperograma del cobre en ácido oxálico $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 1 a una velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} .

Al aumentar la cantidad de ciclos se inicia el proceso de pasivamiento del cobre, y es por ello que una disminución notoria en la densidad de corriente es observada en la FIGURA 36. Un excelente pasivamiento es logrado y prueba de ello es la disminución del pico de oxidación del cobre de un valor de $0,0179$ a $0,00244 \text{ A cm}^{-2}$ de densidad de corriente, esto es gracias a la formación de compuestos de cobre insolubles en la superficie del electrodo [12][69].

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

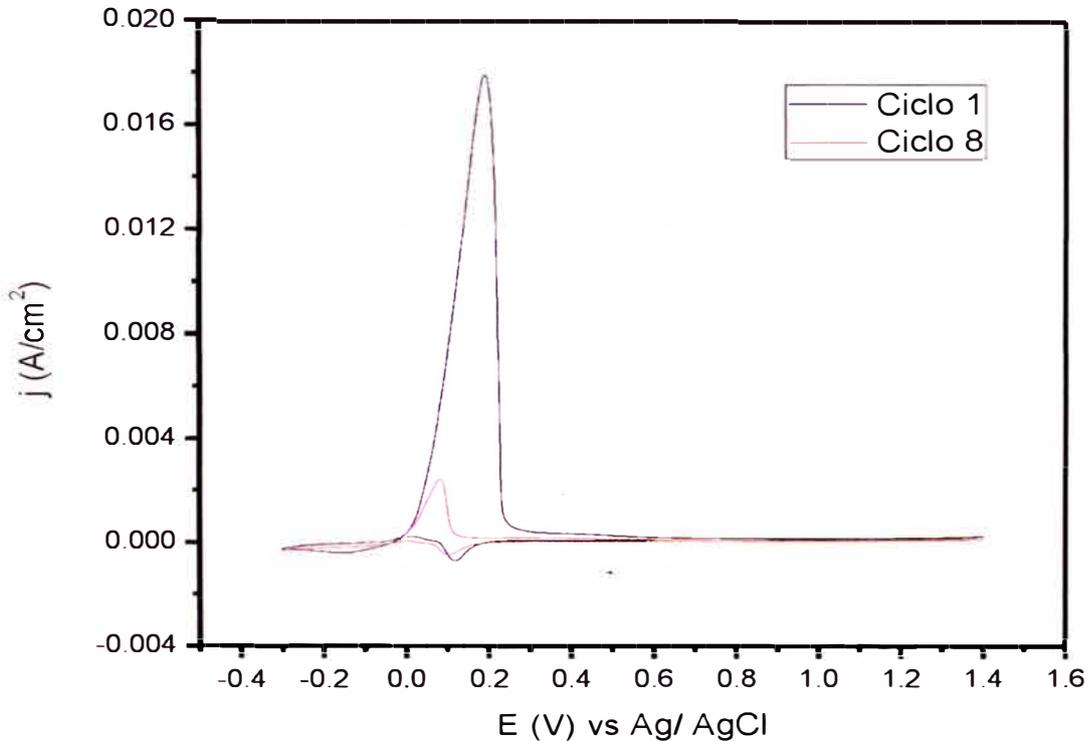


FIGURA 36.- Voltamperograma del cobre luego de 1 y 8 ciclos en ácido oxálico 0,3 mol L⁻¹ a pH 1 a una velocidad de barrido de 20 mV s⁻¹.

Especies formadas en la interfase cobre-electrolito como los oxalatos de cobre, Cu(Ox) y Cu(Ox)²⁻ se adhieren a la superficie del electrodo inhibiendo su disolución [68]. El pico de reducción observado en los valores catódicos de corriente es atribuido a la reducción del Cu(Ox) y Cu(Ox)²⁻, esto se da a valores aproximados de 150 mV [67]. Esto sumado al decaimiento de la densidad de corriente sugieren un comportamiento de estabilidad en la superficie del electrodo de cobre, logrando así su pasivamiento para un posterior crecimiento del polypirrol.

9.2.- Electrodeposición del Polipirrol sobre cobre

El proceso de síntesis electroquímica del Ppy sobre cobre se realiza en los distintos medios ya nombrados y utilizando las placas de cobre pasivadas. Cada síntesis es realizada aumentando 10 ciclos hasta alcanzar los 60 ciclos en las ventanas de potencial correspondientes. Este crecimiento se basa en estudios realizados donde se demuestra el óptimo crecimiento de estas películas conductoras en un rango de pH de 1 a 12 [58].

9.2.1.- Electropolimerización del pirrol sobre cobre usando como medio Acetato de Sodio

Cuando el pirrol es añadido al electrolito, a una concentración de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, se observa cómo al aumentar los ciclos el comportamiento presentado en la pasivación cambia drásticamente. Es decir al aumentar el número de ciclos la tendencia de disminuir la densidad de corriente presentada en la pasivación se revierte. Este proceso es llevado en una ventana de potencial de $-1,4$ a $1,0 \text{ V}$ para la voltamperometría cíclica correspondiente, se observa que a un valor aproximado de -50 mV tiene lugar un evidente incremento en la densidad de corriente en el sentido anódico, esto debido al proceso de polimerización del pirrol.

En la FIGURA 37 a) se muestran el 1er y 2do ciclo de la electropolimerización, donde todavía en el primer ciclo se observan los picos correspondientes a la formación de las películas pasivantes, procedimiento ya descrito, para luego ser recubiertas con el polímero desde el segundo ciclo, proceso que es evidente debido al aumento del ancho de la capacitancia como muestra de la mayor conductividad, en la FIGURA 37 b) se muestran los ciclos 1, 30 y 60, donde la forma adoptada anteriormente por la señal ya es predominante debido a la uniforme polimerización que se desarrolla a un potencial de -100 mV , observándose películas color negro sobre el electrodo de cobre.

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

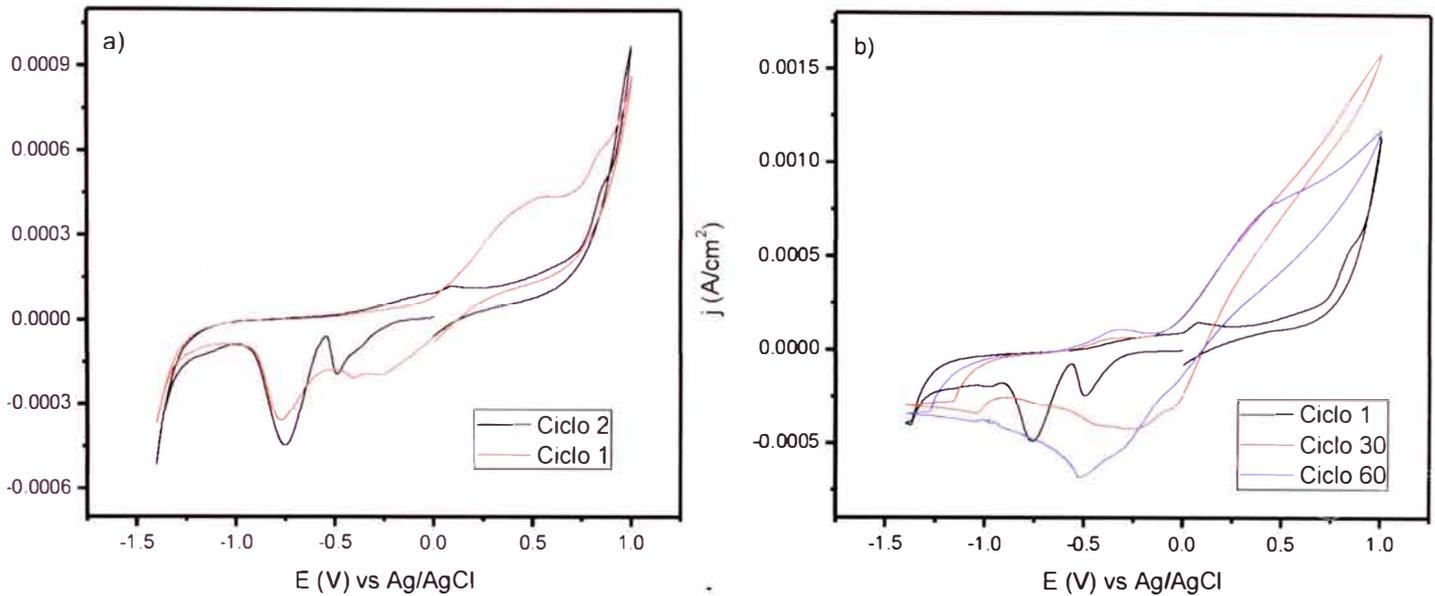


FIGURA 37.- Electropolimerización del pirrol sobre cobre a una concentración de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ del monómero a una velocidad de 10 mV s^{-1} para a) 1 y 2 ciclos y b) 1, 30 y 60 ciclos usando como medio una solución de acetato de sodio $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ pH 8.

9.2.2.- Electropolimerización del pirrol sobre cobre usando como medio Buffer de Fosfato

Debido a la previa pasivación realizada del cobre, es posible el crecimiento del polímero sobre su superficie, en la FIGURA 38 a) se observa el primer y segundo ciclo correspondientes a la polimerización. Es claro que la reacción de disolución del cobre es menor en comparación a las presentadas en el proceso de pasivamiento, esto debido a que sus corrientes anódicas son considerablemente bajas en presencia del monómero. Estas corrientes anódicas se incrementan a un valor aproximado de 90 mV vs un electrodo de referencia de Ag/AgCl , que es consistente con la oxidación del monómero, un segundo pico es observado a un valor cercano a 1300 mV , esto también correspondiente a una segunda oxidación del pirrol. Similar comportamiento se da para los ciclos consecuentes, FIGURA 38 b), donde es notorio el aumento de la densidad de corriente en el sentido anódico y de la capacitancia del sistema conforme se aumentan los números de ciclos, este comportamiento es típico de la sobredeposición de polímeros conductores, donde el incremento de la conductividad del material y cambios estructurales inducidos durante la oxidación son ocasionados por estos.

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

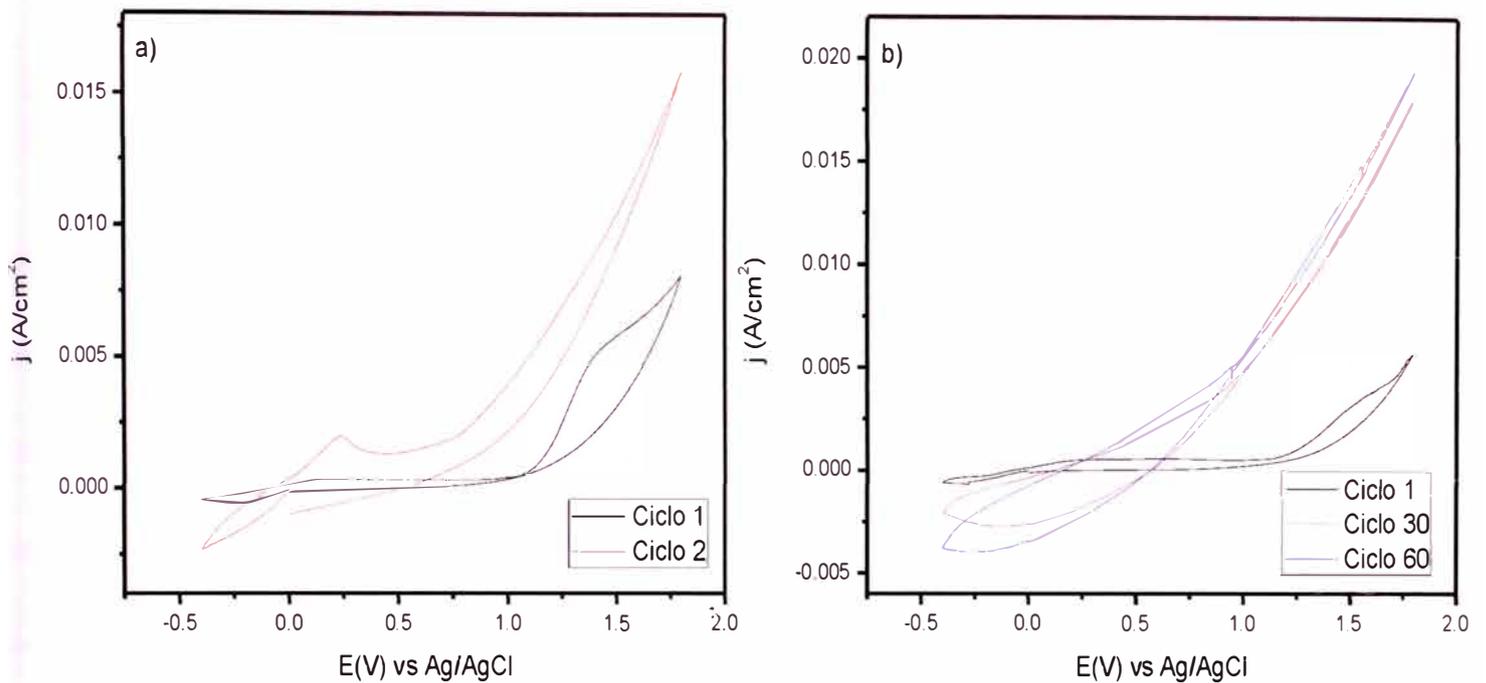


FIGURA 38.- Electropolimerización del pirrol sobre cobre a una concentración de 0,5 mol L⁻¹ del pirrol a una velocidad de 10 mV s⁻¹, a) 1 y 2 ciclos y b) 1, 30 y 60 ciclos usando como medio Buffer de Fosfato pH 4 de una concentración de Dihidrogenofosfato de Sodio de 0,10 mol L⁻¹ e Hidrógeno fosfato de Sodio de 0,10 mol L⁻¹.

9.2.3.- Electropolimerización del pirrol sobre cobre usando como medio Ácido Oxálico.

El proceso de electropolimerización del pirrol sobre cobre en este caso se lleva a una ventana de potencial entre 0,4 y 0,9 V, en la FIGURA 39 a) se presenta los voltamperogramas correspondientes a 1 y 2 ciclos donde a un potencial de 630 mV inicia un aumento significativo de la densidad de corriente, este es el potencial donde la formación del Ppy por medio de su oxidación se da. En los siguientes voltamperogramas mostrados para los ciclos 1, 30 y 60, FIGURA 39 b) la intensidad de la densidad de corriente sigue aumentando conforme con el número de ciclos, y ya es observable sobre el electrodo de trabajo las películas debidas al Ppy. De igual manera que los casos anteriores, es observable un gran aumento de la capacitancia de los voltamperogramas

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

obtenidos, esto es consecuencia del depósito de un material conductor como el Polipirrol sobre el cobre.

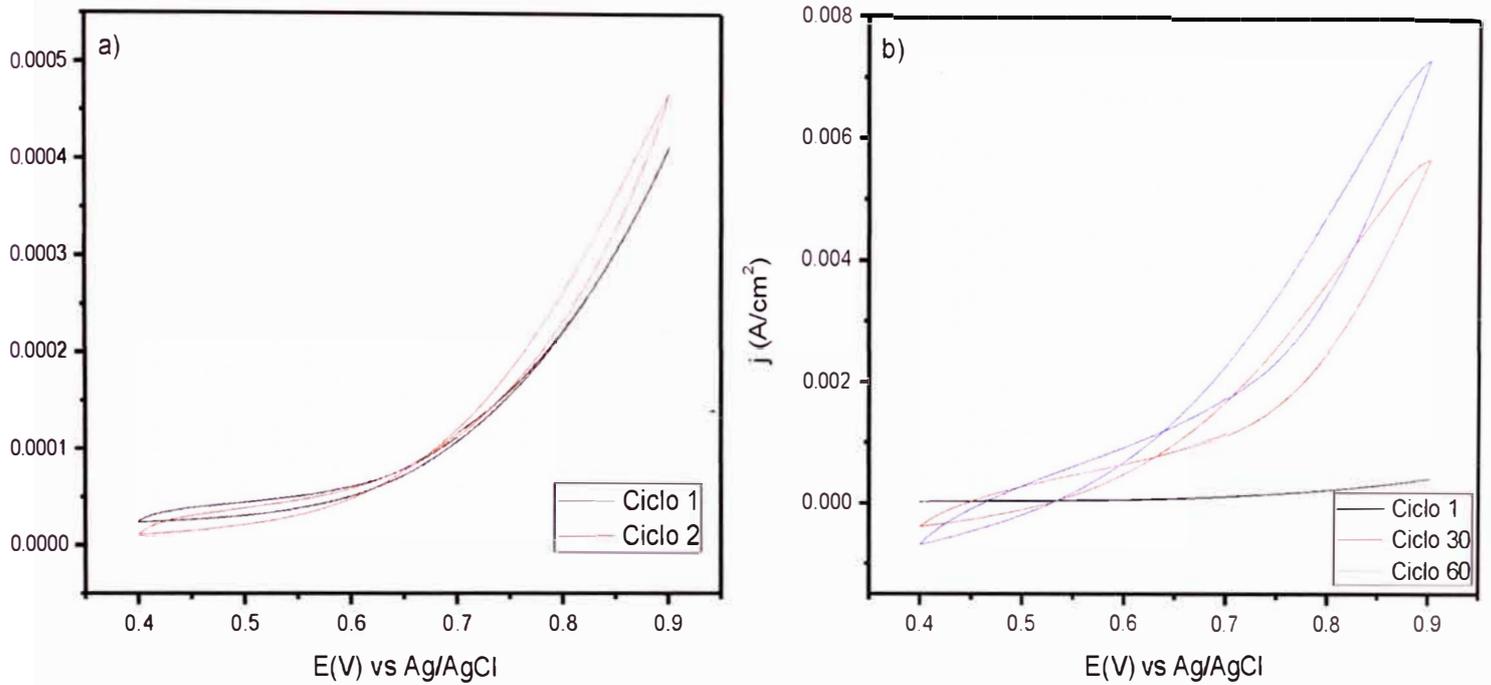


FIGURA 39.- Electropolimerización del pirrol sobre cobre a una concentración de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ del monómero a una velocidad de 10 mV s^{-1} para a) 1 y 2 ciclos y b) 1, 25 y 50 ciclos usando como medio ácido oxálico $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 1.

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

9.3.- Caracterización de las películas de Polipirrol.

Para caracterizar las películas formadas se tomaron muestras significativas de las placas protegidas por el Ppy y se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido de Campo Inducido y Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (FESEM - EDS) y un Espectroscopio Raman.

9.3.1.- Microscopio Electrónico de Barrido de campo inducido.

La caracterización morfológica se realizó sobre la superficie del cobre pulido y sobre las familias de Ppy ya formadas. Las imágenes obtenidas sobre la superficie del cobre pulido muestran una superficie metálica con rayaduras propias del proceso de lijado.

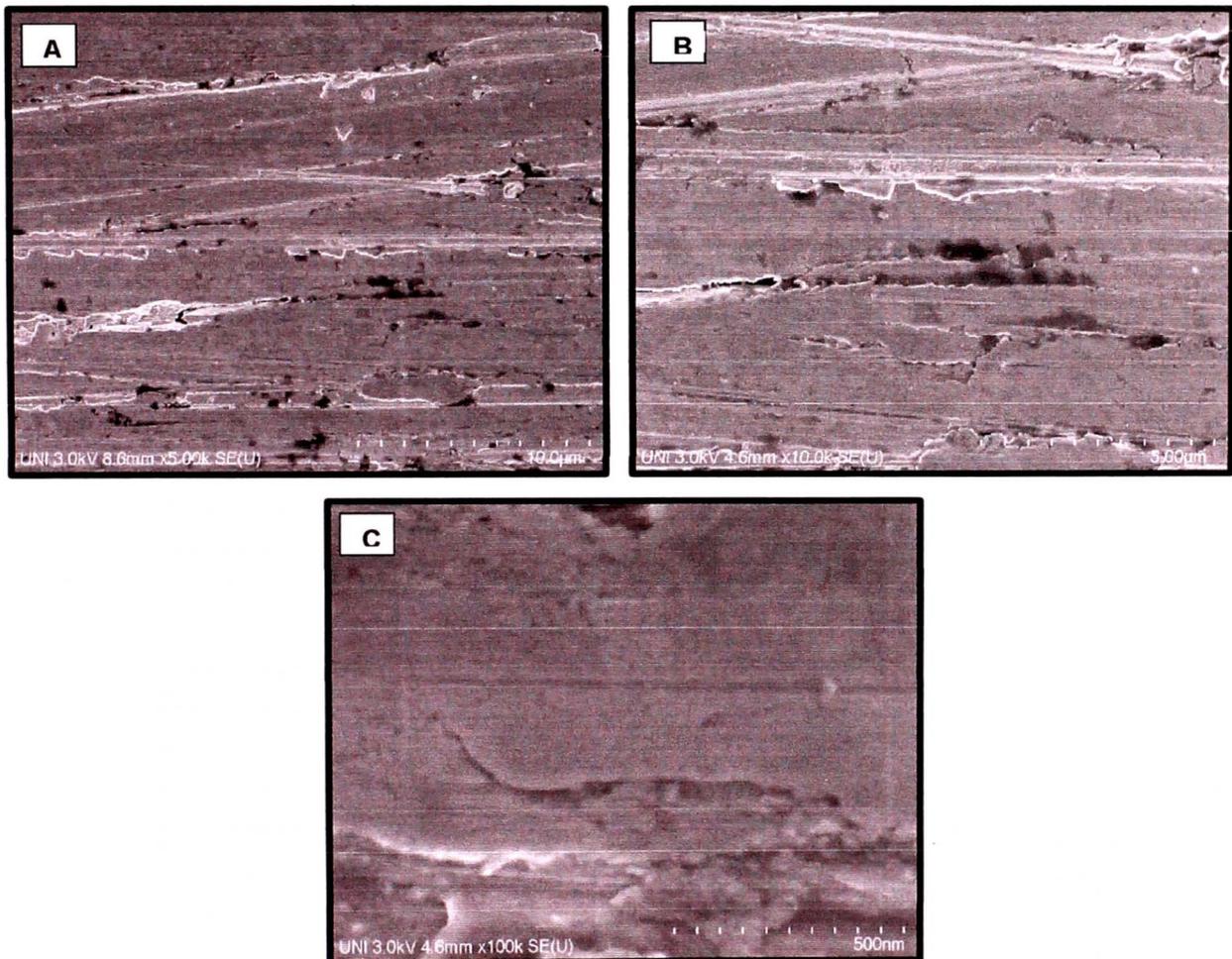


FIGURA 40.- Micrografías FESEM de las placas de cobre pulidas observadas a un aumento de a) 10μm, b) 5μm y c) 500nm.

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

Mientras que, para los depósitos de Ppy sobre estas placas de cobre, se obtuvo para las tres familias de polimerización una morfología muy similar como se observa en la

FIGURA 41.

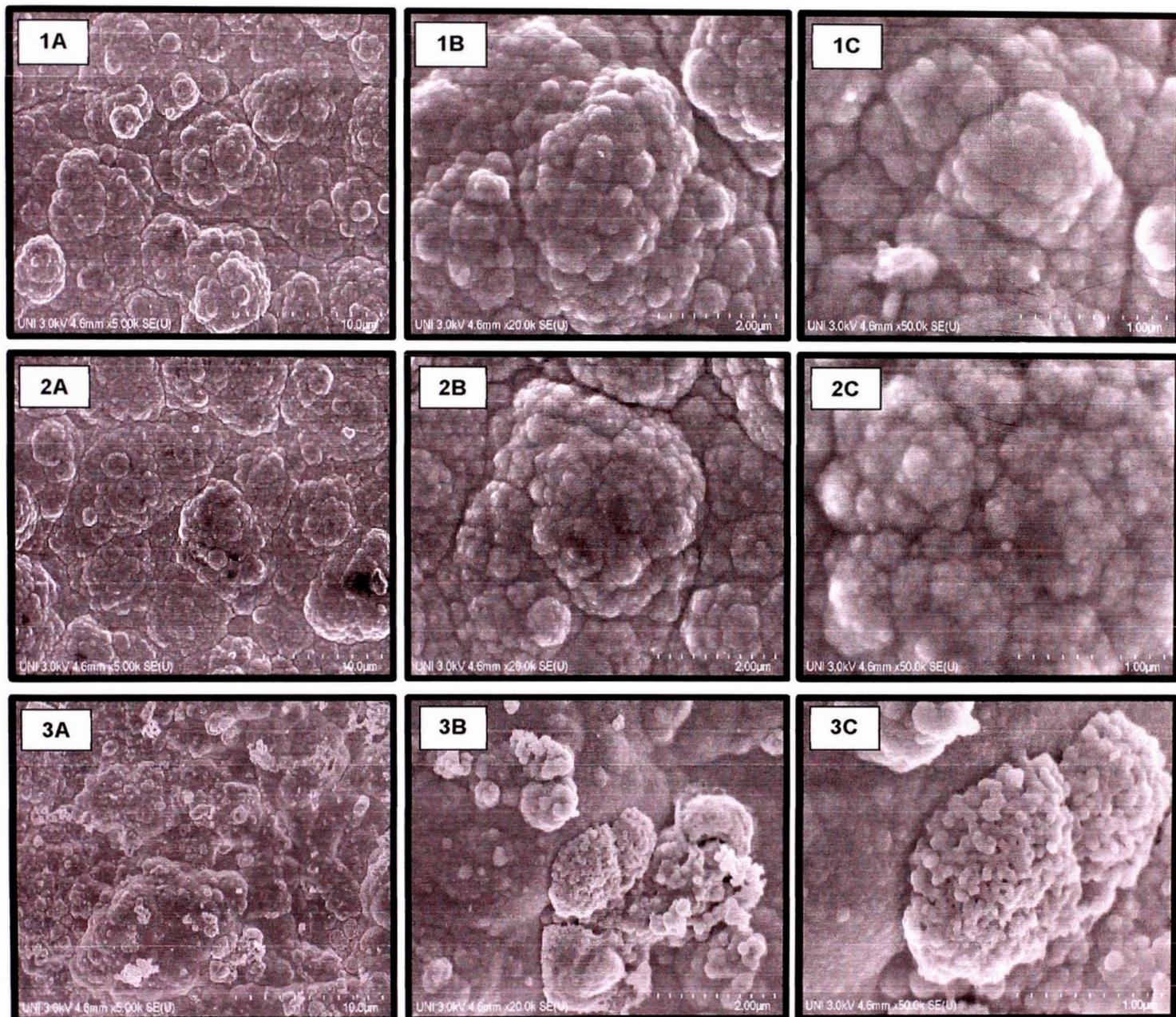


FIGURA 41.- Micrografías FESEM para: 1) Ppy-Aox, 2) Ppy-BFS y 3) Ppy-Acs, electropolimerizados sobre cobre usando como medio ácido oxálico $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 1, Buffer de Fosfato pH 4 de una concentración de Dihidrogenofosfato de Sodio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e Hidrógeno fosfato de sodio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ y solución de acetato de sodio $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ pH 8.

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

Las 3 familias de Ppy fueron sintetizadas mediante un proceso similar de pasivamiento y electrodeposición, solo variando el electrolito, en las FIGURA 41-1 y FIGURA 41-2 correspondientes a los crecimientos realizados sobre cobre en ácido oxálico y Buffer de Fosfato respectivamente, las películas muestran una estructura tipo coliflor con un rango de tamaño entre 4 y 6 μm de diámetro para los racimos formados por el Ppy [70]. Mientras que en la FIGURA 41-3 correspondiente al crecimiento realizado sobre cobre en acetato de sodio, la estructura es globular con un rango de tamaño entre 1 y 4 μm para los grupos formados por el Ppy [70].

9.3.2.- Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X.

Los resultados obtenidos muestran una composición similar para las familias obtenidas de películas de Ppy electrodepositadas sobre cobre en diferentes medios, los espectros obtenidos son mostrados en la FIGURA 42.

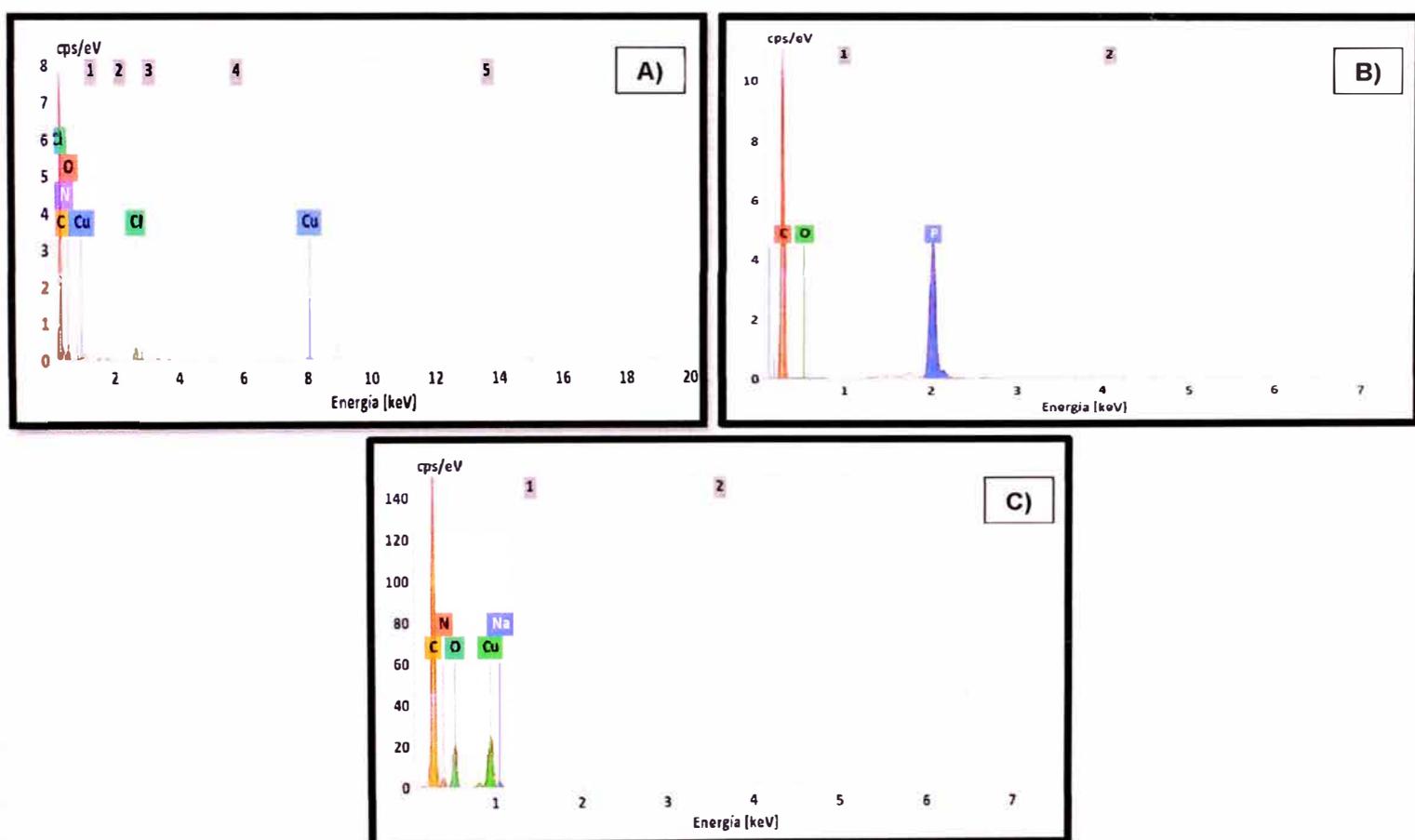


FIGURA 42.- Espectros EDS de las películas obtenidas de Ppy sobre cobre: A) Ppy-Aox, B) Ppy-BFS y C) Ppy-Acs.

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

De igual manera, los porcentajes obtenidos para cada placa analizada se muestran en la Tabla 1, correspondientes a los espectros mostrados en la FIGURA 42.

Tabla 1.- Composición elemental en masa de las placas de cobre cubiertas por Ppy en ácido oxálico $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 1, Buffer de Fosfato pH 4 de una concentración de Dihidrogenofosfato de Sodio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e Hidrógeno fosfato de sodio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ y solución de acetato de sodio $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ pH 8.

Placa	Elemento	Porcentaje (%)
Ppy-Aox	Carbono	65.88
	Nitrógeno	17.38
	Oxígeno	14.21
	Cobre	1.30
	Cloro	1.24
Ppy-Bfs	Carbono	66,86
	Oxígeno	26,44
	Fósforo	6,69
Ppy-Acs	Carbono	44,50
	Nitrógeno	12,45
	Oxígeno	15,99
	Cobre	26,01
	Sodio	1,06

9.3.3.- Espectroscopía Raman

Se realizó espectroscopía RAMAN para la caracterización de las películas pasivantes de cobre y de las películas de Ppy sintetizadas. En la FIGURA 43, 44 y 45 se muestran los espectros obtenidos para una solución de Buffer de Fosfato pH 4 de una concentración de Dihidrogenofosfato de Sodio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e Hidrógeno fosfato de sodio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, ácido oxálico $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 1 y una solución de acetato de sodio $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ pH 8 respectivamente, utilizando un láser de 532 nm y una potencia de 25%. En el espectro mostrado en la FIGURA 43, se señalan los picos correspondientes a especies fosfatadas y óxidos de cobre pasivantes, el pico señalado a 1065 cm^{-1} es asociado a una vibración de estiramiento simétrico del OPO correspondiente al fosfato, las bandas observadas a 987 cm^{-1} y 924 cm^{-1} son asignadas al estiramiento simétrico del fosfato, la señal obtenida a 861 cm^{-1} corresponde a modos de deformación de hidróxilos tales como el CuOH, los picos intensos observados a 635 cm^{-1} y a 546 cm^{-1} son asociados a la contribución del Cu_2O en la superficie del cobre, el pico señalado a 445 cm^{-1} se atribuye a un modo de vibración simétrico del $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ y el pico señalado a una longitud de onda de alrededor de 287 cm^{-1} se asocia al CuO sobre la superficie del cobre [71]–[74]. En la FIGURA 44 los picos señalados corresponden a los presentes en los distintos tipos de resonancias presentes en oxalatos de cobre y óxidos de cobre formados. A una longitud de onda de 919 cm^{-1} el pico señalado corresponde a la vibración simétrica en O-C=O y C-O, a 821 cm^{-1} el pico señalado corresponde a la vibración antisimétrica ocasionada por el enlace C-C presente en este oxalato, a 555 cm^{-1} el pico observado es asociado al estiramiento ocasionado por el grupo C-C-O en la estructura [75]–[77]. Los picos restantes observados a una longitud de onda de 501 cm^{-1} 282 cm^{-1} , que también están presentes en el espectro A), se asocian a la contribución de Cu_2O y CuO formados. En la FIGURA 45, se presenta el espectro correspondiente a las películas pasivantes producidas en solución de acetato de sodio, este no presenta picos definidos, los señalados a 1308 , 632 y alrededor de 289 cm^{-1} se atribuyen a las vibraciones presentes en los óxidos de cobre y a la contribución del Cu_2O y del CuO, al no ser picos definidos se propone que la pasivación en este medio no resulta tan efectiva a comparación de sus similares.

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

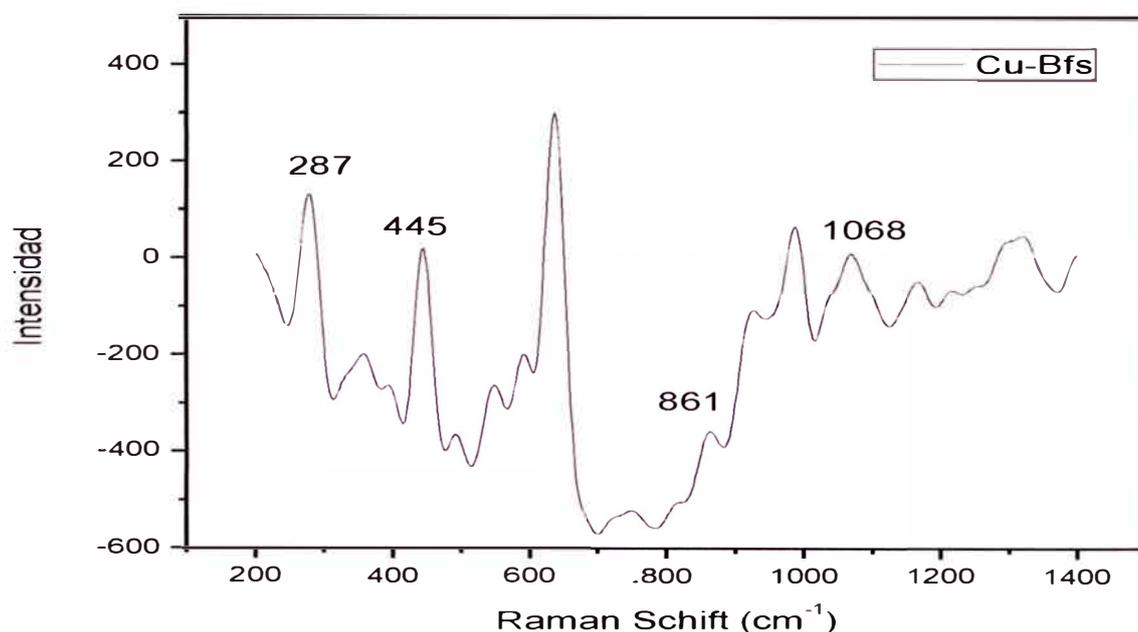


FIGURA 43.- Espectroscopía RAMAN de las películas pasivantes formadas sobre cobre en solución de Buffer de Fosfato pH 4 de una concentración de Dihidrogenofosfato de Sodio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e Hidrógeno fosfato de sodio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, utilizando un láser de 532 nm y una potencia de 25% .

Tabla 2.- Picos asignados mediante Espectroscopía RAMAN de las películas pasivantes formadas sobre cobre en solución de Buffer de Fosfato pH 4 de una concentración de Dihidrogenofosfato de Sodio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e Hidrógeno fosfato de sodio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, utilizando un láser de 532 nm y una potencia de 25% .

Modo vibracional asociado	Raman Schift (cm^{-1})	Raman Schift (cm^{-1}) Referenciado
OPO	1068	1054
CuOH	861	877
$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$	445	450
CuO	287	300

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

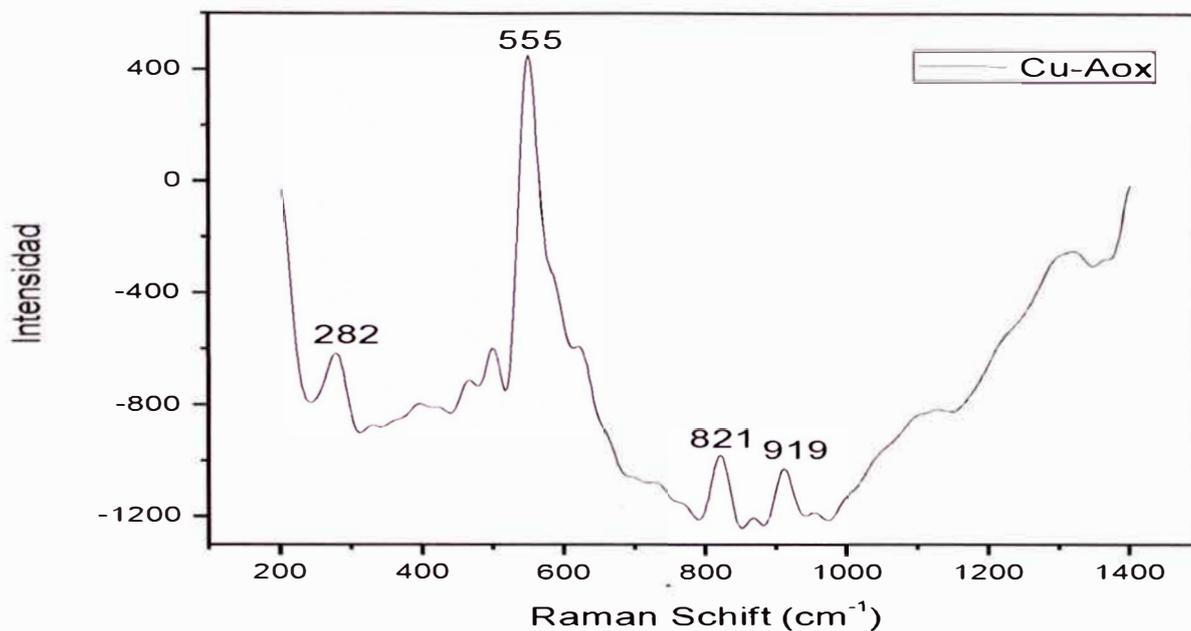


FIGURA 44.- Espectroscopía RAMAN de las películas pasivantes formadas sobre cobre en ácido oxálico $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 1, utilizando un láser de 532 nm y una potencia de 25%.

Tabla 3.- Picos asignados mediante Espectroscopía RAMAN de las películas pasivantes formadas sobre cobre en ácido oxálico $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 1, utilizando un láser de 532 nm y una potencia de 25%.

Modo vibracional asociado	Raman Schiff (cm^{-1})	Raman Schiff (cm^{-1}) Referenciado
O-C=O	919	922
C-C	821	833
C-C-O	555	559
CuO	282	300

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

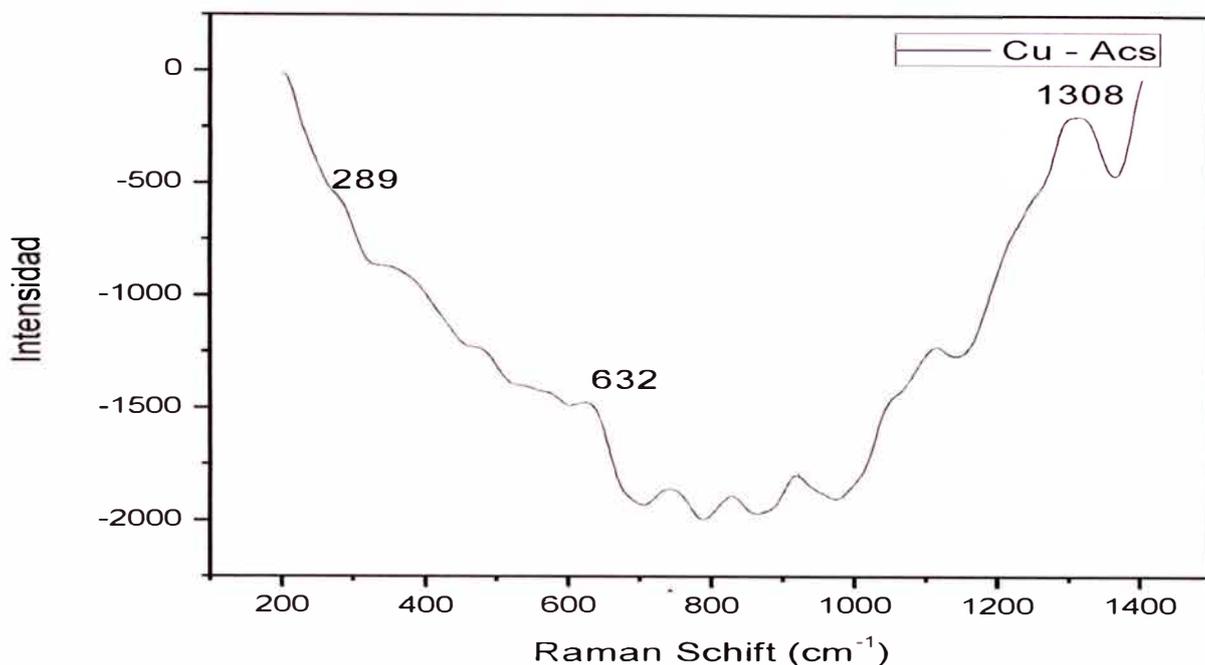


FIGURA 45.- Espectroscopía RAMAN de las películas pasivantes formadas sobre cobre en solución de acetato de sodio $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ pH 8, utilizando un láser de 532 nm y una potencia de 25%.

Tabla 4.- Picos asignados mediante Espectroscopía RAMAN de las películas pasivantes formadas sobre cobre en solución de acetato de sodio $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ pH 8, utilizando un láser de 532 nm y una potencia de 25%.

Modo vibracional asociado	Raman Shift (cm^{-1})	Raman Shift (cm^{-1}) Referenciado
CO	1308	1325
Cu ₂ O	632	622
CuO	289	300

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

La FIGURA 46 indica los espectros Raman de las diferentes familias de Ppy, presentando una tendencia muy marcada en sus picos, en todos los casos se utilizó un láser de 785 nm y una potencia de 25%. El pico intenso en 1530 cm^{-1} es asignado al estiramiento del monómero pirrol en la estructura del polímero en su forma oxidada, el polipirrol, a través del enlace C=C [78]. Además de esta banda, en una longitud onda de 1312 cm^{-1} se aprecia otro pico intenso, siendo este asignado al estiramiento provocado por el anillo en su estructura básica [78]. Por otro lado la señal obtenida a 1240 cm^{-1} es atribuido a la deformación fuera del plano correspondiente a la vibración del grupo CH, el pico señalado en una longitud de onda de 1045 cm^{-1} es atribuido a una débil deformación del plano NH, y la banda correspondiente a 932 cm^{-1} corresponde a la deformación provocada por el CH en el plano del pirrol [79][80].

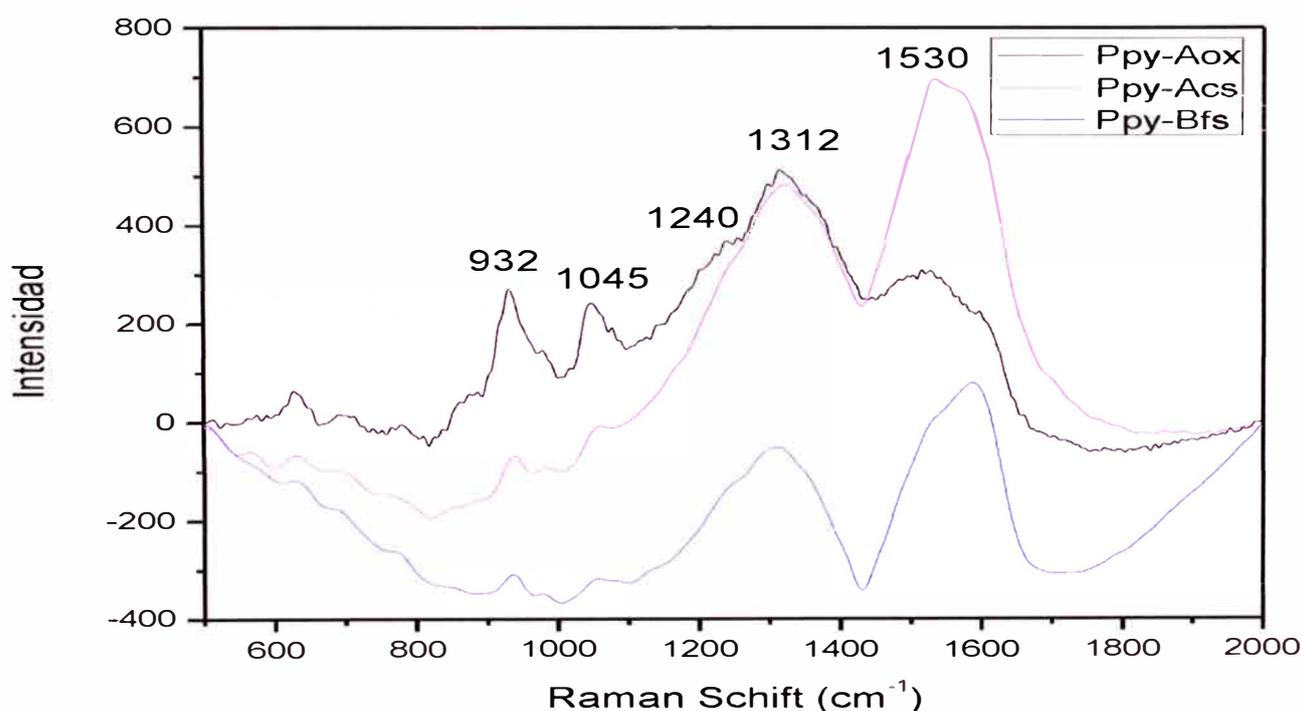


FIGURA 46.- Espectroscopía RAMAN de las películas de Ppy electrodepositadas sobre cobre: A) Ppy-Acs, B) Ppy-Aox y C) Ppy-Bfs, utilizando un láser de 785 nm y una potencia de 25%.

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

Tabla 5.- Picos asignados mediante Espectroscopía RAMAN en las películas sintetizadas de Polipirrol.

Modo vibracional asociado	Raman Schiff (cm⁻¹)	Raman Schiff (cm⁻¹) Referenciado
-C=C-	1530	1576
Ppy+	1312	1320
CH fuera del plano	1240	1241
NH en el plano	1045	1052
CH en el plano	932	974

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

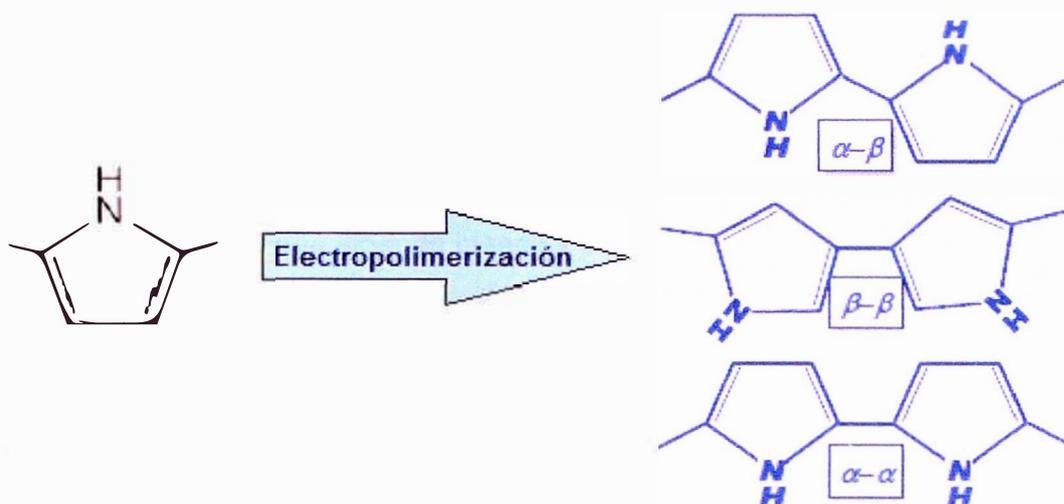


FIGURA 47.- Estructura básica del Pirrol y formas del Polipirrol [81].

9.4.- Evaluación de la inhibición de la corrosión del cobre mediante técnicas electroquímicas

9.4.1.- Cambios en el Potencial de Circuito Abierto (OCP)

Se realizó la medida de la variación del Potencial de Circuito Abierto durante 86400 segundos (24 horas) para las placas de Ppy depositado sobre cobre y también para una placa de cobre metálico que sirve de blanco y punto de comparación. Estas mediciones fueron realizadas en solución de NaCl al 3% y los resultados son mostrados en la FIGURA 48.

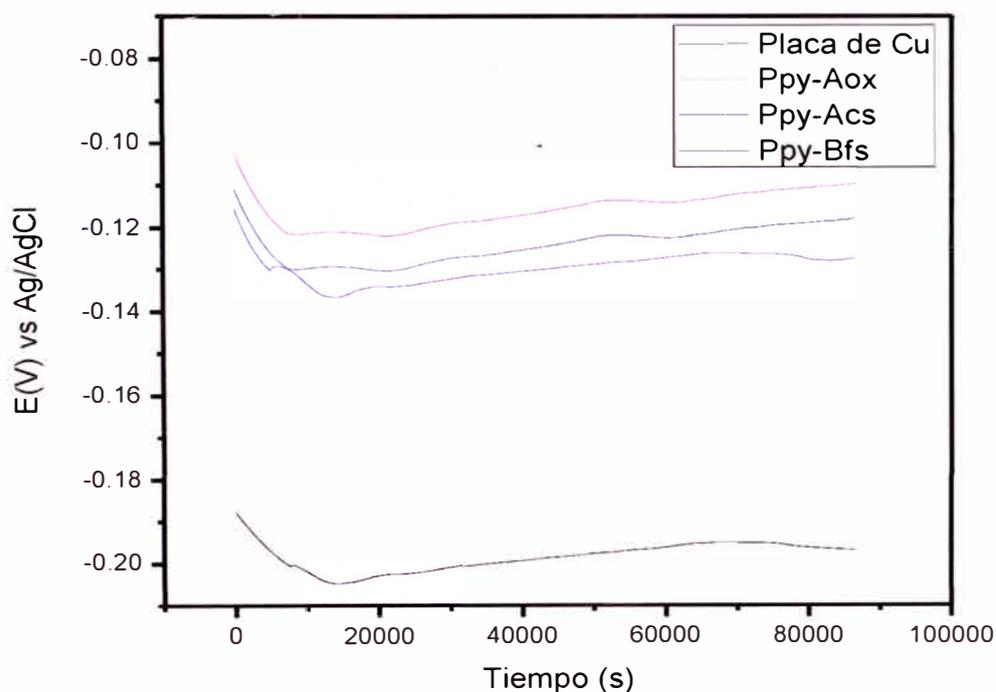


FIGURA 48.- Medidas del Potencial de Circuito Abierto (OCP) para una placa de cobre metálico, Ppy-Aox, Ppy-Acs y Ppy-Bfs, en solución de NaCl al 3%.

Se observa según los resultados obtenidos que las placas de cobre tratadas empiezan y terminan la medición del OCP a un potencial parecido, alrededor de -0,11 V para el inicio y -0,12 V para el final versus un electrodo de referencia de Ag/AgCl, mientras que la placa de cobre metálico no tratada con el Ppy inicia a un potencial aproximado de -0,18 y luego de 24 horas de medición se estabiliza en -0,19 V.

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

9.4.2.- Evaluación de los parámetros de corrosión mediante el método de Pendientes de Tafel.

Se estudiaron los parámetros de corrosión para cada placa protegida con el polímero Polipirrol (Ppy) en solución de NaCl 3%, se muestran las tablas de los resultados obtenidos y las gráficas de las Pendientes de Tafel para las mejores muestras de cada familia respecto a la velocidad de corrosión.

Tabla 6.- Resultados de las mediciones de polarización potenciodinámica en NaCl 3% de las placas de cobre recubiertas por Ppy en Bufer fosfato de Sodio pH 4 de una concentración de Dihidrogenofosfato de Sodio de 0,10 mol L⁻¹ e Hidrógeno fosfato de sodio de 0,10 mol L⁻¹.

Muestras analizadas	ba (V dec ⁻¹)	bc (V dec ⁻¹)	-E corr (V)	J corr (μA cm ⁻²)	Rp (Ωcm ²)	P(%)	PE%	CR (mm/año)
Cobre	0,089	0,055	0,170	1.796	69,3	-	-	0,907
10 ciclos	0,086	0,051	-0,189	0,987	128,2	0.500	45.9	0.011
20 ciclos	0,078	0,041	-0,149	0,585	155,2	0.682	55.3	0,014
30 ciclos	0,070	0,053	-0,141	0,851	145,2	0.781	52.3	0,019
40 ciclos	0,069	0,050	-0,185	0,331	212,2	0.035	67.3	0,007
50 ciclos	0,072	0,442	-0,165	0,665	152,1	1.176	54.4	0,184
60 ciclos	0,081	0,018	-0,158	1,13	112,1	1.275	38.2	0,264

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

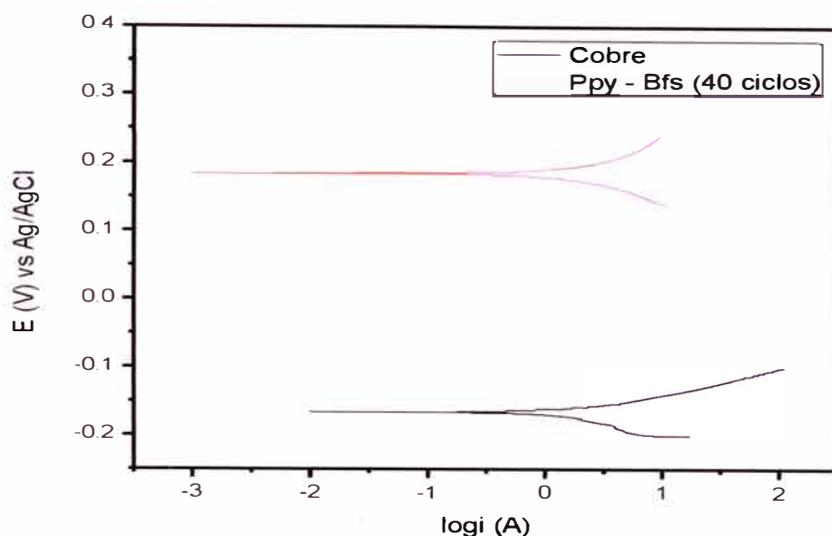


FIGURA 49.- Curvas de polarización potenciodinámica tomadas en NaCl 3% para una placa de cobre metálico y placa de cobre recubierta por Ppy en solución de Bufer fosfato de Sodio pH 4 de una concentración de Dihidrogenofosfato de Sodio de 0,10 mol L⁻¹ e Hidrógeno fosfato de sodio de 0,10 mol L⁻¹.

Tabla 7.- Resultados de las mediciones de polarización potenciodinámica en NaCl 3% de las placas de cobre recubiertas por Ppy en solución de Acetato de Sodio 0,25 mol L⁻¹ pH 8.

Muestra	ba (V dec ⁻¹)	bc (V dec ⁻¹)	-E corr (V)	J corr (μA cm ⁻²)	Rp (Ωcm ²)	P	PE%	CR (mm/año)
Cobre	0,089	0,055	0,170	1.796	69,3	-	-	0,907
10 ciclos	0,030	0,084	-0.0897	1,346	120,2	0.696	42.3	0.098
20 ciclos	0,045	0,030	-0,057	1,384	141,1	0.543	51.0	0,089
30 ciclos	0,028	0,159	-0,097	1,12	131,3	0.431	47.2	0,056
40 ciclos	0,025	0,126	-0,095	1,151	142,6	0.519	51.4	0,070
50 ciclos	0,041	0,100	-0.074	1,946	212,7	0.126	67.4	0,045
60 ciclos	0,029	0,029	-0,067	1,138	119,3	0.973	41.9	0,101

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

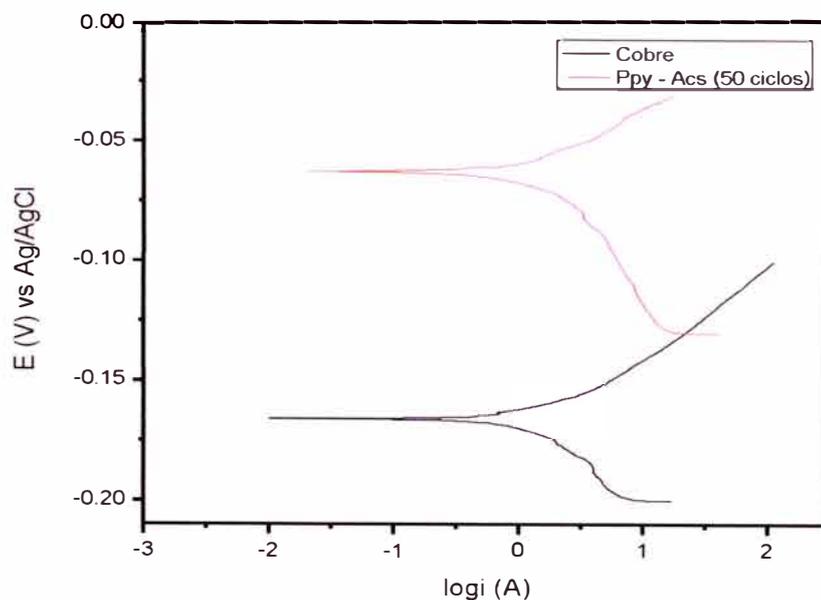


FIGURA 50.- Curvas de polarización potenciodinámica tomadas en NaCl 3% para una placa de cobre metálico y placa de cobre recubierta por Ppy en solución de Acetato de sodio 0,25 mol L⁻¹ pH 8.

Tabla 8.- Resultados de las mediciones de polarización potenciodinámica en NaCl 3% de las placas de cobre recubiertas por Ppy en solución de Ácido oxálico 0,3 mol L⁻¹ a pH 1.

Muestra	ba (V dec ⁻¹)	bc (V dec ⁻¹)	-E corr (V)	J corr (μA cm ⁻²)	Rp (Ωcm ²)	P	PE%	CR (mm/año)
Cobre	0,089	0,055	0,170	1.796	69,3	-	-	0,907
10 ciclos	0,084	0,045	-0,131	1,407	151,1	0.190	54.1	0,033
20 ciclos	0,242	0,050	-0,062	1,152	131,3	0.013	47.2	0,012
30 ciclos	0,058	0,034	-0.275	1.185	128,3	0.058	46.0	0,020
40 ciclos	0,053	0,016	-0,062	1,190	278,3	6.15x10 ⁻³	75.1	0,004
50 ciclos	0,065	0,049	-0,096	1,169	146,2	0.049	52.6	0,016
60 ciclos	0,036	0,032	-0,153	1,177	109,8	0.822	36.9	0,176

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

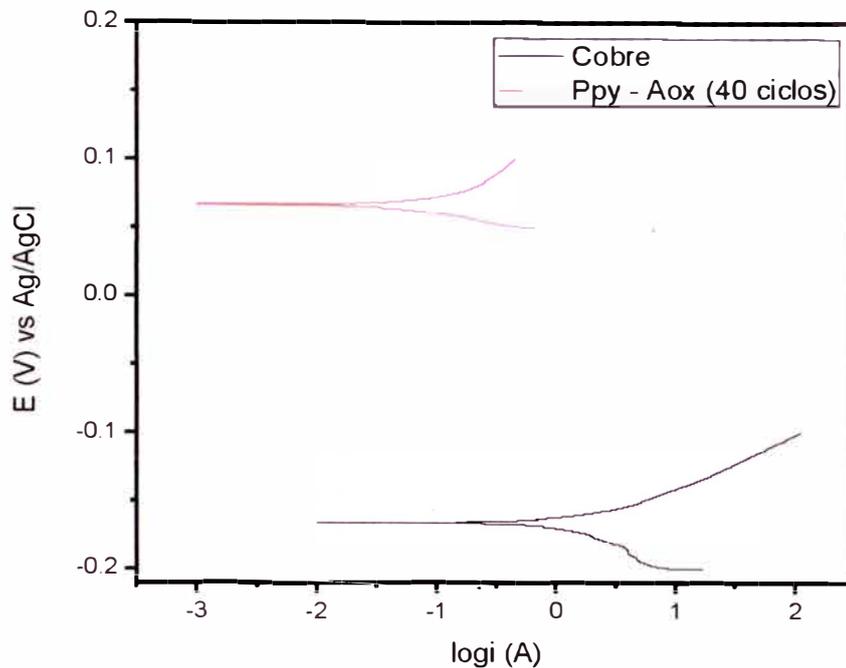


FIGURA 51.- Curvas de polarización potenciodinámica tomadas en NaCl 3% para una placa de cobre metálico y placa de cobre recubierta por Ppy en solución de Ácido oxálico $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 1.

Los resultados mostrados en la Tabla 6 , Tabla 7 y Tabla 8 dan cuenta de los parámetros obtenidos en base al método de Pendientes de Tafel, las velocidades óptimas de corrosión son de 0,007, 0,045 y 0,004 milímetros de cobre por año para las placas de cobre protegidas con Ppy en buffer fosfato de sodio, acetato de sodio y ácido oxálico respectivamente, mientras que la velocidad de corrosión medida para una placa de cobre fue de 0,907 milímetros de cobre por año. En la FIGURA 52 se muestra el esquema de recubrimiento de las placas de cobre por el Polipirrol, el color negro característico fue obtenido en todas las muestras obtenidas.

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

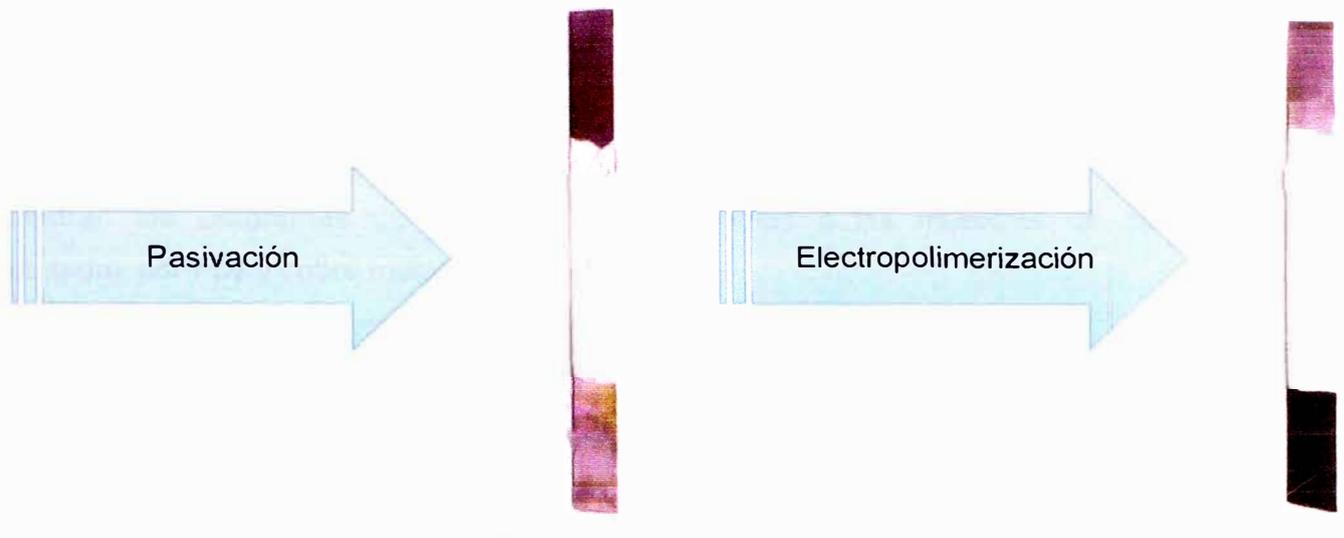


FIGURA 52.- Esquema del proceso de recubrimiento del cobre por el Polipirrol.

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

9.4.3.- Estudios de Impedancia Electroquímica (EIS)

Los resultados obtenidos por los Estudios de Impedancia Electroquímica, proveen información sobre los comportamientos capacitivos y resistivos de la interfase de las placas de cobre y del cobre protegido por Ppy, y hacen posible estimar una idea respecto al comportamiento de nuestras placas frente a la corrosión. En la FIGURA 53, se muestran los Diagramas de Nyquist correspondientes a las muestras de cobre protegidas por Ppy y cobre metálico.

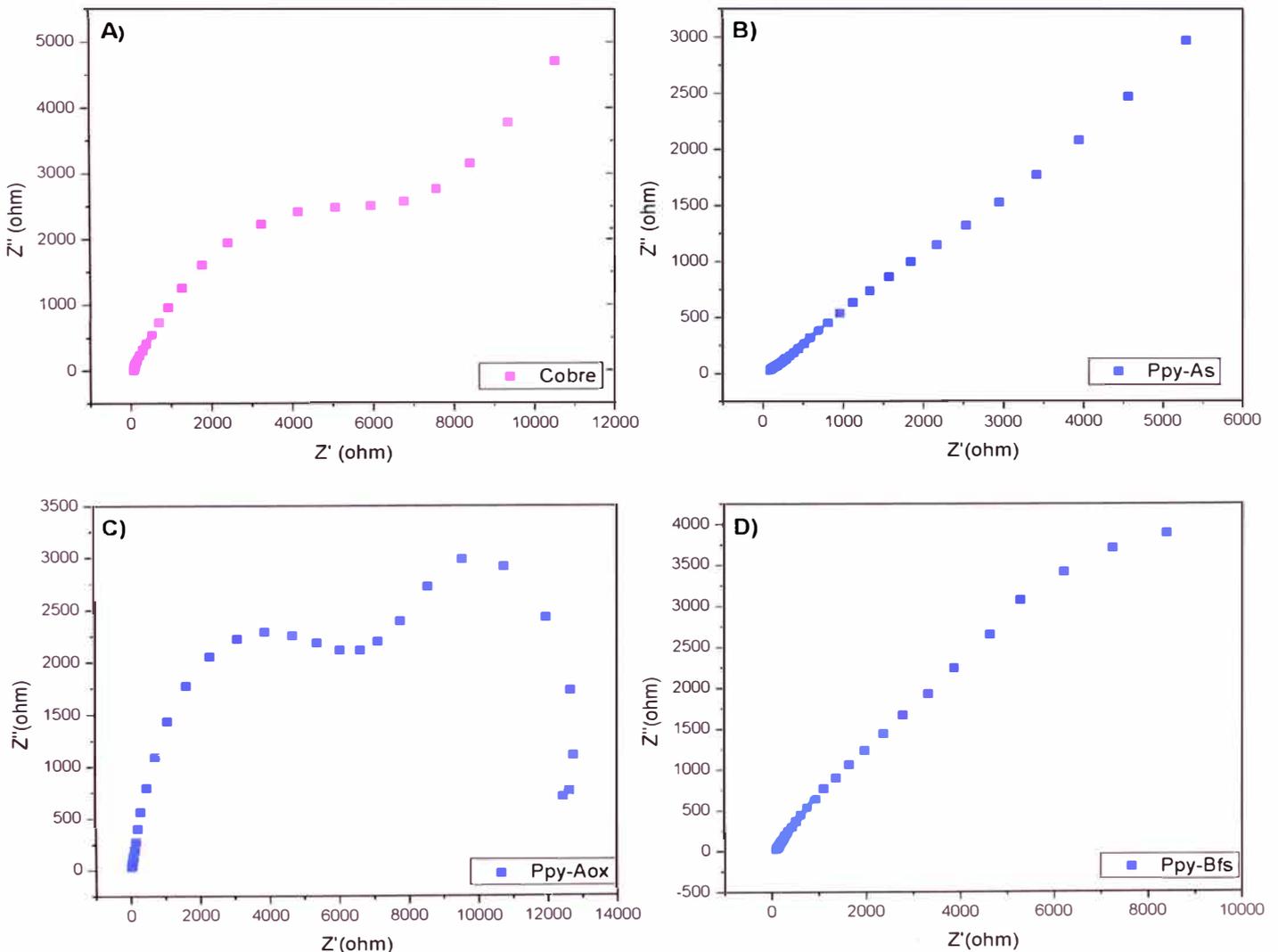


FIGURA 53.- Diagramas de Nyquist obtenidos para cobre metálico y las películas de Ppy depositadas sobre cobre, A) Cobre, B) Ppy crecido en solución de acetato de sodio $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ pH 8, C) Ppy crecido en solución de ácido oxálico $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 1 y D) Ppy crecido en solución de Buffer de Fosfato pH 4 de una concentración de Dihidrogenofosfato de Sodio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e Hidrógeno fosfato de sodio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

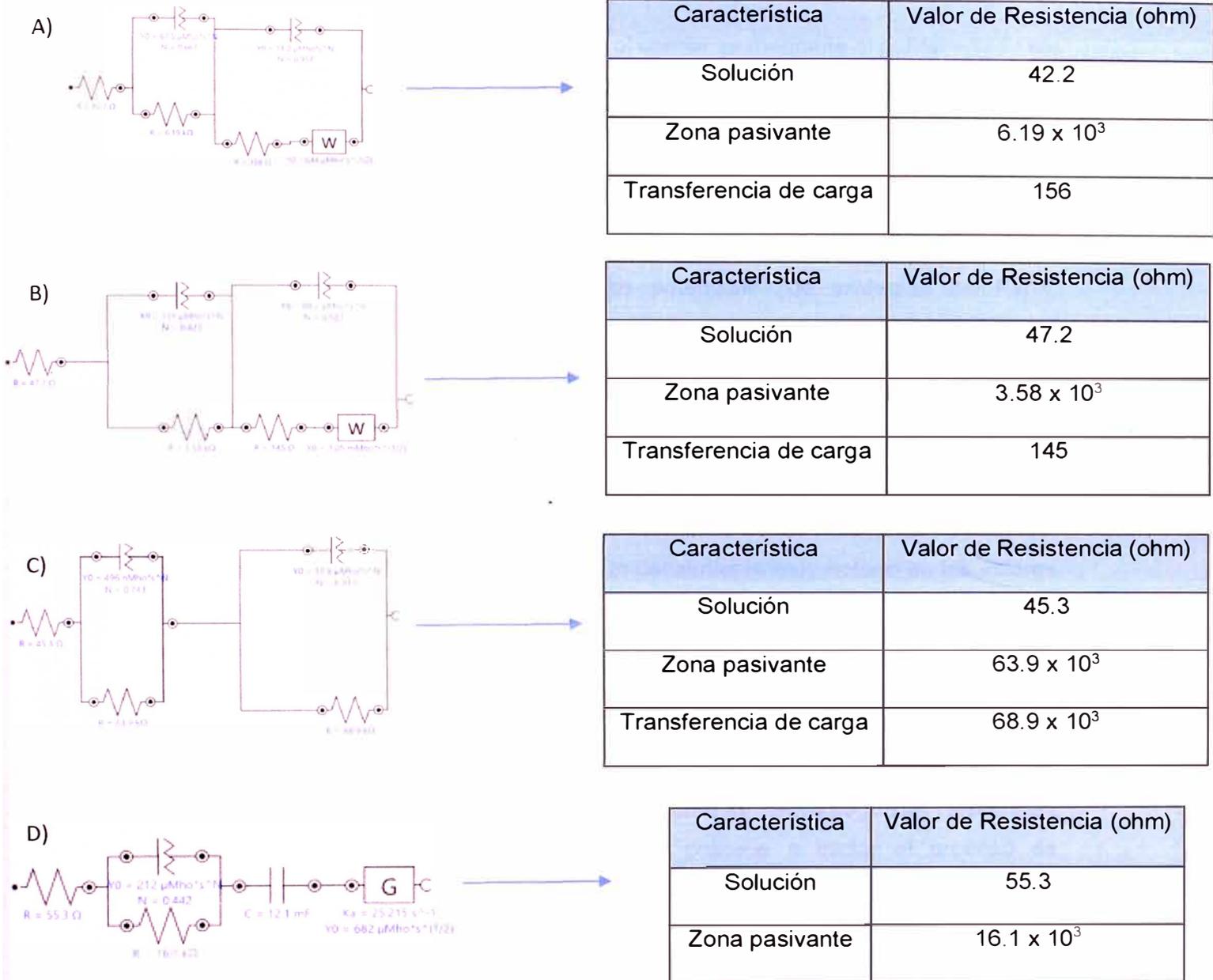


FIGURA 54.- Circuitos equivalentes usados para simular los datos de impedancia para A) cobre metálico, B) Ppy crecido en solución de acetato de sodio $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ pH 8, C) Ppy crecido en solución de ácido oxálico $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 1 y D) Ppy crecido en solución de Buffer de Fosfato pH 4 de una concentración de Dihidrogenofosfato de Sodio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e Hidrógeno fosfato de sodio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ y sus correspondientes valores de resistencias eléctricas.

10.- Discusiones

El procedimiento para la formación del Polipirrol comienza mediante el pulimiento de las placas de cobre, esto con el fin de obtener una superficie homogénea para el depósito de las películas del polímero, seguido por el lavado usando acetona que es utilizada para eliminar rastros de grasa que pueda ocasionar algún tipo de interferencia en nuestras mediciones. La pasivación de cada placa de cobre tomada como muestra es el primer proceso de cambio químico que se realiza, esto debido a que los potenciales de oxidación del cobre son inferiores a los potenciales de oxidación del Pirrol, provocando que al formar el Ppy ocurra la disolución del cobre. Estos picos característicos son mostrados en la FIGURA 31, FIGURA 33 y FIGURA 35, donde se muestran los voltamperogramas correspondientes al cobre, variando estos su forma debido a los diferentes valores de pH de los medios trabajados (ácido oxálico pH 1, bufer fosfato de sodio pH 4 y acetato de sodio pH 8). Así mismo, una vez iniciado el proceso de pasivación, el comportamiento observado es el mismo en los tres medios de trabajo. Al aumentar el número de ciclos se obtiene un decaimiento muy notorio en los valores de densidad de corriente, esto es resultado de la formación de óxidos de cobre y complejos de cobre conformados con los aniones de las sales pasivantes en la superficie de cada muestra, siendo estos compuestos los que actúan como películas pasivantes o protectores del cobre metálico logrando así su pasivación, este procedimiento es detallado en la FIGURA 32, FIGURA 34 y FIGURA 36, donde también son detallados los óxidos de cobre y complejos de cobre formados según las referencias consultadas. Una vez obtenidas las placas se procede a iniciar el proceso de electropolimerización del pirrol, este proceso es realizado también usando como medios los ya mencionados anteriormente a diferentes potenciales. Es necesario recalcar que el comportamiento observado para la síntesis electroquímica del polipirrol, es el contrario al dado en el proceso de pasivamiento, esto porque al aumentar el número de ciclos se obtiene un aumento en la densidad de corriente mediante la técnica de voltamperometría cíclica. Este aumento es ocasionado por el crecimiento de un nuevo material conductor sobre el cobre pasivado, el polipirrol, que al ser un polímero conductor origina un aumento de la capacitancia de los voltamperogramas y del amperaje medido. Luego del proceso son obtenidas las placas recubiertas por el polipirrol negro en cada caso estudiado, este procedimiento fue realizado en 10, 20, 30, 40, 50 y 60 ciclos en los diferentes medios, proceso que es mostrado en la

FIGURA 37, **FIGURA 38** y **FIGURA 39**. Teniendo las películas de Ppy electrodepositadas sobre cobre, se realizaron estudios para caracterizar la composición (Espectroscopía Raman y Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X) y morfología (Microscopio Electrónico de Barrido de Campo Inducido), la Espectroscopía Raman ha demostrado ser una técnica poderosa para la caracterización de este tipo de materiales y sus conjugados, es por ello que los espectros obtenidos son muy similares a los que se pueden revisar en las bibliografías revisadas [82]. Esta técnica se usó para caracterizar las películas pasivantes y el polímero formado, en la FIGURA 43, 44 y 45 se muestran los espectros obtenidos para las películas pasivantes, donde son obtenidos picos notorios e intensos para los procesos de pasivamiento realizados en solución de buffer de fosfato y ácido oxálico, presentando la primera la presencia de vibraciones asociadas al fosfato de cobre y óxidos de cobre sobre la superficie, mientras que la segunda da origen a la formación de señales asociadas a oxalato de cobre y óxidos de cobre, siendo estos compuestos los encargados de “encascarar” al cobre metálico para lograr así su pasivación. En el caso del cobre tratado en solución de acetato de sodio, no se obtuvieron señales notorias, esto es consecuente con la calidad de adhesión del Ppy formado sobre estas placas, y sobre todo con la baja caída de densidad de corriente observada en la FIGURA 32, en comparación con las caídas de corriente observadas en la FIGURA 34 y FIGURA 36, que es muestra de un proceso de pasivación que no es muy efectivo a diferencia de sus similares.

En la FIGURA 46 se muestran los espectros correspondientes a las películas obtenidas y los valores de los picos característicos del Ppy se muestran en la Tabla 5. El pico observado a un valor de 1530 cm^{-1} correspondiente a su longitud de onda de vibración, es asignado al estiramiento del monómero pirrol en la estructura del polímero en su forma oxidada, el polipirrol, a través del enlace C=C, este pico es apreciable en los tres espectros mostrados, siendo esto evidencia de la presencia de este grupo funcional en las familias de polipirrol sintetizadas [83]. Sin embargo, este pico presenta una intensidad notoriamente diferente en la muestra correspondiente al Ppy sintetizado en ácido oxálico, esto debido a que el grupo funcional mencionado se encuentra rodeado de diferentes tipos de compuestos que ocasionan esta ligera variación, el pirrol presenta diferentes tipos de estructuras mostradas en la FIGURA 50, siendo estas diferentes resonancias las que ocasionan este tipo de cambios de intensidad [83]. Además de esta banda, en una longitud onda de 1312 cm^{-1} se aprecia otro pico intenso, siendo este asignado al estiramiento provocado por el anillo en su estructura básica [84]. Las

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

estructuras de polipirrol sintetizadas en bufer fosfato de sodio y acetato de sodio presentan una intensidad similar para esta, sin embargo, la señal obtenida para el polipirrol sintetizado en ácido oxálico varía, esto es consecuencia de la diferente forma de polipirrol lograda y sus formas de vibración [84]. Por otro lado la señal obtenida a 1240 cm^{-1} es atribuida a la deformación fuera del plano correspondiente a la vibración del grupo CH, siendo este pico muy similar en las tres síntesis del polipirrol. El pico que es señalado en una longitud de onda de 1045 cm^{-1} se asocia a una débil deformación del plano NH, siendo este más intenso en la señal obtenida en la síntesis realizada en ácido oxálico. Finalmente la banda correspondiente a 932 cm^{-1} corresponde a la deformación provocada por el CH en el plano del pirrol, señal que también es muy intensa en la muestra correspondiente a la síntesis realizada en ácido oxálico [85]. La espectroscopía Raman da muestra entonces de los picos característicos del polipirrol en las películas formadas en diferentes medios, variando estas señales en intensidad de acuerdo a las diferentes formas obtenidas de este polímero conductor.

Similarmente, el análisis estructural y las imágenes obtenidas por la Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X sobre las muestras de polipirrol correspondientes a cada familia de crecimiento, dan espectros diferentes para todos los casos. Estos espectros, mostrados en la FIGURA 42, informan de la presencia de carbono, nitrógeno, oxígeno, cobre y cloro para el polímero formado en solución de ácido oxálico, esto se atribuye a la presencia del carbono y nitrógeno en las cadenas del polímero ($\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_n$), oxígeno en las especies de oxalato producto de la pasivación previa y dado que esta prueba fue efectuada luego de los estudios de pendientes de Tafel e impedancia, el cloro mostrado en el espectro fue probablemente adsorbido sobre la superficie debido a dichas pruebas que fueron efectuadas en solución de cloruro de sodio. Por otro lado, el análisis efectuado sobre el Ppy depositado en solución de Buffer de Fosfato, muestra la presencia de carbono, oxígeno y fósforo. El espectro correspondiente a carbono es atribuido a la forma del polímero depositado sobre el cobre pasivado, mientras que la presencia de oxígeno y fósforo es debida a las películas pasivantes que se encuentran bajo las películas del Ppy, estas películas pasivantes formadas por compuestos fosfatados y óxidos de cobre, proceso que fue detallado en las ecuaciones 1, 2 y 3 y en la FIGURA 34. En el análisis efectuado sobre las placas formadas en solución de acetato de sodio, los espectros muestran la presencia de carbono, nitrógeno, oxígeno, sodio y cobre. La presencia de carbono y nitrógeno es atribuida a la forma del Ppy electrodepositada, mientras que la presencia de oxígeno y sodio se debe de nuevo a las películas pasivantes señaladas y descritos en los picos de la FIGURA 32, la presencia

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

de cobre en el análisis sugiere un recubrimiento de baja efectividad. Cabe resaltar el altísimo porcentaje de presencia del cobre en esta película (26.1%), hecho que sugiere que la presencia de este elemento no es solamente debido a las películas pasivantes formadas, sino a un pobre recubrimiento del metal. Este hecho no ocurre en las otras dos familias y es prueba de que el recubrimiento sobre el metal no es total, lo que pondría a esta familia como el medio menos efectivo para el crecimiento del polipirrol en comparación con los efectuados en solución de bufer fosfato de sodio y ácido oxálico.

La caracterización morfológica fue realizada usando un Microscopio Electrónico de Barrido de Campo Inducido (FESEM), las micrografías obtenidas por este estudio superficial, muestran una variación en los tipos de morfologías formados. Una estructura similar, tipo coliflor, fue observada para las síntesis del polipirrol realizadas en ácido oxálico y en bufer fosfato de sodio, mientras que para la síntesis realizada en acetato de sodio se obtuvo una estructura globular [86], [87]. Las estructuras tipo coliflor del polipirrol de la FIGURA 41-1 y FIGURA 41-2, forman racimos y bloques uniformes alrededor de la placa, mientras que en la FIGURA 41-3 la estructura está hecha por glóbulos no uniformes y dejando espacios entre la placa. Esto da una diferencia notoria en la protección de la placa sobre un ambiente agresivo, que es el objetivo de la síntesis, y es información que luego es demostrada en los estudios de corrosión mediante Pendientes de Tafel. Las mediciones de FESEM, fueron realizadas sobre las placas protegidas con polipirrol que obtuvieron una menor velocidad de corrosión.

El estudio de las propiedades inhibidoras de la corrosión de las diferentes películas de Ppy formadas sobre cobre fueron estudiadas mediante diversas técnicas electroquímicas como el estudio de los cambios en el Potencial de Circuito Abierto (OCP), método de las pendientes de Tafel y estudios de Impedancia Electroquímica (EIS). Los estudios realizados para analizar los cambios en el potencial de circuito abierto (OCP) son mostrados en la FIGURA 48, como puede observarse en ella, los valores del potencial de circuito abierto para las placas cubierta de Ppy son durante todo el proceso de análisis (24 horas) mayores que las medidas para los valores del cobre durante el mismo tiempo, esto indica que las películas sintetizadas provee propiedades anticorrosivas [65]. Estos valores inicialmente tienen una tendencia a descender, esto se da hasta aproximadamente 4 horas de medición, luego del cual los valores de OCP ascienden hasta tomar cada uno de ellos un valore de tendencia. Las placas protegidas por Ppy crecido en solución de ácido oxálico inician la medición a un valor de OCP de -0,10 V para luego seguir una tendencia a un valor aproximado de -0,11 V, las placas protegidas por Ppy crecido en solución de bufer fosfato de sodio en un inicio presentan

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

un valor de OCP de -0,11 V para después de 24 horas de medición tomar un valor de -0,12 V, finalmente, las placas de cobre protegidas por Ppy crecidas en solución de acetato de sodio presentan un valor de OCP de -0,115 V al inicio de la medición para luego de 24 horas seguir una tendencia a un valor aproximado de -0,125 V. Estos valores indican que, la propiedad anticorrosiva se manifiesta eficientemente en comparación a sus similares, en la placa de cobre protegida con Ppy en solución de ácido oxálico, esto al presentar un valor de OCP mayor [65] [88]. Esto es probablemente debido a la penetración de radicales cloruro en la interfase del cobre a través del Ppy [65]. Esto no debería ocurrir en una protección efectiva debido a que el Ppy se encuentra irreversiblemente oxidado, siendo imposible un dopaje de iones cloruro, lo que da información de una mayor fijación de las películas de Ppy crecidas en ácido oxálico hacia el cobre. Esto se atribuye a la presencia de ácido oxálico, que actúa como fijador estructural del Ppy, ocasionando un mejor enganche de las películas formadas hacia el cobre[89].

Quizás el estudio más contundente para nuestro propósito es el método de pendientes de Tafel. Los parámetros de corrosión obtenidos en él, tales como el potencial de corrosión (E_{corr}), densidad de corriente de corrosión (j_{corr}), pendiente anódica de Tafel (ba), pendiente catódica de Tafel (bc) y resistencia a la polarización (R_p), son mostrados en la Tabla 6, Tabla 7 y Tabla 8, medidos para las placas de cobre protegidas por el Ppy y polimerizado en soluciones de bufer fosfato de sodio, acetato de sodio y ácido oxálico respectivamente, así mismo, estos valores fueron calculados usando el software Ivium Technologies. La resistencia a la polarización está relacionada con la densidad de corriente de corrosión, que es directamente proporcional a la velocidad de corrosión por la ecuación de Stearn – Geary, que tiene la siguiente forma [90][91]:

$$R_p = \frac{babc}{2,303(ba+bc)} \times \frac{1}{j_{corr}}$$

Estos valores de R_p , se pueden usar entonces para tener una idea de la propiedad inhibidora de la corrosión del material sintetizado. Es entonces que, comparado con una muestra blanco (cobre sin protección), la electropolimerización del pirrol sobre el cobre pasivado da como resultado un aumento de estos valores, que da información de la protección que da nuestro material a la superficie del electrodo [91]. Por lo tanto, la resistencia a la polarización es una variable que nos da una idea de la capacidad

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

anticorrosiva de las películas de Ppy formadas. Relacionando lo explicado con los valores reportados, se observa un menor valor de R_p en la muestra de cobre ($69,3 \Omega\text{cm}^2$) y como máximo valor al medido en la muestra de Ppy crecido en ácido oxálico por 40 ciclos ($278,3 \Omega\text{cm}^2$), que nos da muestra de la capacidad anticorrosiva de las películas de Ppy sintetizadas.

La densidad de corriente de corrosión guarda relación con la velocidad de corrosión según la siguiente expresión [91]:

$$Cr = \left(j_{corr} \times \frac{M_{Cu}}{np} \right) \times 3,268 \times 10^{-3}$$

Donde M_{Cu} es el peso molecular del cobre, n es el número de electrones transferidos en la reacción de corrosión y p es la densidad del cobre en (g cm^{-3}). Los valores de la velocidad de corrosión del cobre sin tratamiento y con tratamiento mediante las diferentes familias de Ppy reportados en la Tabla 6, Tabla 7 y Tabla 8 dan como resultado un menor valor de corrosión para la muestra crecida en bufer fosfato por 40 ciclos de $0,007 \text{ mm/año}$, un menor valor para la muestra crecida en acetato de sodio por 50 ciclos de $0,045 \text{ mm/año}$, un menor valor de $0,004 \text{ mm/año}$ para la muestra crecida en ácido oxálico por 40 ciclos, los resultados obtenidos para ciclos mayores presentan mayor velocidad de corrosión y esto se atribuye al colapsamiento de las películas formadas mediante la aparición de grietas, esto ocasionaría que el medio agresivo pueda tener contacto con el cobre y así dar pie al proceso de corrosión en su interfase, mientras que la velocidad de corrosión del blanco o muestra de cobre metálico es de $0,907 \text{ mm/año}$. Estos datos obtenidos dan como resultado una menor velocidad de corrosión para la muestra de Ppy electrodepositada por 40 ciclos sobre cobre en ácido oxálico. Es entonces que respecto a la velocidad de corrosión tomada como blanco, nuestra mejor película respecto a una disminución de la velocidad de corrosión, la disminuye en casi 200 veces, esto como resultado de la protección que aporta el Ppy al cobre. Es conocido que las películas de Ppy pueden brindar un efecto estabilizador y acelerador hacia la formación de óxidos protectores en la superficie del cobre [68]. De igual manera, los enlaces dobles conjugados presentes en la cadena polimérica posibilitan una deslocalización de la carga en los estados dopados y transferencia de electrones hacia metales oxidantes [92]. Esto ocasiona dos hechos, el primero es

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

asegurar que los compuestos pasivantes formados se mantengan encima de la superficie del cobre, es decir donde han sido formados inicialmente manteniendo así la inactividad en el cobre metálico, y segundo es el papel de barrera contra los iones corrosivos como cloruros y oxígeno que suelen penetrar a través de la superficie del material produciendo la formación de especies solubles que pueden romper la capa de pasivación. Es entonces que los depósitos de Ppy sobre cobre aseguran este hecho en diferentes grados de eficiencia, diferenciándose en la calidad de las películas sintetizadas. En la bibliografía consultada, se evalúa la calidad de estas películas mediante dos parámetros, la porosidad y la eficiencia de protección. Como se ha mencionado, las velocidades de corrosión obtenidas como resultado son muy diferentes, esto como consecuencia de la diferencia de morfología lograda, esto nos indica que la porosidad es primordial para tener una idea de la corrosión de nuestro cobre. Para su cálculo se usó la siguiente ecuación [93].

$$P = \frac{R_p}{R_{pc}} \cdot 10^{-3} (\Delta E_{corr} / \beta_a)$$

Donde P es la porosidad total, R_p es la resistencia a la polarización del cobre, R_{pc} es la resistencia a la polarización del cobre protegido, β_a es la pendiente de la recta de Tafel anódica para el cobre y ΔE_{corr} representa la diferencia entre los potenciales de corrosión. La aplicación de esta ecuación necesita asumir que el cobre es la especie electroquímicamente activa, es decir que es propensa a sufrir reacción de oxidación y reacciones de reducción, mientras que el depósito inhibidor es una especie absolutamente inactiva, es teniendo estas consideraciones que el cociente presentado es aproximadamente igual a la porosidad [67]. Como se puede ver en la Tabla 6, Tabla 7 y Tabla 8, existe una correlación entre la porosidad y la velocidad de corrosión, esto es explicado porque mientras más poroso sea un material, más posibilidad tendrá el medio atacante, en nuestro caso iones cloruro, de tener contacto con el cobre y provocar su corrosión. Es por ello que el menor valor de porosidad encontrado, 6.15×10^{-3} , corresponde también a la placa de cobre que presentó una menor velocidad de corrosión, 0,004 mm/año. La eficiencia de protección, así como porosidad, nos da una idea de la efectividad de inhibición de la corrosión del Ppy depositado sobre cobre. Para el cálculo de este parámetro fue usada la siguiente ecuación [91].

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

$$PE\% = [R_{pc} - R_p / R_{pc}] \times 100$$

Donde PE, representa la eficiencia de protección, R_{pc} es la resistencia a la polarización del cobre protegido y R_p es la resistencia a la polarización del cobre. Esta ecuación aplicada a los valores obtenidos en nuestras mediciones nos da como mayor valor de eficiencia de protección a la placa de Ppy electrodepositado sobre cobre por 40 ciclos en ácido oxálico, obteniendo un valor de 75.1%, dato que es consecuente que las velocidades y porosidad medidas ya explicadas.

Los estudios de impedancia electroquímica mostrados en la FIGURA 53, muestran para el cobre un diagrama de Nyquist que da como resultados dos zonas diferenciadas, una zona capacitiva, formada por el semicírculo, y una zona de difusión, estas presentan resistencias asociadas a ellas. Una resistencia de transferencia de carga de 156 ohm, valor que es muy alto para que pueda ser asociado a un metal conductor por naturaleza como el cobre, es por ello que este valor se propone pertenece a capas de óxidos o capas corrosivas formadas sobre el cobre metálico, variando así la resistencia eléctrica de la interfase cobre-electrolito donde se da el intercambio de electrones o zona difusiva. También se obtuvo un valor de resistencia de 6.19×10^3 ohm, esto es asociado a películas pasivantes formadas en el proceso de la medición, dado que el electrolito usado fue una solución de NaCl 3%, se propone este valor de resistencia a la formación de $CuCl_2$ en la interfase, siendo esta la consecuencia del valor tan alto de resistencia eléctrica, es resaltable también que este comportamiento es típico de sistemas que se están disolviendo y sufren la precipitación de capas corrosivas [91]. El diagrama de Nyquist obtenido para las películas de pirrol sobre cobre da como resultado para la sintetizada en solución de acetato de sodio una resistencia de 145 ohm, que es asociada a la interfase pasivante-electrolito logrado por el paso de los iones cloruro a través de la porosidad del Ppy, un valor de 3.58×10^3 ohm es similarmente relacionado con una interfase Ppy-electrolito. Los valores de resistencia obtenidos para las muestras protegidas por Ppy en solución bufer fosfato dan como resultado una resistencia de 16.1×10^3 ohm, esta es atribuida a la interfase Ppy- electrolito, y su aumento respecto al caso anterior se atribuye a la mejora en el depósito del polímero sobre el cobre pasivado, explicado esto por la distorsión Jahn Teller presente en la estructura octaédrica del acetato de cobre, debido a esta interacción y a la lejanía entre un ión acetato en comparación al otro, da como resultado que el proceso de sustitución para el

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

enlazamiento del polímero sobre este compuesto sea un proceso dificultoso, no logrando así fijar de forma efectiva las películas de Ppy sobre el cobre pasivado [94]. Los valores de resistencia obtenidos para las películas de Ppy sintetizadas en un medio como ácido oxálico, dan como resultado dos zonas diferenciables en el diagrama de Nyquits mostrado en la FIGURA 53 C, el primer semicírculo formado es atribuido a la interfase Ppy-electrolito, siendo este caracterizado por la resistencia de los poros y la capacitancia de las películas formadas, esta interfase presenta una resistencia de 63.9×10^3 ohm. La segunda zona diferenciable es atribuida a la interfase Ppy-cobre, y es caracterizada por la transferencia de carga que tiene lugar en las reacciones que tienen lugar por debajo de los poros y en la zona de la doble capa, esta zona presenta una resistencia de 68.9×10^3 ohm. La ligera supresión de estos semicírculos, puede ser consecuencia de que en las interfaces mencionadas tienen lugar más de un proceso electroquímico, probablemente asociado a las películas poliméricas y cambios en la doble capa.

11.- Conclusiones

- Se estudió la pasivación de las placas de cobre empleando como medio, ácido oxálico (Aox) $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 1, Buffer de Fosfato (Bfs) pH 4 de una concentración de Dihidrogenofosfato de Sodio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e Hidrógeno fosfato de sodio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ y solución de acetato de sodio (As) $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ pH 8, determinando el medio oxálico como el que conforma, sobre el cobre, películas más pasivantes.
- Se caracterizó las películas pasivantes conformadas sobre el cobre empleando Espectroscopía Raman y voltamperometría cíclica, mostrando los espectros característicos de óxidos de cobre y especies complejas del cobre incorporando el anión de la sal del medio, así como los picos de oxidación y reducción de las especies electroactivas de la película.
- Se sintetizó electroquímicamente el polipirrol (Ppy) en medios que cubren un extenso rango de pH del 1 al 8, usando como medio ácido oxálico (Aox) $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 1, Buffer de Fosfato (Bfs) pH 4 de una concentración de Dihidrogenofosfato de Sodio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e Hidrógeno fosfato de sodio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ y solución de acetato de sodio (As) $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ pH 8 a una concentración del monómero pirrol de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.
- Se caracterizó el Ppy formado mediante Espectroscopía Raman, voltamperometría cíclica, FESEM y EDS. Mostrando los picos espectrales correspondiente a la estructura química del polipirrol y la morfología típica del electrodepósito del polímero.
- Se evaluó las propiedades anticorrosivas del cobre protegido por la películas de polipirrol empleando las técnicas electroquímicas de pendientes de Tafel e impedancia electroquímica, determinándose las condiciones de conformación de la películas de polipirrol que presenta la mejor protección a la corrosión el obtenido en medio de ácido oxálico a $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, pH 1 y 40 ciclos de electropolimerización.

12.- Bibliografía

- [1] B. Kermani and M. D. Harrop, "The Impact of Corrosion on Oil and Gas Industry," *SPE Prod. Oper.*, vol. 11, no. 3, pp. 186–190, 1996.
- [2] P. Garcia, P. F. Knights, and J. E. Tilton, "Labor productivity and comparative advantage in mining: The copper industry in Chile," *Resour. Policy*, vol. 27, no. 2, pp. 97–105, 2001.
- [3] C. R. Martin, "Template Synthesis of Electronically Conductive Polymer Nanostructures," *Acc. Chem. Res.*, vol. 28, no. 25, pp. 61–68, 1995.
- [4] I. S. Chronakis, S. Grapenson, and A. Jakob, "Conductive polypyrrole nanofibers via electrospinning: Electrical and morphological properties," *Polymer (Guildf.)*, vol. 47, no. 5, pp. 1597–1603, 2006.
- [5] M. A. Amin and K. F. Khaled, "Copper corrosion inhibition in O₂-saturated H₂SO₄ solutions," *Corros. Sci.*, vol. 52, no. 4, pp. 1194–1204, 2010.
- [6] K. F. Khaled, "Experimental and atomistic simulation studies of corrosion inhibition of copper by a new benzotriazole derivative in acid medium," *Electrochim. Acta*, vol. 54, no. 18, pp. 4345–4352, 2009.
- [7] J. Bartley, N. Huynh, S. E. Bottle, H. Flitt, T. Notoya, and D. P. Schweinsberg, "Computer simulation of the corrosion inhibition of copper in acidic solution by alkyl esters of 5-carboxybenzotriazole," *Corros. Sci.*, vol. 45, no. 1, pp. 81–96, 2003.
- [8] M. Ohsawa, I. Science, and E. T. Umversly, "SPECTRO-ELECTROCHEMICAL STUDIES OF THE CORROSION INHIBITION OF COPPER BY MERCAPTOBENZOTHIAZOLE * MERCAPTOBENZOTMAZOLE (MBT) is an effective corrosion inhibitor for Cu and its alloys . Inhibitive properties of this compound are attributed to the formatio," vol. 19, no. December 1978, 1979.
- [9] J. C. Marconato, L. O. Bulhões, and M. L. Temperin, "A spectroelectrochemical study of the inhibition of the electrode process on copper by 2-mercaptobenzothiazole in ethanolic solutions," *Electrochim. Acta*, vol. 43, no. 7, pp. 771–780, 1997.
- [10] G. PETKOVA, E. SOKOLOVA, S. RAICHEVA, and P. IVANOV, "Inhibition of

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

copper corrosion in a simulated cooling water by pyrophthalone compounds," *Br. Corros. J.*, vol. 31, no. 1, pp. 55–60, 1996.

- [11] L. M. Martins Dos Santos, J. C. Lacroix, K. I. Chane-Ching, A. Adenier, L. M. Abrantes, and P. C. Lacaze, "Electrochemical synthesis of polypyrrole films on copper electrodes in acidic and neutral aqueous media," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 587, no. 1, pp. 67–78, 2006.
- [12] B. Duran, M. C. Turhan, G. Bereket, and A. S. Saraç, "Electropolymerization, characterization and corrosion performance of poly(N-ethylaniline) on copper," *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 1, pp. 104–112, 2009.
- [13] Y. Lei, T. Ohtsuka, and N. Sheng, "Corrosion protection of copper by polypyrrole film studied by electrochemical impedance spectroscopy and the electrochemical quartz microbalance," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 357, pp. 1122–1132, 2015.
- [14] C. Al, "Cu (Copper)," *Geol. Surv. Finl.*, vol. 111, p. 5421, 1985.
- [15] R. R. Conry, "Dioxygen & Related Ligands Based in part on the article Dioxygen & Related Ligands by Rebecca R. Conry & Kenneth D. Karlin which appeared in the *Encyclopedia of Inorganic Chemistry, First Edition* .," *Encycl. Inorg. Bioinorg. Chem.*, 2011.
- [16] D. Nicholls, *Complexes and first-row transition elements*. 1974.
- [17] T. Suzuki, T. Nakamura, Y. Inoue, M. Niinae, and J. Shibata, "A hydrometallurgical process for the separation of aluminum, cobalt, copper and lithium in acidic sulfate media," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 98, pp. 396–401, 2012.
- [18] J. J. Castañeda Bocanegra, "Evaluación de los métodos de hidrometalurgia, pirometalurgia y estabilización solidificación en el tratamiento de lodos procedentes de plantas de aguas residuales de procesos de cromado," p. 149, 2015.
- [19] J. F. Elliott, "Phase Relationships in the Pyrometallurgy of Copper.," *Met. Trans B*, vol. 7 B, no. 1, pp. 17–33, 1976.
- [20] S. Arac and G. H. Geiger, "Thermodynamic behavior of bismuth in copper pyrometallurgy: Molten matte, white metal and blister copper phases," *Metall. Trans. B*, vol. 12, no. 3, pp. 569–578, 1981.

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

- [21] T. E. Norgate, S. Jahanshahi, and W. J. Rankin, "Assessing the environmental impact of metal production processes," *J. Clean. Prod.*, vol. 15, no. 8–9, pp. 838–848, 2007.
- [22] Y. Zhao, J. J. Zhu, J. M. Hong, N. Bian, and H. Y. Chen, "Microwave-induced polyol-process synthesis of copper and copper oxide nanocrystals with controllable morphology," *Eur. J. Inorg. Chem.*, no. 20, pp. 4072–4080, 2004.
- [23] J. G. Stark, "The oxidation states of copper," *J. Chem. Educ.*, vol. 46, no. 8, p. 505, 1969.
- [24] P. P. Deshpande, N. G. Jadhav, V. J. Gelling, and D. Sazou, "Conducting polymers for corrosion protection: A review," *J. Coatings Technol. Res.*, vol. 11, no. 4, pp. 473–494, 2014.
- [25] G. S. Frankel *et al.*, "A comparative review of the aqueous corrosion of glasses, crystalline ceramics, and metals," *npj Mater. Degrad.*, vol. 2, no. 1, p. 15, 2018.
- [26] Y. Shi, B. Yang, and P. Liaw, "Corrosion-Resistant High-Entropy Alloys: A Review," *Metals (Basel)*, vol. 7, no. 2, p. 43, 2017.
- [27] A. M. A. Mohamed, A. M. Abdullah, and N. A. Younan, "Corrosion behavior of superhydrophobic surfaces: A review," *Arab. J. Chem.*, vol. 8, no. 6, pp. 749–765, 2015.
- [28] M. Finšgar and I. Milošev, "Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole: A review," *Corros. Sci.*, vol. 52, no. 9, pp. 2737–2749, 2010.
- [29] M. Finšgar and J. Jackson, "Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review," *Corros. Sci.*, vol. 86, pp. 17–41, 2014.
- [30] M. F. Montemor, "Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 258, pp. 17–37, 2014.
- [31] R. K. Gupta and N. Birbilis, "The influence of nanocrystalline structure and processing route on corrosion of stainless steel: A review," *Corros. Sci.*, vol. 92, pp. 1–15, 2015.
- [32] R. Gómez and T. Lana-Villarreal, "Tema 5. Cinética de la corrosión," *Corrosión*, pp. 35–69, 2008.
- [33] E. Paek, A. J. Pak, and G. S. Hwang, "On the influence of polarization effects in

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

predicting the interfacial structure and capacitance of graphene-like electrodes in ionic liquids," *J. Chem. Phys.*, vol. 142, no. 2, 2015.

- [34] F. Abdulsamad, N. Florsch, M. Schmutz, and C. Camerlynck, "Assessing the high frequency behavior of non-polarizable electrodes for spectral induced polarization measurements," *J. Appl. Geophys.*, vol. 135, pp. 449–455, 2016.
- [35] E. A. C. Muñoz, "Implantación Iónica por plasma en Titanio y Aceros Inoxidables usados en prótesis e instrumental médico," pp. 1–91, 2008.
- [36] Y. Meas, "Técnicas electroquímicas para la medición de la velocidad de corrosión," *Línea]. Dispon. En Http//Depa. Pquim. Unam. Mx/ ...*, no. 1, 2003.
- [37] J. Genesca, "Técnicas electroquímicas de corriente directa para la determinación de la velocidad de corrosión," *Fac. Química-UNAM*, 2008.
- [38] O. V. M. Mg-legierungen and D. U. Erlangen-nürnberg, "Surface Modification of Mg and Mg Alloys Vorgelegt von," 2012.
- [39] A. Michalik and M. Rohwerder, "Conducting Polymers for Corrosion Protection: A Critical View," *Int. J. Mater. Res.*, vol. 219, no. 11_2005, pp. 1547–1559, 2005.
- [40] M. I. Khan, A. U. Chaudhry, S. Hashim, M. K. Zahoor, and M. Z. Iqbal, "Recent developments in intrinsically conductive polymer coatings for corrosion protection," *Chem. Eng. Res. Bull.*, vol. 14, no. 2, 2010.
- [41] S. Bialozor and A. Kupniewska, "Conducting polymers electrodeposited on active metals," *Synth. Met.*, vol. 155, no. 3, pp. 443–449, 2005.
- [42] J. Arias Pardilla, J. L. Vázquez Pico, and E. Morallón Núñez, "Síntesis y Caracterización de polímeros conductores basados en anilinas sustituidas y su aplicación en electrocatálisis," *Univ. Alicante.*, vol. 1, no. 1, p. 344, 2007.
- [43] Choy M. Marisela, "Polimeros conductores como alternativa tecnológica en la protección de nuestro ambiente," *Vasa*, 2008.
- [44] T. F. Otero, "Polimeros Conductores: Sintesis, Propiedades y Aplicaciones Electroquímicas," *Rev. Iberoam. Polímeros*, vol. 4, no. 4, pp. 1–32, 2003.
- [45] J. Casanovas, E. Armelin, J. I. Iribarren, C. Alemán, and F. Liesa, "La Modelización Molecular como Herramienta para el Diseño de Nuevos Polimeros Conductores," *Polímeros Cienc. y Tecnol.*, vol. 15, no. 4, pp. 239–244, 2005.

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

- [46] H. Ryu, N. Sheng, T. Ohtsuka, S. Fujita, and H. Kajiyama, "Polypyrrole film on 55% Al-Zn-coated steel for corrosion prevention," *Corros. Sci.*, vol. 56, pp. 67–77, 2012.
- [47] Miriam Carolina Rojas Bermudez, "Síntesis Y Caracterización De Polipirrol Dopado Con Poliestireno Sulfonato De Sodio," p. 67, 2016.
- [48] C. Arribas Arribas, "Investigación De Nuevos Materiales Conductores : Polipirrol Crecido En Polímeros Sulfonados ," pp. 1–149, 1991.
- [49] H. L. Bohn, *Modern Electrochemistry*, vol. 38, no. 5. 1974.
- [50] D. Harvey, "Modern Analytical Chemistry," *Anal. Chem.*, vol. 34, no. 7, 1962.
- [51] T. Pérez., "Aplicación De La Técnica Espectroscopía De Impedancia Electroquímica (Eis) En El Estudio De La Corrosión Del Acero De Refuerzo Embebido En Concreto.," pp. 1–29, 2014.
- [52] F. González, D. Greiner, J. J. Aznárez, V. Mena, R. M. Souto, and J. J. Santana, "algoritmos evolutivos : aplicación al," pp. 278–283, 2015.
- [53] U. P. Morales, E. V. Lopez, and C. O. Otalora, "Aspectos Básicos en la interpretación de diagramas de impedancia electroquímica.," *Dyna*, pp. 13–19, 2010.
- [54] D. A. Skoog, J. F. Holler, and S. R. Crouch, *Principios de análisis instrumental*, vol. 53, no. 9. 2008.
- [55] P. De Boer, J. P. Hoogenboom, and B. N. G. Giepmans, "Correlated light and electron microscopy: Ultrastructure lights up!," *Nat. Methods*, vol. 12, no. 6, pp. 503–513, 2015.
- [56] gustavo jassiel lara sanchez, "Universidad iberoamericana," *Cont. Airlines Plan Estrateg. Para Ir Adelante*, vol. 1, no. 1, pp. 1–37, 2014.
- [57] S. Archangelsky, "Sobre la utilización del microscopio electrónico de bamdo en el estudio de hojas fósiles del Cretácico inferior de Patagonia, Argentina," *Boletín la Soc. Botánica Mex.*, pp. 1–13, 2016.
- [58] G. K. Chandler and D. Pletcher, "The electrodeposition of metals onto polypyrrole films from aqueous solution," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 16, no. 1, pp. 62–68, 1986.

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

- [59] R. Bogdanowicz and J. Ryl, "Ellipsometric data analysis used in on-line metal passivation monitoring," no. May 2014, 2007.
- [60] M. Bertotti, "Development of a breath alcohol sensor using a copper electrode in an alkaline medium," vol. 571, pp. 101–109, 2004.
- [61] H. Heli, M. Jafarian, M. G. Mahjani, and F. Gobal, "Electro-oxidation of methanol on copper in alkaline solution," vol. 49, pp. 4999–5006, 2004.
- [62] S. M. Wilhelm, Y. Tanizawa, C. Y. Liu, and N. Hackerman, "A photo-electrochemical investigation of semiconducting oxide films on copper," *Corros. Sci.*, vol. 22, no. 8, pp. 791–805, 1982.
- [63] H. H. Strehblow and B. Titze, "The investigation of the passive behaviour of copper in weakly acid and alkaline solutions and the examination of the passive film by esca and ISS," *Electrochim. Acta*, vol. 25, no. 6, pp. 839–850, 1980.
- [64] M. Bazzaoui, J. I. Martins, E. A. Bazzaoui, T. C. Reis, and L. Martins, "Pyrrole electropolymerization on copper and brass in a single-step process from aqueous solution," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 34, no. 8, pp. 815–822, 2004.
- [65] M. I. Redondo and C. B. Breslin, "Polypyrrole electrodeposited on copper from an aqueous phosphate solution: Corrosion protection properties," *Corros. Sci.*, vol. 49, no. 4, pp. 1765–1776, 2007.
- [66] B. Duran, G. Bereket, M. C. Turhan, and S. Virtanen, "Poly(N-methyl aniline) thin films on copper: Synthesis, characterization and corrosion protection," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 18, pp. 5868–5874, 2011.
- [67] P. Herrasti, A. I. del Rio, and J. Recio, "Electrodeposition of homogeneous and adherent polypyrrole on copper for corrosion protection," *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 23, pp. 6496–6501, 2007.
- [68] T. Tüken, B. Yazici, and M. Erbil, "The electrochemical synthesis and corrosion performance of polypyrrole on brass and copper," *Prog. Org. Coatings*, vol. 51, no. 2, pp. 152–160, 2004.
- [69] A. T. Ozyilmaz, "Electropolymerization of poly (aniline-co-o-anisidine) on copper and its anticorrosion properties," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 41, no. 6, 2008.
- [70] K. Wójcik and M. Grzeszczuk, "Polypyrrole Nanofibers with Extended 1D Hierarchical Structure," *ChemElectroChem*, vol. 4, no. 10, pp. 2653–2659, 2017.

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

- [71] Y. S. Gong, C. Lee, and C. K. Yang, "Atomic force microscopy and Raman spectroscopy studies on the oxidation of Cu thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 77, no. 10, pp. 5422–5425, 1995.
- [72] Z. H. Gan, G. Q. Yu, B. K. Tay, C. M. Tan, Z. W. Zhao, and Y. Q. Fu, "Preparation and characterization of copper oxide thin films deposited by filtered cathodic vacuum arc," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 37, no. 1, pp. 81–85, 2004.
- [73] R. L. Frost, P. A. Williams, W. Martens, J. Theo Kloprogge, and P. Leverett, "Raman spectroscopy of the basic copper phosphate minerals cornetite, libethenite, pseudomalachite, reichenbachite and ludjibaite," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 33, no. 4, pp. 260–263, 2002.
- [74] R. L. Frost, T. Kloprogge, P. A. Williams, W. Martens, T. E. Johnson, and P. Leverett, "Vibrational spectroscopy of the basic copper phosphate minerals: Pseudomalachite, ludjibaite and reichenbachite," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 58, no. 13, pp. 2861–2868, 2002.
- [75] A. Nevin, J. L. Melia, I. Osticioli, G. Gautier, and M. P. Colombini, "The identification of copper oxalates in a 16th century Cypriot exterior wall painting using micro FTIR, micro Raman spectroscopy and Gas Chromatography-Mass Spectrometry," *J. Cult. Herit.*, vol. 9, no. 2, pp. 154–161, 2008.
- [76] R. L. Frost and M. L. Weier, "Raman spectroscopy of natural oxalates at 298 and 77 K," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 34, no. 10, pp. 776–785, 2003.
- [77] R. L. Frost, "Raman spectroscopy of natural oxalates," *Anal. Chim. Acta*, vol. 517, no. 1–2, pp. 207–214, 2004.
- [78] K. K. Kanazawa, A. F. Diaz, M. T. Krounbi, and G. B. Street, "Electrical properties of pyrrole and its copolymers," *Synth. Met.*, vol. 4, no. 2, pp. 119–130, 1981.
- [79] F. Chen, G. Shi, M. Fu, L. Qu, and X. Hong, "Raman spectroscopic evidence of thickness dependence of the doping level of electrochemically deposited polypyrrole film," *Synth. Met.*, vol. 132, no. 2, pp. 125–132, 2003.
- [80] O. M. College, M. E. Road, and L. El, "Electropolymerized on Different Electrodes *," *Structure*, vol. 29, pp. 1709–1717, 1988.
- [81] C. Li, J. H. Hsieh, and Y. T. Lee, "Fabrication and structural characterization of

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

- plasma polymerized polypyrrole thin film," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 320, pp. 206–212, 2017.
- [82] S. Gh *et al.*, "Summers GH , Lowe G , Lefebvre JF , Ngwerume S , Bräutigam M , Dietzek B , Camp JE , Gibson EA . A resonance Raman study of new pyrrole-anchoring dyes for NiO-sensitized solar cells . ChemPhysChem 2016," no. November, pp. 0–29, 2017.
- [83] Y. C. Liu, B. J. Hwang, W. J. Jian, and R. Santhanam, "In situ cyclic voltammetry-surface-enhanced Raman spectroscopy: Studies on the doping-undoping of polypyrrole film," *Thin Solid Films*, vol. 374, no. 1, pp. 85–91, 2000.
- [84] S. Ghosh, G. A. Bowmaker, R. P. Cooney, and J. M. Seakins, "Infrared and Raman spectroscopic studies of the electrochemical oxidative degradation of polypyrrole," *Synth. Met.*, vol. 95, no. 1, pp. 63–67, 1998.
- [85] Y. C. Liu and B. J. Hwang, "Identification of oxidized polypyrrole on Raman spectrum," *Synth. Met.*, vol. 113, no. 1, pp. 203–207, 2000.
- [86] B. Muthulakshmi, D. Kalpana, S. Pitchumani, and N. G. Renganathan, "Electrochemical deposition of polypyrrole for symmetric supercapacitors," *J. Power Sources*, vol. 158, no. 2 SPEC. ISS., pp. 1533–1537, 2006.
- [87] R. Bissessur, P. K. Y. Liu, and S. F. Scully, "Intercalation of polypyrrole into graphite oxide," *Synth. Met.*, vol. 156, no. 16–17, pp. 1023–1027, 2006.
- [88] H. Hammache, L. Makhloufi, and B. Saidani, "Corrosion protection of iron by polypyrrole modified by copper using the cementation process," *Corros. Sci.*, vol. 45, no. 9, pp. 2031–2042, 2003.
- [89] N. M. Martyak, P. McAndrew, J. E. McCaskie, and J. Dijon, "Electrochemical polymerization of aniline from an oxalic acid medium," *Prog. Org. Coatings*, vol. 45, no. 1, pp. 23–32, 2002.
- [90] U. Angst and M. Büchler, "On the applicability of the Stern-Geary relationship to determine instantaneous corrosion rates in macro-cell corrosion," *Mater. Corros.*, vol. 66, no. 10, pp. 1017–1028, 2015.
- [91] M. Sharifirad, A. Omrani, A. A. Rostami, and M. Khoshroo, "Electrodeposition and characterization of polypyrrole films on copper," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 645, no. 2, pp. 149–158, 2010.

Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor en los procesos de corrosión

- [92] T. Tüken, B. Yazici, and M. Erbil, "The use of polythiophene for mild steel protection," *Prog. Org. Coatings*, vol. 51, no. 3, pp. 205–212, 2004.
- [93] J. Creus, H. Mazille, and H. Idrissi, "Porosity evaluation of protective coatings onto steel, through electrochemical techniques," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 130, no. 2–3, pp. 224–232, 2000.
- [94] G. Longworth and T. E. Cranshaw, "Local and Cooperative Jahn-Teller Interactions of Copper(2+) in Host Lattices with Tetragonally Compressed Octahedra. Spectroscopic and Structural Investigation of the Mixed Crystals $K(Rb)_2Zn_{1-x}Cu_xF_4$," pp. 1–10, 1981.