



HAL
open science

Estudio de la capacidad inhibidora de diferentes ftalocianinas tetra-sulfonadas en la corrosión de cobre en medio cloruro.

Mamié Odette Sancy Velasquez

► To cite this version:

Mamié Odette Sancy Velasquez. Estudio de la capacidad inhibidora de diferentes ftalocianinas tetra-sulfonadas en la corrosión de cobre en medio cloruro.. Other. Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), 2006. Español. NNT : 2006PAO66648 . tel-01596357

HAL Id: tel-01596357

<https://theses.hal.science/tel-01596357>

Submitted on 27 Sep 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS 6

Spécialité :

ELECTROCHIMIE

Présentée par :

MAMIE ODETTE SANCY VELASQUEZ

pour obtenir le grade de DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS 6

Sujet de la thèse :

**Etude de la corrosion du cuivre en milieu 0,1 M NaCl et de la capacité
inhibitrice de phthalocyanines tetra-sulphonées**

Soutenue le 26 avril 2006, devant le jury composé de :

M. Oscar MATTOS	Rapporteur
M ^{elle} Nadine PEBERE	Rapporteur
M. Bernard TRIBOLLET	Directeur de thèse
M. Christian FIAUD	Examineur
Mme Maritza PAEZ	Examineur
M. José ZAGAL	Examineur

I. Introduction

La corrosion des matériaux métalliques correspond à la détérioration du matériau par action chimique ou électrochimique dans son milieu environnant. La corrosion est d'une importance technique et économique croissante à cause des équipements dont le fonctionnement est remis en cause par l'apparition de problèmes de corrosion. Cependant, la corrosion n'est pas caractérisée seulement par son importance technique et économique, mais aussi par sa complexité. D'une part certains métaux qui sont considérés comme normalement résistants à la corrosion, peuvent se dégrader facilement dans certaines conditions, et d'autre part, certains métaux, considérés comme vulnérables, peuvent se comporter parfaitement dans des conditions spécifiques.

C'est particulièrement le cas de la corrosion du cuivre ; en général, ce métal est connu pour ses bonnes propriétés de résistance à la corrosion, dues à la formation d'un film protecteur à sa surface. Cependant le cuivre peut subir une dégradation dans différentes conditions en présence de polluants industriels tels que les chlorures, sulfates, nitrates, ou l'ammoniaque ou bien sous l'effet de tension électrique ou à température élevée. Dans ce travail, nous nous intéressons spécifiquement au mécanisme de la corrosion du cuivre en milieu neutre chloruré et à la recherche de différentes phthalocyanines tétra-sulphonées comme inhibiteurs de sa corrosion.

La cinétique de dissolution du cuivre dans une solution chlorurée en milieu acide a été largement étudiée. Il a été démontré qu'en présence de chlorure, le pH n'influence pas le mécanisme de dissolution [1-7]. Par conséquent, les mécanismes proposés sont valables en milieu neutre et acide. Dans une solution chlorurée, le cuivre se dissout, suivant le potentiel anodique, en cuivre mono et bivalent. A surtension faible, c'est-à-dire au voisinage du potentiel de corrosion, qui est connue comme la région de Tafel apparent, le cuivre se dissout pour former un recouvrement par CuCl et le transport de masse est dû uniquement à CuCl_2 obtenu par dissolution chimique de CuCl et aucun phénomène de transport n'est lié à l'ion Cl^- [1-7]. A des surtensions plus anodiques, connues comme la région du plateau de

diffusion, le courant est contrôlé uniquement par le transport de matière de CuCl_2 vers la solution [1-6]. Pour des surtensions encore plus anodiques, le courant croît de nouveau et le cuivre se dissout pour former une couche de CuCl qui donnera CuCl_2 et du cuivre bivalent [1,2,4,5]. Dans ce travail, on s'intéresse particulièrement à l'évaluation de la vitesse de dissolution de l'électrode à disque tournant en cuivre dans les différents domaines anodiques, pour une solution 0,1M NaCl . Avant d'étudier le comportement anodique du cuivre, nous nous sommes intéressés à suivre l'évolution du potentiel en circuit ouvert à l'aide des courbes $E - t$, nous avons également mesuré l'impédance électrochimique et nous avons analysé la surface à l'aide de la microscopie électronique à balayage et de la spectroscopie Raman *in-situ*. Puis, nous nous sommes intéressés à l'étude du comportement du cuivre dans la région de Tafel apparent, sur le plateau de diffusion et au dessus de ce plateau, à l'aide des courbes de polarisation, de l'impédance électrochimique et des techniques d'analyse de surface.

II. Conditions expérimentales

Les mesures ont été réalisées sur un barreau cylindrique du cuivre 99.999% de 0,2 cm de diamètre qui a été enrobé de résine époxy afin d'avoir une surface métal/solution bien contrôlée. Avant chaque expérience, les échantillons ont été polis mécaniquement sur du papier SiC jusqu'au grade 2400. Ils ont ensuite été rincés dans l'eau distillée dans un bain à ultrasons. Les essais électrochimiques ont été réalisés dans une cellule contenant 100 mL de la solution électrolytique. Le montage comprenait 3 électrodes, une électrode de travail à disque tournant, une électrode de référence au calomel saturée (ECS) et une contre électrode formée par une grille de platine de 40 cm^2 . Les mesures électrochimiques sont gérées grâce au potentiostat-galvanostat SOLARTRON SI 1287 et un analyseur de fonction de transfert SOLARTRON 1250. En plus, nous avons utilisé un ordinateur qui a permis la gestion et l'exploitation de l'expérience avec le logiciel Fracom développé au LISE UPR 15.

La solution électrolytique que nous avons utilisée a été NaCl 0,1M, pH 5,5. En plus, nous nous avons testé la phthalocyanine-tétra sulfonée du cuivre (II), CuTSPc et la phthalocyanine-tétra sulfonée du zinc (II), ZnTSPc. Les concentrations sont comprises entre 10^{-6} M et 10^{-4} M.

La morphologie de l'électrode dans les différentes conditions a été caractérisée par le microscope électronique à balayage (MEB). On a utilisé un microscope électronique numérique S 440 de LECIA avec filament de tungstène. L'ensemble est commandé par un micro-ordinateur 486 DX avec motorisation des axes x, y et z. Observation avec détecteur d'électrons secondaires ou rétro diffusés à quatre secteurs. Nous avons aussi utilisé la spectroscopie Raman *in situ* comme technique d'analyse de la surface de l'électrode. Dans ce travail, nous avons utilisé un spectrophotomètre Raman de marque LABRAM de la société JOBIN-YVON. La lumière excitatrice utilisée provient d'un laser He-Ne spectra-physics modèle 127 avec une raie rouge de 632,8 nm dont on fait varier la puissance

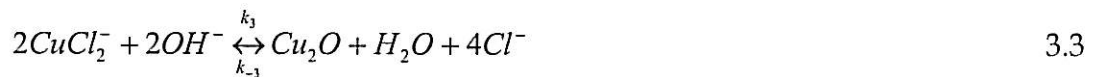
III. Résultats et discussions

III.1 Influence des phthalocyanines tétra-sulphonées et de la vitesse de rotation sur la réponse du cuivre en milieu NaCl 0,1M au potentiel en circuit ouvert

L'évolution du potentiel en circuit ouvert au cours du temps a montré que l'effet de la vitesse de rotation est plus important au cours des premières heures d'immersion. Pendant la première heure d'immersion, le potentiel diminue vers des valeurs plus négatives. Puis, le potentiel augmente vers des valeurs plus positives. Au-delà de 500 minutes d'immersion, le potentiel en circuit ouvert reste stable, ce qui peut être expliqué par une stabilisation des processus anodiques et cathodiques correspondant à une surface uniformément recouverte par une couche de produits de corrosion où il n'y a pas effet de la vitesse de rotation. La variation au cours des premières heures d'immersion peut correspondre à la formation du CuCl et la diffusion de CuCl_2 soluble selon le mécanisme suivant [2-6]:



Il faut dire que dans milieu neutre la dissolution du cuivre conduit aussi à la formation de Cu_2O , laquelle est favorisé par l'augmentation de la concentration locale de CuCl_2^- et/ou des ions OH^- selon l'équation suivante [8]:



La variation au cours du temps plus importante peut correspondre à une augmentation du courant cathodique, c'est-à-dire, à l'accélération du processus de réduction de l'oxygène dissous qui correspond à l'équilibre de la équation 3.4



laquelle peut être couplée avec la réaction de réduction du oxyde du cuivre (I) et/ou la réduction du CuCl .

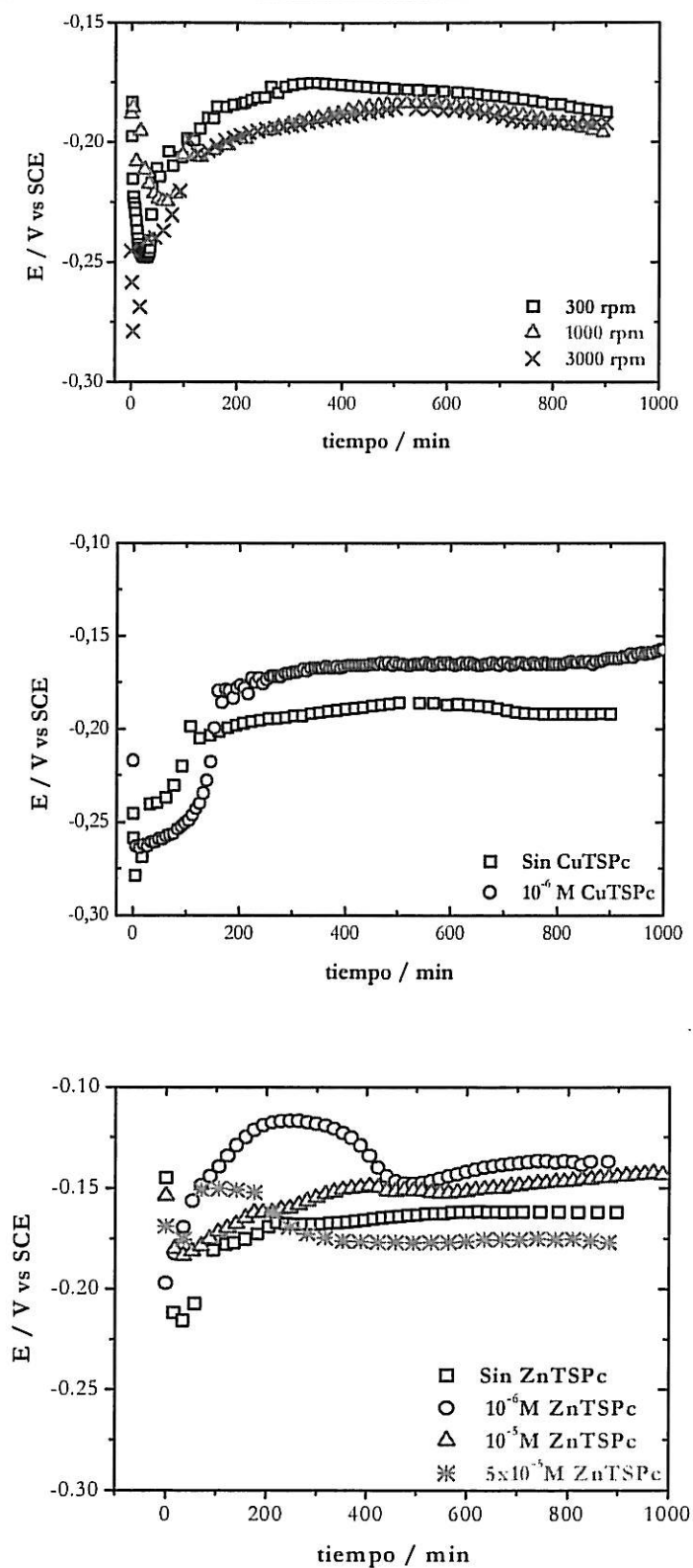


Figure 3.1: Variation du potentiel en circuit ouvert du cuivre dans NaCl 0,1M. (a) Influence des conditions hydrodynamiques, (b) Influence de CuTSPc à 1100 rpm et (c) Influence de ZnTSPc à 1100 rpm.

En ce qui concerne l'effet des phthalocyanines au potentiel en circuit ouvert, l'évolution du potentiel en circuit ouvert a montré que l'effet est plus important au cours des premières heures d'immersion (voir Fig. 3.1 b y c). Le temps associé à ce domaine indique un effet catalytique peut-être associé au courant partiel cathodique de réduction de l'oxygène. Pour des temps d'immersion plus importants le potentiel est plus positif qu'en présence de macrocycles et le temps montre une augmentation. Cette variation indique une inhibition des courants partiels anodiques. Cependant, au-delà de 500 minutes d'immersion, la présence de CuTSPc et ZnTSPc n'influence plus le potentiel en circuit ouvert.

En plus, durant l'immersion du cuivre dans NaCl 0,1M au potentiel en circuit ouvert on a enregistré différents spectres Raman *in situ* de la surface de cuivre qui sont montrés sur la figure 3.2. On note des bandes vers 150, 530 et 625 cm^{-1} caractéristiques de Cu_2O et qui dépendent du temps d'immersion. D'autre part des bandes vers 440 et 487 cm^{-1} sont caractéristiques de l'adsorption de $-\text{OH}$ et disparaissent après une heure d'immersion [8-12]. De plus, les spectres Raman *in situ* ont montré une bande à 290 cm^{-1} qui va croître avec le temps, et qui est probablement associée à la formation de CuCl . Ainsi, les sites qui avaient été attribués à l'adsorption de $-\text{OH}$ après 30 min seraient-ils substitués par des ions Cl^- , et les produits de corrosion stables du cuivre jusqu'à 3 h sont CuCl et Cu_2O . Pour des temps d'immersion plus importants, des produits de corrosion tels que $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuO , $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ et/ou $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ peuvent être formés.

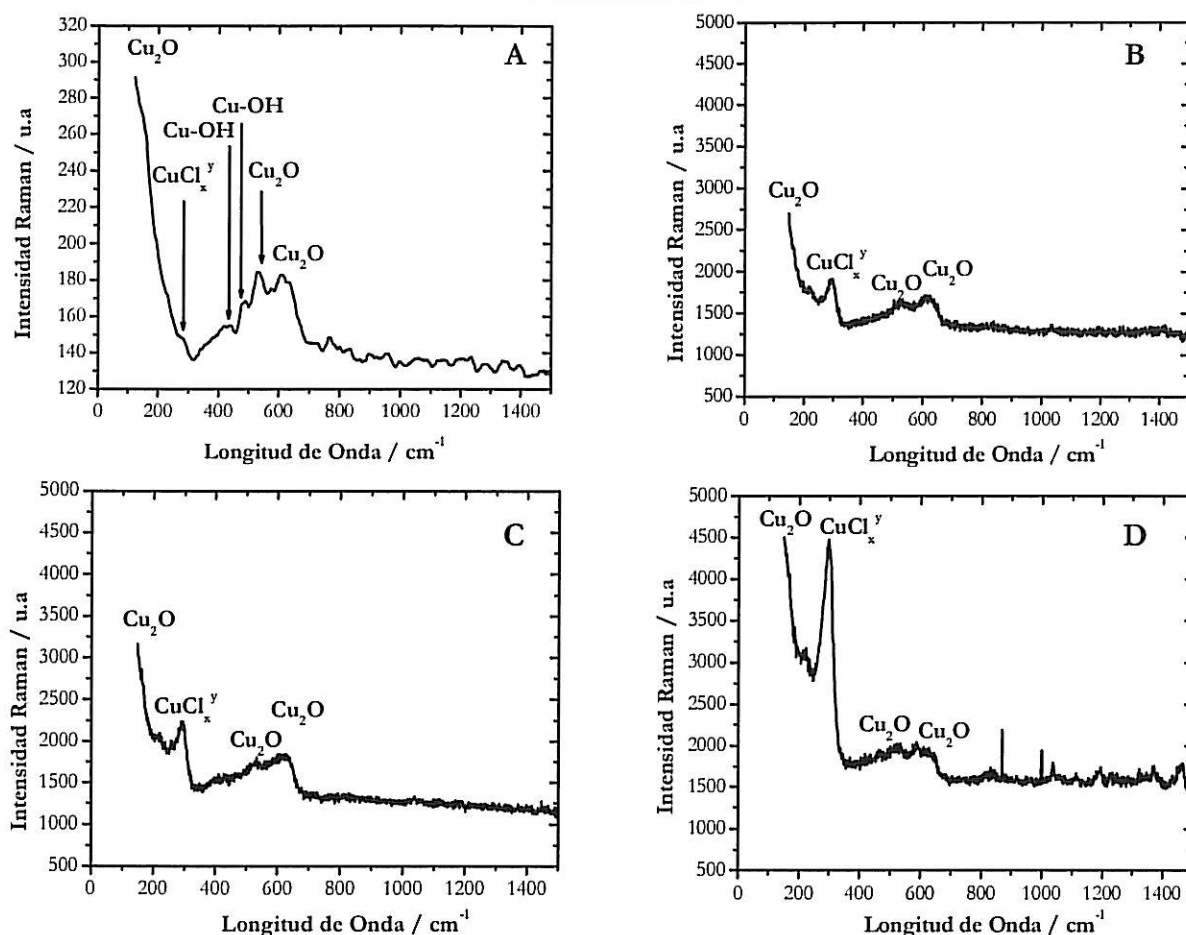


Figure 3.2: Spectres Raman in situ du cuivre dans NaCl 0,1M au $E = E_{corr}$ après (a) 30 min. (b) 1h, (c) 2h et (d) 3h.

Les diagrammes d'impédance électrochimique du cuivre après 16h et 504h d'immersion dans une solution contenant les deux complexes étudiés, au potentiel en circuit ouvert sont montres sur la figure 3.3. Les diagrammes de Nyquist ont permis de mettre en évidence des boucles capacitives avec une déviation significative par rapport à des demi-cercles idéaux. Cette déviation met en évidence un comportement en accord avec un comportement CPE, qui peut être dû à une hétérogénéité microscopique de la surface métallique [13-18] associée à la formation de produits de corrosion sur la surface du cuivre. L'élément à phase constante (CPE) qui nous a permis de résoudre les difficultés associées à cette dispersion, peut être obtenu au moyen de la pente à haute fréquence de la relation linéaire entre Z_{Imag} et f . Dans ce travail, au potentiel en circuit ouvert, la pente à haute fréquence a varié entre -0,8 et -0,6 pour tout les solutions étudiées, le qui suggère un accord avec le comportement CPE associé aux électrodes poreuses.

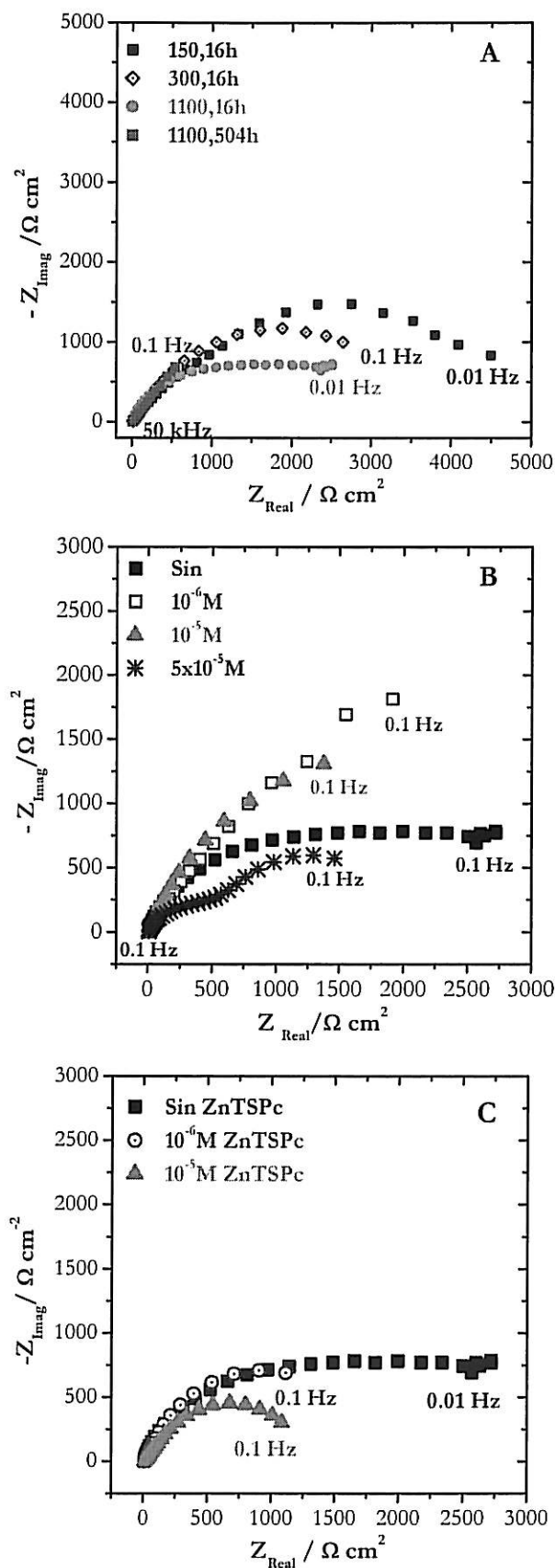


Figura 3.3: Influence de la vitesse de rotation et du temps d'immersion sur le diagramme de Nyquist de l'impédance du cuivre dans NaCl 0,1M à $E = E_{\text{corr}}$.

A partir des valeurs de α_{HF} , nous avons obtenu le coefficient CPE, Q_{ef} . Il montre un comportement asymptotique à haute fréquence qui est typique du comportement CPE. Q_{ef} ne dépend pas de la vitesse de rotation mais il dépende très fortement du temps d'immersion lequel est associé à la couche formé des produits de corrosion sur la surface du cuivre. D'autre part, les valeurs du Q_{ef} augmentent avec la concentration du CuTSPc, cependant n'ont pas varié avec la concentration du ZnTSPc. Ainsi, les valeurs du Q_{ef} suggèrent que le métal central influence la capacité inhibitrice du macrocycle, lequel peut être associé à la différente géométrie de la molécule qui serait responsables de l'interaction entre des phthalocyanines et l'interface. Le tableau 3.1 montre les valeurs de alpha, coefficient CPE et la résistance à haute fréquence au potentiel en circuit ouvert du cuivre.

Tableau 3.1: Influence de la vitesse de rotation, Ω , du temps d'immersion, t_i , et de $MTSPc$ sur les valeurs de la pente α_{HF} et le coefficient CPE, Q_{ef} , du cuivre dans NaCl 0,1M obtenus au potentiel en circuit ouvert.

Ω / rpm.	t_i / h	[MTSPc]/M	α_{AF}	$Q_{ef}/ \Omega cm^2 s^{-\alpha}$ à 500 Hz	$R_{HF}/\Omega cm^2$
150	16	sans	-0,8	0,00009	10,28
300	16	sans	-0,6	0,0002	11,73
1100	16	sans	-0,8	0,00005	15,07
1100	16	10^{-6} CuTSPc	-0,7	0,0006	16,81
1100	16	10^{-5} CuTSPc	-0,6	0,0003	12,46
1100	16	5×10^{-5} CuTSPc	-0,8	0,00004	9,56
1100	16	10^{-6} ZnTSPc	-0,7	0,00073	14,11
1100	16	10^{-5} ZnTSPc	-0,6	0,00082	14,22
1100	504	sans	-0,7	0,00005	61

En ce qui concerne la résistance à haute fréquence, on note sur le tableau que R_{HF} dépend de la vitesse de rotation. Ces valeurs indiquent que vraisemblablement la résistance HF peut avoir deux contributions, la résistance d'électrolyte et la résistance d'un film formé par les produits de corrosion. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons testé la réponse de l'électrolyte utilisé avec une électrode d'or. La figure 3.4 montre que la résistance de l'électrolyte est voisine de $8,91 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$; laquelle est plus faible que la valeur de la résistance HF. Ainsi, nous avons confirmé que la résistance HF a été deux contributions, la résistance d'électrolyte et la résistance d'un film formé par les produits de corrosion.

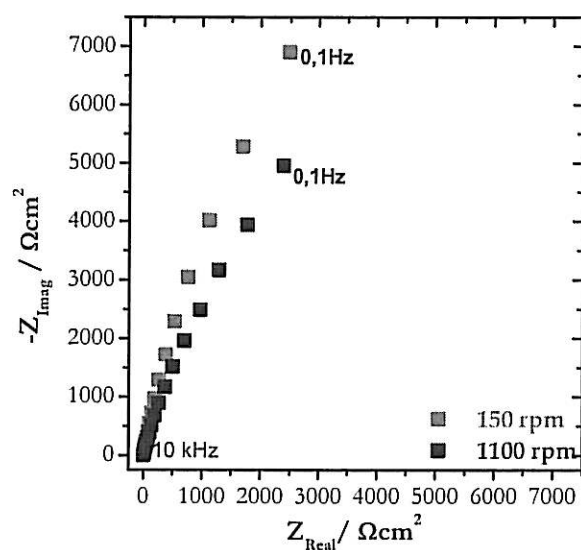


Figura 3.4: Influence de la vitesse de rotation sur le diagramme de Nyquist de l'impédance d'or dans $0,1M \text{ NaCl}$ à $E = 0,2V$.

Avec l'objectif de confirmer la formation d'une couche avec une structure poreuse sur la surface du cuivre au potentiel en circuit ouvert, nous avons étudié la morphologie de l'interphase au moyen de la microscopie électronique à balayage. Sur la figure 3.4 on note la formation d'un film de structure poreuse sur la surface du cuivre qui est complètement différent pour la solution qui ne contient pas les complexes et pour celles qui contiennent la CuTSPc et la ZnTSPc. En plus, la figure 3.5 montre que l'épaisseur est plus élevée en l'absence des macrocycles.

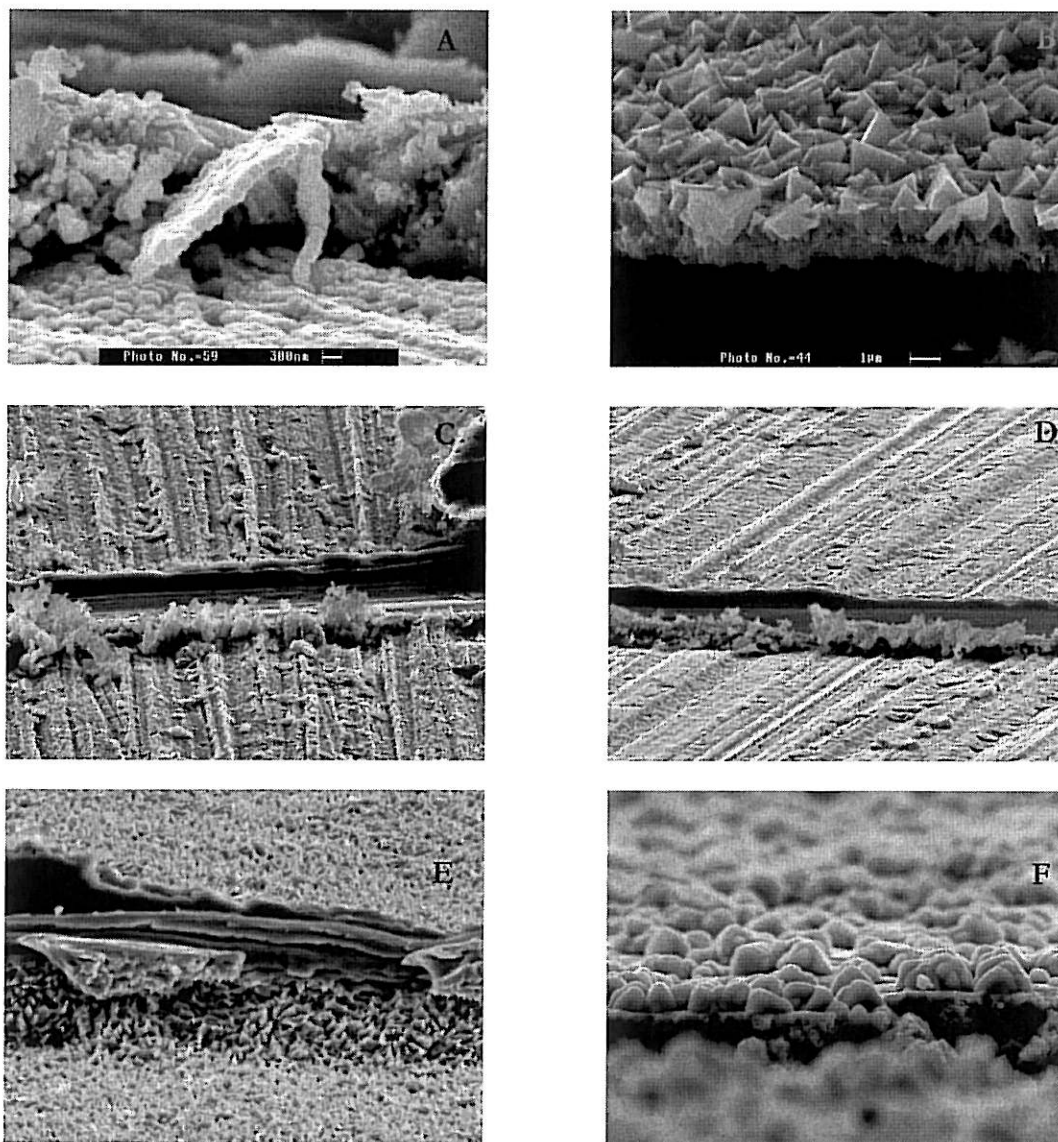


Figure 3.5 : Images MEB de la surface du cuivre après immersion en milieu NaCl 0,1M. (a) Sans phthalocyanines à $t_i = 16h$ et $\Omega = 1100$ rpm, (b) sans phthalocyanines à $t_i = 504h$ et $\Omega = 1100$ rpm, (c) $10^{-5}M$ CuTSPc à $t_i = 16h$ et $\Omega = 1100$ rpm, (d) $5 \times 10^{-5}M$ CuTSPc à $t_i = 16h$ et $\Omega = 1100$ rpm, (e) $10^{-5}M$ ZnTSPc à $t_i = 16h$ et $\Omega = 1100$ rpm, (f) $5 \times 10^{-5}M$ ZnTSPc à $t_i = 16h$ et $\Omega = 1100$ rpm.

III.2 Influence des phthalocyanines tétra-sulphonées et de la vitesse de rotation sur la réponse du Cuivre en milieu NaCl 0,1M pour des surtensions plus anodiques

La figure 3.6 montre des courbes de polarisation du cuivre obtenues dans la solution chlorurée. Les courbes anodiques montrent à surtension faible, c'est-à-dire au voisinage du potentiel de corrosion (région de Tafel apparent), une croissance du courant qui correspond à la dissolution du métal pour former un recouvrement par CuCl, le transport de masse étant dû uniquement à CuCl₂ obtenu par dissolution chimique de CuCl sans phénomène de transport lié à l'ion Cl⁻. A des surtensions plus anodiques, les courbes I - E montrent une région du plateau de diffusion due à la formation d'une couche protectrice correspondant à la passivation de l'électrode de Cu due à CuCl et Cu₂O [1-6]. Dans la région de diffusion, le courant est contrôlé uniquement par le transport de matière de CuCl₂ vers la solution. Pour des surtensions encore plus anodiques, le courant croît de nouveau à cause de la formation du cuivre bivalent [1,2,4,5].

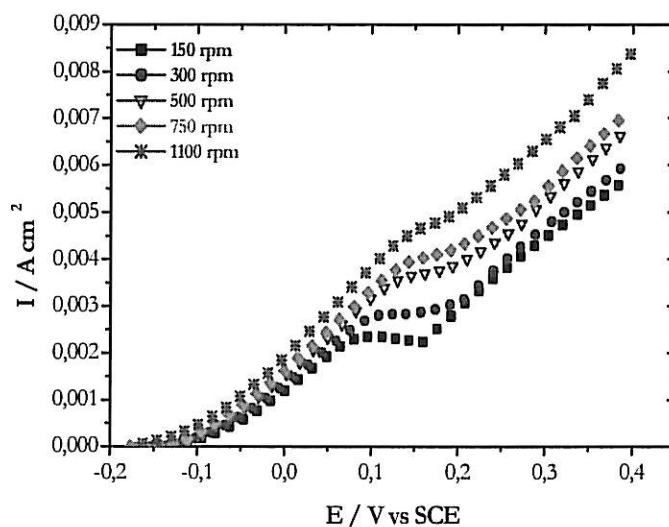


Figure 3.6: Courbes I - E anodiques du cuivre obtenues en milieu NaCl 0,1M à différentes vitesses de rotation

A partir des courbes de polarisation on a tracé les courbes donnant l'inverse de la densité de courant du cuivre en fonction de l'inverse de la racine carrée de la vitesse de rotation pour différentes concentrations en phthalocyanines tétra-sulphonées (figure 3.7). Elles ont montré que: (i) dans la région de Tafel apparente la relation I^{-1} vs $\Omega^{-1/2}$ est en bon accord avec l'équation cinétique rapportée par Deslouis et coll. [1] en absence de phthalocyanine. Cependant cette relation n'est pas vérifiée en présence des complexes étudiés; (ii) dans la région du plateau de diffusion, où le courant est contrôlé uniquement par le transport de matière de CuCl_2 vers la solution, la relation I^{-1} vs $\Omega^{-1/2}$ n'ont pas en accord avec les résultats rapportés pour le cuivre en milieu acide, ce qui est dû à la plus grande stabilité de la couche de CuCl sur la surface de cuivre en milieu neutre qu'en milieu acide; (iii) au-dessus du plateau, où le cuivre se dissout pour former un recouvrement par une couche de CuCl et de cuivre bivalent, la relation I^{-1} vs $\Omega^{-1/2}$ est en bon accord avec les résultats rapportés par D'Elia et coll. [2]. Les courbes I^{-1} vs $\Omega^{-1/2}$ et l'impédance électrochimique ont montré que les phthalocyanines n'ont pas d'effet dans la région de Tafel apparente, cependant, il y a un effet dans la région du plateau de diffusion et au-dessus de ce plateau, lequel dépend fortement de la vitesse de rotation et de la concentration des complexes.

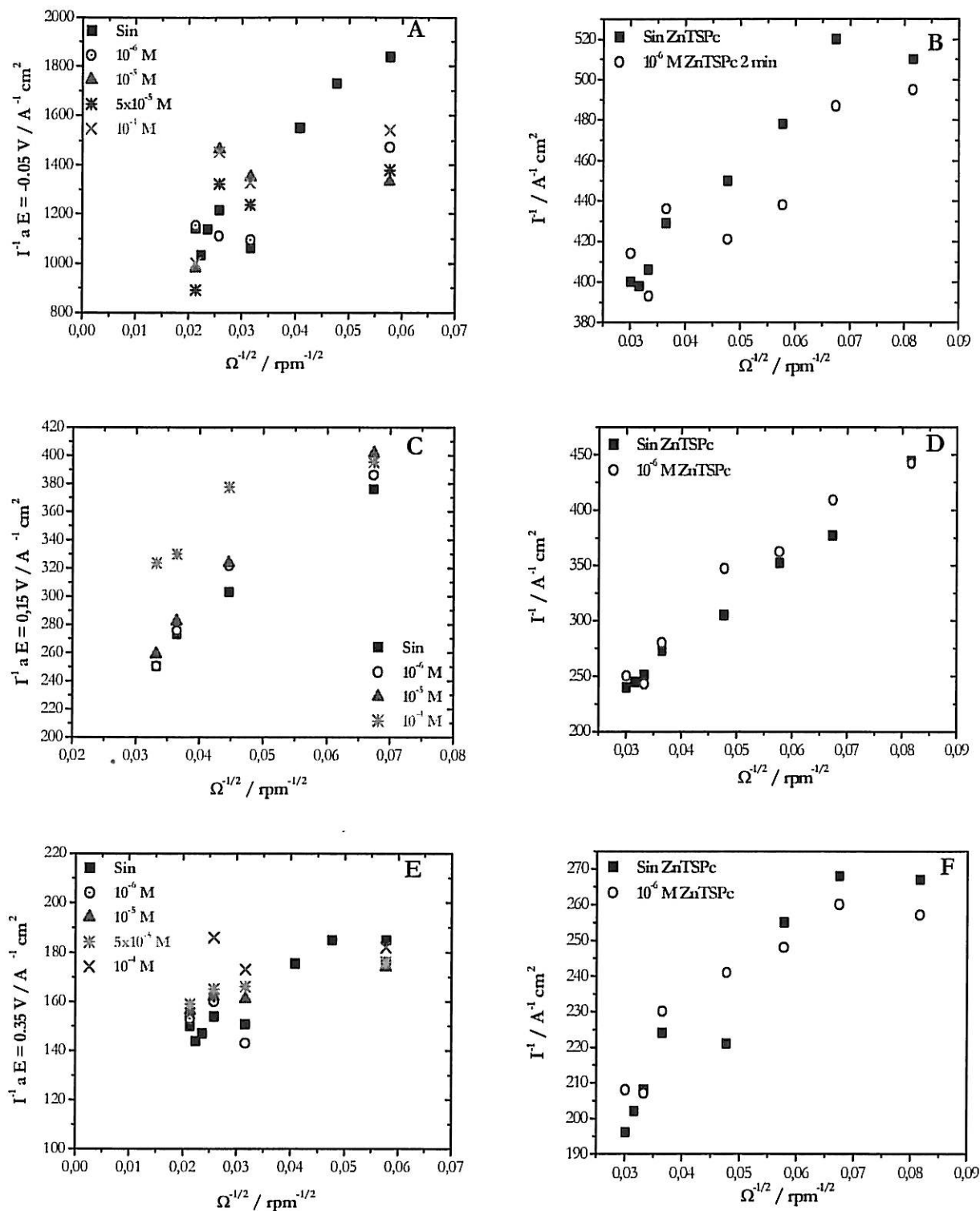


Figure 3.7: Influence des phthalocyanines tétra-sulphonées sur les courbes I^{-1} vs $\Omega^{-1/2}$ du cuivre en milieu NaCl 0,1M obtenues dans la région (a) et (b) de Tafel apparente, (c) et (d) du plateau de diffusion, (e) et (f) à surtension plus anodique que le plateau de diffusion.

Les diagrammes d'impédance électrochimique du cuivre dans NaCl 0,1M dans la région de Tafel apparente montrent deux boucles capacitives qui correspondent toutes deux à un exposant voisin de 0.5. Comme nous l'avons vu au potentiel en circuit ouvert. La figure 3.8 montre les diagrammes de Nyquist obtenus dans la région de Tafel apparente. La Figure 3.8.a montre l'influence de la vitesse de rotation en absence de phthalocyanines tétra-sulphonées. Ici, l'effet d'électrode poreuse est plus sensible en haute fréquence. La figure 3.8.b montre que la présence des CuTSPc et ZnTSPc n'influence pas la réponse en impédance du cuivre dans la région de Tafel.

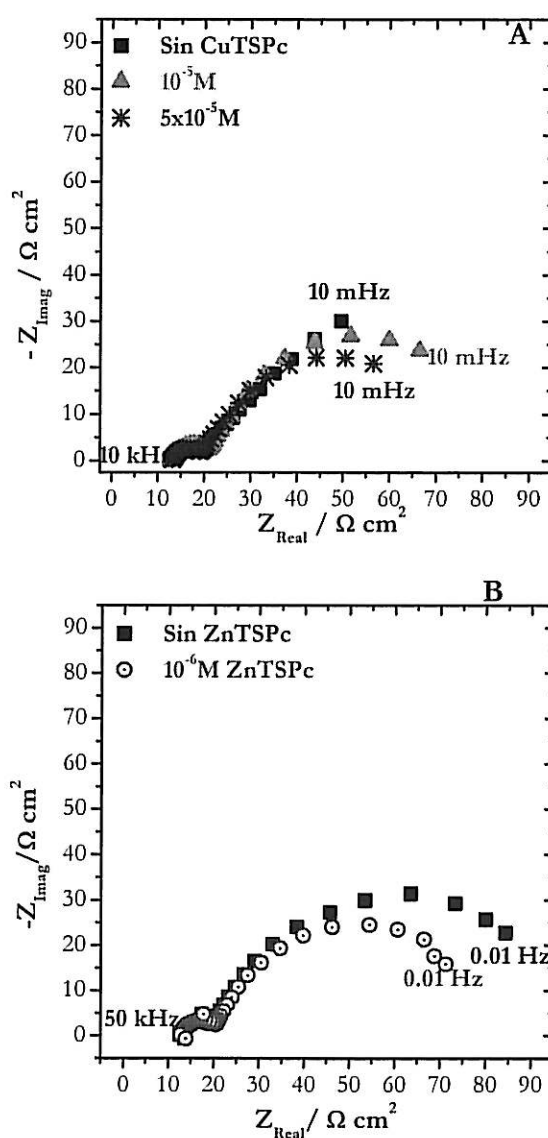


Figure 3.8 : Diagrammes de Nyquist du cuivre dans NaCl 0,1M à $E = -0,05$. (a) Effet de la vitesse de rotation sans MTSPc, (b) influence de la CuTSPc à 150 rpm et (c) influence de la ZnTSPc à 1100 rpm

Pour essayer de faire la différence entre les deux interprétations on a tracé Z^2 selon l'équation 3.5 :

$$Z^2 = (Z_{\text{real}}^2 - Z_{\text{imag}}^2) + (2j * Z_{\text{Real}} * Z_{\text{imag}}) \quad (3.5)$$

où Z^2 représente un nombre complexe dont la partie réelle correspond au premier terme de l'équation et la partie imaginaire correspond au 2eme terme de l'équation. La figure 3.9 montre des diagrammes de Z^2 du cuivre en absence de la CuTSPc et de la ZnTSPc qui sont représentatifs des réponses. La variation de Z^2 montre deux demi-cercles réponse en accord avec un comportement d'électrode poreuse dans tout le domaine de fréquences étudié. D'autre part, à 1100 rpm le maximum de la boucle BF apparaît à une fréquence de l'ordre de 0,03 Hz ce qui est très faible pour un processus diffusionnel à cette vitesse de rotation parce le maximum de la partie imaginaire pour une boucle diffusionnelle correspond à une fréquence de l'ordre de D/δ^2 . D est de l'ordre de 10^{-5} et δ doit être de l'ordre de 10 μm , donc nous devrions nous attendre à une fréquence caractéristique de l'ordre de 1 Hz et non pas 30 fois plus faible. Donc la boucle à haute fréquence correspond à une électrode poreuse, ce peut être une boucle R en parallèle sur C, et la seconde boucle en fréquence plus basse peut-être soit une deuxième boucle R en parallèle sur C correspondant toujours à une électrode poreuse où les pores doivent avoir une longueur considérée comme infinie en haute fréquence et comme négligeable en basse fréquence.

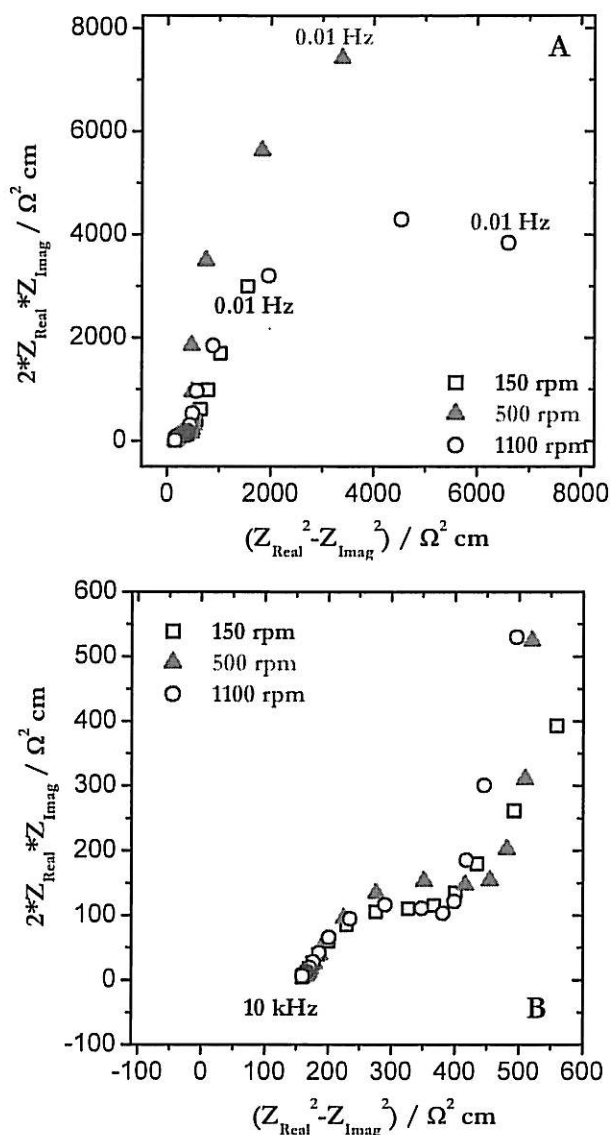


Figura 3.9: (a) Trace de Z^2 du cuivre dans NaCl 0,1M situ à $E = -0,05$. (b) Région de HF.

Le tableau 3.2 montre les valeurs de α , coefficient CPE et de la résistance à haute fréquence qui est obtenues après 3h d'immersion dans la région de Tafel apparente. Dans cette région, la pente HF varie entre -0.5 et -0.6 pour toutes les solutions étudiées, ce qui peut mettre en évidence un comportement d'électrodes poreuses. Cependant, ces valeurs de α peuvent également suggérer le développement d'une réaction de transport de matière à la surface du cuivre. En plus, le tableau montre des valeurs d' α HF obtenus à partir de la correction du module d'impédance, lesquelles sont en bon accord avec celles obtenues à partir de la variation de la partie imaginaire de l'impédance. D'autre part, dans la région de

haute fréquence, la résistance à haute fréquence a été obtenue, elle ne varié pas avec la concentration de la CuTSPc et de la ZnTSPc .

Tableau 3.2: Influence de la vitesse de rotation et de MTSPc sur les valeurs des pentes (α_{HF} , α_{BF}), du coefficient CPE (Q_{cf}) et de la résistance à haute fréquence (R_{AF}) du cuivre dans NaCl 0,1M dans la région du Tafel apparente.

Ω/rpm	[MTSPc]/M	$\alpha_{HF}/Z_{\text{imag}}$	$\alpha_{HF}/Z_{\text{corre}}$	$\alpha_{BF}/Z_{\text{imag}}$	$\alpha_{BF}/Z_{\text{corre}}$	$R_{HF}/\Omega\text{cm}^2$
150	Sans	-0,6	-0,6	-0,5	-0,4	12,60
150	10^{-5} CuTSPc	-0,6	-0,6	-0,6	-0,6	13,18
150	5×10^{-5} CuTSPc	-0,6	-0,6	-0,6	-0,6	13,18
500	Sans	-0,6	-0,7	-0,7	-0,6	12,75
1100	Sans	-0,6	-0,6	-0,7	-0,6	12,60
1100	10^{-5} ZnTSPc	-0,6	-0,6	-0,5	-0,5	11,73
1100	10^{-6} ZnTSPc	-0,6	-0,6	-0,5	-0,5	12,75

Ainsi, nous pensons donc que nous sommes en présence d'une couche poreuse qui a formé sur la surface de l'électrode poreuse du cuivre, selon le schéma suivant :

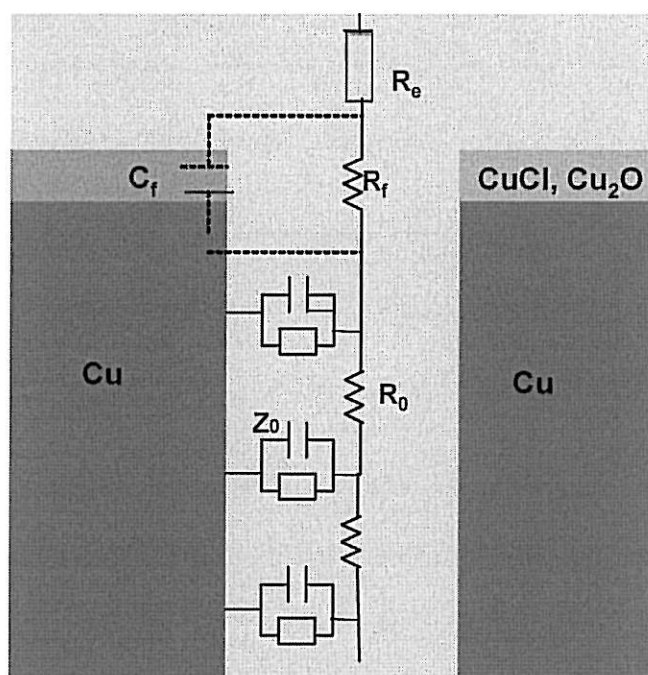


Figura 3.10: Circuit équivalent qui représente la dissolution du cuivre en NaCl 0,1M.

Dans le schéma R_f représente à la résistance du film, R_e représente à la résistance de l'électrolyte, C_f à la capacitance du film et Z_0 représente à la impédance interfacial qui corresponde à la impédance de De Levie selon le suivant équation :

$$Z_{DeLevie} = \sqrt{R_0 Z_0} \coth \left(l \sqrt{\frac{R_0}{Z_0}} \right) \quad 3.6$$

Dans ce cas, la longueur de pore peut être considérée comme infinie, de cette manière l'impédance de De Levie serait égale à $\sqrt{R_0 Z_0}$ qui est en accord avec Z^2 a montré dans la figure 3.9.

Finalement, nous avons étudié le domaine du plateau de diffusion. La figure 3.11 montre trois boucles capacitives qui ont été mises en évidence avec des constantes de temps très proches où l'effet de la vitesse de rotation et des phthalocyanines apparaît principalement sur la partie réelle de l'impédance. A faible vitesse de rotation (150 rpm), l'effet n'est pas observée, mais à vitesse de rotation plus grande (1100 rpm), la présence de phthalocyanine tétra-sulfonée du cuivre (II) montre un déplacement de la partie réelle, laquelle dépend de la concentration et de la vitesse de rotation. Ainsi, la présence de phthalocyanine tétra-sulfonée du cuivre (II) peut changer la réponse de la couche du produit de corrosion. Cependant, la ZnTSPc quant à elle, n'a pas montré d'effet dans les régions anodiques étudiées. Cette différence peut être associée aux niveaux d de l'ion métallique central où la géométrie de la molécule qui seraient responsables de l'interaction entre les phthalocyanines et l'interface.

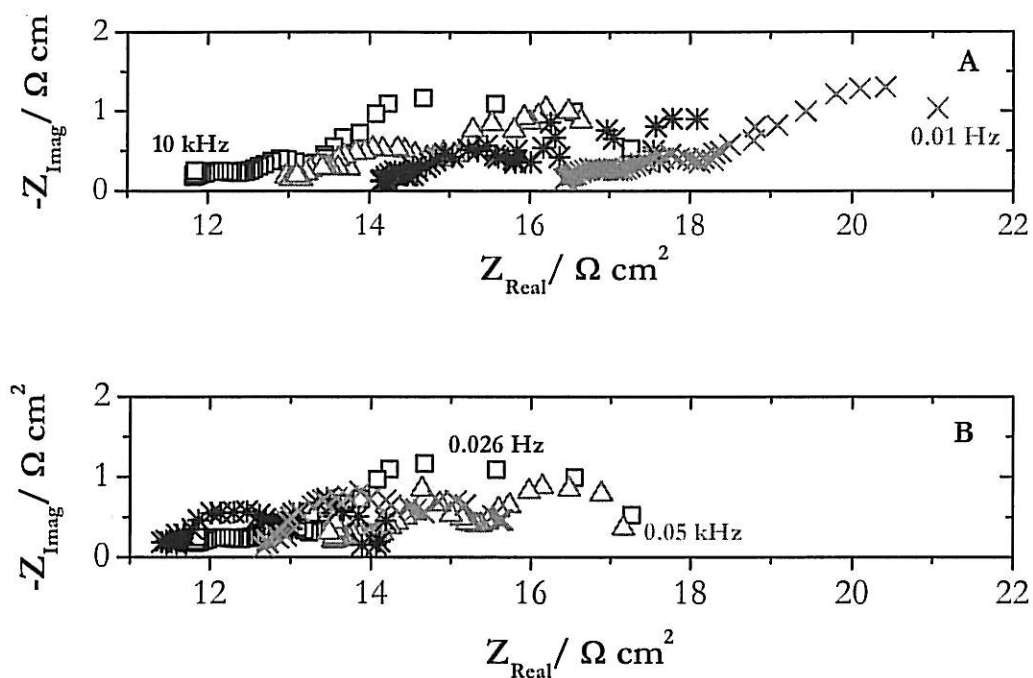


Figura 3.8: Influence de la vitesse de rotation et de MTSPc sur le diagramme de situ de l'impédance du cuivre dans NaCl 0,1M à $E = 0,15\text{V}$. (a) CuTSPc et (b) ZnTSPc. (\square) Sin CuTSPc, (Δ) 10^{-5} M CuTSPc, ($*$) $5 \times 10^{-5}\text{ M}$ CuTSPc y (x) 10^{-4} M CuTSPc.

IV. Conclusion générale

L'étude de l'effet des MTSPc sur l'évolution du potentiel en circuit ouvert a montré que cet effet est plus important au cours des premières heures d'immersion. D'autre part, la spectroscopie Raman montre la présence de Cu_2O et de CuCl sur la surface du cuivre après son immersion en milieu NaCl 0,1M. Les diagrammes d'impédance électrochimique du cuivre dans une solution contenant les deux MTSPc étudiées, mettent en évidence un comportement en accord avec une électrode poreuse. La présence de CuTSPc a montré un faible effet inhibiteur qui dépend de sa concentration, mais la présence de ZnTSPc n'a pas montré d'effet inhibiteur.

La région de Tafel apparente a montré une relation I^{-1} vs $\Omega^{-1/2}$ avec $I_0 \neq 0$ laquelle est en accord avec les résultats en milieu acide. En absence et en présence de MTSPc, les résultats sont en accord avec le comportement CPE qui est associé au

comportement d'électrodes poreuses lié à la formation de CuCl et Cu_2O sur la surface du cuivre. La région diffusionnelle a révélé une relation linéaire I^{-1} vs $\Omega^{-1/2}$ avec $I_0 \neq 0$, indiquant que le courant anodique est contrôlé par le transport de matière et le transfert de charge. Ce qui n'est pas en accord avec les résultats en milieu acide. Dans cette région, la présence de la CuTSPc a montré un déplacement de la partie réelle qui dépendant de la vitesse de rotation, mais la présence de la ZnTSPc n'a pratiquement pas montré d'effet.

En présence et en absence des MTSPc, une boucle capacitive à haute fréquence pourrait exister des fréquences plus grandes que celles utilisées dans ce travail.

Finalement nous pensons donc que nous sommes en présence d'une couche poreuse sur un électrode poreuse du cuivre qui selon le schéma suivant

V. Références

- [1] C. Deslouis and B. Tribollet, *J. Appl. Electrochem.* 18 (1988) 384
- [2] E. D'Elia, O. Barcia, O. R. Mattos, N. Pébère, B. Tribollet, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 961
- [3] A. Moreau, *Electrochim. Acta* 26 (1981) 497
- [4] H. P. Lee, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 2035
- [5] H. P. Lee, K. Nobe, A. J. Pearlstein, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 1031
- [6] B. Tribollet, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.* 131 (1984) 2780
- [7] B. Trachli, Thèse: Etude sur la corrosion du cuivre en milieu NaCl 0,5M et sa protection par des inhibiteurs organiques non polluants et des films polymères obtenus par électropolymérisation, p 108.
- [8] E. M. Sherif, S. M. Park, *J. Electrochem. Soc.* 152 (10) B428
- [9] Z Iqbal, H Arend and P Wachter, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 13 (1980) 4757
- [10] Y. H. Chan, C. G. Takoudis, M. J. Weaver, *J. Phys. Chem.* 103 (1999) 357
- [11] G. Niaura, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 3507

-
- [12] R. De Levie, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Vol VI (1967) 329
- [13] A. Lasia, *J. Electroanal. Chem.* 500 (2001) 213
- [14] J. Jorcin, M. E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, *Electrochim. Acta*, 51 (2006) 1473
- [15] R. Jurczakowski, C. Hitz, A. Lasia, *J. Electroanal. Chem.* 572 (2004) 355
- [16] Z. Kerner and T. Pajkossi, *J. Electroanal. Chem.* 448 (1998) 139
- [17] C. H. Kim, S. I. Pyun, J. H. Kim, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 345
- [18] O. Barcia, S. Cattarin, E. D'Elia, I. Frateur, O. R. Mattos, M. Musiani, N. Pébère, B. Tribollet, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 2096.
- [19] J. H. Zagal, M. Gulppi, M. Isaacs, G. Cárdenas-Jirón, M. J. Aguirre, *Electrochim. Acta* 44 (1998) 1349
- [20] J. H. Zagal, M. Gulppi, C. A. Caro, G. Cárdenas-Jirón, *Electrochem. Commun.* 1 (1999) 389
- [21] G. Cárdenas-Jirón, M. Gulppi, C. A. Caro, R. Del Rio, M. Páez, M. J. Aguirre, J. H. Zagal, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 3227
- [22] G. Cárdenas-Jirón, J. H. Zagal, *J. Electroanal. Chem.* (2000) 489:96
- [23] G. Cárdenas-Jirón, J. H. Zagal, *J. Electroanal. Chem.* (2001) 497:55

**UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE
FACULTAD DE INGENIERIA
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA METALURGICA**

UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE (PARIS VI)

**ESTUDIO DE LA CAPACIDAD INHIBIDORA DE DIFERENTES
FTALOCIANINAS TETRA-SULFONADAS EN LA CORROSION
DE COBRE EN MEDIO CLORURO**

MAMIE ODETTE SANCY VELASQUEZ

SANTIAGO DE CHILE

2005

**UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE
FACULTAD DE INGENIERIA
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA METALURGICA**

UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE (PARIS VI)

**ESTUDIO DE LA CAPACIDAD INHIBIDORA DE DIFERENTES
FTALOCIANINAS TETRA-SULFONADAS EN LA CORROSION DE
COBRE EN MEDIO CLORURO**

**Trabajo de tesis presento en conformidad a los requisitos para obtener el
grado de:**

**Doctor en Ciencias de la Ingeniería con Mención en Ciencia e Ingeniería de
los Materiales de la Universidad de Santiago de Chile**

Doctor en Electroquímica de la Universidad Pierre y Marie Curie (Paris VI)

**Profesor Guía: Maritza Páez
Bernard Tribollet**

Santiago de Chile

2005

Índice general

CAPITULO I: Introducción

I.1	Introducción general.....	2
I.2	Comportamiento del cobre en medio cloruro.....	4
I.2.1	Región de Tafel aparente.....	5
I.2.2	Región difusional.....	12
I.2.3	Región de altos sobrepotenciales, más allá de la región difusional.....	17
I.3	Inhibición de la corrosión de cobre en medio cloruro.....	19
I.3.1	Antecedentes generales de la inhibición de la corrosión de cobre.....	19
I.3.2	Aspectos generales de las Ftalocianinas.....	22
I.3.3	Introducción a la presente Tesis	24

CAPITULO II: Materiales, equipos y métodos

II.1	Principios de los métodos.....	26
II.1.1	Métodos electroquímicos.....	26
II.1.1.1	Curvas corriente - potencial.....	26
II.1.1.2	Espectroscopia de impedancia electroquímica.....	27
II.1.2	Métodos de análisis superficial.....	33
II.1.2.1	Microscopia de barrido electrónica.....	33
II.1.2.2	Espectroscopia Raman de superficies.....	34
II.2	Materiales.....	35
II.2.1	Electrodos y celda electrolítica.....	35
II.2.2	Disolución.....	35
II.2.3	Equipos Electroquímicos.....	36

CAPITULO III: Comportamiento de cobre en 0.1 M NaCl

III.1	Introducción al presente capítulo.....	37
III.2	Potencial de circuito abierto de cobre en 0.1 M NaCl.....	38
III.2.1	Variación del potencial de circuito abierto.....	38
III.2.2	Espectroscopia Raman <i>in-situ</i>	41
III.2.2	Espectroscopia de impedancia electroquímica.....	43
III.2.3	Microscopía de barrido electrónico.....	53
III.2.4	Conclusiones	55
III.3	Electrodisolución de cobre en 0.1 M NaCl.....	56
III.3.1	Polarización anódica	56
III.3.1.1	Región de Tafel aparente.....	58
III.3.1.2	Región difusional.....	60
III.3.1.3	Región de sobrepotenciales altos, más allá de la región del plateau difusional	62
III.3.2	Espectroscopia de impedancia electroquímica.....	64
III.3.2.1	Región de Tafel aparente.....	64
III.3.2.2	Región difusional.....	72
III.3.2.3	Región a sobrepotenciales altos, más allá del plateau difusional.....	77
III.3.3	Análisis superficial	78
III.3.3.1	Espectroscopia Raman <i>in-situ</i>	78
III.3.3.1	Microscopía Electrónica de barrido	79
III.3.4	Conclusiones	80

CAPITULO IV: Efecto de la Ftalocianina tetra-sulfonada de cobre (II) en el comportamiento de cobre en 0.1M NaCl

IV.1	Efecto de la concentración de CuTSPc en el potencial de circuito abierto de cobre en 0.1 M NaCl.....	81
IV.1.1	Efecto de la CuTSPc en la variación del potencial de circuito abierto....	81
IV.1.2	Espectroscopia de impedancia electroquímica.....	84
IV.1.3	Microscopía electrónica de barrido	92
IV.1.4	Conclusiones	94
IV.2	Efecto de la CuTSPc en la electrodisolución de cobre en 0.1 M NaCl.....	95
IV.2.1	Polarización anódica	95
IV.2.1.1	Región de Tafel aparente.....	96
IV.2.1.2	Región difusional.....	99
IV.2.1.3	Región de sobrepotenciales altos, más allá de la zona difusional.....	101
IV.2.2	Espectroscopia de impedancia electroquímica.....	103
IV.2.2.1	Región de Tafel aparente.....	103
IV.2.2.2	Región difusional.....	111
IV.2.3	Análisis superficial.	114
IV.2.3.1	Microscopía electrónica de barrido.....	114
IV.2.4	Conclusiones.....	116

CAPITULO V: Efecto de la Ftalocianina tetra-sulfonada de zinc (II) en el comportamiento de Cobre en 0.1M NaCl

V.1	Efecto de la concentración de ZnTSPc en el potencial de circuito abierto de cobre en 0.1 M NaCl.....	117
V.1.1	Efecto de la concentración de ZnTSPc en la variación del potencial de circuito abierto.....	117
V.1.2	Espectroscopia de impedancia electroquímica.....	120
V.1.3	Microscopía electrónica de barrido.....	126
V.1.4	Conclusiones.....	128
V.2	Efecto de la concentración de ZnTSPc en la electrodisolución de Cobre en 0.1 M NaCl.....	129
V.2.1	Polarización anódica	129
V.2.1.1	Región de Tafel aparente.....	132
V.2.1.2	Región difusional.....	133
V.2.1.3	Región de sobrepotenciales altos, más allá de la zona difusional.....	135
V.2.2	Espectroscopia de impedancia electroquímica.....	137
V.2.2.1	Región de Tafel aparente.....	137
V.2.2.2	Plateau difusional.....	139
V.2.4	Conclusiones	142

CAPITULO VI: Conclusión general

VI.1	Conclusión General.....	143
------	-------------------------	-----

CAPITULO VII: Referencias

VII.1	Referencias.....	146
-------	------------------	-----

Índice de figuras

CAPITULO I: Introducción

Figura 1.1: *Curva de Polarización Anódica de Cobre en 0.1 M NaCl a diferentes velocidades de rotación.5*

Figura 1.2: *Estructura general de los complejos de ftalocianina. En este trabajo, el centro metálico (M) fueron los átomos Cu⁺², Zn⁺². Con respecto a los átomos de hidrógeno periféricos (X₂), fueron reemplazados por el grupo funcional -SO₃.....22*

CAPITULO II: Materiales, equipos y métodos

Figura 2.1: *Gráfico de plano complejo de Cobre en 0.1M NaCl obtenido bajo control potencioestático en la región de Tafel aparente, E = - 0.05 V vs SCE, después de 3h de pre-polarización a temperatura ambiente.....30*

Figura 2.2: *Representación de Bode de Cobre en 0.1 M NaCl + 10⁻⁵ M CuTSPc a E = -0,05 V. (a) modulus, (b) modulo de la impedancia corregido, (c) ángulo de fase y (d) ángulo de fase corregido por la resistencia del electrolito.....32*

CAPITULO III: Comportamiento de cobre en 0.1 M NaCl

Figura 3.1: *Variación del PCA de cobre en 0.1M NaCl a diferentes velocidades de rotación40*

Figura 3.2: *Espectro Raman in-situ cobre en 0.1M NaCl obtenido a E = E_{corr} luego de como tiempo de inmersión iguales a: (a) 30 min., (b) 1h, (c) 2h y (d) 3h.....42*

Figura 3.3: *Gráficos de Nyquist de cobre en 0.1M NaCl obtenidos a E = E_{corr} y t_i = 16 h para diferentes velocidades de rotación y tiempos de inmersión.....43.*

Figura 3.4: *Variación de la parte imaginaria de la impedancia de cobre en SA como función de la frecuencia obtenidos en el potencial de corrosión.....45*

Figura 3.5: *Respuesta de impedancia de cobre en SA como función de la frecuencia y velocidad de rotación en el E_{corr}.(a) Parte imaginaria y (b) Coeficiente CPE.46*

Figura 3.6: *Respuesta de impedancia de cobre en SA en función de la frecuencia a diferentes velocidades de rotación y tiempos de inmersión a E = E_{corr}. (a) Parte real de la impedancia, (b) modulo de la impedancia y (c) modulo de la impedancia corregido por la resistencia del electrolito.....48*

Figura 3.7: *Imágenes MEB de cobre en 0.1M NaCl a E = E_{corr}.(a) Vista en plano a Ω = 150 rpm y t_i = 16 h, (b) vista en ángulo de una zona fracturada a Ω = 150 rpm, t_i = 16 h, (c) vista en plano a Ω = 1.100 rpm, t_i = 16 h, (d) vista en ángulo de una zona fracturada a Ω = 1.100 rpm, t_i = 16 h, (e) vista en plano a Ω = 1.100 rpm,*

	$t_i = 504$ h, (f) vista en ángulo de una zona fracturada a $\Omega = 1.100$ rpm, $t_i = 504$ h.....	54
Figura 3.8:	Curvas I - E anódicas de Cobre en 0,1M NaCl a diferentes velocidades de rotación obtenidas a $0,5$ mV s ⁻¹	57
Figura 3.9:	Variación de la corriente anódica de cobre en 0.1M NaCl en función de la velocidad de rotación, Ω , en la región de Tafel aparente, donde $I^{-1} = I_0(E) + K(E)\Omega^{-1/2}$	59
Figura 3.10:	Variación de la corriente anódica de cobre en SA en función de la velocidad de rotación, Ω , en la región difusional, donde se encontró la siguiente relación $I^{-1} = I_0^{-1}(E) + K(E)\Omega^{-1/2}$	60
Figura 3.11:	Variación de la corriente anódica de cobre en 0.1M NaCl obtenida en la región de altos sobre-potenciales, posterior al primer plateau difusional, en función de la velocidad de rotación, Ω	62
Figura 3.12:	Plano complejo de la impedancia de cobre en SA como función de la velocidad de rotación obtenida en la región de Tafel aparente, $E = -0,05$ V vs SCE.	64
Figura 3.13:	Respuesta de impedancia de cobre en SA como función de la velocidad de rotación obtenida en la región de Tafel aparente, $E = -0,05$ V vs SCE.(a) Parte Imaginaria de la impedancia, (b) coeficiente efectivo CPE.....	66
Figura 3.14:	(a) Variación de Z^2 de cobre en SA a diferentes velocidades de rotación obtenida a $E = -0,05$, (b) región de altas frecuencias amplificada.....	68
Figura 3.15:	Respuesta de impedancia de cobre en SA en función de la velocidad de rotación obtenida a $E = -0.05$ V vs SCE.(a) Parte real de la impedancia, (b) modulo corregido y (c) ángulo de fase corregido por la resistencia del electrolito.....	70
Figura 3.16:	Circuito equivalente asociado a la disolución de cobre en 0,1M NaCl.	71
Figura 3.17:	Diagramas de Nyquist de cobre en 0.1M NaCl obtenidos en la región difusional, a $E = 0.15$ V vs SCE. (■) 150 rpm, (Δ) 500 rpm y (○) 1.100 rpm.....	72
Figura 3.18:	Respuesta de la parte real de la impedancia de cobre en SA en función de la frecuencia y velocidad de rotación en la región difusional, $E = 0,15$ V vs SCE. (□) 150 rpm, (Δ) 500 rpm y (○) 1.100 rpm.....	73
Figura 3.19:	(a) Diagrama de impedancia electroquímicos de oro en 0.1M NaCl. (b) región a altas frecuencias amplificada.....	74
Figura 3.20:	Respuesta de la parte imaginaria de la impedancia de cobre en SA en función de la frecuencia y velocidad de rotación en la región difusional, Luego de 3h de pre-polarización a $E = 0.15$ V vs SCE. (■) 150, (▲) 500 y (●) .1100 rpm.....	75
Figura 3.21:	Espectro polarizado de cobre en 0.1M NaCl a $E = 0.15$ V vs. SCE. Integrado a diferentes tiempos de inmersión con 10 mW 632 nm de excitación.....	78
Figura 3.22:	Imágenes MEB de cobre en SA obtenidas a $E = 0.15$ V.(a) Vista en plano a $\Omega = 150$ rpm, (b) vista en ángulo de zona fracturada a $\Omega = 150$ rpm, (c) vista en plano $\Omega = 1.100$ rpm y (d) vista en ángulo de un zona fracturada a $\Omega = 1.100$ rpm.....	79

CAPITULO IV: Efecto de la Ftalocianina tetra-sulfonada de cobre (II) en el comportamiento de cobre en 0.1M NaCl

Figura 4.1: Efecto de CuTSPc en la variación del potencial de circuito abierto de cobre en SA con el tiempo de exposición. (a) 300 y (b) 3000 rpm.....83

Figura 4.2: Efecto de la concentración de CuTSPc en las representaciones de Nyquist de cobre en SA obtenidos a $E = E_{corr}$ y $\Omega = 1100$ rpm. (a) 16 h y (b) 504 h.....85

Figura 4.3: Efecto de la CuTSPc en la variación de (a) la parte imaginaria de la impedancia y (b) coeficiente efectivo CPE de cobre en SA en función de la frecuencia, obtenidos a $E = E_{corr}$ y $\Omega = 1100$ rpm después de 16 h de inmersión.....87

Figura 4.4: Efecto de la CuTSPc en la variación de la (a) parte real, (b) modulo corregido y (c) ángulo de fase corregido por R_{AF} en el E_{corr} y $\Omega = 1100$ rpm después de 16h.....90

Figura 4.5: Imágenes MEB de cobre obtenidas a $E = E_{corr}$ después de 16 h en 0,1M NaCl.(a) Sin CuTSPc vista en plano, (b) Sin CuTSPc vista en ángulo de zona fracturada, (c) 10^{-6} M CuTSPc vista en plano, (d) 10^{-6} M CuTSPc vista en ángulo de zona fracturada, (e) 10^{-5} M CuTSPc vista en plano, (f) 10^{-5} M CuTSPc vista en ángulo de zona fracturada, (g) 5×10^{-5} M CuTSPc vista en plano, (h) 5×10^{-5} M CuTSPc vista en ángulo de zona fracturada.....93

Figura 4.6: Curvas I – E anódicas de Cobre en SA en presencia de CuTSPc a $0,5 \text{ mV dec}^{-1}$, obtenidas después de pre-polarizar a $E = E_{corr}$ por 5 min. (a) 150 rpm y (b) 1100 rpm.....96

Figura 4.7: Efecto de la concentración de CuTSPc en la variación de la corriente anódica de cobre en SA en función de la velocidad de rotación en la región de Tafel aparente, a $E = -0,05 \text{ V vs SCE}$98

Figura 4.8: Efecto de la concentración de CuTSPc en la corriente anódica de cobre 0,1M NaCl en función de la velocidad de rotación en la región difusional, $E = 0,15 \text{ V}$99

Figura 4.9: Efecto de la concentración de CuTSPc en la variación de la corriente anódica de cobre en SA obtenida en la región de altos sobrepotenciales, $E = 0,35 \text{ V vs SCE}$, en función de la velocidad de rotación, Ω102

Figura 4.10: Efecto de la concentración de CuTSPc en la impedancia de cobre en SA obtenida en la región de Tafel aparente a $E = -0.05 \text{ V vs SCE}$, $\Omega = 150$ rpm, después de 3 h de pre-polarización.....104

Figura 4.11: Efecto de la concentración de CuTSPc en la (a) parte Imaginaria, (b) coeficiente efectivo CPE de cobre en SA obtenidos en la región de Tafel aparente, $E = -0.05 \text{ V vs SCE}$ y $\Omega = 150$ rpm.....105

Figura 4.12: Variación de Z^2 de cobre a diferentes concentraciones de CuTSPc, obtenido en la región de Tafel aparente, $E = -0,05 \text{ V}$. (a) 150 y (b) 1100 rpm.....107

Figura 4.13: Efecto de la concentración de CuTSPc en la (a) Parte real, (b) modulo de la impedancia y (c) ángulo de fase corregidos por R_e en la región de Tafel aparente, a $E = -0,05 \text{ V vs SCE}$ y $\Omega = 150$ rpm.....107

Índice

Figura 4.14:	Diagrama de Nyquist de cobre en SA en presencia de CuTSPc obtenidos en el plateau difusional, $E = 0.15$ V. (a) 150 rpm y (b) 1100 rpm. (□) Sin CuTSPc, (Δ) 10^{-5} M CuTSPc, (*) 5×10^{-5} M CuTSPc y (x) 10^{-4} M CuTSPc.....	111
Figura 4.15:	Efecto de la CuTSPc en la parte real de la impedancia de cobre en SA en la región difusional, $E = 0.15$ V vs SCE. (a) 150 y (b) 1100 rpm.....	112
Figura 4.16:	Efecto de la concentración de CuTSPc en la parte imaginaria de la impedancia de cobre en SA en la región difusional, a $E = 0.15$ V, (a) 150 y (b) 1100 rpm.....	113
Figura 4.17:	Efecto de la CuTSPc en la morfología de la superficie de cobre obtenidas después de 3h de inmersión en SA a $E = 0.15$ V y $\Omega = 1100$ rpm. (a) Sin CuTSPc, vista en plano a 150 rpm, (b) sin CuTSPc, vista en ángulo de zona fracturada a 150 rpm, (c) 10^{-5} M CuTSPc, vista en plano a 1100 rpm y (d) 10^{-5} M CuTSPc, vista en ángulo de zona fracturada a 1100 rpm.....	115

CAPITULO V: Efecto de la Ftalocianina tetra-sulfonada de zinc (II) en el comportamiento de Cobre en 0.1M NaCl

Figura 5.1:	Efecto de la concentración de ZnTSPc en la variación del PCA de cobre en SA con el tiempo de inmersión a 1100 rpm. (■) Sin CuTSPc, (○) 10^{-6} M ZnTSPc, (▲) 10^{-5} M ZnTSPc y (*) 5×10^{-5} M CuTSPc.....	119
Figura 5.2:	Efecto de la concentración de ZnTSPc en las representaciones de Nyquist de cobre en SA obtenidos a $E = E_{corr}$ y $\Omega = 1100$ rpm después de 16 h de inmersión.....	120
Figura 5.3:	Efecto de la concentración de ZnTSPc en (a) la parte imaginaria y (b) coeficiente efectivo CPE de la impedancia de cobre en SA obtenidos a $E = E_{corr}$ y $\Omega = 1100$ rpm después de 16 h de inmersión.....	122
Figura 5.4:	Efecto de la concentración de ZnTSPc en la variación de la (a) parte real, (b) modulo de la impedancia corregido y (c) ángulo de fase corregido por la resistencia del electrolito, obtenidos a $E = E_{corr}$ y $\Omega = 1100$ rpm después de 16h.....	124
Figura 5.5:	Imágenes MEB de cobre obtenidas a $E = E_{corr}$ después de 16 h en SA. (a) Sin ZnTSPc vista en plano, (b) Sin ZnTSPc vista en ángulo de zona fracturada, (c) 10^{-6} M ZnTSPc vista en plano, (d) 10^{-6} M ZnTSPc vista en ángulo de zona fracturada, (e) 10^{-5} M ZnTSPc vista en plano, (f) 10^{-5} M ZnTSPc vista en ángulo de zona fracturada, (g) 5×10^{-5} M ZnTSPc vista en plano, (h) 5×10^{-5} M ZnTSPc vista en ángulo de zona fracturada.....	127
Figura 5.6:	Curvas I - E anódicas de Cobre en SA en presencia de ZnTSPc, obtenidas después de pre-polarizar a $E = E_{corr}$ a 150 rpm por: (a) 2h 30 min, (b) 6h y (c) 16h.....	130
Figura 5.7:	Curvas I - E anódicas de Cobre en SA en presencia de ZnTSPc, obtenidas después de pre-polarizar a $E = E_{corr}$ a 1000 rpm por: (a) 2h 30 min., (b) 6h y (c) 16h.....	131

Índice

Figura 5.9:	Efecto de la presencia de 10^{-6} M ZnTSPc en la corriente anódica de cobre SA en función de la velocidad de rotación en la región difusional, a $E=0,15$ V.....	133
Figura 5.10:	Efecto de la presencia de 10^{-6} M ZnTSPc en la variación de la corriente anódica de cobre en SA obtenida en la región de altos sobre-potenciales, $E = 0,25$ V vs SCE, en función de la velocidad de rotación, Ω	136
Figura 5.11:	Efecto de la presencia de 10^{-6} M ZnTSPc en la impedancia de cobre en 0.1M NaCl obtenida en la región de Tafel aparente, a $E = -0.05$ V vs SCE, $\Omega = 1100$ rpm.....	138
Figura 5.12	Diagrama de Nyquist de cobre SAobtenidos en el plateau difusional, a $E = 0.15$ V, (a) 150 y (b) 1100 rpm. (\square) Sin ZnTSPc, (Δ) 10^{-5} M ZnTSPc, (*) 5×10^{-5} M ZnTSPc y (x) 10^{-4} M ZnTSPc.....	139
Figura 5.13	Efecto de la ZnTSPc en la parte real de la impedancia de cobre en SA en la región difusional, $E = 0.15$ V vs SCE. (a) 150 y (b) 1100 rpm.....	140
Figura 5.14:	Efecto de la concentración de ZnTSPc en la parte imaginaria de la impedancia de cobre en SA en la región difusional, a $E = 0.15$ V, (a) 150 y (b) 1100 rpm.....	141

Índice de tablas

CAPITULO III: Comportamiento de cobre en 0.1 M NaCl

Tabla 3.1: Variación de la pendiente α_{AF} y Q de cobre SA a PCA en función de la velocidad de rotación, Ω , y tiempo de inmersión, t_i46

Tabla 3.2: Variación de la pendiente α obtenidas desde los datos de la parte imaginaria, $\alpha_{Z_{Imag}}$, y del modulus corregido, $\alpha_{|Z|_{corre}}$, de cobre en 0.1M NaCl a potencial de circuito abierto en función de Ω y t_i49

Tabla 3.3: Variación de los parámetros I_0 y K obtenidos en la región de Tafel aparente en donde $I^{-1} = I_0^{-1}(E) + K(E)\Omega^{-1/2}$ 59

Tabla 3.4: Variación de los parámetros de la regresión polinomial obtenidos en la región difusional en donde $I^{-1} = I_0^{-1}(E) + K(E)\Omega^{-1/2}$ 61

Tabla 3.5: Variación de los parámetros de la regresión polinomial obtenidos en la región posterior al primer plateau difusional.....62

Tabla 3.6: Variación de la pendiente a altas y bajas frecuencias y del coeficiente efectivo de cobre SA en la región de Tafel aparente en función de la velocidad de rotación y tiempo de inmersión.....67

Tabla 3.7: Variación de la pendiente α obtenidas desde Z_{Imag} y Z_{corre} de cobre en SA en la región de Tafel aparente a $E = -0,05 V$71

Tabla 3.8: Variación de la pendiente α de cobre en 0.1M NaCl a $E = 0,15V$76

CAPITULO IV: Efecto de la Ftalocianina tetra-sulfonada de cobre (II) en el comportamiento de Cobre en 0.1M NaCl

Tabla 4.1: Efecto de la CuTSPc en la variación de la pendiente α y del coeficiente efectivo, Q_{ef} , obtenidos desde los datos de impedancia de cobre en 0.1M NaCl a $E = E_{corr}$, $t_i = 16 h$ y $\Omega = 1100 rpm$88

Tabla 4.2: Variación de la resistencia del electrolito y pendiente α obtenidas desde de la parte imaginaria, $\alpha_{Z_{Imag}}$, y del modulus corregido, $\alpha_{|Z|_{corre}}$, de cobre en 0.1M NaCl a $E = E_{corr}$, $t_i = 16$ y $504 h$91

Tabla 4.3: Variación de la corriente I_0 y pendiente K de cobre en SA en la región difusional, $E = 0,15 V$ vs SCE, en ausencia y presencia de diferentes concentraciones de CuTSPc.....100

Tabla 4.4: Efecto de la CuTSPc en la variación de la pendiente α y del coeficiente efectivo, Q_{ef} , de cobre en SA en la región de Tafel aparente.....106

Tabla 4.5: Efecto de la concentración de CuTSPc en R_e , α_{AF} y α_{BF} en la región de Tafel aparente, $E = -0,05 V$110

CAPITULO V: Efecto de la Ftalocianina tetra-sulfonada de zinc (II) en el comportamiento de Cobre en 0.1M NaCl

Tabla 5.1: Efecto de la concentración de ZnTSPc en la variación de la pendiente α y del coeficiente efectivo Q_e , obtenidos desde los datos de impedancia de cobre en SA a $E = E_{corr}$, $t_i = 16$ h y $\Omega = 1100$ rpm.....123

Tabla 5.2: Variación de la resistencia del electrolito y pendiente α obtenidas desde de la parte imaginaria, $\alpha_{Z_{imag}}$, y del modulus corregido, $\alpha_{|Z|_{corre}}$, de cobre en 0.1M NaCl a $E = E_{corr}$, después de 16 h.....125

Tabla 5.3: Variación de la corriente I_0 y pendiente K de cobre en 0.1M NaCl en la región difusional, a $E = 0,15$ V vs SCE, en ausencia y presencia de 10^{-6} M ZnTSPc.....134

Simbología y abreviaturas

Kg.....	kilogramos
cm.....	centímetros
Cu ₂ O.....	óxido de cobre (I)
CuO.....	óxido de cobre(II)
Cu(OH) ₂	hidróxido de cobre (II)
CuCl ₂	complejo cloruro cuproso
CuCl.....	cloruro cuproso
NaCl.....	cloruro de sodio
<i>i</i>	interfase
<i>s</i>	solución
<i>D</i>	coeficiente de difusión
δ	espesor de la capa difusa
η	sobrepotencial
<i>z</i>	carga del ión
<i>F</i>	constante de Faraday
<i>R</i>	constante de los gases
ads.....	adsorbido
<i>k</i>	constante de velocidad
<i>k_a</i>	constante de velocidad anódica
<i>k_c</i>	constante de velocidad catódica
Cl ⁻	ión cloruro
β	pendiente de Tafel
<i>E</i>	potencial
<i>e</i> ⁻	electrón
<i>K</i>	constante de equilibrio
ec.....	ecuación
<i>v</i>	viscosidad cinemática de la solución
Ω	velocidad de rotación del electrodo
mV.....	milivolts

Índice

dec	década
°C.....	grados celcius
V.....	volts
I.....	densidad de corriente
exp.....	exponente
\tilde{X}	variable complejo
ω	frecuencia radial
p.....	frecuencia de modulación
Z.....	impedancia
Z_F	impedancia fadaraica
Z_{int}	impedancia interfacial
$Z_{De\ Levie}$	impedancia de De Levie
cosh.....	coseno hiperbólico
sinh.....	seno hiperbólico
Cu^{+2}	i.ones cúpricos
BTA.....	benzotriazol
MBO.....	2-mercaptobenzotiazol
MBI.....	2-mercaptobenzimidazol
POT.....	poly-o-tolidin
SA.....	disolución 0.1M de cloruro de sodio, pH 5,5
$CuTSPc$	ftalocianina tetra-sulfonada de cobre (II)
$ZnTSPc$	ftalocianina tetra-sulfonada de zinc (II)
O_2	oxígeno
CO_2	dióxido de carbono
t.....	tiempo
cos.....	coseno
f.....	frecuencia
ϕ	ángulo de fase
j.....	$\sqrt{-1}$
Z	modulo de la impedancia
$ Z _{corre}$	modulo de la impedancia corregido por R_{AF}

Índice

ϕ_{corre}	ángulo de fase corregido por R_{AF}
sin.....	seno
Z_{Real}	parte real de la impedancia
Z_{Imag}	parte imaginaria de la impedancia
R_e	resistencia del electrolito
R_{AF}	resistencia a altas frecuencias
R_p	resistencia a la polarización
R_p	resistencia a la transferencia de carga
α_{AF}	pendiente a altas frecuencias
α_{BF}	pendiente a bajas frecuencias
Q_{ef}	coeficiente CPE
CPE.....	elemento de fase constante
SCE.....	electrodo de calomelanos saturado
PCA.....	potencial de circuito abierto
MEB.....	microscopía electrónica de barrido
Au.....	oro
Ag.....	plata
SERS.....	espectroscopía Raman de superficie
L.....	litro
M.....	molar

Resumen

En el presente trabajo se estudió el comportamiento de cobre en la disolución 0,1M NaCl en el potencial de circuito abierto y a diferentes sobrepotenciales anódicos. A su vez, se estudió la capacidad inhibidora de la ftalocianinas tetra-sulfonadas de cobre (II) (CuTSPc) y de la ftalocianinas tetra-sulfonadas de zinc (II) (ZnTSPc) en la corrosión de cobre.

La evolución del potencial de circuito abierto (PCA) reveló tres dominios diferentes. A tiempos cortos y medios donde los macrociclos estudiados desplazaron el PCA. Sin embargo, a tiempos largos, la presencia de CuTSPc y ZnTSPc prácticamente no mostraron efecto. Adicionalmente, a tiempos largos de inmersión en el medio agresivo se observó una buena correlación con el comportamiento CPE asociado a electrodos porosos.

Por otra parte, la polarización anódica de cobre reveló la existencia de tres zonas en el rango de potencial estudiado: (i) La región de Tafel aparente, donde se determinó una relación I^{-1} vs $\Omega^{-1/2}$ lineal con intercepto diferente de cero. En esta región también se encontró una buena correlación con el comportamiento CPE asociado a electrodos porosos, en ausencia y presencia de CuTSPc y ZnTSPc. (ii) La Región difusional, donde se determinó una relación I^{-1} vs $\Omega^{-1/2}$ lineal con intercepto diferente de cero asociado a un *plateau* no bien definido. En esta región la presencia de CuTSPc mostró un efecto inhibidor dependiente de la velocidad de rotación y la presencia de ZnTSPc prácticamente no afectó la respuesta de cobre. (iii) La región de sobrepotenciales altos, donde la corriente se asocia a la formación de CuCl y especies cúpricas. En esta región la CuTSPc mostró un pequeño efecto inhibidor y la ZnTSPc no mostró efecto en esta región de polarización.

I.1 Introducción general

La corrosión de un material, en términos generales, implica su deterioro o destrucción debido a la interacción con el medio ambiente, caracterizándose además por su gran complejidad, ya que materiales altamente resistentes en algunos medios, pueden ser fácilmente degradados en otros. Este es el caso de la corrosión de cobre, el cual en determinadas condiciones se corroe a velocidades despreciables gracias a la formación de una película protectora, sin embargo, dicha película puede proteger al metal sólo en ciertas condiciones y degradarse en presencia de agentes agresivos tales como iones cloruro, sulfuros, sulfatos, amoníaco, nitratos o por efectos de tensión eléctrica.

Diferentes grupos de investigación se han interesado en el entendimiento de su mecanismo de corrosión y en la búsqueda de metodologías de protección debido a que el cobre ofrece ventajosas propiedades que favorecen su aplicación en diferentes áreas. Entre sus propiedades se destaca su excelente conductividad térmica y eléctrica, maleabilidad y ductilidad. Debido a su extraordinaria conductividad, el cobre se utiliza ampliamente en la industria eléctrica. Su ductilidad permite transformarlo en cables de cualquier diámetro. La resistencia a la tracción del alambre de cobre estirado es de unos 4.200 kg cm^{-2} , usándose en cables y líneas de alta tensión exteriores como en el cableado eléctrico en interiores, cables de lámparas y maquinaria eléctrica. A lo largo de la historia, el cobre se ha utilizado para acuñar monedas y confeccionar útiles de cocina, tinajas y objetos ornamentales. En un tiempo era frecuente reforzar con cobre la quilla de los barcos de madera para proteger el casco ante posibles colisiones. El cobre se puede galvanizar fácilmente como tal o como base para otros metales.

Con respecto a las técnicas de protección del cobre y sus aleaciones, los inhibidores de corrosión han sido una herramienta muy utilizada en la prevención de la corrosión que, en términos generales, son sustancias que adicionadas en baja cantidad a un medio corrosivo, retardan el fenómeno de corrosión. No obstante, en la práctica, el número de estos compuestos que se utilizan comúnmente es bastante limitado y, en su mayoría, son altamente tóxicos. Por ello, en la actualidad la mayoría de las investigaciones se focalizan en el desarrollo de inhibidores amigables con el medio ambiente y en el entendimiento del efecto de la estructura química en la capacidad inhibidora.

I.2 Comportamiento de cobre en medio cloruro

El cobre y sus aleaciones en presencia de aire forman una película protectora que dependiendo del medio está compuesta por Cu_2O , CuO o $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Sin embargo, en presencia de iones cloruros, ocurre adicionalmente la formación de especies cuprosas que desestabilizan el desarrollo de la película protectora de cobre. Con respecto al mecanismo de corrosión existe un consenso que la formación del complejo CuCl_2^- es la etapa determinante [1-8]. Por otra parte, se ha demostrado que en presencia de cloruro el mecanismo de corrosión es independiente del pH, en consecuencia, los mecanismos propuestos son válidos en medio básico, neutro y ácido.

Durante décadas las conocidas curvas de polarización han resultado ser una excelente técnica para el estudio de la electro-disolución anódica de cobre en medio cloruro. Un ejemplo de ellas se muestra en la Fig. 1.1 donde se presentan las respuestas corriente - potencial en función de la velocidad de rotación del electrodo. En la primera región (zona A) la corriente es controlada tanto por el transporte de masa como por la transferencia de carga donde tiene lugar la formación de las especies CuCl y CuCl_2^- , esta región anódica se conoce como la zona de Tafel aparente. En la segunda región (zona B) la corriente tiende a estabilizarse revelando un plateau difusional en donde las mismas especies son formadas, pero la corriente es controlada únicamente por la transferencia de masa. Luego, en la tercera región (zona B) la corriente nuevamente está bajo control mixto y tiene lugar la formación de especies mono y bivalente. A sobrepotenciales mayores a esta última región, se ha observado una segunda región difusional. No obstante, la mayoría de los trabajos de investigación se han concentrado en la primera región, muy pocos en la primera región difusional y prácticamente ningún trabajo se ha focalizado en la tercera y cuarta región anódica [9-22].

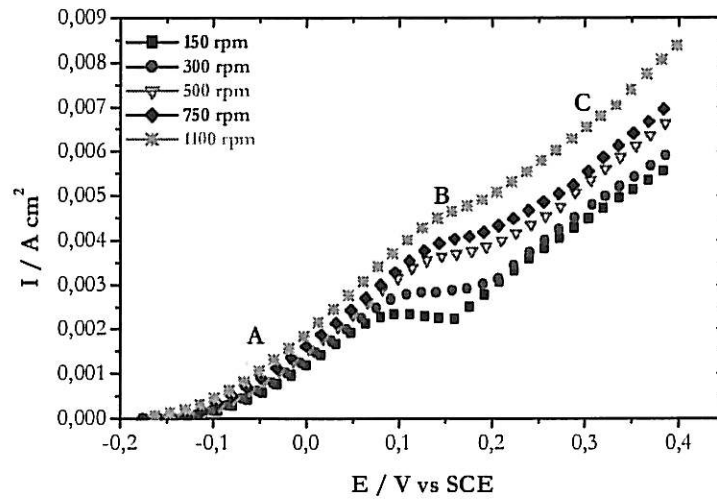


Figura 1.1: Curva de Polarización Anódica de Cobre en 0.1 M NaCl a diferentes velocidades de rotación

I.2.1 Región de Tafel aparente

Distintos autores coinciden en que la región de Tafel aparente se encuentra regida tanto por la transferencia de carga como por la transferencia de masa, postulando como especie limitante al complejo cloruro cuproso. A continuación se exponen los principales mecanismos propuesto en dicha zona.

El primer trabajo fue publicado en 1973 por Bacarella y Gress [9], quienes basándose en sus resultados de medidas en estado estacionario, proponen el siguiente modelo



y consideran la formación del complejo cloruro cuproso CuCl_2 en una única etapa y su difusión hacia la solución como etapa determinante del proceso de disolución

anódica. De este modo, la ecuación cinética propuesta por el autor es la presentada en la ec. 1.3:

$$\frac{i}{F} = \left(\frac{zD}{\delta} \right) [Cl^-]^2 \exp\left(\frac{F\eta}{RT} \right) \quad 1.3$$

donde D representa al coeficiente de difusión de $CuCl_2^-$, δ al espesor de la capa difusa, η representa al sobrepotencial, z a la carga del ión, que en este caso sería igual a 1, F corresponde a la constante de Faraday que es aproximadamente igual a 96500 C y R representa a la constante de los gases. Esta expresión cinética les permitió explicar el orden de reacción respecto al ión cloruro igual a 2 y la pendiente igual a $2,3RT/F$ obtenidos desde curvas de polarización.

Un mecanismo diferente fue propuesto por Moreau [10] el que considera la formación del complejo cloruro cuproso en dos etapas, siendo la especie adsorbida, $CuCl_{ads}$, el intermediario de reacción. El mecanismo propuesto por el autor es el presentado en las ecs. 1.4 y 1.5:



A pesar que Moreau también obtuvo una pendiente igual a $2,3RT/F$ y un orden de reacción en relación al ión cloruro igual a 2, la modificación al mecanismo anterior la sustenta en la correlación lineal obtenida al graficar la corriente anódica vs la raíz cuadrada de la velocidad de rotación, la cual presenta un intercepto igual a cero. Con ello, Moreau postula que (i) la primera etapa de transferencia electrónica como es la mas rápida, (ii) un grado de recubrimiento θ de la superficie con $CuCl_{ads}$ mucho menor a la unidad, (iii) la formación del complejo $CuCl_2^-$ como la especie

limitante y (iv) una concentración de Cl^- en la interfase electrodo/disolución igual a la concentración en solución. En consecuencia, la ecuación cinética postulada por el autor es la que se presenta en la expresión 1.6

$$\frac{i}{F} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [Cl^-]^2 \frac{\exp\left(\frac{\alpha FE}{RT}\right)}{1 + k_{-2} 1.6117 D_{CuCl_2}^{-2/3} \nu^{1/6} \Omega^{-1/2}} \quad 1.6$$

donde ν representa a la viscosidad del medio y Ω a la velocidad de rotación del electrodo de disco rotatorio. El mecanismo propuesto por Moreau se ha cuestionado en la literatura puesto que la correlación lineal de I^{-1} vs $\Omega^{-1/2}$ con intercepto igual a cero no ha sido reproducida ya que en todos los casos tal correlación no pasa por el origen.

Tribollet y Newman [11] consideraron el mecanismo propuesto anteriormente por Bacarella y Gress [9] donde la formación del complejo cuproso ocurre en una sola etapa, pero descartando la suposición de la condición de equilibrio, los autores postulan la siguiente ecuación cinética

$$\frac{i}{F} = \frac{k_a [Cl^-]^2 \exp\left(\frac{\beta FE}{RT}\right)}{1 + \left(\frac{\delta}{D}\right)_{CuCl_2} k_c \exp\left(-\frac{(1-\beta)FE}{RT}\right)} \quad 1.7$$

donde k_a y k_c representan las constantes de velocidades de oxidación y reducción, respectivamente. Tomando en cuenta la variación del espesor de la capa difusa con la velocidad de rotación del electrodo, Tribollet y Newman [11] plantean que a bajas velocidades de rotación del electrodo, se cumpliría que

$$\frac{\delta_{CuCl_2^-}}{D_{CuCl_2^-}} k_c \exp\left(-\frac{(1-\beta)FE}{RT}\right) \gg 1$$

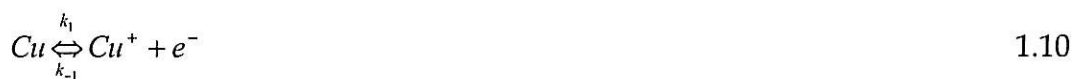
con lo que la expresión 1.7 se reduce a,

$$\frac{i}{F} = \frac{\delta_{CuCl_2^-}}{D_{CuCl_2^-}} \frac{k_a}{k_c} [Cl^-]^2 \exp\left(\frac{FE}{RT}\right) \quad 1.8$$

De la misma forma para velocidades de rotación altas, la expresión 1.7 queda como sigue:

$$\frac{i}{F} = k_a [Cl^-]^2 \exp\left(\frac{FE}{RT}\right) \quad 1.9$$

A diferencia del mecanismo propuesto por Baccarella, Smyrl [12,13] basándose en sus resultados estacionarios y no estacionarios propone que la disolución de cobre en presencia de iones cloruro ocurre en también dos etapas, pero con la formación de cobre monovalente en una primera etapa y con la formación del complejo en una segunda etapa.



El autor determina una constante de equilibrio de complejación igual a 6.96×10^4 y propone como ecuación cinética a la expresión de la ec. 1.12, donde K representa a la constante de equilibrio de la reacción de complejación, ec. 1.11, ν representa a la viscosidad cinemática de la solución y Ω a la velocidad de rotación del electrodo. Smyrl [12,13] considera que si la velocidad de disolución es controlada por la difusión

de las especies desde la interface hacia la solución, el término pre-exponencial del denominador de la ec. 1.12 es mayor que uno y la pendiente, $dV/d(\log I)$ igual a 59 mV dec⁻¹ a 25° C. A pesar que la ecuación cinética planteada por Smyrl se ajustaba muy bien a los datos experimentales obtenidos hasta la época, posteriormente, se determinó que la especie monovalente se formaba como especie cloruro cuprosa y no como anión, lo cual invalidó su modelo.

$$\frac{i}{F} = \frac{k_a \exp\left(\frac{\alpha_a FE}{RT}\right)}{1 + \left(\frac{k_c}{K}\right) \left(\frac{1,6117 D_{CuCl_2}^{-2/3} \nu^{1/6}}{[Cl^-]^2 \Omega^{1/2}}\right) \exp\left(-\frac{\alpha_c FE}{RT}\right)} \quad 1.12$$

Lee y Nobe [14,15] consideran que la reacción de electrodisolución de cobre en presencia de iones cloruros a bajas corrientes queda representada por el mecanismo plateado por Moreau [10]. Sin embargo, a través de mediciones con electrodo de disco-anillo rotatorio, determinan adicionalmente que la corriente del anillo corresponde a la formación de $CuCl_2$ y que ésta era exactamente igual a la corriente medida en el disco y asociada a la corriente total. Considerando esto último, los autores concluyen que la formación del complejo cuproso es la etapa limitante del proceso global. Por otra parte, Lee y Nobe [14,15] encuentran una relación lineal entre I^{-1} vs $\Omega^{-1/2}$ con una pendiente igual a 0.5 con intercepto diferente de cero, lo que estaba de acuerdo a la mayoría de los resultados publicados en la literatura hasta ese momento. Así, la expresión cinética planteada por los autores es la que se presenta en la ec. 1.13:

$$\frac{1}{I} = \frac{1.62 k_{-2}}{F D_{CuCl_2}^{2/3} \nu^{-1/6} \Omega^{1/2} K [Cl^-]^2} + \frac{1}{F K [Cl^-]^2} \quad 1.13$$

donde $K = (k_2 k_1 / k_{-1}) \exp (FE/RT)$.

Deslouis y col. [16,17] discuten detalladamente los mecanismos anteriormente propuestos y basándose en sus resultados estacionarios y no estacionarios proponen la siguiente relación experimental entre la corriente anódica y la velocidad de rotación del electrodo:

$$I^{-1} = I_{\infty}^{-1} + \gamma \Omega^{-1/2} \quad 1.14$$

donde I_{∞} representa a la densidad de corriente a una velocidad de rotación ω infinitamente alta y γ a la pendiente de la relación lineal I^{-1} vs $\Omega^{-1/2}$. Deslouis y col sugiriendo además que la corriente i_{∞} depende linealmente del potencial y la pendiente γ depende del potencial y concentración de iones cloruros. Lo anterior, le permitió a Deslouis y col. [16,17] postular que (i) el modelo de Bacarella y Griess no era válido, (ii) que el modelo de Moreau y, considerado también por Lee y Nobe, no mostraban la dependencia de la corriente i_{∞} con el potencial, (iii) los modelos de Tribollet y Newman y de Smyrl no estaban de acuerdo con la dependencia de la corriente i_{∞} con la concentración de iones cloruro. De este modo, Deslouis y col. [16,17] consideran nuevamente el mecanismo propuesto por Moreau, pero asumiendo que la primera etapa, la formación de $\text{CuCl}_{(\text{ads})}$, se encuentra en pseudo equilibrio, llevándolos a postular la siguiente expresión cinética:

$$\frac{F}{I} = \frac{1}{k_1 [\text{Cl}^{-1}] \exp\left(\frac{\alpha FE}{RT}\right)} + \frac{k_{-1} \exp\left(-\frac{FE}{RT}\right)}{k_1 k_2 [\text{Cl}^{-1}]^2} + \frac{k_{-1} k_{-2} \delta \exp\left(-\frac{FE}{RT}\right)}{k_1 k_2 [\text{Cl}^{-1}]^2 D_{\text{CuCl}_2}} \quad 1.15$$

donde δ representa al espesor de la capa difusa que es igual al siguiente expresión: $1.6117 D^{2/3} \nu^{1/6} \Omega^{-1/2}$. De este modo, Deslouis y col. [16,17] concluyeron que la

variación de I^{-1} vs $\Omega^{-1/2}$ esta de acuerdo con los resultados experimentales y confirmaba la dependencia de i_{∞} con el potencial y concentración de iones cloruros.

D'Elia y col. [18] mediante impedancia electroquímica y electro-hidrodinámica, confirman el modelo propuesto por Deslouis y col [16,17], determinan que la respuesta en la región de Tafel aparente presenta una constante de tiempo la cual asocian a la presencia de una superficie uniforme desde el punto de vista de transporte de masa.

En resumen, a sobrepotenciales bajos, el cobre se disuelve en medio cloruro para formar el complejo CuCl_2 con previa formación de CuCl . A estos sobrepotenciales se determinó un bajo recubrimiento de CuCl sobre la superficie metálica y existiría un consenso de que la reacción determinante de la velocidad de disolución corresponde al transporte de masa de la especie CuCl_2 .

I.2.2 Región difusional

Si bien la región del primer plateau difusional (zona B de la Fig. 1.1) ha sido menos estudiado que la región a sobrepotenciales más bajos, entre los trabajos relacionados a esta región anódica, existe un consenso que en esta zona la corriente varía linealmente con la raíz cuadrada de la velocidad de rotación del electrodo y con la concentración de iones cloruro en la solución, pasando la recta por el origen, donde, además, la corriente obtenida experimentalmente es menor a la obtenida desde la ecuación de Levich. El primer estudio sobre la respuesta anódica en esta región de polarización fue realizado por Moreau en 1981 [10], quien a través de curvas I - E, informa un comportamiento lineal entre la corriente de la región difusional y la concentración de iones cloruros y con la raíz cuadrada de la velocidad de rotación. Con estos resultados y medidas de rayos X, propuso un mecanismo de tres etapas, suponiendo nuevamente un intermediario de reacción adsorbido en la superficie del electrodo:



En este mecanismo, Moreau considera que la reacción 1.18 como la etapa limitante, postulando la siguiente expresión cinética:

$$I_{limite} = Fk_3[Cl^-]_0 = K[Cl^-]_0 \Omega^{1/2} I_{limite} \quad 1.19$$

donde K representa a una constante. El autor sugiere que la corriente límite en esta región corresponde a una corriente difusional pura y que la superficie metálica se

encuentra homogéneamente cubierta por CuCl. No obstante, Moreau no consideró el transporte de masa a través de la película lo que invalidó su modelo.

Pearlstein y col. [19], a partir de sus resultados usando electrodo de disco-anillo en ácido clorhídrico, observan un comportamiento oscilatorio en en la región difusional, el cual no es observado en la región aparente de Tafel. Por ello, postulan que en este rango de polarización ocurren combinaciones específicas entre la velocidad de rotación del electrodo, potencial y concentración de Cl⁻, que asocia a la presencia de una película salina sobre la superficie metálica.

Crundwell [20,21] basándose en las observaciones plateadas por Pearlstein y col. [19] y en sus resultados obtenidos tanto de las mediciones estacionarias como no-estacionarias, propuso el siguiente mecanismo para la región de corriente límite:



reacciones que tendría lugar en la superficie electródica, con excepción de la reacción 1.22, que ocurriría en la interfase película/disolución.

De este modo, considerando como intermediario de reacción la especie adsorbida CuCl, la formación del complejo CuCl₂⁻, iones cuprosos y cúpricos, el autor planteó la expresión cinética dada en la ec. 1.25. Pero, en este modelo, el autor considera el

mismo valor de capa difusa convectiva para los iones cloruro y para los complejos cuprosos. Esta simplificación introduce un error en el término $\delta_N/D_{CuCl_2^-}$, debido a que el coeficiente de difusión del ión cloruro es aproximadamente cuatro veces mayor que el del ión complejo cloruro cuproso.

$$\frac{I}{F} = \frac{[Cl^-]}{\frac{1}{k_3} + \frac{k_{-3}}{k_3} \frac{\delta_N}{D_{CuCl_2^-}}} \quad 1.25$$

La simplificación hecha en los espesores de la capa difusa convectiva de los iones cloruros y complejos cuprosos por Crundwell fue corregida posteriormente por Barcia y col. [22] quien se basó en la respuesta de cobre en ácido clorhídrico 1M a 25°C en condiciones estacionarias y no estacionarias. Considerando el mecanismo anteriormente informado por Pearlstein [19] y los resultados de medidas estacionarias, el autor propuso la siguiente expresión de corriente límite.

$$\frac{I_{limite}}{F} = \frac{[Cl^-]_{\infty}}{\frac{1}{k_2} + \frac{2\delta_{Cl^-}}{D_{Cl^-}} + \frac{k_{-2}}{k_2} \frac{\delta_{CuCl_2^-}}{D_{CuCl_2^-}}} \quad 1.26$$

Esta relación establece la independencia de la corriente con el potencial en esta región, lo que explica el *plateau* difusional. Además, muestra la proporcionalidad de la corriente con la concentración de iones cloruros en la solución. Con el objetivo de explicar el comportamiento observado entre la corriente y velocidad de rotación del electrodo, los autores consideraron:

$$\frac{1}{k_2} \ll \frac{2\delta_{Cl^-}}{D_{Cl^-}} + \frac{k_{-2}}{k_2} \frac{\delta_{CuCl_2^-}}{D_{CuCl_2^-}}$$

obteniendo

$$\delta_F = D_F \left\{ \frac{k_{-2} \delta_{CuCl_2^-}}{k_2 D_{CuCl_2^-}} - \frac{1}{k_1 \exp\left(\frac{\alpha FE}{RT}\right)} \right\} \quad 1.27$$

Por otra parte, Barcia y col. obtuvieron una expresión para la impedancia electroquímica y electro-hidrodinámica basándose en sus resultados no estacionarios. Para ello, consideran que todo sistema electroquímico puede ser modulado sinusoidalmente alrededor de un valor promedio de alguna variable del sistema tal como i , E , $[CuCl]$, $[CuCl_2^-]$, Ω , expresándose como:

$$X = \bar{X} + \tilde{X} \exp(j\omega t) \quad 1.28$$

donde \tilde{X} representa a una variable compleja y $\omega/2\pi$ es la frecuencia de modulación [8]. Esto genera, en el caso de metales cubiertos con alguna película como es el caso del cobre en medio cloruro, que el espesor de la película sea función tanto de la velocidad de rotación del electrodo como del potencial. Adicionalmente, Barcia y col. estimaron expresiones de balance de masa de los iones Cl^- y $CuCl_2^-$ en la interfase electrodo/película, interfase película/solución y en solución, y de este modo postularon la siguiente expresión para la impedancia electroquímica en la región del plateau difusional [12]:

$$Z_{ac} = R_t \left\{ 1 + \frac{jK_1 p \left[\cosh \sqrt{ju} + K_2 \frac{\sinh \sqrt{ju}}{\sqrt{ju}} \right] + 1 + K_3 + \cosh \sqrt{ju}}{jk_1 p \left[K_2 \cosh \sqrt{ju} + \sqrt{ju} \sinh \sqrt{ju} \right] + \sqrt{ju} \sinh \sqrt{ju}} * K_4 \right\} \quad 1.29$$

donde K_1 , K_2 , K_3 , K_4 , M y N representan a:

$$K_1 = \frac{(1-\varepsilon)\bar{\rho}\Omega}{M \frac{d[Cl^-]}{dz} \Big|_{\delta_F}}, \quad K_2 = \frac{\bar{\delta}_F N}{D_F}, \quad K_3 = \frac{N}{M},$$

$$M = \frac{(D_{CuCl_2} (-\theta'(0)))k_3}{\delta_{CuCl_2} k_{-2}}, \quad N = \frac{D_{Cl^-} (-\theta_{Cl^-}'(0))}{\delta_{Cl^-}}$$

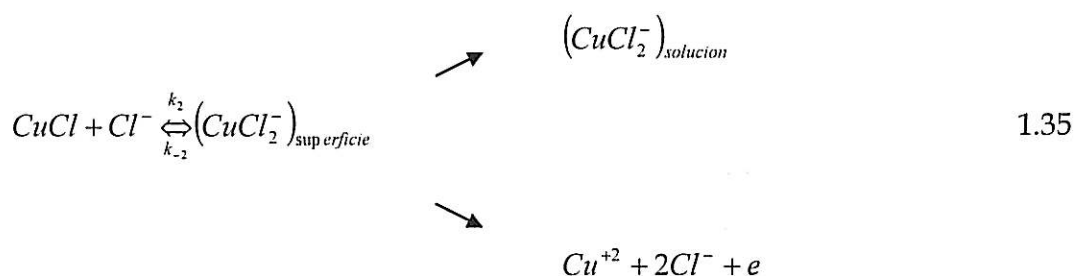
En las ecuaciones anteriores, ε representa la porosidad de la película de CuCl, ρ la densidad del electrolito, δ_F representa a la variación del espesor de la película CuCl, D al coeficiente de difusión de la especie involucrada. δ_{CuCl_2} y δ_{Cl^-} representan a la capa difusa de los iones $CuCl_2$ y Cl^- y θ representa a un parámetro de la función de transferencia asociada a la modulación del espesor de la película CuCl. Barcia y col. [22] postularon que cuando el valor de la frecuencia adimensional de modulación, p , tiende a cero, o a valores pequeños de la frecuencia de modulación, ω , debido a que $p = \omega / \Omega$, la ec. 1.29 se convierte en:

$$Z_{ac} = R_t \{1 + K_3 K_4 / j\omega\} \quad 1.30$$

la cual consigue representar bien el comportamiento puramente capacitivo observado a bajas frecuencias de los resultados publicados hasta la época.

I.2.3 Región de altos sobrepotenciales, más allá de la región difusional

Como anteriormente fue mencionado, existen pocos trabajos en la región sobre el primer plateau difusional. De los existentes, el aumento de corriente en esta región lo han asociado a la formación de iones cúpricos. Uno de los primeros publicados en esta región de polarización fue el informado por Lee y Nobe [14] quien, a partir de sus resultados en estado estacionario y usando un electrodo de disco-anillo, determinaron una relación lineal entre i^{-1} vs $\Omega^{-1/2}$ la que presenta a bajas velocidades de rotación una pendiente igual a 0,3 y, a altas velocidades de rotación igual a 0,5. Adicionalmente, sugiere que la formación de los iones Cu^{+2} es inversamente proporcional a la velocidad de rotación cuya pendiente mostró un signo negativo. Estos autores interpretaron estos resultados señalando que en esta región el aumento no solo involucra la formación de iones cúpricos sino también a los iones complejos cloruro cuproso. De este modo, los autores propusieron el siguiente mecanismo para la disolución de cobre en esta región:



Barcia y col. [22] señalaron que la dependencia lineal del inverso de la corriente parcial de los iones Cu^{+2} con la raíz cuadrada de la velocidad de rotación encontrada por Lee y Nobe [14] no existía ya que solo habían considerado un pequeño intervalo de velocidades de rotación. Por ello, Barcia y col. [22] consideran que en este rango de polarización en la superficie ocurren paralelamente:



y que la corriente total corresponde a la sumatoria de las corrientes de cada reacción.

$$i = i_{\text{CuCl}} + i_{\text{Cu}^{+2}} \quad 1.38$$

donde $i_{\text{CuCl}} = i_{\text{lim}}$ y

$$i_{\text{Cu}^{+2}} = f\{\text{Cu}^{+2}, E\} \quad 1.39$$

y $f\{\text{Cu}^{+2}, E\}$ representa a una función cinética general dependiente de la concentración de Cu^{+2} en la superficie del electrodo y del potencial.

I.3 Inhibición de la corrosión de cobre

I.3.1 Antecedentes generales de la inhibición de la corrosión de cobre

En los últimos años el número de aplicaciones del cobre y sus aleaciones ha aumentado y con ello, la variedad de medios a los cuales estos materiales están siendo expuestos. Lo anterior ha motivado el desarrollo de investigaciones fundamentales y aplicadas que buscan entender el proceso de corrosión del metal y proteger la superficie metálica, aumentando así su vida útil. Tal como fue mencionado anteriormente, uno de los métodos comúnmente empleados para su protección es el uso de inhibidores de corrosión. Durante las últimas décadas los compuestos pertenecientes a la familia de azoles, triazoles, derivados de sulfóxidos han resultado ser muy eficientes en medios neutros y básicos. Sin embargo, su uso está siendo limitado debido a la nueva legislación relativa a regulaciones medio ambientales promoviendo el empleo de inhibidores no tóxicos y biodegradables [23]. Esto, entre otros factores, se relaciona a los vacíos existentes en la comprensión del mecanismo de acción de los inhibidores, particularmente, cuando estos últimos son del tipo orgánico. Lo anterior, ha dificultado la obtención de un modelo que permita predecir la eficiencia de un inhibidor de corrosión de cobre en las condiciones requeridas.

Con respecto a los inhibidores de la corrosión de cobre ya utilizados, estudios previos [24,25] han mostrado que aquellos con contenidos de átomos de nitrógeno y azufre son más eficaces, siendo el benzotriazol, BTA, uno de los compuestos más empleados. El BTA presenta alta eficiencia en medio neutro y alcalino, pero en soluciones ácidas ésta disminuye considerablemente. Algunos trabajos han informado que, en medio ácido, su quimisorción sobre la superficie de cobre es más débil debido a que éste compuesto, a pH ácidos, existiría predominantemente en su forma protonada, BTAH^+ [26-30]. El primer estudio de cobre en 0.5M NaCl en

presencia de BTA fue informado por Cotton y col. en 1963 [31]. Posteriormente, varios grupos de investigación se interesaron en estudiar su mecanismo de acción a través del uso de técnicas como las conocidas curvas de polarización, elipsometría, espectroscopia de absorción IR, espectroscopia de impedancia electroquímica y microbalanza de cristal de cuarzo [27,32-35]. De los resultados, aun no existe un consenso en su mecanismo de acción. Algunos autores le otorgan un rol importante a la interacción del grupo triazol con el substrato metálico y han propuesto la formación de un complejo protector. Chadwick y Hashemi [28], a través de sus resultados de XPS, evidencian la formación del complejo Cu(I)BTA sobre cobre y la aleación Cu-Ni. Sin embargo, otros autores consideran que este complejo polimeriza como $[\text{Cu(I)BTA}]_n$. También se ha propuesto la formación de un complejo Cu-BTA tridimensional de baja solubilidad sobre la superficie de cobre o que su acción afecta sólo a la cinética de la reacción de disolución de la película Cu_2O [36].

Varios grupos de investigación han estudiado compuestos heterocíclicos con átomos de S observándose un aumento de la eficiencia de inhibición respecto a los compuestos que no presentan átomos de S [37-42]. Pero, hasta el momento, tampoco se ha logrado un acuerdo con respecto a su mecanismo de acción. Oshawa en 1979 y más tarde, Musiani en 1987, empleando el 2-mercaptobenzotiazol, MBO, asocian la inhibición de la corrosión de cobre a la formación de un complejo polimérico en la superficie de cobre [37,38]. Musiani y Fleischmann en 1985 empleando MOB determinaron a través de espectroscopia Raman la inhibición de la banda característica del CuCl asociada a ión cloruro [39]. El 2-mercaptobenzimidazol, MBI, también ha sido bastante estudiado. Poling en 1970 [36] postuló la formación de una película protectora y ha sido bien aceptado que la presencia de Cu_2O sobre la superficie de cobre juega un rol determinante en la formación posterior de la película protectora. No obstante, otros autores han mostrado que el MBI en medio aireado puede reaccionar en la superficie de cobre decajada y formar, probablemente, el Cu-MBI [40]. Más recientemente, Zhang y col. [41] determinaron que la mayor eficiencia

de la inhibición de la corrosión de cobre en medio cloruro presentada por el MBI en comparación a la del BTA y MOB, probablemente se debía a los más altos niveles energéticos de los orbitales HOMO y LUMO, así como su mayor densidad electrónica π . También se han empleado otros tipos de compuestos como inhibidores de corrosión de cobre en medio cloruro, como es el caso de algunos polímeros conductores. Recientemente, Shinde y col. [42] obtuvieron electroquímicamente un depósito uniforme de poly-o-tolidin, POT, el que resultó estable y eficiente en la inhibición de la corrosión. Al igual que en la inhibición de la corrosión de cobre por BTA, Shinde y col. [42] sugieren el rol de la previa existencia de Cu_2O sobre la superficie de cobre para la posterior formación del compuesto [Cu-orgánico].

El presente trabajo se estudió el comportamiento de cobre en disolución 0.1M de cloruro de sodio, pH 5,5 (SA) en ausencia y presencia de diferentes ftalocianinas a través de mediciones electroquímicas y análisis superficial. En la Fig. 1.2 se presenta esquemáticamente su la estructura química de una ftalocianina metalada y a continuación se detallan algunos aspectos generales asociados a estos macrocilos y sus aplicaciones.

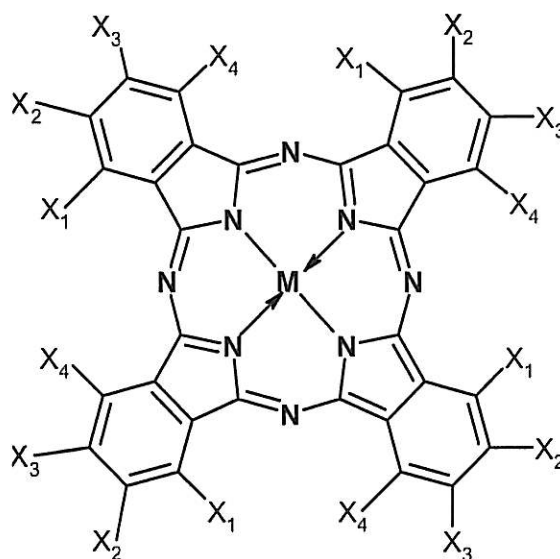


Figura 1.2: Estructura general de los complejos de ftalocianina. En este trabajo, el centro metálico (M) fueron los átomos Cu^{+2} , Zn^{+2} . Con respecto a los átomos de hidrógeno periféricos (X_2), fueron reemplazados por el grupo funcional $-\text{SO}_3$.

I.3.2 Aspectos generales de las Ftalocianinas

Con respecto a las ftalocianinas, éstas corresponden a compuestos macrocíclicos muy versátiles que según los estudios previos se adsorben muy fuertemente en diferentes superficies electródicas a niveles de monocapas. Los electrodos modificados químicamente exhiben actividad electrocatalítica para una gran variedad de reacciones electroquímicas de interés como la reducción de oxígeno molecular, dióxido de carbono, peróxido de hidrógeno, disulfuros, óxido nítrico y oxidación de tioles, mercaptanos, hidracina, ácido oxálico, peróxido de hidrógeno, iones nitritos, por mencionar algunos [43-57]. Zagal y col. [43] han desarrollado un estudio sistemático de la actividad electrocatalítica de diferentes metal-ftalocianinas empleando como centro metálico la primera serie de transición y diferentes

sustituyentes en la periferia del ligando con distinto carácter donador-aceptor de electrones. Con respecto al rol del metal central, el autor postuló que el complejo más activo, por ejemplo para la oxidación del nitrito, es la ftalocianina de Fe (II) y menos activo la ftalocianina de Cu (II). Similares resultados se han encontrado cuando ocurre la electro-reducción de dioxígeno. Cardenas-Jirón y col. [44] determinaron una mayor actividad electrocatalítica para la ftalocianina tetra-sulfonada de Co (II), obteniéndose que la reacción de reducción de dioxígeno ocurre a través de la formación de peróxido de hidrógeno. Además, los autores informaron que la menor actividad de la ftalocianina tetra-sulfonada de Cu (II) se adsorbe preferencialmente en la superficie electródica bloqueando los defectos que actúan como sitios activos.

Con respecto a los sustituyentes en la periferia del ligando, varios estudios se han publicado con respecto a la influencia del sustituyente en el poder catalizador de diferentes reacciones electroquímicas. Elzing y col. [45] determinan diferencias significativas al emplear la ftalocianina de hierro (II) no sustituido y el complejo tetra-sulfonada, las que fueron asociadas, en primera instancia, al mayor recubrimiento superficial del complejo no sustituido. Por otra parte, se han informado correlaciones lineales entre el potencial formal $M(II/I)$ de las ftalocianinas y su actividad electrocatalítica tanto para los complejos sustituidos como no-sustituidos. Una de las más interesantes correlaciones determinadas han sido las referidas a la variación de $\log I_0$ $\log k$, donde I representa a la densidad de corriente y k a la constante de velocidad estimadas a un potencial constante, como función del potencial formal de catálisis. En estudios anteriores, se había determinado que para reacciones de oxidación la actividad disminuye con el poder oxidante de la ftalocianina ocurriendo lo inverso para reacciones de reducción [39-55]. No obstante, estudios más recientes han informado que dichas correlaciones lineales podrían corresponder a una relación volcán incompleto si el potencial redox del catalizador estudiado no es cubierto en un amplio rango de valores [56].

I.3.3 Introducción a la presente Tesis

De lo expuesto anteriormente resulta evidente que aun existen vacíos en el entendimiento del proceso de corrosión de cobre en medio cloruro y más aun en el mecanismo de acción de los inhibidores actualmente en uso. Considerando además, que el uso de los inhibidores más eficaces está siendo limitado debido a la nueva legislación relativa a regulaciones medio ambientales, en la presente tesis, se estudia el mecanismo de corrosión de cobre en SA y la capacidad inhibidora de diferentes ftalocianinas metaladas. Para ello, los aspectos a considerar en el trabajo experimental son:

- (i) Estudiar el comportamiento de cobre en SA en el potencial de corrosión a diferentes tiempos de inmersión en condiciones hidrodinámicas.
- (ii) Estudiar el comportamiento de cobre en medio cloruro en las diferentes regiones anódicas en condiciones hidrodinámicas.
- (iii) Estudiar la capacidad inhibidora de ftalocianinas tetra-sulfonadas de metales de transición, como cobre y zinc, en el potencial de corrosión y diferentes regiones anódicas en función de su concentración, tiempo de inmersión y velocidad de rotación del electrodo.

Lo que sustenta la elección de las ftalocianinas usadas en este trabajo es que:

- (i) Presentan altas energías de adsorción en superficies metálicas asociada a la presencia de átomos de nitrógeno y nube π .
- (ii) Presentan actividad electrocatalítica muy baja debido a que los átomos centrales corresponden a átomos de cobre y cinc, los cuales han

II.1 Principios de los métodos

En este trabajo se emplearon diferentes métodos electroquímicos y de análisis superficial, los que se detallan a continuación.

II.1.1 Métodos electroquímicos

Los diferentes métodos electroquímicos utilizados en este trabajo permitieron obtener información del comportamiento del potencial, corriente, resistencias y mecanismos involucrados durante el proceso de corrosión de cobre en disolución de cloruro de sodio 0,1 M a pH 5,5 (SA) tanto en ausencia como en presencia de CuTSPc y ZnTSPc.

II.1.1.1 Curvas corriente - potencial

El objetivo principal de las curvas corriente - potencial fue obtener la respuesta en corriente, $I(t)$, del sistema en estudio en función de la variación progresiva del potencial, $E(t)$, lo que se logró por la imposición de una diferencia de potencial ΔE , entre el electrodo de trabajo y electrodo de referencia, registrando la evolución de la corriente que circula entre el electrodo de trabajo y contra electrodo. En este trabajo se trazaron curvas de polarización correspondiente a un barrido lineal del potencial del electrodo de trabajo. Esta variación se hizo entre un potencial E_0 , que en este caso fue el potencial de corrosión, y un potencial final, $E = 0,5 \text{ V vs SCE}$, más anódico que el potencial de corrosión. Esto se hizo a diferentes velocidades de barrido de potencial: 0,1, 0,25 y 0,5 mV s^{-1} . Resultó conveniente emplear técnicas adicionales como la impedancia electroquímica y así se obtuvo mayor información del comportamiento electroquímico del cobre en el potencial de corrosión y a los diferentes sobrepotenciales anódicos en SA.

II.1.1.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica

Antes de definir la espectroscopia de impedancia electroquímica es necesario definir el término impedancia el cual se puede definir como una generalización de la resistencia eléctrica. La resistencia eléctrica corresponde a la habilidad de un circuito para resistir el flujo de corriente eléctrica que según la ley de Ohm, está dada por la razón entre el potencial E y la corriente I . No obstante, dicha relación sólo está limitada a un resistor ideal, el cual cumple la ley de Ohm en todo el rango de potencial y corriente. Un resistor ideal presenta una independencia entre la resistencia y frecuencia y, las señales de potencial a.c. y corriente a.c. se encuentran en fase. Sin embargo, existen muchos sistemas bastante más complejos que un resistor ideal, por ello, se vuelve necesario abandonar el concepto de resistencia y en su lugar emplear el concepto de impedancia que es un parámetro de circuito más general. Como la resistencia, la impedancia es una medida de la habilidad de un circuito a resistir el flujo de corriente eléctrica, sin embargo, la impedancia, no está limitada por las condiciones dadas por la ley de Ohm.

La impedancia electroquímica es usualmente utilizada por la aplicación de un potencial a.c. y posterior medición de la corriente o viceversa. En este trabajo las mediciones de impedancia electroquímicas fueron realizadas bajo control potencioestático. Con respecto a la señal aplicada, ésta normalmente corresponde a una pequeña señal de excitación obteniéndose una respuesta de la celda pseudo - lineal. Una expresión de la señal de excitación, dada en función del tiempo tiene la forma [1]:

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t)$$

2.1

donde $E(t)$ es el potencial a tiempo t , E_0 es la amplitud de la señal y ω es la frecuencia radial. La relación entre la frecuencia radial, expresada en radianes/segundos, y la frecuencia f , expresada en hertz, es

$$\omega = 2\pi f \quad 2.2$$

En un sistema lineal, la respuesta de la señal, $I(t)$, está desplazada en la fase y tiene diferente amplitud, I_0 .

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t - \varphi) \quad 2.3$$

Una expresión análoga a la ley de Ohm para el cálculo de la impedancia de un sistema es:

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \cos(\omega t)}{I_0 \cos(\omega t - \varphi)} = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t - \varphi)} \quad 2.4$$

Además, es posible expresar la impedancia como una función compleja, donde, el potencial se describe como:

$$E(t) = E_0 \exp(j\omega t) \quad 2.5$$

y la respuesta en corriente como,

$$I(t) = I_0 \exp(j\omega t - j\varphi) \quad 2.6$$

quedando representada la impedancia como un número complejo [1]:

$$Z = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(j\varphi) = Z_0 (\cos \varphi + j \sin \varphi) \quad 2.7$$

Con respecto a la representación de los datos de impedancia, éstos frecuentemente son representados en un plano complejo que es conocido como gráficos de Nyquist, donde la parte real se gráfica en el eje X y la parte imaginaria en el eje Y, tal como se esquematiza en la Fig. 2.1. En este tipo de gráficas cada punto corresponde a una frecuencia diferente donde los límites asintóticos de la parte real de la impedancia a altas frecuencias corresponden a la resistencia del electrolito, R_e , y, a bajas frecuencias corresponden a la sumatoria entre la resistencia del electrolito, impedancia difusional, y resistencia a la transferencia de carga, $R_e + Z_d(0) + R_t$. Estos gráficos son muy populares debido a que fácilmente se puede obtener información de ellos. Por ejemplo, si el gráfico de Nyquist resulta ser un semicírculo perfecto, entonces la respuesta de impedancia corresponde a un proceso controlado puramente por energía de activación. Un semicírculo deformado indica que un modelo más detallado es necesario y múltiples arcos son una indicación clara de que se requiere más de una constante de tiempo para describir el proceso en estudio [1]. Sin embargo, en estos gráficos no se aprecia la dependencia tanto de la parte real como imaginaria de la impedancia con la frecuencia.

La variación de la parte real (Z_{real}) parte imaginaria de la impedancia (Z_{Imag}) modulo de la impedancia ($|Z|$) y ángulo de fase (ϕ) en función de la frecuencia (f) comúnmente son empleadas, en donde la frecuencia se grafica en el eje X como escala logarítmica, revelando más claramente el comportamiento a bajas frecuencias. El modulo de la impedancia y ángulo de fase se encuentran dados por las siguientes relaciones entre Z_{real} y Z_{imag} [1,2]:

$$|Z| = \sqrt{(Z_{Real})^2 + (Z_{Imag})^2} \quad 2.8$$

$$\phi = \tan^{-1} \left(\frac{Z_{\text{Imag}}}{Z_{\text{Real}}} \right)$$

2.9

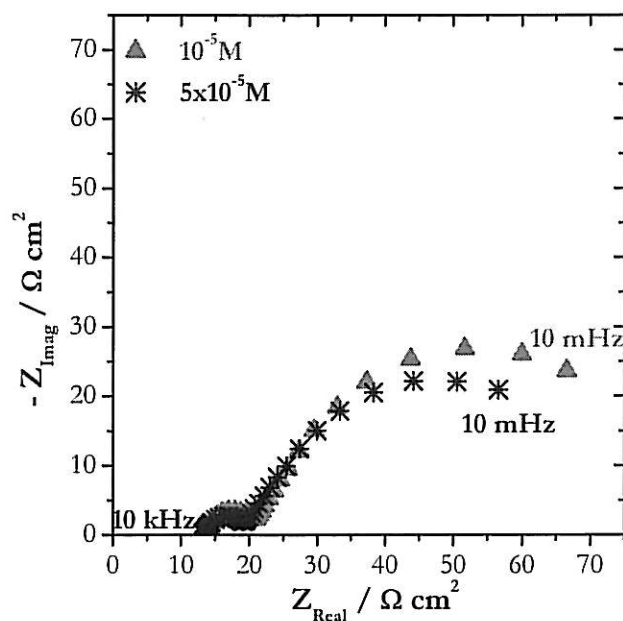


Figura 2.1: Gráfico de plano complejo de Cobre en 0.1M NaCl en presencia de CuTSPc obtenidos bajo control potencioestático en la región de Tafel aparente, $E = -0.05 \text{ V vs SCE}$, después de 3h de pre-polarización.

Las representaciones anteriores son muy útiles ya que es posible obtener más claramente parámetros característicos de los sistemas en el rango de frecuencias estudiadas. Por ejemplo, desde la variación de Z_{real} vs f se obtiene más fácilmente el valor de la R_e , $Z_d(0)$ y R_t que desde un gráfico de plano complejo. A partir de la variación de Z_{imag} vs f es posible obtener la pendiente, α_{AF} . Esta también puede obtenerse desde la variación del $|Z|$ vs f . Sin embargo, en determinados sistemas éstas últimas gráficas resultan confusas, sobretodo, en sistemas donde la R_e determina la respuesta de Z_{real} . En estos casos, también puede ocurrir que la variación de ϕ a altas frecuencias lleve a conclusiones erróneas, tales como que I y E se encontraran en fase a altas frecuencias. Es por ello que en este trabajo se utilizó la

modificación de $|Z|$ y ϕ propuesta recientemente por Orazem y col. [2]. El autor postuló que tanto el modulo de la impedancia como el ángulo de fase deben ser corregidos según las siguientes relaciones.

$$|Z|_{\text{corre}} = \sqrt{(Z_{\text{Re}} - \text{Re})^2 + (Z_{\text{Im}})^2} \quad 2.10$$

$$\phi_{\text{corre}} = \tan^{-1} \left(\frac{Z_{\text{Im ag}}}{Z_{\text{Re al}} - \text{Re}} \right) \quad 2.11$$

debido a que $|Z|$ y ϕ se encuentran, en determinados sistemas, dominados por la contribución de la parte imaginaria de la impedancia (ver Fig 2.2.a, y Fig. 2.2.c). De esta manera, el valor del modulo de la impedancia corregido por la resistencia del electrolito, tenderá a cero de acuerdo a $|Z|_{\text{corre}} \sim f^{-\alpha}$ con una pendiente igual a $-\alpha$ (ver Fig 2.2.b) y, por su parte, el ángulo de fase corregido por la resistencia del electrolito, a altas frecuencias, alcanzará una asintota tal que $\phi_{\text{corre}}(\infty) = -90\alpha$ (ver Fig 2.2.d). Cabe señalar que el valor de α_{AF} entrega información muy útil sobre el comportamiento del sistema ya que por ejemplo si $\alpha_{\text{AF}} = -1$, el sistema exhibe un comportamiento puramente capacitivo y si α se desvia de -1 se considera que el sistema tiene un comportamiento de elemento de fase constante, conocido como comportamiento CPE. Una descripción más detallada del comportamiento CPE se describe en el capítulo III.

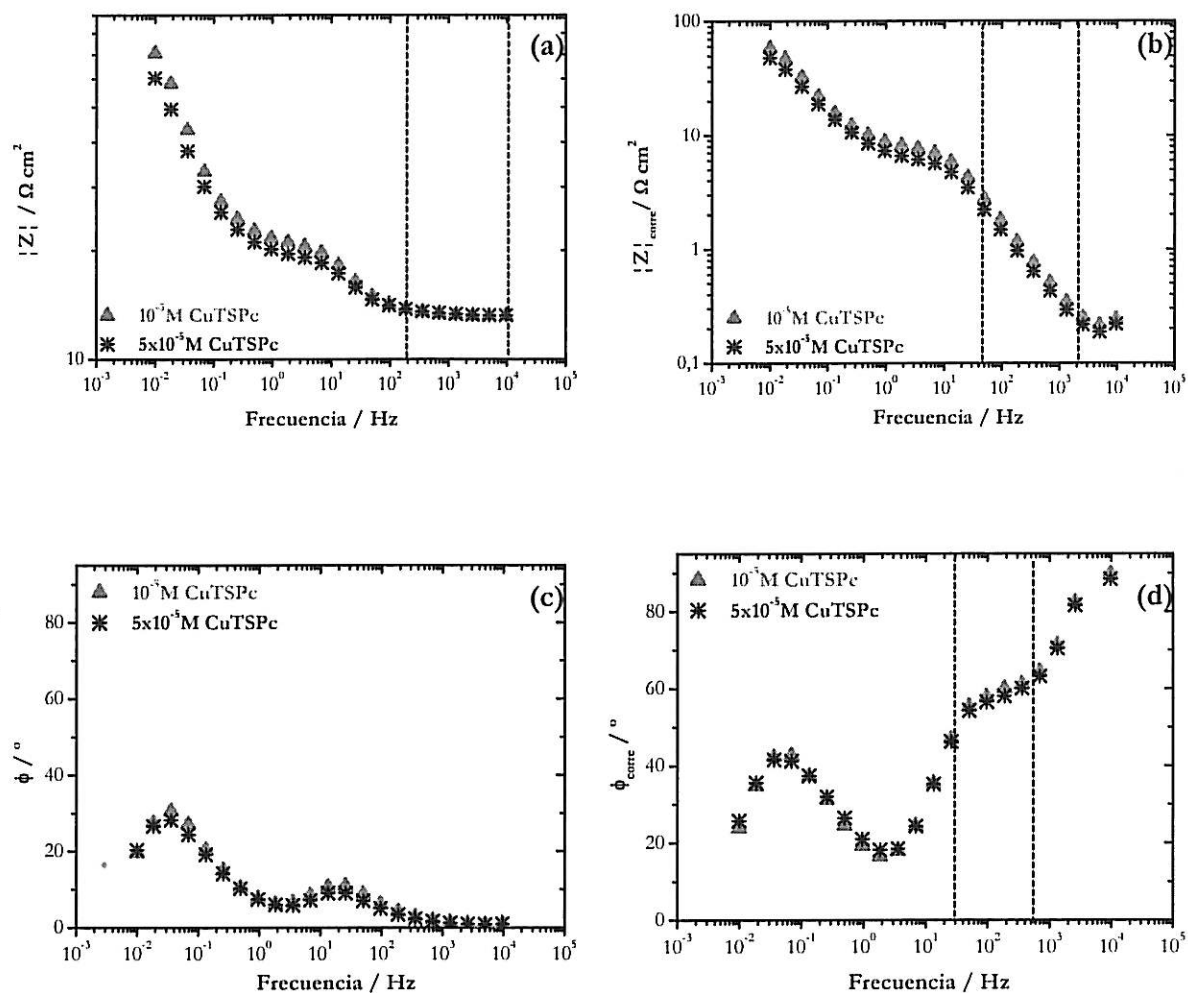


Figura 2.2: Representación de Bode de Cobre en 0.1 M NaCl en presencia de CuTSPc a $E = -0.05$ V. (a) modulus, (b) modulo de la impedancia corregido, (c) ángulo de fase y (d) ángulo de fase corregido por la resistencia a altas frecuencias.

II.1.2 Métodos de análisis superficial

El análisis de la superficie del electrodo de cobre inmerso en la solución clorurada en ausencia y presencia de las ftalocianinas tetra-sulfonadas fue realizado a través de microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopía superficial Raman.

II.1.2.1 Microscopía electrónica de barrido

La morfología del electrodo de cobre en las diferentes condiciones experimentales fue caracterizada a través de la microscopía electrónica de barrido, la cual corresponde a una técnica que permite la observación y caracterización de la superficie de materiales tanto orgánicos como inorgánicos. La microscopía electrónica de barrido permitió la observación de la morfología de la superficie en estudio con una profundidad de campo mucho mayor que la de un microscopio óptico. Para la observación de la superficie de cobre se empleó un detector de electrones retrodifusos que permitió determinar diferentes fases. Por otra parte, el microscopio electrónico de barrido poseía un analizador de dispersión de energía de rayos X que empleó radiación de los rayos X emitidos por la muestra como resultado del bombardeo de electrones y obteniéndose información analítica sobre la composición local de la muestra analizada.

En este trabajo se usó un microscopio de barrido electrónico S 440 LEICA con filamento de tungsteno. El microscopio fue comandado por un micro-computador 486 DX el cual permitió la motorización de los ejes X, Y y Z y la inclinación de la muestra desde 90 a 360°. El electrodo de cobre fue observado con retrodifusos desde cuatro sectores, así, las imágenes obtenidas a través de esta técnica correspondieron a imágenes de contraste de electrones retrodifusos. Con respecto al análisis de composición superficial, éste se logró mediante un análisis de rayos X para lo cual se

debió metalizar la superficie a través de la evaporación de oro sobre la superficie de cobre usando un evaporizador SCD 40 Balzers [3].

II.1.2.2 Espectroscopía Raman de superficies

La espectroscopía Raman de superficies fue utilizada con el fin de obtener información de la superficie de cobre en medio cloruro *in situ*. El efecto Raman es de segundo orden, por lo que adolece de una baja sensibilidad y no permite, en principio, la detección de especies adsorbidas a nivel de monocapa. No obstante, en el caso de las superficies rugosas de algunos metales, como Au, Ag y Cu, existe una fuerte intensificación del campo eléctrico de la radiación incidente y dispersada, con lo que se consigue capacidad de detección a nivel de monocapa y submonocapa. Esta intensificación tiene una muy corta extensión espacial, afectando principalmente a las especies adsorbidas, lo que confiere un cierto grado de selectividad en la señal observada. Últimamente, esta técnica se ha extendido a otros metales de transición de interés catalítico. Esta modalidad de espectroscopía Raman se conoce por su sigla en inglés SERS (*Surface Enhanced Raman Spectroscopy*) siendo de aplicación también en el caso de coloides y superficies nanoestructuradas [4].

Con respecto a los análisis realizados se emplearon dos espectrómetros Raman. El primero, un LBRAN de la sociedad JOBIN-YVON que estaba acoplado a un microscopio óptico OLYMPUS. Este poseía un laser de He-Ne que le permitió trabajar a 633 nm. El segundo, fue un espectrómetro OMARS 89 el que estaba equipado con un detector CCD acoplado también a un microscopio óptico que también utilizó un laser He-Ne.

II.2 Materiales

II.2.1 Electrodos y celda electroquímica

Se empleó un electrodo de disco rotante como electrodo de trabajo el cual consistió en una barra cilíndrica de cobre 99.999% con un área de sección transversal de 0,12 cm². Las partes laterales fueron cubiertas con una pintura epóxica con el fin de aislar estas áreas del electrolito. Previo a cada medición electroquímica la superficie expuesta al electrolito fue pulida con papeles de SiC de granulometrías entre 800 a 2.400. Posteriormente, el electrodo de trabajo fue inmerso en un baño de ultrasonido por 10 s en agua bi-destilada.

Con respecto a la celda electroquímica, en este trabajo se empleó un vaso precipitado de 200 mL. El contra-electrodo fue una malla de platino de gran área. El electrodo de referencia fue un electrodo de calomelanos saturado, SCE, por lo que todos los potenciales en este trabajo están referidos a éste electrodo referencia.

II.2.2 Disoluciones

El electrolito fue una disolución en presencia de aire de cloruro de sodio 0,1M a pH 5,5 (SA). Los macrociclos evaluados como inhibidores de corrosión de cobre fueron: ftalocianina tetra-sulfonada de cobre (II) (CuTSPc) y la ftalocianina tetra-sulfonada de cinc (II) (ZnTSPc). Las CuTSPc y ZnTSPc eran de procedencia Aldrich y fueron empleadas sin purificación adicional. La concentración usada varió entre 10⁻⁶M y 10⁻⁴M.

II.2.3. Equipos electroquímicos

Las mediciones de polarización anódica y espectroscopía de impedancia electroquímica fueron realizadas usando un potenciostato SI 1254 Solartron y un analizador de frecuencias de señal ECI 1287 Solartron. Los programas computacionales empleados fueron desarrollados en el laboratorio LISE, UPR 15 de la Universidad P. et M. Curie, con los cuales se monitoreó todos los experimentos.

III.1 Introducción al presente capítulo

Como se mencionó anteriormente el cobre en ambientes atmosféricos y acuosos puede deteriorarse fácilmente en presencia de agentes agresivos tales como iones cloruro, sulfuros, sulfatos, amoníaco, nitratos o por efectos de tensión eléctrica y aumento de temperatura. Por esto, diferentes grupos de investigación se han interesado en comprender el mecanismo de corrosión de cobre, en especial en medio cloruro, estableciéndose como etapa limitante, la difusión del complejo cloruro cuproso desde la interfase CuCl/disolución hacia el seno de la disolución clorurada [10,11,14-16,18]. Respecto al mecanismo de corrosión, se determinó que es independiente del pH, sin embargo, los resultados obtenidos en este trabajo, los cuales se discuten a continuación, muestran que si bien el mecanismo es independiente del pH, los parámetros relativos a él dependen del pH.

III.2 Comportamiento de cobre en cloruro de sodio 0.1M a potencial de circuito abierto (PCA).

III.2.1 Variación del PCA con el tiempo

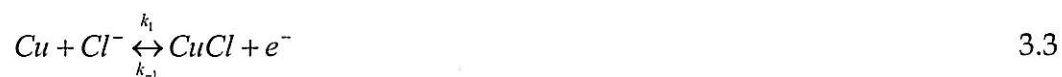
La Fig. 3.1 presenta la variación del potencial de circuito abierto de cobre en un período de 16h de inmersión en 0,1M NaCl (SA) para diferentes velocidades de rotación del electrodo, en la cual se aprecian tres regiones claramente distinguibles. La primera, a cortos tiempos (zona A) muestra un desplazamiento del potencial hacia valores más negativos con la velocidad de rotación, presentando valores iguales a -0,247 V para 150 rpm, -0,225 V para 1000 y -0,278 V para 3.000 rpm. El tiempo asociado al dominio de la zona A varía con Ω , mostrando valores iguales a 27 min para 150 rpm, 57 min para 1000 y 7 min para 3.000 rpm. Los resultados presentados en la Fig. 3.1 revelan además que a tiempos medios ocurre un desplazamiento del potencial hacia valores más positivos (zona B) la cual también depende de la velocidad de rotación. El tiempo máximo alcanzado por esta zona es igual a 303 min para 150 rpm y aproximadamente 505 min. para 500 y 1100 rpm. El desplazamiento de potenciales y variaciones del tiempo asociado a las zonas A y B indicarían al dominio de una de las semi-reacciones involucradas en el proceso de corrosión. Así, la zona A podría corresponder al dominio de la reacción catódica involucrada en el proceso de corrosión, que en medio neutro, se trataría de la reacción de reducción del oxígeno disuelto, la cual se expresa según la ec. 3.1:



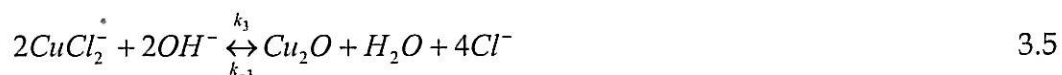
o también expresada como la ec. 3.2:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln p_{O_2} - \frac{4RT}{nF} \ln a_{OH^-} \quad 3.2$$

Pero la zona A también podría corresponder al dominio de la semi-reacción de disolución de cobre en el proceso de corrosión de cobre, es decir, a la formación de CuCl y del complejo CuCl_2^- , las cuales pueden expresarse según las ecs. 3.3 y 3.4 [10-18]:



Pero, tal como se señaló en la sección I.2, en medio neutro también ocurre la formación de Cu_2O , que en presencia de iones cloruro usualmente se considera como una reacción de precipitación favorecida por el aumento de concentración local del complejo CuCl_2^- y/o iones OH^- [63]:



La literatura señala que para cobre en medio ácido y neutro de soluciones que contienen iones cloruro [4,5] la etapa determinante de la velocidad del mecanismo de electrodisolución es la difusión de CuCl_2^- desde la interfase hacia el seno de la disolución. Sin embargo, con estos resultados no es posible determinar si la zona A y B corresponden al dominio de la semi-reacción anódica o catódica.

Con respecto a la tercera región (zona C), el PCA se estabiliza indicando que las velocidades de las semi-reacciones electroquímicas involucradas en el proceso de corrosión se igualaron y consecuentemente ocurre el recubrimiento total de la superficie por productos de corrosión estables, es decir, el valor del potencial registrado en la zona C corresponde al potencial de corrosión de cobre en SA para las diferentes velocidades de rotación. Tal como lo muestra la Fig. 3.1, en esta región el PCA se estabiliza a un tiempo cercano a los 500 min, variando levemente con la Ω . Lo anterior esta de acuerdo al control mixto informado para cobre en disoluciones de ácido clorhídrico y 0,5M NaCl [10-18].

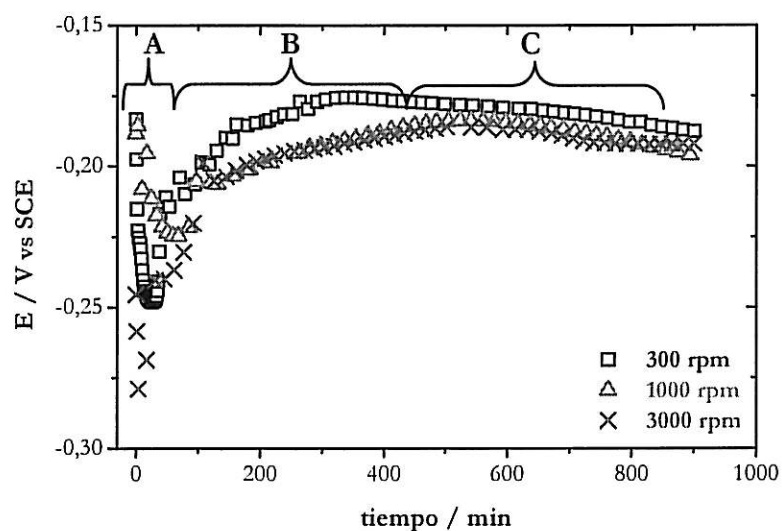


Figura 3.1: Variación del PCA de cobre en 0,1M NaCl a diferentes velocidades de rotación

III.2.2 Espectroscopia Raman *in-situ*

La Fig. 3.2 muestra los resultados obtenidos a través de espectroscopia Raman *in-situ*, los cuales muestran la evolución del sistema en estudio con el tiempo de inmersión a $E = -0,19$ V vs SCE, variando el dominio de la longitud de onda entre 120 y 1300 cm^{-1} . Bajo condición de potencial de circuito abierto se observaron dos tipos de bandas SERS características, una ancha banda con señales definidas a 440, 487, 531 y 625 cm^{-1} y dos agudas señales a 150 y 290 cm^{-1} . La señal a 150 cm^{-1} y las comprendida entre 440 y 625 cm^{-1} se han asociado a la interacción entre la superficie electródica de cobre y el oxígeno presente en la solución [64,65]. Sin embargo, éstas serían de diferente naturaleza. Chan y col. [66] y posteriormente Niaura [67] postularon que las señales detectadas a 150, 530 y 625 cm^{-1} corresponden al espectro vibracional del óxido cuproso, Cu_2O y, que las señales detectadas a 440 y 487 cm^{-1} corresponden a especies $-\text{OH}$ adsorbidas a la superficie de cobre.

Respecto a la intensidad de las bandas SERS, las señales asociadas a Cu_2O aumentan su intensidad después de la primera hora de exposición a la solución NaCl, pero, luego su intensidad permanece constante. Lo anterior estaría de acuerdo con la reacción de precipitación de Cu_2O descrita por Kear y col. [63], en donde los autores plantean que el óxido cuproso se formaría a partir de CuCl_2 y OH^- . Por otra parte, la banda Cu-OH sólo se detecta a cortos tiempos de exposición, lo que indicaría que los iones hidroxilos serían consumidos en la interfase, lo que también estaría de acuerdo con la reacción de precipitación de Cu_2O planteada por Kear y col. [63]. Adicionalmente, la Fig. 3.2 muestra una banda localizada a 290 cm^{-1} la cual se asocia a la interacción entre el ión cloruro y la superficie electródica de cobre [64,65], pero, aun no ha sido asignadas a CuCl o CuCl_2 . También la Fig. 3.2 muestra que la intensidad de la banda SERS a 290 cm^{-1} aumenta considerablemente con el tiempo de exposición.

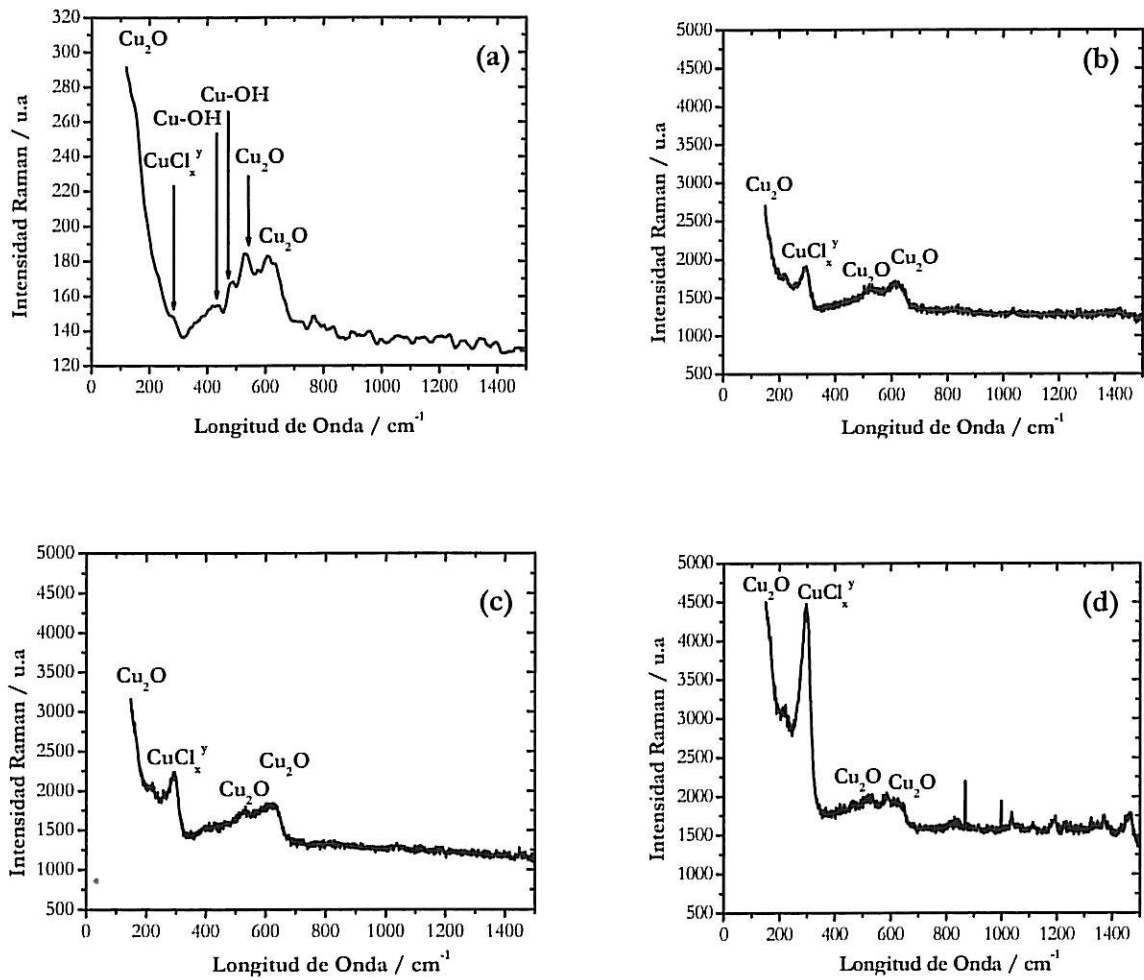


Figura 3.2: Espectro Raman in-situ cobre en 0.1M NaCl obtenido a $E = E_{\text{corr}}$ luego de como tiempo de inmersión iguales a: (a) 30 min., (b) 1h, (c) 2h y (d) 3h.

III.2.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica

Con el fin de obtener mayor información sobre el comportamiento del cobre en SA en el PCA, se realizó un estudio a través de espectroscopia de impedancia electroquímica después de 16 h de inmersión. Las Fig. 3.3 muestran diferentes diagramas de Nyquist de cobre obtenidos a distintas velocidades de rotación luego de 16 de inmersión, los cuales revelan arcos capacitivos no bien definidos. Adicionalmente, la Fig. 3.3 muestra el diagrama de Nyquist de cobre después de 504 h de inmersión en SA obtenido a 1100 rpm, el cual también revela un arco capacitivo no bien definido en el rango de frecuencias estudiado. Diferentes autores [58,68-74] han asociado esta dispersión en los diagramas de Nyquist a un comportamiento CPE. En este caso el comportamiento CPE podría asociarse al comportamiento de un electrodo poroso debido a la formación de una película compuesta por productos de corrosión, lo cual estaría en acuerdo con los resultados obtenidos a través de espectroscopia Raman *in-situ*, pero también podría atribuirse a un proceso difusional en la película formada sobre la superficie de cobre.

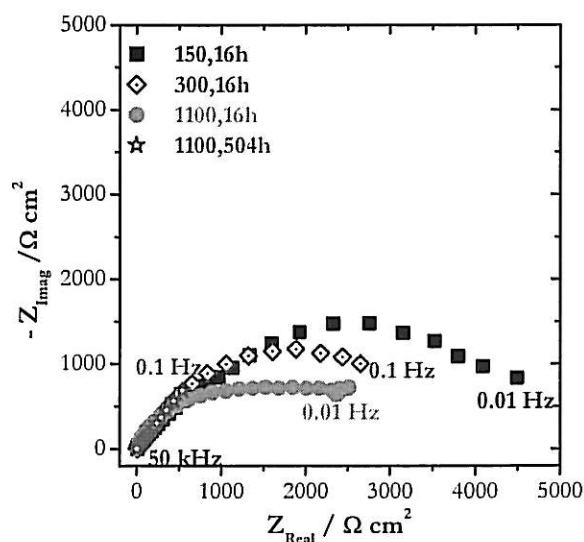


Figura 3.3: Gráficos de Nyquist de cobre en 0.1M NaCl obtenidos a $E = E_{corr}$ y $t_i = 16 \text{ h}$ para diferentes velocidades de rotación y tiempos de inmersión.

Con el fin de confirmar el comportamiento CPE deducido desde los diagramas de Nyquist, se gráfícó la variación de la parte imaginaria de la impedancia con la frecuencia para distintas velocidades de rotación del electrodo y tiempos de inmersión, la cual se presenta en la Fig. 3.4. Para un tiempo de inmersión igual a 16 h, a todas las velocidades de rotación estudiadas se observa un comportamiento lineal en el dominio de altas y medias frecuencias y una tendencia a alcanzar un comportamiento asintótico a bajas frecuencias. Por otra parte, después de 504 h inmersión a 1100 rpm también es observado un comportamiento lineal en el rango de frecuencias estudiadas, pero, en este caso se aprecia claramente un cambio de pendiente en la zona de medias frecuencias. La Fig. 3.4 además muestra que la pendiente de la relación lineal observada a altas frecuencias, α_{AF} , varía con la velocidad de rotación entre -0.85 y -0.6, valores que en conjunto con la dispersión observada en las gráficas de Nyquist (ver Fig. 3.3) indican que el comportamiento del electrodo de cobre en 0.1M NaCl a potencial de circuito abierto se correlaciona muy bien al descrito para el comportamiento CPE. Este tipo de comportamiento comúnmente no puede ser descrito por elementos simples como resistencia, capacitancia, inductancia o impedancia de difusión convectiva, sino, generalmente son expresados en términos de un elemento de fase constante, conocido como comportamiento CPE (*constant phase element*). Se ha planteado la existencia de dos grandes clases de comportamiento CPE, (i) aquellos correspondiente a una dispersión de la constante de tiempo en la superficie del electrodo, (ii) aquellos donde fenómenos físicos son determinantes en la respuesta del sistema [68-74].

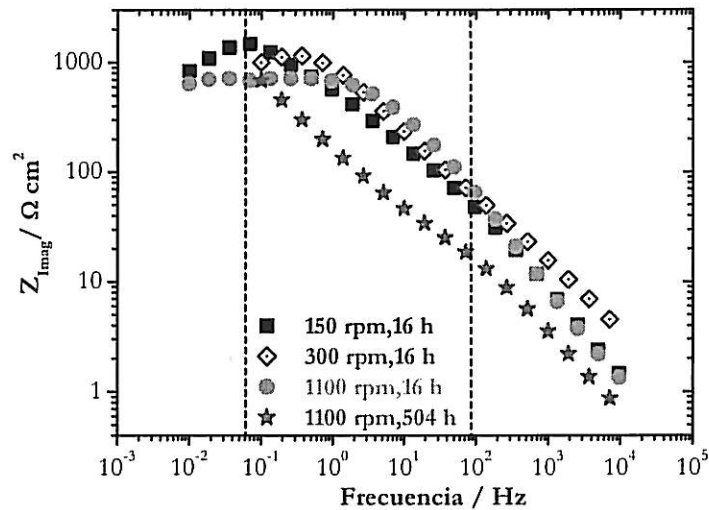


Figura 3.4: Variación de la parte imaginaria de la impedancia de cobre en SA como función de la frecuencia obtenida en el potencial de corrosión.

Como se mencionó recientemente, el valor de α_{AF} permite establecer si el sistema en estudio está de acuerdo a un comportamiento CPE, su estimación adicionalmente permite la obtención de la capacitancia del sistema a través del coeficiente efectivo del elemento de fase constante, conocido como Q_{ef} . Si el valor de α_{AF} es igual a -1, el coeficiente corresponde a una capacitancia pura con unidades $\mu\text{F cm}^{-2}$. Sin embargo, en el caso de desviarse de -1, el coeficiente efectivo, Q_{ef} , está dado por ec. 3.7 [58].

$$Q = \sin\left(\frac{\alpha_{AF}\pi}{2}\right) \frac{-1}{Z_{\text{imag}}(f)(2\pi f)^{\alpha_{AF}}} \quad 3.6$$

En este caso, los valores de la pendiente a altas frecuencias, α_{AF} , fueron menores que la unidad obteniéndose una distribución del coeficiente efectivo, Q_{ef} , tal como se presenta en la Fig. 3.5. A bajas frecuencias, Q_{ef} disminuye abruptamente con el aumento de la frecuencia, luego, a frecuencias medias, se observa una zona de transición y finalmente, a altas frecuencias, Q_{ef} se mantiene constante.

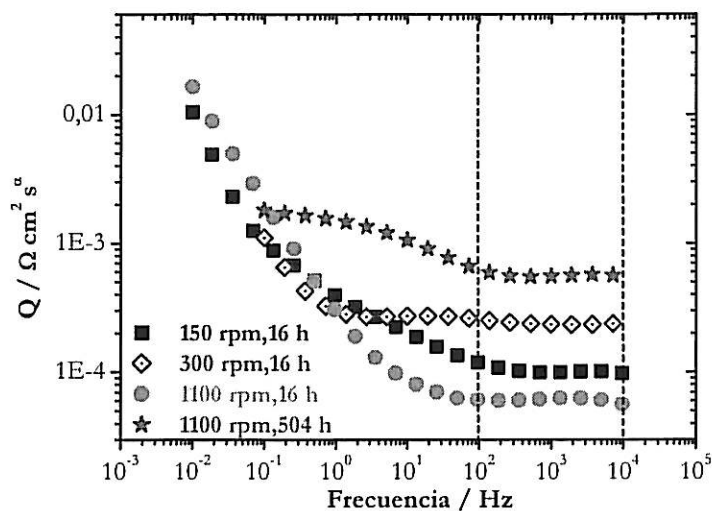


Figura 3.5: Respuesta de impedancia de cobre en SA como función de la frecuencia y velocidad de rotación en el E_{corr} . (a) Parte imaginaria y (b) Coeficiente CPE.

Tal como se aprecia en la tabla 3.1, después de 16 h de inmersión en SA en el E_{corr} , la velocidad de rotación del electrodo de cobre influye en el valor de Q_{ef} , cuyos valores variaron entre 0,0011 y 0,0036 $k\Omega^{-1} cm^2 s^{-\alpha}$ y, Q_{ef} aumenta con el tiempo de inmersión, con valores iguales a 0,0011 para 16h y 0,0079 $k\Omega^{-1} cm^2 s^{-\alpha}$ para 504 h. En la tabla 3.1 además se presenta la variación de la pendiente a altas frecuencias, α_{AF} , a diferentes velocidades de rotación del electrodo y tiempos de inmersión. Para 16 h de inmersión el valor de α_{AF} varía con Ω y para 1.100 rpm el valor de α_{AF} es dependiente de t_i .

Tabla 3.1: Variación de la pendiente α_{AF} y Q de cobre SA a PCA en función de la velocidad de rotación, Ω , y tiempo de inmersión, t_i .

Ω / rpm	t_i / h	α_{AF}	$Q / \Omega^{-1} cm^2 s^{-\alpha}$
150	16	-0,8	0,00011
300	16	-0,6	0,00024
1.100	16	-0,8	0,00006
1.100	504	-0,7	0,00056

A partir de los resultados de impedancia de cobre en SA se obtuvo la variación de la parte real de la impedancia, Z_{real} , y el modulo de la impedancia, $|Z|$, con la frecuencia los cuales se presentan en la Fig. 3.6. La figura muestra que la velocidad de rotación (Ω) influyen en todo el dominio de frecuencias estudiadas, pero su efecto es principalmente en la región de bajas frecuencias. La misma tendencia muestra la influencia de tiempo de inmersión (t_i), pero su efecto es mayor al compararlo con Ω . A bajas frecuencias, Z_{real} y $|Z|$ tiende a un comportamiento asintótico a 16 h, pero, este no es claro después de 504h de inmersión en el rango de frecuencias estudiadas. Sin embargo, el efecto tanto de Ω como t_i es evidente. Por ejemplo, para 16 h de inmersión, a $f = 0,5$ Hz, Z_{real} varía entre 91 y 191 $\text{k}\Omega \text{ cm}^{-2}$ para 150 y 1.100 rpm y, para 504 h como tiempo de inmersión Z_{real} disminuye a 13 $\text{k}\Omega \text{ cm}^{-2}$ para 1.100 rpm. A frecuencias medias, Z_{real} y $|Z|$ dependen levemente de la Ω y significativamente de t_i . A altas frecuencias, tanto Z_{real} como $|Z|$ son sensibles a la velocidad de rotación y tiempo de inmersión, mostrando un comportamiento asintótico.

Como se mencionó anteriormente (sección II.1.1.2), en el dominio de altas frecuencias los valores de Z_{real} y/o $|Z|$ tienden al valor de la resistencia del electrolito, R_e . Sin embargo, la Fig. 3.6 muestra que a 16 h de inmersión el valor de la resistencia a altas frecuencias (R_{AF}) varía con la velocidad de rotación del electrodo lo que no debería representar a una resistencia del electrolito pura. Por ello, es posible que el valor obtenido a altas frecuencias presente dos contribuciones, la resistencia del electrolito y la resistencia de la película formada por productos de corrosión sobre la superficie de cobre (R_f). Por otra parte, en el dominio de bajas frecuencias los valores de Z_{real} y/o $|Z|$ tienden al valor de la sumatoria entre R_e y R_p , determinándose cualitativamente que R_p practicamente no es afectada por la velocidad de rotación pero si influenciada por el tiempo de inmersión.

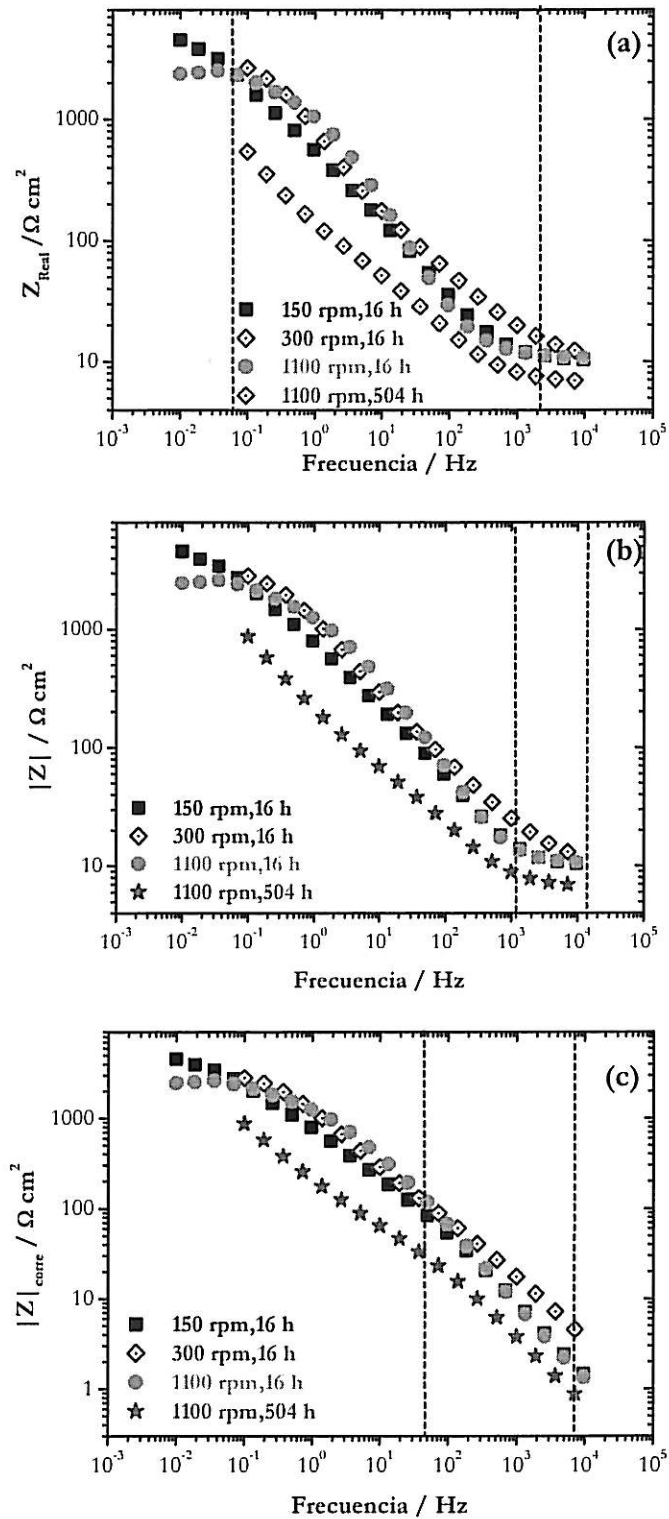


Figura 3.6: Respuesta de impedancia de cobre en SA en función de Ω y t_i a $E = E_{\text{corr}}$. (a) Parte real de la impedancia, (b) modulo de la impedancia y (c) modulo de la impedancia corregido por la resistencia a altas frecuencias.

Como se mencionó anteriormente en la sección II.1.1.2, Orazem y col. [58] postulan la conveniencia de corregir el modulo de la impedancia por la resistencia del electrolito en determinados sistemas, cuyo efecto sería particularmente importante a altas frecuencias. En este caso, la R_{AF} está dada tanto por la resistencia del electrolito como de la película. Por ello, en este trabajo se corrigió el modulo de la impedancia y ángulo de fase por R_{AF} . Las Fig. 3.6 b y c muestran que la corrección propuesta por Orazem y Col es válida para el sistema en estudio ya que con la corrección se obtuvo relación lineal a altas frecuencias que también permite la obtención del valor de α_{AF} . En la siguiente tabla se muestran los valores de la pendiente a altas frecuencias, α_{AF} , obtenidas a potencial de circuito abierto a partir de la variación de la parte imaginaria y del modulo de la impedancia corregido por la resistencia a altas frecuencias en función de la velocidad de rotación. La tabla muestra que la diferencia entre los valores es del orden de $\pm 0,1$ lo cual confirma la corrección propuesta por Orazem y col. [58] y de este modo ambas gráficas son útiles en la obtención del parámetro α , el cual corresponde a un parámetro característico del comportamiento del sistema en estudio.

Tabla 3.2: Variación de la pendiente α obtenidas desde los datos de la parte imaginaria, $\alpha_{Z_{imag}}$, y del modulus corregido, $\alpha_{|Z|corre}$, de cobre en 0.1M NaCl a potencial de circuito abierto en función de Ω y t_i .

Ω / rpm	t_i / h	R_{AF} / $k\Omega$ cm^2	$\alpha_{AF,Z_{imag}}$	$\alpha_{AF, Z corre}$
150	16	0,71	-0,8	-0.8
300	16	0,81	-0,6	-0.7
1100	16	1,04	-0,8	-0,8
1100	504	0,47	-0,7	-0,7

El comportamiento del electrodo de cobre en SA a potencial de circuito abierto muestra una correlación con el comportamiento CPE, los cuales revelan una dispersión en frecuencia que puede ser expresada en términos del elemento de fase constante, CPE [58,68-70]. Con respecto a la impedancia asociada a CPE, Lasia y col. [69,71] trabajando con electrodos porosos, considera que existe tanto un gradiente de potencial como una caída ohmica dentro del poro, de este modo, y sustituyendo la capacitancia de la doble capa en el poro por un CPE, el autor postula que para poros de largo finito, las curvas de impedancia están determinadas tanto por la transferencia de masa como por la geometría del poro, quedando la impedancia del elemento de fase constante expresada como:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad 3.7$$

donde Q representa a una constante de unidades $F \text{ cm}^2 \text{ s}^{\phi-1}$, y α es un parámetro relacionado de rotación característica de un diagrama de impedancia de plano complejo, el cual equivale a α_{AF} obtenido desde las gráficas de $Z_{\text{Imag}} \text{ vs } f$ o $Z_{\text{corre}} \text{ vs } f$. Cabe señalar que el exponente CPE, α , es de gran utilidad ya que representa al parámetro de un circuito con un comportamiento: (i) puramente capacitivos para $\alpha = 1$, (ii) puramente resistivos con $\alpha = 0$ y (iii) puramente inductor para $\alpha = -1$.

Con respecto al origen de la dispersión de la capacitancia, Kerner y Pajkossi mostraron que la dispersión de la capacitancia en electrodos porosos se asocia principalmente a heterogeneidades a escala atómica en el electrodo [72]. En forma posterior, Kim y col. [73] coinciden en que las heterogeneidades a escala atómica son más determinantes que la rugosidad superficial en la dispersión de la capacitancia. Los resultados obtenidos para cobre en SA a potencial de circuito abierto a través de las técnicas empleadas en este trabajo indican que el origen de la dispersión encontrada se originaría debido a la formación de una película compuesta por

productos de corrosión. De este modo, la buena correlación entre los resultados obtenidos en este trabajo y los resultados ya publicados en la literatura para este tipo de sistemas sugieren que los comportamientos observados en las Fig. 3.2 a 3.6 corresponde a electrodo poroso.

Tal como fue mencionado, uno de los primeros investigadores que se refirió a la dispersión asociada a electrodos porosos fue De Levie [68], quien postuló que la impedancia de cada poro esta dada por $Z_{De\ Levie}$. Para lo cual el autor consideró: (i) que la resistividad del electrolito es independiente de la coordenada a lo largo del poro, (ii) que la conductividad de la fase sólida es infinita, esto es, presenta comportamiento metálico, (iii) que la impedancia local es independiente de la coordenada a lo largo del poro. De esta forma, el autor desprecia la formación de un gradiente de concentración y caída ohmica dentro del poro, postulando que $Z_{De\ Levie}$ es igual a:

$$Z_{DeLevie} = \sqrt{R_0 Z_0} \coth \left(l \sqrt{\frac{R_0}{Z_0}} \right) \quad 3.8$$

donde R_0 representa a la resistencia del electrolito por unidad de longitud de poro en $\Omega \text{ cm}^{-1}$, Z_0 representa a la impedancia interfacial por unidad de longitud de poro en $\Omega \text{ cm}$ y l representa a la longitud de cada poro en cm. De Levie considera que ambos, R_0 y Z_0 , dependen del radio del poro, tal como se expresa en las expresiones de la ecs. 3.9 y 3.10:

$$Z_0 = \frac{Z_{eq}}{2\pi r} \quad 3.9$$

$$R_0 = \frac{\rho}{\pi r^2} \quad 3.10$$

La ec. 3.9 Z_{eq} representa la impedancia interfacial por unidad de área superficial y ρ representa a la resistividad del electrolito. Combinando las ecs. 3.9 y 3.10 y considerando que la impedancia experimental está dada por la razón entre $Z_{De\ Levie}$ y el número de poros, n , De Levie obtuvo la expresión dada en la ec. 3.11:

$$Z_{exp} = \sqrt{\frac{\rho Z_{eq}}{2\pi n r^{3/2}}} \coth\left(l \sqrt{\frac{2\rho}{r Z_{eq}}}\right) \quad 3.11$$

En relación a la expresión de la ec. 3.11, Barcia y col. [74] recientemente plantearon que la información que se puede obtener a partir de los resultados experimentales dependen del valor numérico del argumento del cotangente hiperbólico. Así, Z_{exp} queda expresado según la ec. 3.12:

$$Z_{exp} = \sqrt{\frac{\rho Z_{eq}}{2\pi n r^{3/2}}} \quad 3.12$$

donde l representa al valor de la longitud del poro, que en este caso serían semi-infinitos. De la ec. 3.12 sólo sería posible obtener el valor del producto $n r^{3/2}$ y no la de los parámetros geométricos del poro, n y r . Barcia y col. [74] plantean además que si el valor del argumento del cotangente hiperbólico tiene un comportamiento intermedio, la obtención de los valores de la impedancia interfacial y de los parámetros geométricos de los poros requieren de un tratamiento por regresión. Si, el valor del argumento de la ec. 3.11 es muy pequeño, los autores postulan que el electrodo se comportaría como si fuese plano. De este modo la impedancia experimental estaría dada por la razón entre la impedancia interfacial y el producto $2\pi n r l$, representando la superficie activa del electrodo según la ec. 3.13.

$$Z_{exp} = \frac{Z_{eq}}{2\pi n r l} \quad 3.13$$

III.2.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Mediante microscopía de barrido electrónico se estudio la morfología de la superficie del electrodo de cobre luego de estar inmerso en SA por 16 h y 504 h a $E = E_{\text{corr}}$ con el fin de determinar si presentaba una morfología porosa y estimar la longitud promedio de los poros. Las imágenes MEB presentadas en la Fig. 3.7 revelan la formación de una película sobre la superficie electródica a las diferentes Ω y t_i estudiadas. Desde una vista en ángulo de 45° de una zona fracturada, (Fig. 3.7 b, d y f), principalmente para 16h, 1100 rpm (Fig. 3.7.d) y 504h, 1100 rpm (Fig. 3.7.f), se aprecian dos morfologías diferentes. Una más fina, formada en la interfase cobre/película y otra, de características porosas formada en la interfase película/solución. Una comparación de las micrografías muestra que el espesor de la película depende de Ω (Fig. 3.7 a - d) y t_i (Fig. 3.7 c - f).

Desde las imágenes MEB se estimaron también los espesores de las películas formadas sobre la superficie de cobre. Para 16h de inmersión, la Fig. 3.7.b revelan que a 150 rpm, la película formada es muy fina en espesor y sería correcto considerar al electrodo de cobre como plano, de esta forma, Z_{exp} quedaría determinado por ec. 3.15. Para $\Omega = 1.100$ rpm (ver Fig. 3.7.d) se observó una película de espesor en promedio igual a 200 nm y el radio promedio de poros estimado en promedio igual a $0.25 \mu\text{m}$., por lo cual el argumento cotangente hiperbólico presentaría un comportamiento intermedio. Respecto a la superficie de cobre obtenida después de 504 h de inmersión, el espesor promedio de la película fue cercano a $2 \mu\text{m}$, por lo que el electrodo podría considerarse como uno poroso cuya Z_{exp} quedaría determinado por la ec. 3.16.

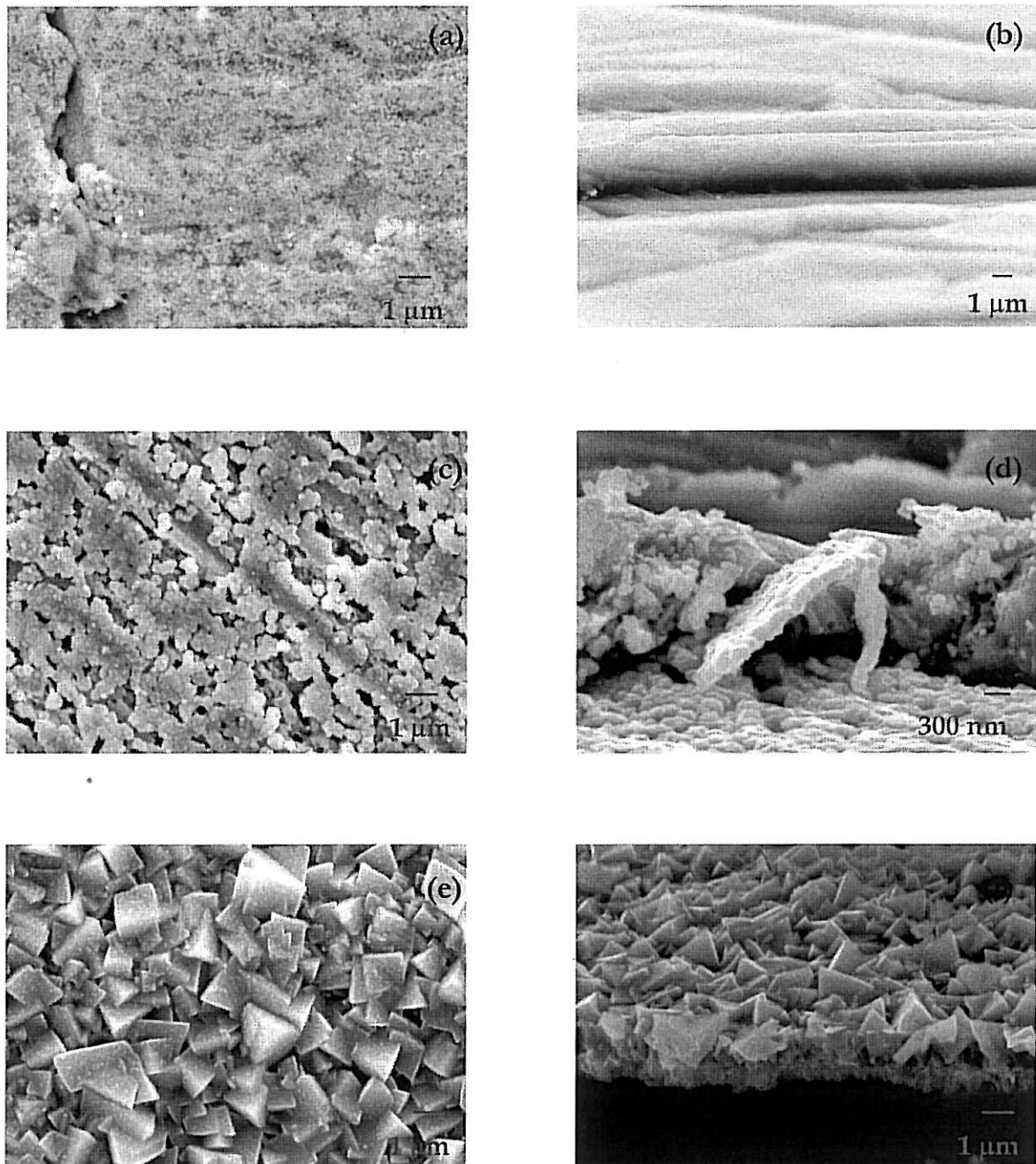


Figura 3.7: Imágenes MEB de cobre en 0.1M NaCl a $E = E_{corr}$. (a) Vista en plano a $\Omega = 150$ rpm y $t_i = 16$ h, (b) vista en ángulo de una zona fracturada a $\Omega = 150$ rpm, $t_i = 16$ h, (c) vista en plano a $\Omega = 1.100$ rpm, $t_i = 16$ h, (d) vista en ángulo de una zona fracturada a $\Omega = 1.100$ rpm, $t_i = 16$ h, (e) vista en plano a $\Omega = 1.100$ rpm, $t_i = 504$ h, (f) vista en ángulo de una zona fracturada a $\Omega = 1.100$ rpm, $t_i = 504$ h.

Con respecto a la composición de la película formada sobre el electrodo de cobre, los resultados obtenidos por espectroscopia de Raman *in-situ* (ver Fig. 3.2) revelan la presencia de Cu_2O , CuCl , CuCl_2 y/o Cu-Cl , lo que está de acuerdo a los resultados obtenidos a través de análisis elemental usando electrones retro-dispersados, el cual informó la presencia de Cu, O, Cl. Estos a su vez están de acuerdo con los resultados informados para cobre en ácido clorhídrico y cloruro de sodio 0,5M [1, 12, 13,16].

III.1.5 Conclusiones preliminares

Desde los resultados mostrados en las Fig. 3.1 a Fig. 3.7 se establece que:

- (i) La velocidad de rotación modifica el PCA a tiempos de inmersión cortos y medios, sin embargo, a tiempos mayores que 500 min (zona C) su efecto es menos significativo, lo cual está de acuerdo al comportamiento bajo control mixto informado para cobre en ácido clorhídrico.
- (ii) La composición de la película formada sobre Cu corresponde a Cu_2O y CuCl , lo que fue determinado a través de espectroscopia Raman *in-situ*.
- (iii) La respuesta de cobre en 0.1M NaCl obtenida a través de impedancia electroquímica está de acuerdo al comportamiento CPE, para las diferentes velocidades de rotación y tiempos de inmersión estudiados.
- (iv) El espesor y morfología de la película formada sobre el electrodo de cobre es dependiente de la velocidad de rotación y del tiempo de inmersión.

III.3 Electrodisolución de cobre en 0.1M NaCl.

En este trabajo también se estudió el comportamiento de cobre en SA a diferentes sobrepotenciales anódicos a través de las conocidas curvas de polarización anódicas e impedancia electroquímica y, además mediante técnicas de análisis superficial como la espectroscopia Raman *in-situ* y microscopía electrónica de barrido. Las zonas anódicas estudiadas fueron la región de Tafel aparente, plateau difusional y región de sobrepotenciales altos, más allá de la zona difusional.

III.2.1 Polarización anódica

En la Fig. 3.8 se presentan diferentes curvas de polarización potenciodinámicas anódicas de cobre en 0,1M NaCl (SA) a diferentes velocidades de rotación donde se observan tres regiones claramente distinguibles. La región de Tafel aparente (región A) donde ocurre la formación de una película formada principalmente por CuCl, la formación del complejo CuCl_2 en la interfase película/solución y la difusión del ión cloruro a través de la película para reaccionar en la superficie. En esta región, la etapa determinante de la velocidad corresponde a la difusión del complejo cloruro cuproso CuCl_2 la cual es independiente del pH. Cabe señalar que en esta región anódica también se ha informado la formación de Cu_2O , pero sólo a pH neutros y básicos. En la Fig. 3.8 se aprecia además una región difusional (zona B), donde también ocurre la formación de especies cloruro cuprosas y la corriente difusional se asocia a la difusión del complejo CuCl_2 desde la interfase película/electrolito hacia el seno de la disolución. Más allá del "plateau" de difusión (zona C) ocurre la formación de especies cúpricas y además la formación de la película compuesta principalmente por CuCl [10-18].

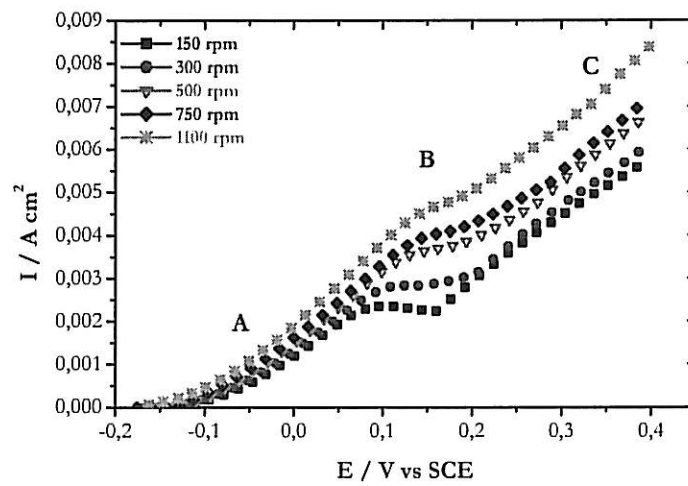


Figura 3.8: Curvas $I - E$ anódicas de Cobre en 0,1M NaCl a diferentes velocidades de rotación obtenidas a $0,5 \text{ mV s}^{-1}$.

III.3.1.1 Región de Tafel aparente

Tal como se mencionó anteriormente, la región de Tafel aparente corresponde a la región de bajos sobrepotenciales donde ocurre la formación de especies CuCl y CuCl_2^- , pero, a pH neutros y básicos, además se forma el óxido cuproso, Cu_2O , el cual presenta una favorable estabilidad termodinámica en este medio. No obstante, independiente del pH, la etapa determinante corresponde a la difusión del complejo cloruro cuproso hacia la disolución [10-18].

A partir de las curvas de polarización anódica se obtuvieron las gráficas del inverso de la corriente anódica, I^{-1} , con el inverso de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación del electrodo, $\Omega^{-1/2}$, encontrándose una relación lineal entre I^{-1} y $\Omega^{-1/2}$, que no pasa por el origen, lo que está de acuerdo a los resultados publicados anteriormente para cobre en ácido clorhídrico [14-16,18]. En la Fig. 3.9 se presenta esquemáticamente la relación entre I^{-1} y $\Omega^{-1/2}$ para diferentes potenciales.

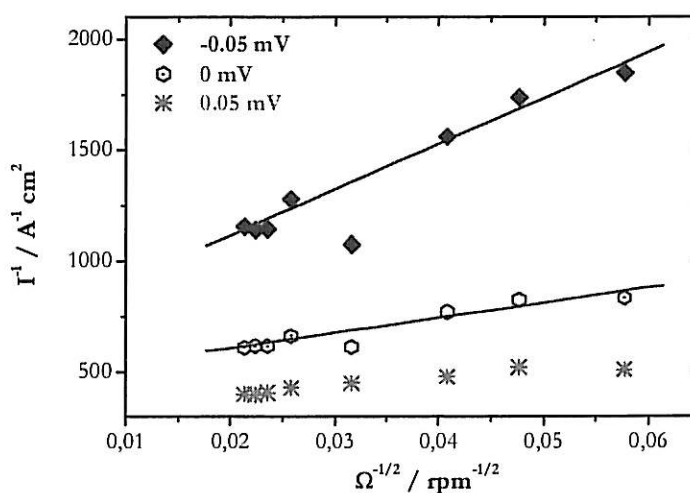


Figura 3.9: Variación de la corriente anódica de cobre en 0.1M NaCl en función de la velocidad de rotación, Ω , en la región de Tafel aparente, donde $I^{-1} = I_0(E) + K(E)\Omega^{-1/2}$.

Los valores de I y K obtenidos a -0,05; 0 y 0,05 V se presentan en la tabla 3.3, donde se aprecia que tanto la corriente I_0 como la pendiente de la recta K dependen del potencial.

Tabla 3.3: Variación de los parámetros I_0 y K obtenidos en la región de Tafel aparente en donde $I^{-1} = I_0^{-1}(E) + K(E)\Omega^{-1/2}$

E / V vs SCE	$I_0 / \text{A cm}^{-2}$	$K / \text{A}^{-1} \text{cm}^2 \text{rpm}^{-1/2}$	r
-0,05	0,0014	20.626	0,99162
0	0,0021	6.808	0,97695
0,05	0,0029	3.418	0,96049

Los resultados anteriores están de acuerdo a la ecuación cinética planteada por Deslouis y col. [16] (ver ecc. 1.15 del capítulo I), en la cual la corriente I_0 se representa por los dos primeros términos, los que son dependientes del potencial. La pendiente de la recta está dada por el tercer término de la ec. 1.15, el que también es dependiente del potencial y además del espesor de la capa difusa, δ , siendo éste último dependiente de la velocidad de rotación del electrodo, Ω . Considerando que la relación lineal entre I^{-1} y $\Omega^{-1/2}$ el intercepto es diferente de cero, se determina que la región de Tafel aparente de cobre en 0.1M NaCl se encuentra bajo control mixto, es decir, se encuentra controlada tanto por transferencia de carga y transporte de masa, lo que está de acuerdo a lo indicado en la literatura para la electrodisolución de cobre en ácido clorhídrico [14-16,18].

III.3.1.2 Región difusional

A partir de las curvas I - E de cobre en SA en la región difusional (ver región B de la Fig. 3.8), se obtuvo la variación del inverso de la corriente anódica en función del inverso de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación a diferentes potenciales anódicos, los que se presentan en la Fig. 3.10. En ella se aprecia que el inverso de la corriente anódica y el inverso de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación no pasan por el origen, lo que no está de acuerdo a lo presentado en la literatura para cobre en ácido clorhídrico [14-16,18]. Lo anterior podría asociarse a que en medio ácido, la estabilidad de las especies cloruro cuprosas es mayor que en medio neutro, lo que explicaría que en medio ácido la región difusional sea muy bien definida en un amplio rango de velocidades de rotación, lo cual no ocurre en SA incluso a una velocidad de rotación igual a 300 rpm (ver Fig. 3.8).

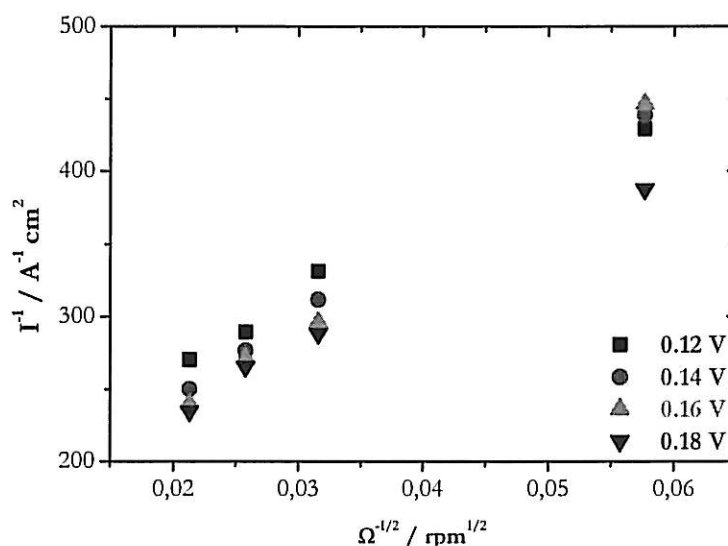


Figura 3.10: Variación de la corriente anódica de cobre en SA en función de la velocidad de rotación, Ω , en la región difusional, donde se encontró la siguiente relación $I^{-1} = I_0^{-1}(E) + K(E)\Omega^{-1/2}$.

En la tabla 3.4 se presentan valores de la corriente I_0 y de la pendiente de la recta K obtenidas a diferentes potenciales anódicos. Si se considera que el valor de la pendiente K representa a la velocidad de la reacción asociada a la etapa determinante del mecanismo de electrodisolución de cobre en medio cloruro, en la región difusional la pendiente K no debería variar con el potencial. Observando la tabla 3.4 se determina que efectivamente la región difusional abarca una región muy pequeña de potencial, entre 0,14 y 0,16V e incluso en esta región la pendiente K y el valor de la corriente I_0 varían levemente con el potencial.

Tabla 3.4: Variación de los parámetros de la regresión polinomial obtenidos en la región difusional en donde $I^{-1} = I_0^{-1}(E) + K(E)\Omega^{-1/2}$

E / V vs. SCE	$I_0 / A^{-1} cm^2$	$K / A^{-1} cm^2 rpm^{-1/2}$	r
0,12	0,0055	4.326	0,99346
0,14	0,0069	5.120	0,99898
0,16	0,0082	5.126	0,99934
0,18	0,0064	4.047	0,99609

III.3.1.3 Región de sobrepotenciales altos, superiores a la zona difusional

A sobrepotenciales mayores que el correspondiente a la zona difusional de cobre en SA, se aprecia un nuevo aumento de corriente en las curvas de polarización anódicas presentadas en la Fig. 3.8, el cual se asocia a la formación tanto de especies cloruro cuprosas como cúpricas [16,18]. A partir de la gráfica presentada en la Fig. 3.8 se obtuvo la variación del inverso de la corriente anódica, I^{-1} , en función del inverso de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación, $\Omega^{-1/2}$. La Fig. 3.11 muestra que la gráfica I^{-1} vs $\Omega^{-1/2}$ presenta dos regiones lineales claramente distinguibles, una, en la zona de altas velocidades de rotación y la otra en el dominio de bajas velocidades de rotación. Desde esta gráfica es posible deducir que a bajas Ω la corriente anódica está determinada principalmente por la formación de la película de CuCl, lo que justificaría su menor pendiente. A altas Ω la formación de especies cúpricas contribuiría principalmente a la corriente anódica presentando una pendiente más alta.

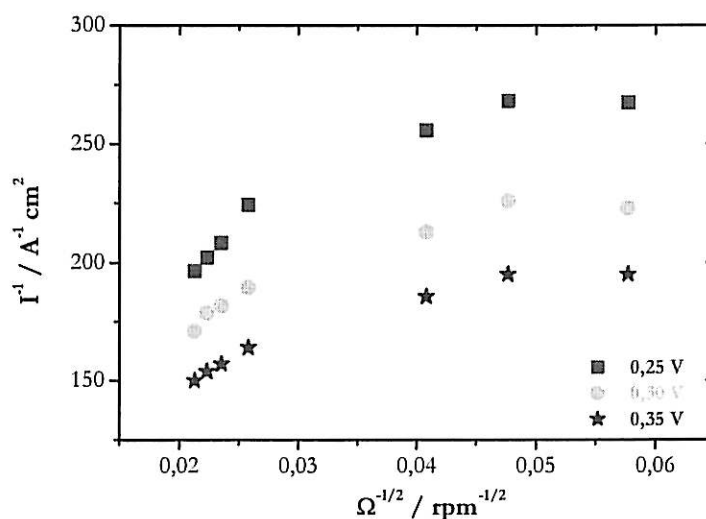


Figura 3.11: Variación de la corriente anódica de cobre en 0.1M NaCl obtenida en la región de altos sobre-potenciales, posterior al primer plateau difusional, en función de la velocidad de rotación, Ω .

En la tabla 3.5 se presenta el valor de I_0 , el cual practicamente no varia con el potencial, con valores cercanos a $0,0012 \text{ A cm}^{-2}$. Respecto al valor de las pendientes en la región de altas velocidades de rotación, éstas fueron dependientes del potencial mostrando una disminución con el aumento de potencial. En la zona de bajas velocidades de rotación, las pendientes mostraron una menor dependencia con el potencial, variando entre 632 y $514 \text{ A}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ rpm}^{-1/2}$.

Tabla 3.5: Variación de los parámetros de la regresión polinomial obtenidos en la región posterior al primer plateau difusional

E / V vs. SCE	$I_0 / \text{A cm}^{-2}$	$K_{A\Omega} / \text{A}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ rpm}^{-1/2}$	$K_{B\Omega} / \text{A}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ rpm}^{-1/2}$
0,25	0,011	6.121	632
0,3	0,012	3.863	522
0,35	0,013	3.048	514

III.3.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica

Con el fin de continuar el estudio electroquímico de cobre en SA en las diferentes regiones de polarización anódicas observadas a través de las curvas de polarización, se realizaron mediciones de impedancia electroquímica bajo control potencioestático en el dominio entre 50 kHz y 10 mHz.

III.3.2.1 Región de Tafel aparente

Las mediciones de impedancia electroquímica en la región de Tafel aparente de cobre en SA se realizaron bajo control potencioestático luego de 3 h de pre-polarización a $E = -0,05$ V vs SCE entre 7 kHz y 10 mHz. La Fig. 3.12 muestra la presencia de dos arcos capacitivos, uno a altas frecuencias, independiente de Ω , y otro, en el dominio de medias y bajas frecuencias, dependiente de la velocidad de rotación del electrodo.

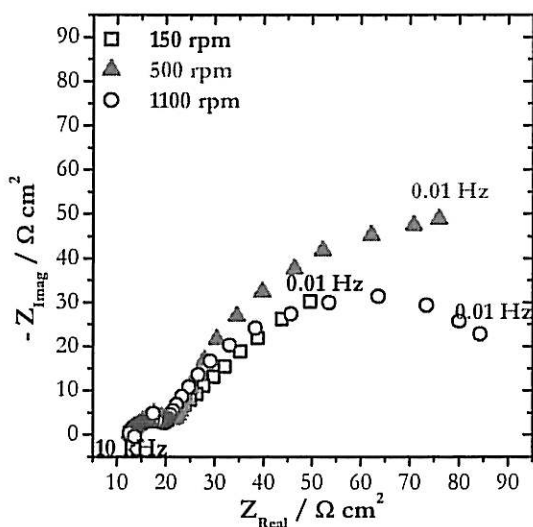


Figura 3.12: Plano complejo de la impedancia de cobre en SA como función de la velocidad de rotación obtenida en la región de Tafel aparente, $E = -0,05$ V vs SCE.

Para obtener mayor información de la región de Tafel aparente de cobre en esta región anódica, se graficó la variación de la parte imaginaria de la impedancia en función de la frecuencia a distintas velocidades de rotación. La Fig. 3.13.a muestra que Ω influye principalmente en el dominio de bajas frecuencias, tal como lo reveló el plano complejo (ver Fig. 3.12). No obstante, a diferencia de los resultados obtenidos a potencial de circuito abierto, en la región de Tafel aparente, a altas y a bajas frecuencias, se observaron dos regiones lineales. A altas y bajas frecuencias las pendientes (α_{AF} y α_{BF}) son prácticamente independientes de Ω , presentando valores cercanos a -0,6. Cabe señalar que es en la región de altas frecuencias donde la respuesta de impedancia se hace más sensible a la porosidad del electrodo. Considerando el valor de α_{AF} en el dominio de altas frecuencias, la respuesta del electrodo de cobre estaría en acuerdo al comportamiento CPE el cual se podría asociar a la formación de un electrodo poroso o al desarrollo de una reacción de transferencia de masa sobre la superficie del electrodo.

Para obtener más información de lo recién discutido, se obtuvo la variación del coeficiente CPE, Q_{ef} , en función de la frecuencia, tal como se presenta esquemáticamente en la Fig. 3.13.b. En ella se muestra un comportamiento asintótico a altas frecuencias asociado al comportamiento CPE en este dominio de frecuencias, Además de revelar una asíntota a altas frecuencias, presentó también una tendencia a comportamiento asintótico a bajas frecuencias, el cual no se observa a 500 y 1.100 rpm.

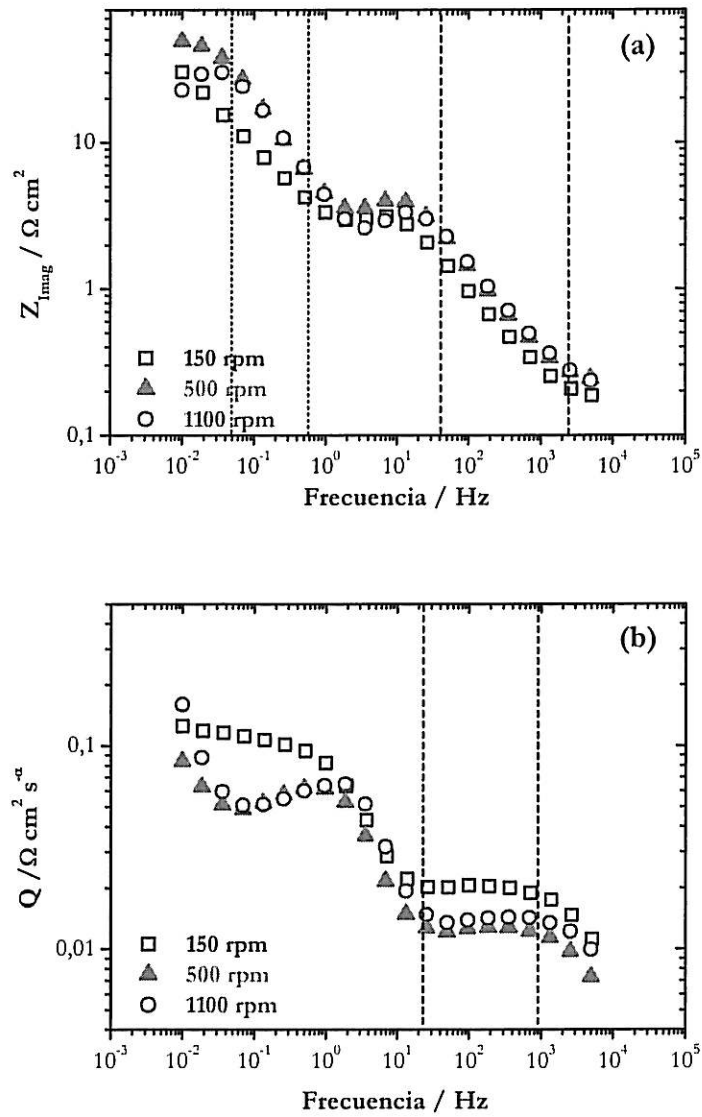


Figura 3.13: Respuesta de impedancia de cobre en SA como función de la velocidad de rotación obtenida en la región de Tafel aparente, $E = -0,05 \text{ V vs SCE}$. (a) Parte Imaginaria de la impedancia, (b) coeficiente efectivo CPE.

Con el objetivo de resumir los datos anteriores, en la tabla 3.6 se presenta la variación de la pendiente α y del coeficiente efectivo, Q_{ef} , en función de la velocidad de rotación del electrodo y del tiempo de inmersión.

Tabla 3.6: Variación de la pendiente a altas y bajas frecuencias y del coeficiente efectivo de cobre SA en la región de Tafel aparente en función de la velocidad de rotación y tiempo de inmersión.

Ω / rpm	α_{AF}	α_{BF}	$Q_{ef} / \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^\alpha$ a $f = 500 \text{ Hz}$
150	-0,6	-0,5	0,01956
500	-0,6	-0,7	0,01260
1.100	-0,6	-0,7	0,01439

Con el objetivo de determinar si los valores de las pendientes α_{AF} y α_{BF} revelarían un comportamiento asociado a electrodos porosos en todo el dominio de frecuencias estudiadas o un proceso difusional en la película formada por productos de corrosión sobre la superficie de cobre, se graficó la variación de Z^2 según la siguiente expresión:

$$Z^2 = (Z_{Real}^2 - Z_{Imag}^2) + (2j * Z_{Real} * Z_{Imag}) \quad 3.14$$

donde Z^2 representa a un número complejo cuya parte real corresponde $(Z_{Real}^2 - Z_{Imag}^2)$ y parte imaginaria a $(2 * Z_{Real} * Z_{Imag})$, graficándose Z_{Imag} en función de Z_{Real} . La Fig. 3.14 muestra que Z^2 corresponde a dos semi-círculos bien definidos lo que está de acuerdo al comportamiento de electrodos porosos ya que un proceso difusional no mostraría la formación de arcos capacitivos. Adicionalmente, si se observa la Fig.3.14 el máximo alcanzado en la parte imaginaria de la impedancia es igual a un valor en frecuencia igual a 0,03 Hz, el cual correspondería a la relación: D/δ^2 , donde D

representa al coeficiente de difusión de CuCl_2 y δ al espesor de la capa difusa. Considerando valores aproximados iguales a $10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$ y $10 \text{ }\mu\text{m}$, entonces, el valor de D/δ^2 tendría que ser del orden de 1 Hz y no treinta veces menor. De este modo, la respuesta de cobre en SA en la región de Tafel aparente está en acuerdo con el comportamiento de electrodos porosos en todo el rango de frecuencias estudiadas, que en el dominio de bajas frecuencias la longitud de poro se podría considerar como infinito [68-70].

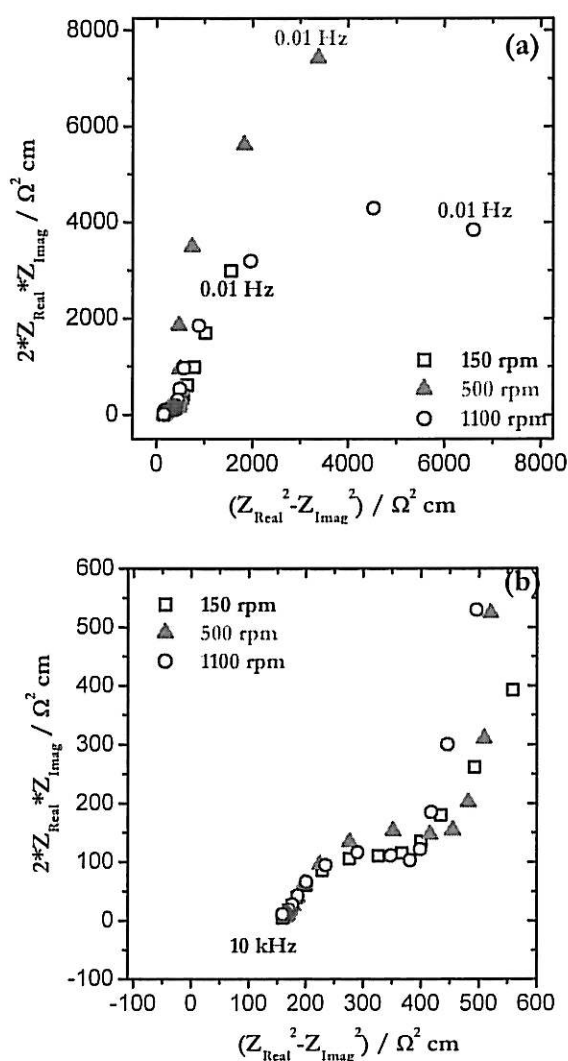


Figura 3.14: (a) Variación de Z^2 de cobre en SA a diferentes velocidades de rotación obtenida a $E = -0,05$, (b) región de altas frecuencias amplificada.

Por otra parte, se analizó la parte real y el módulo de la impedancia corregido por la resistencia del electrolito en la región de Tafel aparente, en función de la frecuencia. En la Fig. 3.15 se aprecia que a bajas frecuencias Z_{Real} disminuye abruptamente hasta alcanzar un comportamiento asintótico en la región de medias frecuencias. Z_{Real} disminuye nuevamente hasta alcanzar otro comportamiento asintótico en el dominio de altas frecuencias correspondiente al valor de la resistencia a altas frecuencias. Este valor nuevamente presenta dos contribuciones: $R_e + R_f$. A bajas frecuencias, la variación de la Z_{Real} en función de la frecuencia mostró una leve dependencia con Ω .

En la Fig. 3.15.b se aprecia que la variación de $|Z_{\text{corre}}|$ en función de la frecuencia también revela la doble región lineal a altas y bajas frecuencias observada en la gráfica de Z_{Imag} vs f (ver Fig. 3.13.a). Respecto al valor de sus pendientes, tanto en la región de altas como bajas frecuencias, estas fueron levemente menores a las obtenidas desde la gráfica de Z_{Imag} vs. f , siendo cercanas a 0,5. Una comparación entre los valores de α_{AF} y α_{BF} obtenidos desde Z_{Imag} y $|Z_{\text{corre}}|$ en función de la frecuencia se presentan en la tabla 3.7.

En la Fig. 3.15.c se presenta la variación del ángulo de fase corregido por la resistencia del electrolito, ϕ_{corre} , en función de la frecuencia. En esta se observa que a bajas frecuencias ϕ_{corre} tiende a disminuir lo que se asociaría a que la corriente y el potencial se encuentran en fase [7,15]. A frecuencias mayores, ϕ_{corre} aumenta hasta alcanzar un comportamiento asintótico, cercano a 50° , lo que está de acuerdo al valor de α_{AF} . Sin embargo, a frecuencias más altas ϕ_{corre} nuevamente aumenta, lo que podría estar asociado al conocido efecto "aparato" relacionado con la sensibilidad de la técnica usada en este rango de frecuencias. La tabla 3.7 refleja que la corrección del modulus de la impedancia propuesta por Orazem y col. [58] también es válida para el sistema en estudio en la región de Tafel aparente a altas frecuencias pero muestra una mayor desviación en la zona de bajas frecuencias.

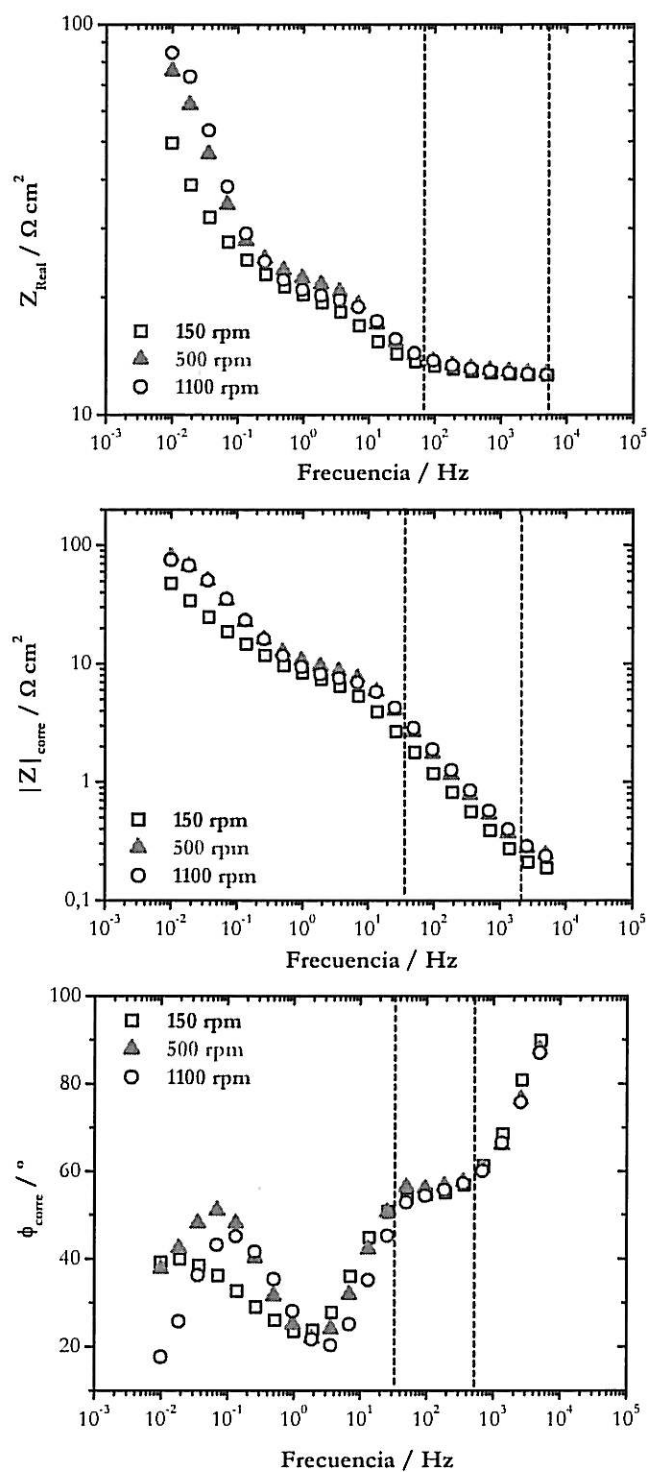


Figura 3.15: Respuesta de impedancia de cobre en SA en función de la velocidad de rotación obtenida a $E = -0.05 \text{ V vs SCE}$. (a) Parte real de la impedancia, (b) modulo corregido y (c) ángulo de fase corregido por la resistencia a altas frecuencias.

Tabla 3.7: Variación de la pendiente α obtenidas desde Z_{imag} y Z_{corre} de cobre en SA en la región de Tafel aparente a $E = -0,05$ V.

Ω / rpm	$\alpha_{AF, Z_{\text{imag}}}$	$\alpha_{AF, Z _{\text{corre}}}$	$\alpha_{BF, Z_{\text{imag}}}$	$\alpha_{BF, Z _{\text{corre}}}$
150	-0,6	-0,6	-0,6	-0,4
500	-0,6	-0,6	-0,7	-0,6
1.100	-0,6	-0,6	-0,7	-0,6

Considerando los resultados anteriores se postula que la disolución de cobre en 0,1M se correlaciona con el comportamiento de electrodos porosos así el siguiente circuito equivalente representa el proceso electroquímico tanto en el potencial de corrosión como en la región de Tafel aparente:

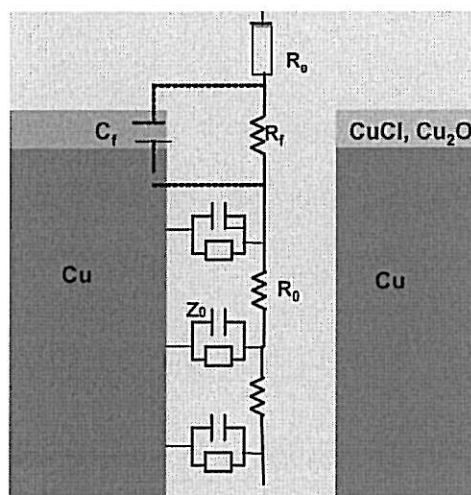


Figura 3.16: Circuito equivalente asociado a la disolución de cobre en 0,1M NaCl.

En la Fig.3.16 R_f representa a la resistencia de la película, R_e representa a la resistencia del electrolito, C_f a la capacitancia de la película y Z_0 representa a la impedancia interfacial correspondiente a la impedancia de De Levie (ver ec. 3.12). En este caso, se considera que el largo de poro es infinito, por lo que el valor del argumento del coseno hiperbólico es igual a la unidad, y $Z_0 = \sqrt{R_0 Z_0}$.

III.3.2.2 Región difusional

El estudio de impedancia electroquímica de cobre en SA en la región difusional se realizó bajo control potencioestático a $E = 0,15$ V vs SCE, luego de prepolarizar el electrodo por 3h con el objetivo de alcanzar un comportamiento estacionario de la corriente. El rango de frecuencias estudiado varió entre 50 kHz y 10 mHz para diferentes velocidades de rotación del electrodo. La Fig. 3.17 presentan diferentes diagramas de Nyquist los cuales revelan tres arcos capacitivos en la región de altas, medias y bajas frecuencias. Los arcos capacitivos a altas y medias frecuencias medias son independientes de la velocidad de rotación y, el arco capacitivo a bajas frecuencias es dependiente de la velocidad de rotación. La Fig. 3.17 muestra también que la parte real de la impedancia es significativamente influenciada por la velocidad de rotación del electrodo en todo el dominio de frecuencias estudiadas. Un aspecto particularmente interesante es que el valor de la parte real de la impedancia a altas frecuencias, que correspondería al valor de la resistencia de electrolito, es fuertemente dependiente de la velocidad de rotación (ver Fig. 3.17 y Fig. 3.18), lo que no está de acuerdo a lo informado en la literatura [16,18,62]. Esto indica que es posible que exista un arco capacitivo a frecuencias mayores a las registradas en este trabajo.

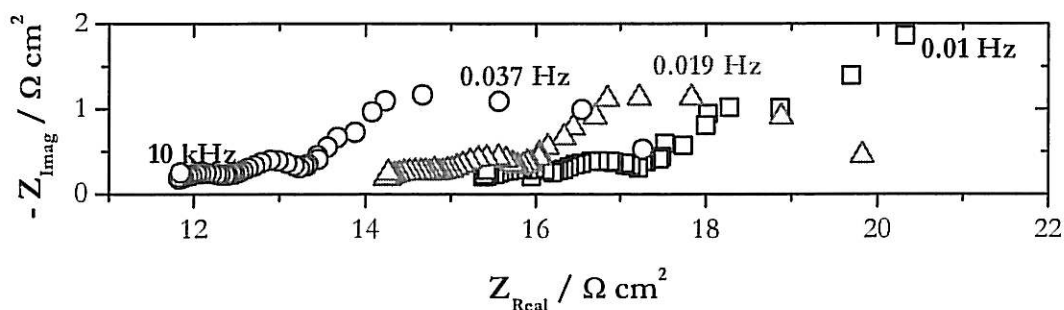


Figura 3.17: Diagramas de Nyquist de cobre en 0.1M NaCl obtenidos en la región difusional, a $E = 0.15$ V vs SCE. (■) 150 rpm, (△) 500 rpm y (○) 1.100 rpm.

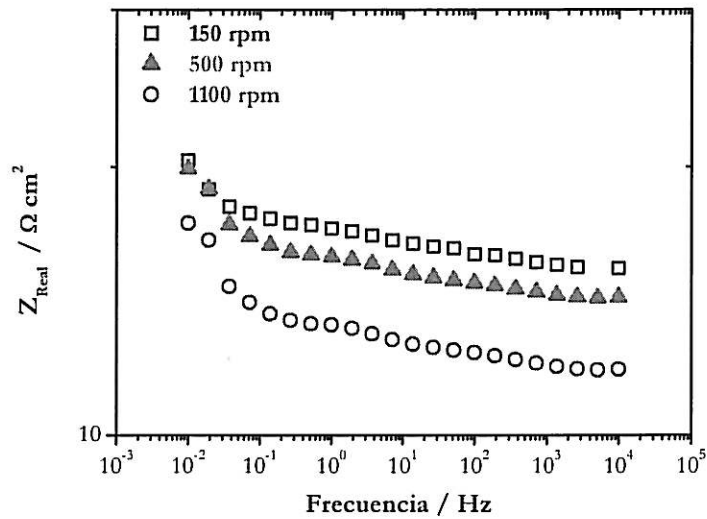


Figura 3.18: Respuesta de la parte real de la impedancia de cobre en SA en función de la frecuencia y velocidad de rotación en la región difusional, $E = 0,15 \text{ V vs SCE}$. (\square) 150 rpm, (Δ) 500 rpm y (\circ) 1.100 rpm.

Con el fin de confirmar la contribución tanto de la resistencia del electrolito como de la resistencia de la película formada por productos de corrosión en la resistencia a altas frecuencias y con ello, la existencia de un arco capacitivo no registrado en el rango de frecuencias usadas en este trabajo, se realizaron mediciones de impedancia electroquímica usando electrodo de oro en la disolución 0.1 M NaCl. La Fig. 3.19 muestra justamente que a altas frecuencias el valor de la impedancia de oro en SA fue independiente de la velocidad de rotación, resultando igual a $8,68 \Omega \text{ cm}^2$. Este valor es levemente diferente al valor de la resistencia a altas frecuencias observado en las diferentes regiones de polarización estudiadas. Esto confirmaría que la resistencia a altas frecuencias tiene además una contribución asociada a la capacitancia de la película formada sobre la superficie de cobre.

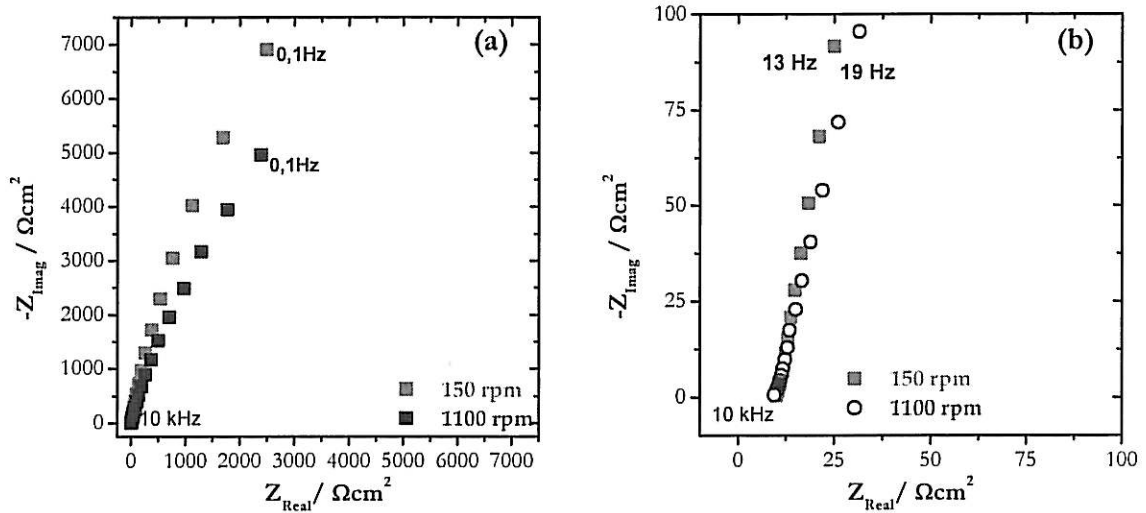


Figura 3.19: (a) Diagrama de impedancia electroquímicos de oro en 0.1M NaCl. (b) región a altas frecuencias ampliada

Considerando la posible existencia de un arco capacitivo a frecuencias mayores a las registradas en este trabajo, incluso mayores a 50kHz, y considerando que las constantes de tiempos a altas, bajas y medias frecuencias se encuentran distribuidas muy cercanamente, no se graficaron el coeficiente CPE, modulo de impedancia corregido y ángulo de fase corregido por la resistencia del electrolito.

Con respecto a la parte imaginaria de la impedancia de cobre en 0.1M NaCl en el plateau difusional, en la Fig. 3.20 se presenta su variación con la frecuencia a diferentes velocidades de rotación. En la figura se aprecian tres regiones lineales, cuyas pendientes son independientes de la velocidad de barrido del electrodo. A bajas frecuencias, la pendiente de la zona lineal α_{BF} presentan valores iguales a -0,5 lo que reflejaría probablemente la presencia de un electrodo poroso con longitud de poro infinito o tal vez finito por lo cual podría considerarse como un electrodo plano. Pero también podría revelar el desarrollo de una reacción de transferencia de masa sobre el electrodo. En el dominio de medias frecuencias, los valores de las pendientes,

α_{MF} , son igual a -0,3 para 150 y 500 rpm, e igual a -0,2 para 1.100 rpm. A altas frecuencias las pendientes, α_{AF} , presentan valores iguales a -0,20. No obstante, estos valores probablemente no corresponden a valores reales y más bien están indicando que las constantes de tiempos se encuentran muy próximas entre sí. Además, es posible que por esta razón los valores de las pendientes a medias y bajas frecuencias tampoco sean reales, de modo que las pendientes α_{AF} , α_{MF} , α_{BF} se encontrarían superpuestas.

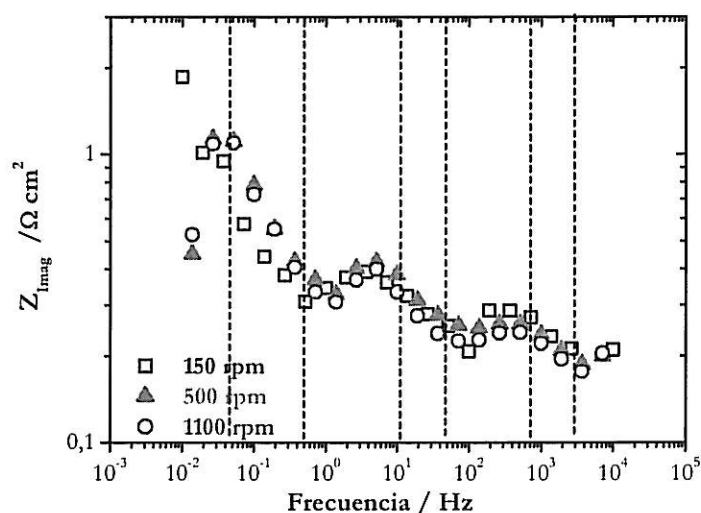


Figura 3.20: Respuesta de la parte imaginaria de la impedancia de cobre en SA en función de la frecuencia y velocidad de rotación en la región difusional, Luego de 3h de pre-polarización a $E = 0.15$ V vs SCE. (■) 150, (▲) 500 y (●) .1100 rpm.

En la tabla 3.8 se presentan los valores de la pendiente, α , obtenidas desde la parte imaginaria de impedancia de cobre en 0.1M NaCl a diferentes velocidades de rotación y $E = 0,15V$ vs SCE.

Tabla 3.8: Variación de la pendiente α de cobre en 0.1M NaCl a $E = 0,15V$ vs SCE

Ω / rpm	α_{AF}	α_{MF}	α_{BF}
150	-0,2	-0,3	-0,5
500	-0,2	-0,3	-0,5
1100	-0,2	-0,2	-0,5

III.3.2.3 Región a sobrepotenciales altos, más allá del plateau difusional

Debido a la necesidad de alcanzar corrientes estacionarias antes de comenzar la medida de impedancia electroquímica, en esta región de polarización no se obtuvieron resultados de impedancia ya que los tiempos para ello fueron demasiado largos.

III.3.3 Análisis superficial

Con el fin de obtener información química del sistema en estudio a sobrepotenciales anódicos se realizó un análisis superficie a través de espectroscopia Raman *in-situ* y microscopía electrónica de barrido. A continuación se presentan espectros Raman e imágenes MEB obtenidas luego de pre-polarizar el electrodo de cobre en la región difusional, a $E = 0.15$ V vs. SCE por 3h en SA.

III.3.3.1 Espectroscopia Raman *in-situ*

En la Fig. 3.21 se presenta el espectro de Raman-*in situ* obtenido a diferentes tiempos de inmersión donde el dominio de la longitud de onda explorada fue entre 120 y 1300 cm^{-1} . El espectro Raman-*in situ* revela que en el primer plateau difusional la principal señal se observa a 290 cm^{-1} la cual se asocia a la interacción entre el ión cloruro y la superficie de cobre. Sin embargo, ésta aun no se ha asignado particularmente a CuCl , CuCl_2 o a iones cloruros adsorbidos en la superficie metálica [8,9]. Adicionalmente, la Fig. 3.13 muestra que en 0.1M NaCl la señal a 290 cm^{-1} aparece después de 3 s de exposición al láser. Desde estos resultados se determina que los resultados obtenidos en esta región corresponden sólo a la interacción entre cobre-cloruro.

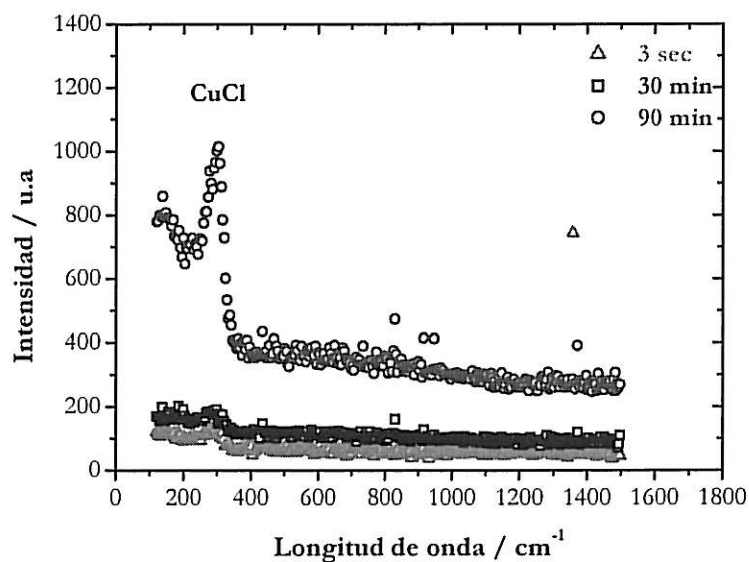


Figura 3.21: Espectro polarizado de cobre en 0.1M NaCl a $E = 0.15\text{V vs. SCE}$. Integrado a diferentes tiempos de inmersión con 10 mW 632 nm de excitación.

III.2.3.2 Microscopía electrónica de barrido

En la Fig. 3.22 se presentan imágenes MEB muestran el crecimiento de una película sobre la superficie metálica, que alcanzó un espesor cercano a los 10 μm después de la pre-polarización a $E = 0.15\text{V Vs SCE}$ por 3h. Desde las imágenes MEB se observa que la película formada sobre la superficie electrodo presenta dos morfologías diferentes, una desarrollada en la interfase Cu/película de espesor cercano a 400 nm, y otra, que presenta claramente una estructura hexagonal desarrollada en la interfase película/solución, cuyo espesor es dependiente de la velocidad de rotación.

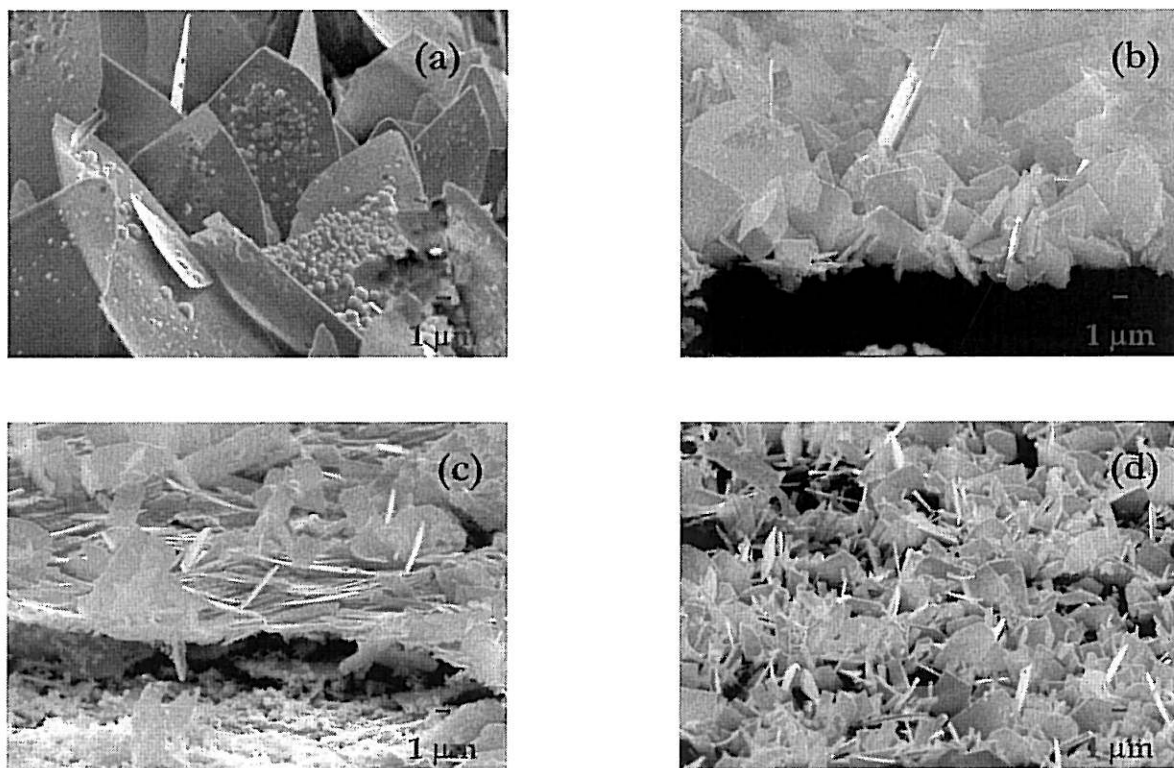


Figura 3.22: Imágenes MEB de cobre en SA obtenidas a $E = 0.15\text{ V}$. (a) Vista en plano a $\Omega = 150\text{ rpm}$, (b) vista en ángulo de zona fracturada a $\Omega = 150\text{ rpm}$, (c) vista en plano $\Omega = 1.100\text{ rpm}$ y (d) vista en ángulo de un zona fracturada a $\Omega = 1.100\text{ rpm}$.

III.2.4 Conclusiones

Desde los resultados mostrados en las Fig. 3.8 a Fig. 3.22 se establece que:

- (i) En la región de Tafel aparente existe una relación lineal entre el inverso de la corriente y el inverso de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación que no pasa por el origen, lo que está de acuerdo a los resultados publicados para cobre en ácido clorhídrico en esta región anódica.
- (ii) En la región de Tafel aparente el electrodo de cobre se comporta como un electrodo poroso en todo el dominio de frecuencias estudiadas.
- (iii) En la región difusional, existe una relación lineal entre el inverso de la corriente y el inverso de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación que no pasa por el origen, lo que no está de acuerdo a los resultados publicados para cobre en ácido clorhídrico. Esto probablemente se asocia a la mayor estabilidad de las especies CuCl y CuCl_2 que inducen a la obtención de un plateau difusional no bien definido a pH 5,5.
- (iv) En la región difusional se forma una película con estructura hexagonal cuyo espesor depende de la velocidad de rotación y su composición está dada principalmente por CuCl .
- (v) En la región a sobrepotenciales altos, más allá del plateau difusional existe una relación lineal entre el inverso de la corriente y el inverso de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación, lo que está de acuerdo a los resultados publicados y sugiere la formación de especies cloruro cuprosas y $\text{Cu}^{(+2)}$.

IV.1 Comportamiento de cobre en 0.1M NaCl en presencia de Ftalocianina-tetra-sulfonada de cobre (II) en el PCA.

A continuación se presentan los resultados obtenidos para cobre en 0,1M NaCl en ausencia y presencia de ftalocianina de cobre (II), CuTSPc, a diferentes concentraciones y velocidades de rotación en el potencial de circuito abierto, PCA.

IV.1.1 Efecto de la CuTSPc en la variación del PCA

La evolución del potencial de circuito abierto de cobre en 0,1M NaCl, en ausencia y presencia de 10^{-6} M de CuTSPc, en condiciones hidrodinámicas se presentan en la Fig. 4.1. En ella se aprecia que la influencia del macrociclo en el PCA de cobre es dependiente de la velocidad de rotación. La Fig. 4.1 muestra además un desplazamiento de los valores de los potenciales y tiempos asociados a los dominios de las reacciones de las reacciones de reducción de oxígeno, disolución de cobre y formación de los productos de corrosión estables [16, 18, 62, 63].

Para 300 rpm, a tiempos cortos (aprox. 30 min) el desplazamiento hacia potenciales más catódicos es menor en presencia de 10^{-6} M de CuTSPc, con valores iguales a 0,245 y 0,208 V vs SCE lo que revelaría un pequeño efecto catalizador de las reacciones involucradas en este dominio temporal. A tiempos medios (zona B) la presencia de 10^{-6} M CuTSPc a 300 y 3000 rpm aumenta el tiempo asociado a dicha zona y desplaza el potencial circuito abierto en sentido anódico, indicando que la CuTSPc inhibiría las reacciones involucradas en este dominio de tiempo. A tiempos mayores (zona C) la presencia de la 10^{-6} M CuTSPc también presenta un desplazamiento en sentido anódico del PCA, sin embargo, a tiempos de inmersión superiores 735 min. ocurre un desplazamiento del PCA en sentido catódico. Lo

anterior probablemente tiene relación con procesos de fractura de la película los cuales dejarían zonas del metal desnudo.

Para 3000 rpm, a tiempos cortos, aprox. 10 min, el desplazamiento hacia potenciales más catódicos también es menor en presencia de 10^{-6} M de CuTSPc, presentando valores iguales a 0,277 y 0,262 V vs SCE. A tiempos medios (zona B) la presencia del macrociclo desplaza el PCA en sentido anódico en aprox. 20 mV. A tiempos mayores (zona C de la Fig. 4.1.b) la presencia de la CuTSPc muestra también un desplazamiento del PCA en sentido anódico el cual se observa hasta 900 min de inmersión, indicando una mayor estabilidad de la película formada por productos de corrosión a 3000 rpm.

La leve dependencia de las curvas E - t con la velocidad de rotación, tanto en ausencia como en presencia de 10^{-6} M CuTSPc, revelan que la etapa determinante del proceso de corrosión de cobre se encuentra bajo control mixto, es decir, está controlado por la transferencia de carga y transporte de masa. Además, el leve desplazamiento del potencial en presencia de 10^{-6} M CuTSPc indica que el complejo probablemente actúa como un inhibidor mixto.

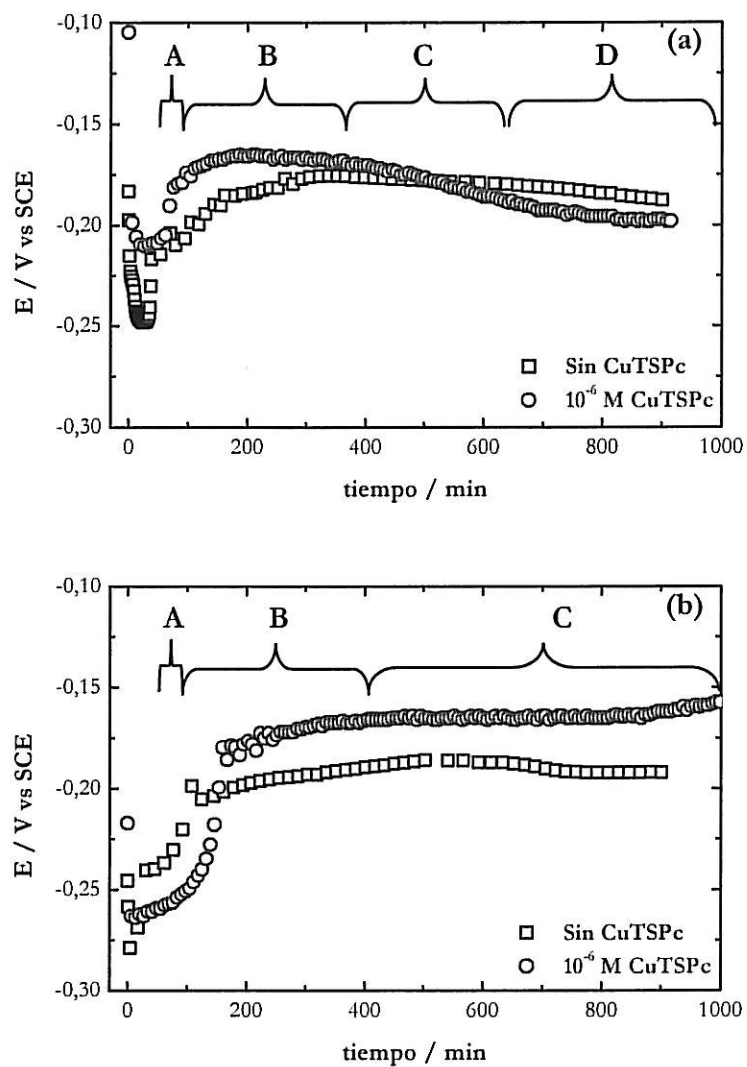


Figura 4.1: Efecto de CuTSPc en la variación del potencial de circuito abierto de cobre en SA con el tiempo de exposición. (a) 300 y (b) 3000 rpm.

IV.1.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica

Con el fin de obtener mayor información sobre la influencia de la CuTSPc en el PCA de cobre en SA se realizó un estudio a través de espectroscopia de impedancia electroquímica bajo control potencioestático a $E = E_{\text{corr}}$ después de 16 y 504h a PCA. La Fig. 4.2 muestra los diagramas de Nyquist obtenidos a $E = E_{\text{corr}}$ en condiciones hidrodinámicas, en ausencia y presencia de diferentes concentraciones de CuTSPc, para dos tiempos de inmersión. Después de 16h de inmersión, la Fig. 4.2.a muestra la formación de un arco capacitivo para las soluciones que contiene 10^{-6}M y 10^{-5}M CuTSPc y se observan dos arcos capacitivos para la solución que contiene $5 \times 10^{-5}\text{M}$ CuTSPc. Después de 504 h de inmersión, la Fig. 4.2.b revela sólo un arco capacitivo en el rango de frecuencias estudiadas, tanto en ausencia como en presencia de CuTSPc. Los gráficos de Nyquist de cobre en presencia de CuTSPc también revelan una dispersión de los arcos capacitivos ideales los cuales también posiblemente están indicando un comportamiento CPE.

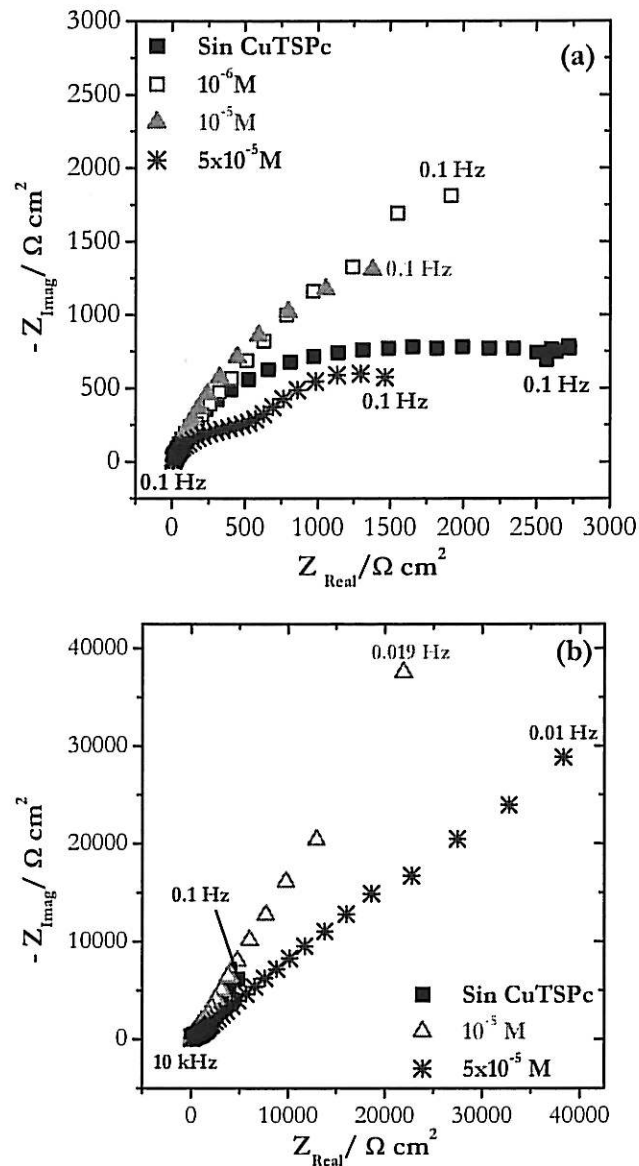


Figura 4.2: Efecto de la concentración de CuTSPc en las representaciones de Nyquist de cobre en SA obtenidos a $E = E_{corr}$ y $\Omega = 1100$ rpm. (a) 16 h y (b) 504 h.

Con el fin de determinar si en presencia de CuTSPc existe un acuerdo de la respuesta de cobre con el comportamiento CPE se gráfico la variación de la parte imaginaria de la impedancia para diferentes concentraciones de CuTSPc. La Fig. 4.3.a revela una región lineal en el dominio de altas y medias frecuencias y una tendencia a un comportamiento asintótico a bajas frecuencias. A altas frecuencias, la Fig. 4.3.a

revela una línea recta cuya pendiente (α_{AF}) depende de la concentración de CuTSPc, mostrando valores entre -0.6 y -0.8. Lo anterior, estaría de acuerdo al comportamiento CPE tal como se mencionó anteriormente, el cual generalmente es expresado en términos del elemento de fase constante [68-74].

A partir de la obtención de la pendiente a altas frecuencias y de la expresión dada en la ec. 3.6, se obtuvo la distribución del coeficiente efectivo del elemento de fase, Q_{ef} , en función de la frecuencia y concentración de CuTSPc obtenido después de 16 y 504 h de inmersión a $E = E_{corr}$ y $\Omega = 1100$ rpm. La variación de Q_{ef} en función de la frecuencia se presentan en la Fig. 4.3.b en donde se aprecia que el Q_{ef} disminuye con el aumento de la frecuencia en la región de bajas frecuencias, la cual más pronunciada en la solución que presenta 5×10^{-5} M CuTSPc. En la región de frecuencias medias, Q_{ef} aumenta levemente su valor con el incremento de la frecuencia, a excepción de la solución que contiene 5×10^{-5} M CuTSPc, la que disminuye con el aumento de frecuencias. El dominio de altas frecuencias, revela un comportamiento asintótico para Q_{ef} asociado al comportamiento CPE. La variación de Q_{ef} con la frecuencia no sigue un comportamiento patrón con respecto a la concentración de CuTSPc ya que Q_{ef} es igual a $0,0055 \text{ k}\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-\alpha}$ para las soluciones que contienen 10^{-6} y 10^{-5} M CuTSPc, pero disminuye considerablemente con la solución que contiene 5×10^{-5} M CuTSPc. Esto indicaría que posiblemente con el aumento de concentración de CuTSPc se favorecerían el desarrollo de una de las reacciones involucradas en el proceso de corrosión, la cual podría corresponder a la reacción de reducción de oxígeno disuelto. Por otra parte, el comportamiento CPE en presencia de CuTSPc también podría ser asociado al comportamiento de electrodos porosos, pero luego de 504h podría ser asociado a un proceso difusional en la película formada sobre cobre.

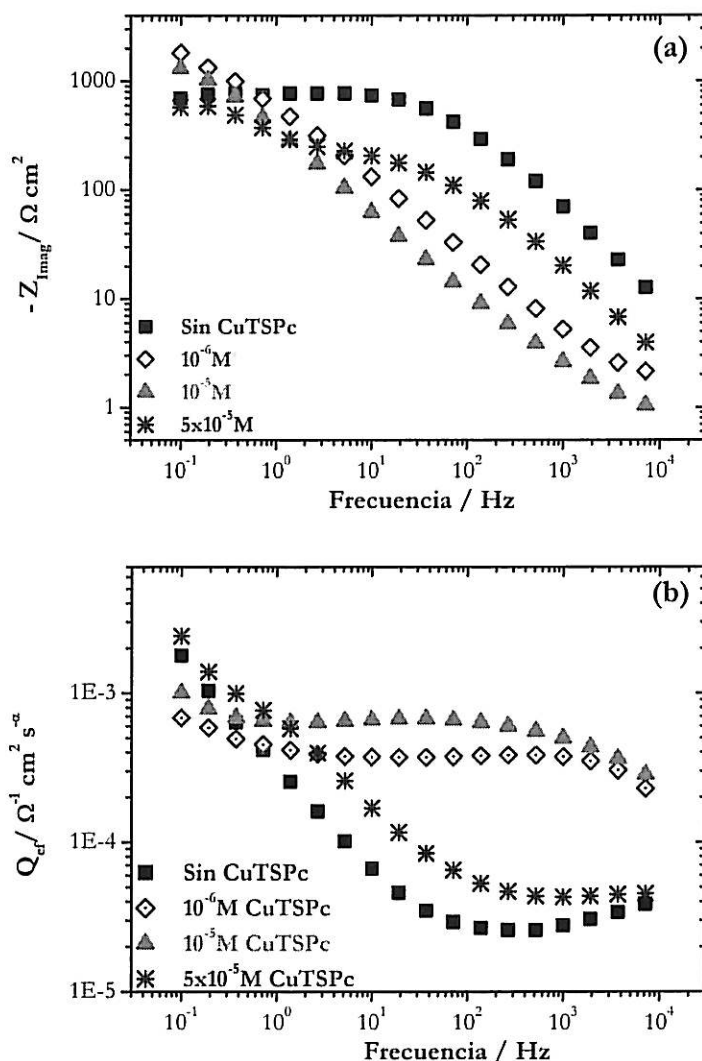


Figura 4.3: Efecto de la CuTSPc en la variación de (a) la parte imaginaria de la impedancia y (b) coeficiente efectivo CPE de cobre en SA en función de la frecuencia, obtenidos a $E = E_{\text{corr}}$ y $\Omega = 1100 \text{ rpm}$ después de 16 h de inmersión.

A partir de las gráficas de Z^2 se determinó que luego de 16 h de inmersión el comportamiento de cobre en presencia de CuTSPc está en acuerdo con el comportamiento de electrodos porosos en todo el dominio de frecuencias estudiadas con un largo de poro infinito. Pero, luego de 504 h de inmersión la respuesta del sistema estaría dada por un proceso difusional en la película formada por los productos de corrosión sobre cobre.

En la tabla 4.1 se presenta tanto los valores de la pendiente obtenidas a altas frecuencias, α_{AF} , como del coeficiente CPE, Q_{ef} , de cobre en SA en ausencia y presencia de CuTSPc, para $t_i = 16$ h y $\Omega = 1100$ rpm. Como se mencionó en la sección III.2.3, el coeficiente CPE muestra una tendencia con la capacitancia del sistema. Así, la tabla 4.1 muestra que en el rango de concentraciones estudiadas la capacitancia aumentaría con la concentración de CuTSPc, sin embargo, posiblemente existiría una concentración crítica.

Tabla 4.1: Efecto de la CuTSPc en la variación de la pendiente α y del coeficiente efectivo, Q_{ef} , obtenidos desde los datos de impedancia de cobre en 0.1M NaCl a $E = E_{corr}$, $t_i = 16$ h y $\Omega = 1100$ rpm.

t_i / h	[CuTSPc] / M	α_{AF}	$Q_{ef} / \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-\alpha}$
16	Sin	-0,5	0,00003
16	10^{-6}	-0,7	0,00038
16	10^{-5}	-0,7	0,00057
16	5×10^{-5}	-0,8	0,00004
504	Sin	-0,6	0,00005
504	5×10^{-5}	-0,4	0,00018

La Fig. 4.4.a muestra la variación de la parte real de la impedancia, Z_{real} , de cobre con la frecuencia observándose un comportamiento asintótico a bajas y altas frecuencias. Como se mencionó anteriormente (sección II.2.3) a bajas frecuencias el valor de Z_{real} tiende a la sumatoria de la resistencia a la polarización y resistencia del electrolito y a altas frecuencias el valor de Z_{real} tiende al valor de la resistencia del electrolito. Sin embargo, la resistencia a altas frecuencias (R_{AF}) corresponde a la sumatoria entre la resistencia del electrolito y la resistencia de la película formada. La

R_{AF} disminuye con el incremento de la concentración de la ftalocianina tetra-sulfonada de cobre (II), lo que confirmaría que posiblemente existe una concentración crítica de CuTSPc. Con respecto a la respuesta de Z_{Real} a bajas frecuencias, la Fig. 4.4.a revela que en presencia de CuTSPc prácticamente no hay efecto en la resistencia a la polarización y resistencia a altas frecuencias en presencia de ftalocianina tetra-sulfonada de cobre (II).

La Fig. 4.4.b presenta además la variación del modulo de la impedancia corregido por la resistencia del electrolito revelando una región lineal a altas frecuencias. En esta región se obtuvieron las pendientes α_{AF} para las diferentes concentraciones de CuTSPc, las cuales mostraron una muy buena correlación con los valores de α_{AF} obtenidos a partir de la gráfica Z_{Imag} vs f después de 16h de inmersión y, una mayor dispersión después de 504 h de inmersión. Los resultados anteriores se presentan en la tabla 4.2.

Por otra parte, la Fig. 4.4 muestra la variación del ángulo de fase corregido con la frecuencia en función de la concentración de la ftalocianina tetra-sulfonada de cobre. En la Fig. 4.4.c se aprecia que ϕ_{corre} tiende a aumentar con la frecuencia hasta alcanzar un comportamiento asintótico en la región de altas frecuencias, mostrando valores entre 55 y 60°, exceptuando para la solución que contiene 5×10^{-5} M CuTSPc, la que continua aumentando su valor con la frecuencia. Estos valores a altas frecuencias están de acuerdo a los revelados por la parte imaginaria y modulo de la impedancia corregido, revelando un comportamiento asociado a electrodos porosos.

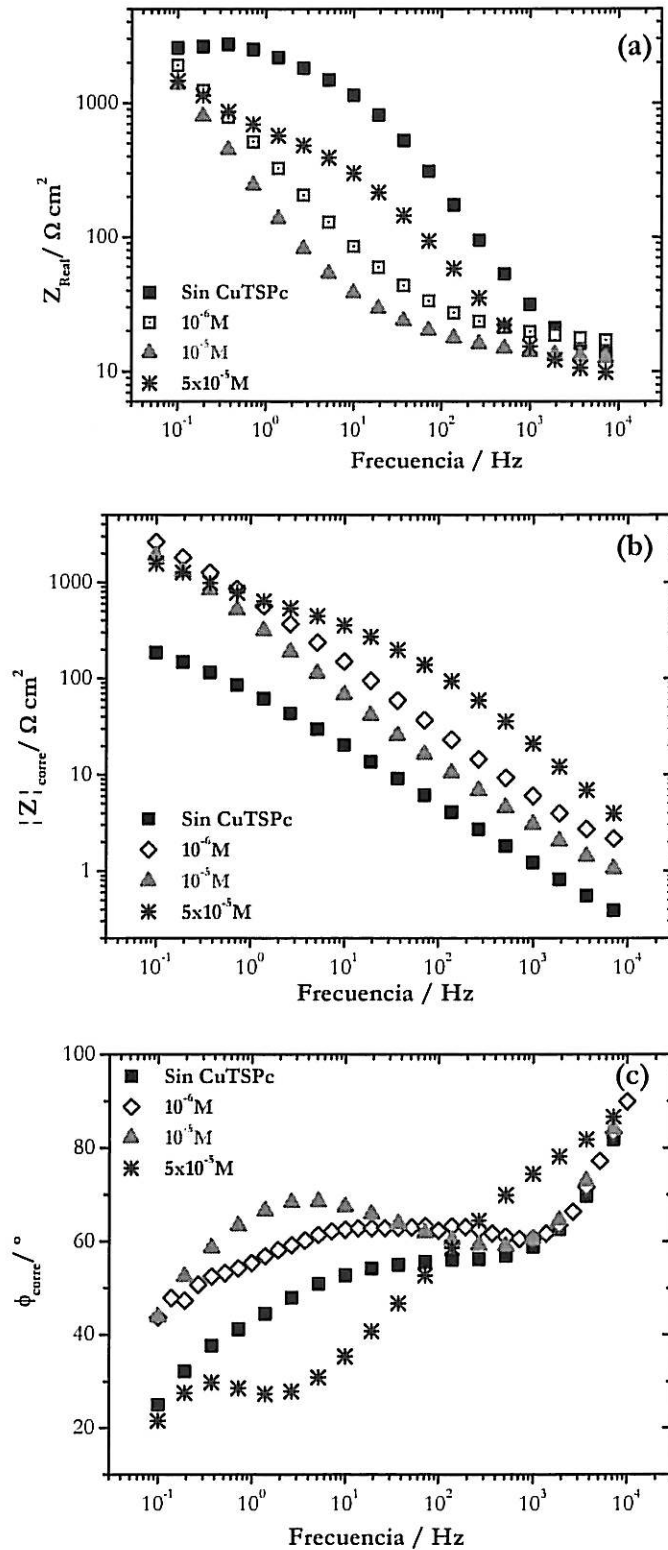


Figura 4.4: Efecto de la CuTSPc en la variación de la (a) parte real, (b) modulo corregido y (c) ángulo de fase corregido por R_{AF} en el E_{corr} y $\Omega = 1100 \text{ rpm}$ después de 16h.

En la tabla 4.2 un resumen de los valores de R_{AF} , R_p y α_{AF} obtenidos a partir de la variación de Z_{Imag} y $|Z|_{corre}$ en ausencia y presencia de CuTSPc después de 16 y 504 h a $E = E_{corr}$ y $\Omega = 1100$ rpm. La tabla 4.2 muestra que después de 16 h la resistencia a altas frecuencias no varía en presencia de CuTSPc, pero, luego de 504 h la resistencia a altas frecuencias aumenta considerablemente lo que podría ser asociado a cambios superficiales de la película formada de productos de corrosión sobre la superficie de cobre. Por otra parte, la tabla 4.2 muestra una muy buena correlación entre los valores de las pendientes obtenidas a altas frecuencias desde la parte imaginaria de la impedancia y del módulo de la impedancia corregido por la resistencia al electrolito.

Tabla 4.2: Variación de la resistencia del electrolito y pendiente α obtenidas desde de la parte imaginaria, $\alpha_{Z_{Imag}}$, y del modulus corregido, $\alpha_{|Z|_{corre}}$, de cobre en 0.1M NaCl a $E = E_{corr}$, $t_i = 16$ y 504 h.

Tiempo exposición	[CuTSPc] /M	$R_{AF}/ \Omega \text{ cm}^2$	$\alpha_{AF,Z_{Imag}}$	$\alpha_{AF, Z _{corre}}$
16 h	Sin	15,07	-0,8	-0,7
16 h	10^{-6}	16,81	-0,7	-0,7
16 h	10^{-5}	12,46	-0,6	-0,7
16 h	5×10^{-5}	9,56	-0,8	-0,8
504 h	Sin	61,24	-0,7	-0,7
504 h	10^{-5}	112	-0,6	-0,7
504 h	5×10^{-5}	91	-0,4	-0,5

IV.1.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Con el fin de establecer si el electrodo luego de estar inmerso por 16h a potencial de circuito abierto presentaba una morfología porosa de acuerdo a lo determinado a través de la buena correlación de los resultados de impedancia, se estudio la superficie de cobre mediante microscopía de barrido electrónico. La Fig. 4.5 revela la formación de una película sobre la superficie de cobre después de 16h de inmersión en 0.1M NaCl a 1100 rpm. Tanto las imágenes en plano de la película (Fig. 4.5.a, Fig.4.5.c, Fig. 4.5.e, Fig. 4.5.g) como en ángulo de una zona fracturada (Fig. 4.5.b, Fig.4.5.d, Fig. 4.5.f, Fig. 4.5.h) revelan la formación de una película con estructura porosa sobre la superficie metálica.

Las imágenes MEB muestra que los espesores de las películas son muy finos, menores a 1 μm y, que el diámetro del poro es menor a 500 nm. Respecto a la geometría del poro, desde las imágenes MEB (ver Fig. 4.5.g) se determinó que su base es cuadrada en presencia de CuTSPc. De este modo, los estudios por microscopia de barrido electrónico confirman el comportamiento de electrodos porosos revelado por impedancia electroquímica.

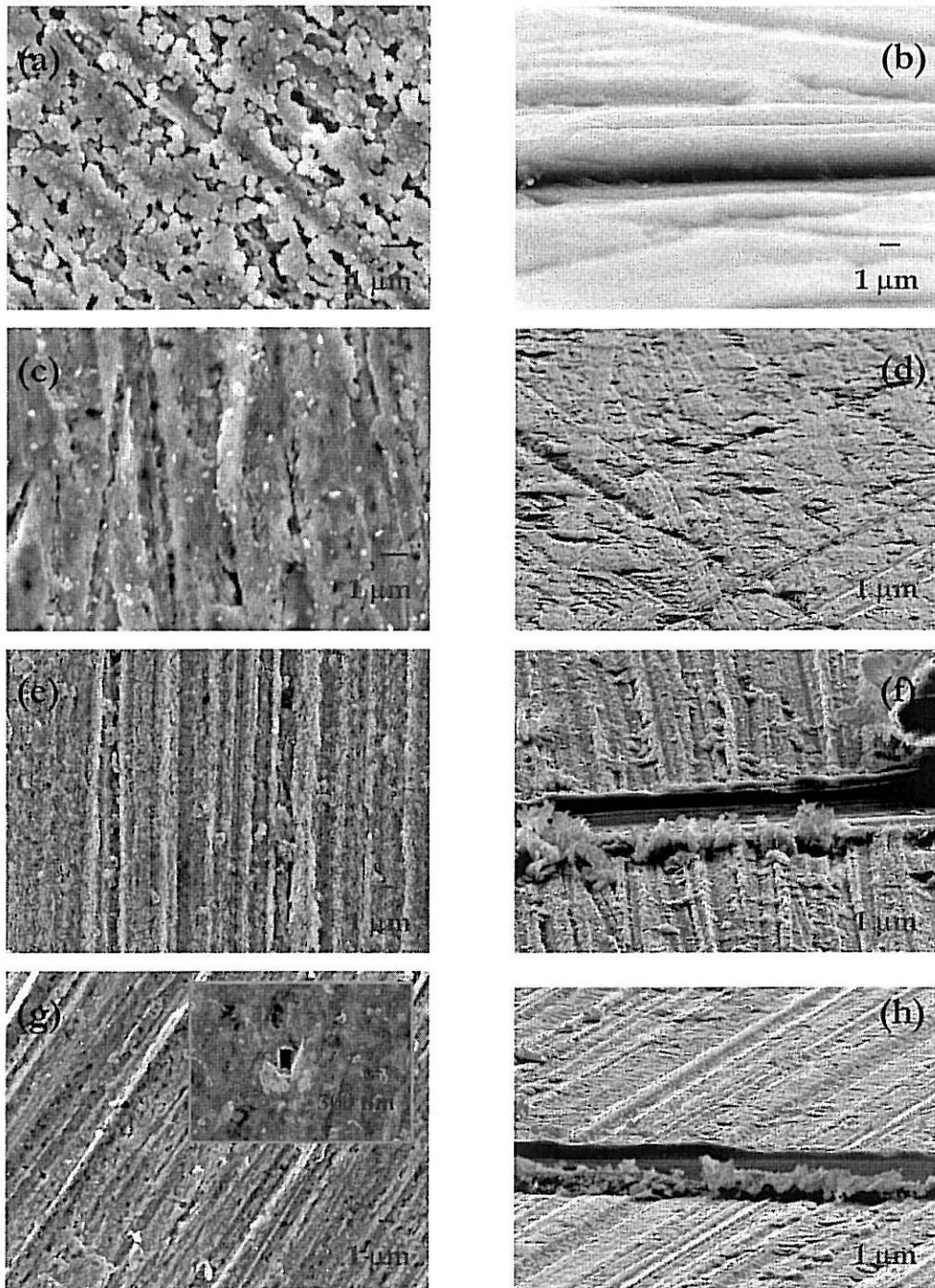


Figura 4.5: Imágenes MEB de cobre obtenidas a $E = E_{corr}$ después de 16 h en 0,1M NaCl. (a) Sin CuTSPc vista en plano, (b) Sin CuTSPc vista en ángulo de zona fracturada, (c) 10^{-6} M CuTSPc vista en plano, (d) 10^{-6} M CuTSPc vista en ángulo de zona fracturada, (e) 10^{-5} M CuTSPc vista en plano, (f) 10^{-5} M CuTSPc vista en ángulo de zona fracturada, (g) 5×10^{-5} M CuTSPc vista en plano, (h) 5×10^{-5} M CuTSPc vista en ángulo de zona fracturada.

IV.1.4 Conclusiones preliminares

Desde los resultados mostrados en las Fig. 4.1 a Fig. 4.5 se determina que en el PCA de cobre en 0.1M NaCl, la ftalocianina tetra-sulfonada de cobre (II):

- (i) Modifica el PCA a tiempos cortos y medios, sin embargo a tiempos mayores el potencial de corrosión es alcanzado, prácticamente no tiene efecto.
- (ii) Presenta un acuerdo con el comportamiento CPE asociado a electrodo poroso en todo el dominio de frecuencias estudiado para las diferentes concentraciones de CuTSPc estudiadas a 16 h. Sin embargo, luego de 504 h el comportamiento CPE se asociaría a un proceso difusional en la película formada sobre el electrodo de cobre.
- (iii) Disminuye la resistencia a altas frecuencias y resistencia a la polarización, las cuales muestran una dependencia con la concentración de la CuTSPc.
- (iv) Después de 16 h de exposición, modifica la geometría del poro, desde una geometría circular a una cuadrada, sin embargo, no modifica el espesor de la película, resultando ser menor a 1 μm .

IV.2 Efecto de la CuTSPc en la electrodisolución de cobre en 0.1M NaCl.

En esta sección se presenta el comportamiento de cobre en 0.1M NaCl a diferentes sobrepotenciales anódicos en presencia de distintas concentraciones de ftalocianina tetra-sulfonada de cobre (II). Las técnicas empleadas fueron curvas de polarización anódicas e impedancia electroquímica bajo control potencioestático, microscopía de barrido electrónico y espectroscopia Raman *in-situ*.

IV.2.1 Polarización anódica

En la Fig. 4.6 se presenta el efecto de la concentración de CuTSPc en las curvas de polarización potenciodinámicas de cobre. Las mediciones se realizaron después de 5 min de pre-polarizar el electrodo a $E = E_{corr}$, polarizando posteriormente hasta 0,4 V vs SCE a 150 y 1100 rpm. La Fig. 4.6 revela tres regiones claramente distinguibles: (i) la región de Tafel aparente (zona A), (ii) la región difusional (zona B) y (iii) la región de sobre-potenciales altos, más allá de la región difusional (zona C). En la región A ocurre la formación de cloruro cuproso, CuCl, la formación del complejo $CuCl_2^-$, en la interfase película/disolución y la difusión del ión Cl^- a través de la película para reaccionar en la superficie. Esta zona la corriente se encuentra bajo control mixto. Por su parte, en la región B también ocurre la formación de especies cloruro cuprosas, pero en esta región la corriente esta asociada solamente al transporte de masa del complejo $CuCl_2^-$ desde la interfase película/electrolito hacia el seno de la solución. En la región C ocurre la formación de una película compuesta principalmente por CuCl y además de especies cúpricas, encontrándose la corriente bajo control mixto [10-18]. Comparando las curvas de polarización presentadas en la Fig. 4.6, se aprecia que el efecto de la concentración de CuTSPc depende de Ω y del potencial, observándose que (i) no tendría efecto en la zona de bajos sobrepotenciales, (ii) tendría un leve

efecto inhibitor a 1100 rpm y (iii) tendría un leve efecto catalizador a 150 rpm y un leve efecto inhibitor a 1100 rpm.

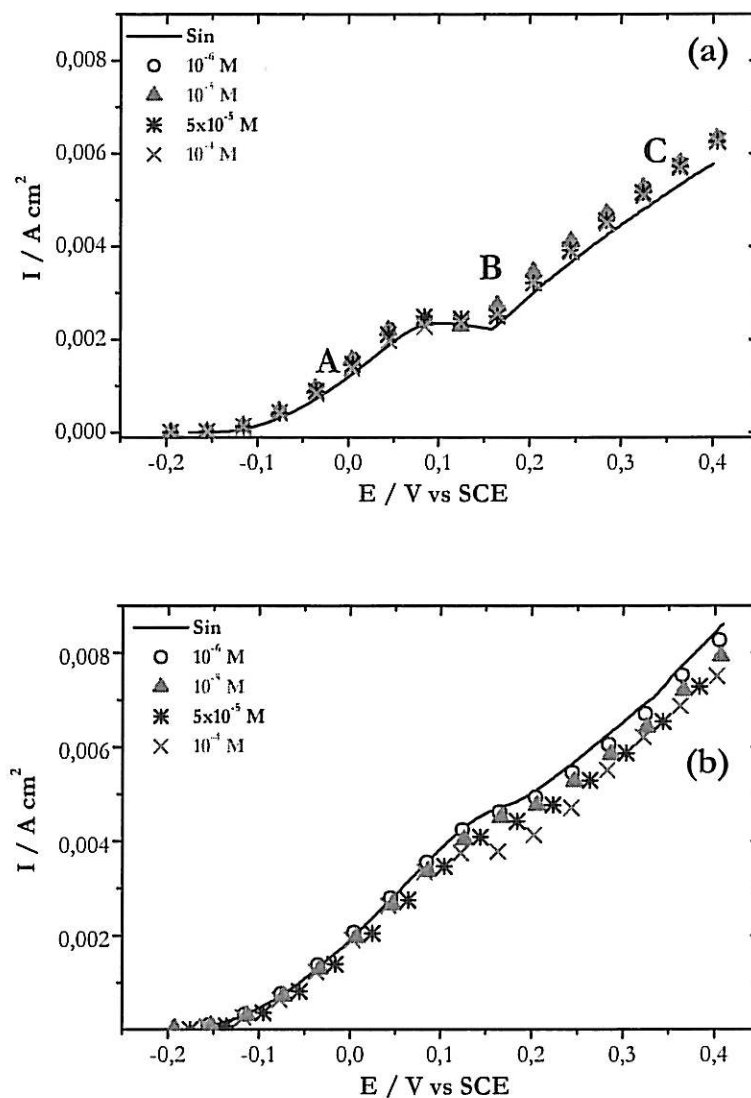


Figura 4.6: Curvas $I - E$ anódicas de Cobre en SA en presencia de CuTSPc a $0,5 \text{ mV dec}^{-1}$, obtenidas después de pre-polarizar a $E = E_{\text{corr}}$ por 5 min. (a) 150 rpm y (b) 1100 rpm.

IV.2.1.1 Región de Tafel aparente

De las curvas de polarización de cobre obtenidas a diferentes velocidades de rotación se tomaron los valores de corriente a un potencial igual a -0,05 V vs SCE, representativo de la región de Tafel aparente, graficándose el inverso de la corriente anódica (I^{-1}) con el inverso de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación del electrodo ($\Omega^{-1/2}$) en ausencia y presencia de CuTSPc. La relación obtenida entre I^{-1} y $\Omega^{-1/2}$ se presenta en la Fig. 4.7, observándose que en todos los casos, el intercepto con el eje I^{-1} no pasa por el origen, en acuerdo a los resultados previamente publicados para cobre en ácido clorhídrico [14-16,18]. Comparando la relación I^{-1} y $\Omega^{-1/2}$ obtenida para cobre en SA (ver Fig. 3.9) con la obtenida en presencia de diferentes concentraciones del macrociclo (ver Fig. 4.7) existen claras diferencias. Mientras la respuesta de cobre en SA se corresponde bien con la ecuación cinética planteada por Deslouis y col. [16] (ver ec. 1.15 del capítulo I), la obtenida en presencia de las diferentes concentraciones de CuTSPc no se ajusta a esta ecuación cinética. Esto indicaría que la presencia de CuTSPc afecta la reacción de transporte de masa del complejo cloruro cuproso desde la interfase CuCl/electrolito hacia el seno de la solución, sin embargo, con los estos resultados, no es posible explicar en detalles el mecanismo de acción de la CuTSPc en esta región anódica de cobre.

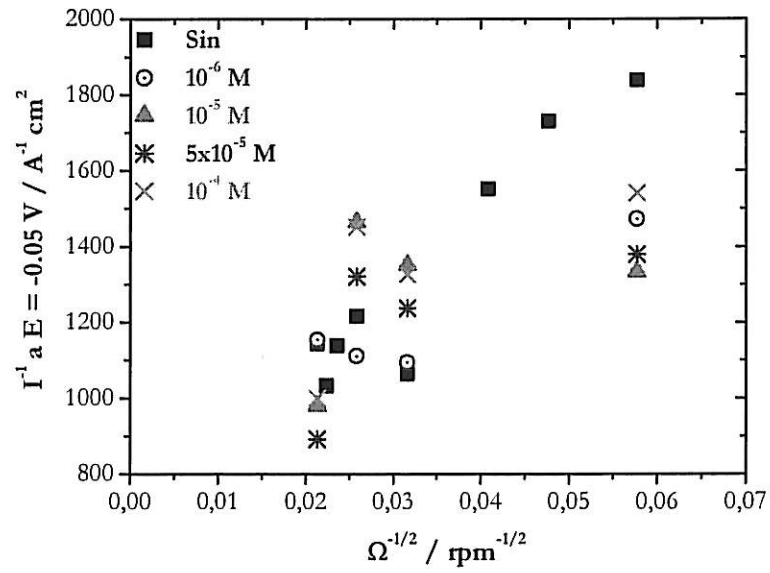


Figura 4.7: Efecto de la concentración de CuTSPc en la variación de la corriente anódica de cobre en SA en función de la velocidad de rotación en la región de Tafel aparente, a $E = -0,05 \text{ V vs SCE}$.

IV.2.1.2 Región difusional

La variación del inverso de la corriente anódica de cobre en la región difusional, a $E = 0,15 \text{ V}$, en función del inverso de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación para diferentes concentraciones de CuTSPc se presentan en la Fig. 4.8. En todos los electrolitos estudiados la relación obtenida entre I^{-1} y $\Omega^{-1/2}$ fue lineal con un intercepto distinto de cero. La Fig. 4.8 también muestra que la pendiente K de la relación entre I^{-1} y $\Omega^{-1/2}$ es dependiente de la concentración de CuTSPc. Para soluciones que contienen 10^{-6} M y 10^{-5} M CuTSPc, la pendiente K disminuye levemente respecto a la solución en ausencia de CuTSPc, sin embargo, la solución que contiene 10^{-4} M CuTSPc aumenta significativamente el valor de la pendiente K . Lo anterior indicaría que la velocidad de la reacción determinante en esta región anódica, es decir, el transporte de masa del complejo CuCl_2^- , es modificada por la presencia de CuTSPc en la solución SA.

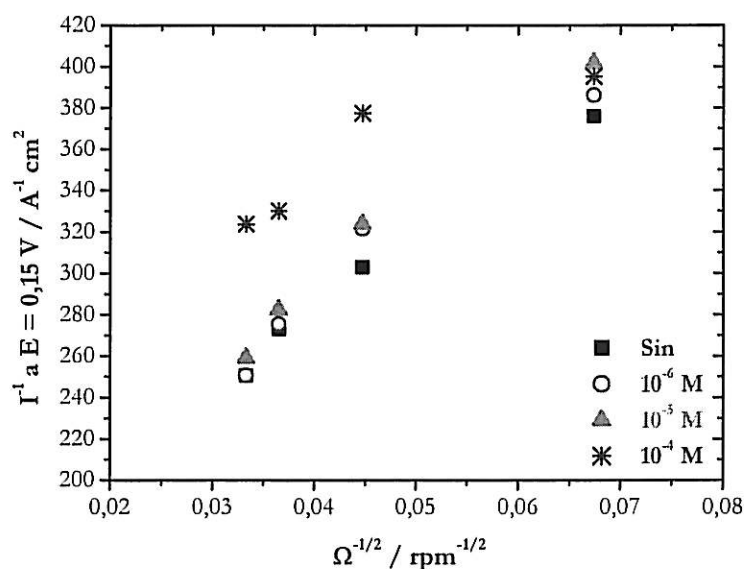


Figura 4.8: Efecto de la concentración de CuTSPc en la corriente anódica de cobre SA en función de la velocidad de rotación en la región difusional, $E = 0,15 \text{ V}$

En la tabla 4.3 se presentan valores de la corriente I_0 y de la pendiente de la recta K obtenidas a diferentes concentraciones de CuTSPc en la región difusional, mostrando que tanto el valor de corriente I_0 como la pendiente de la recta son dependientes de la concentración del complejo de cobre (II). Los valores de la corriente I_0 , varían entre 0,001 y 0,0019 A cm.⁻² y el valor de la pendiente K, varia entre 11.037 y 25.380 A⁻¹ cm² rpm^{-1/2}.

Tabla 4.3: Variación de la corriente I_0 y pendiente K de cobre en SA en la región difusional, $E = 0,15$ V vs SCE, en ausencia y presencia de diferentes concentraciones de CuTSPc.

[CuTSPc] / M	I_0 / A cm. ⁻²	K / A ⁻¹ cm ² rpm ^{-1/2}
Sin	0,0014	11.764
10 ⁻⁶	0,0011	11.037
10 ⁻⁵	0,0010	11.273
10 ⁻⁴	0,0019	25.380

IV.2.1.3 Región de sobrepotenciales altos, más allá de la zona difusional

Las curvas de polarización anódicas presentadas en la Fig. 4.6 revelan un nuevo aumento de corriente a potenciales mayores que la región difusional, el cual se asocia a la formación tanto de especies cloruro cuprosas como cúpricas [16,18,62]. La variación del inverso de la corriente anódica en función del inverso de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación para las diferentes soluciones en estudio, a un potencial de 0,35 V se presenta en la Fig. 4.9. En esta se aprecian dos regiones lineales distinguibles en ausencia de CuTSPc, una, en la zona de altas velocidades de rotación en donde la contribución de la corriente estaría dada principalmente por la formación de especies cúpricas y, la otra, en el dominio de bajas velocidades de rotación en donde la contribución de la corriente estaría dada principalmente por la formación de especies cloruro cuprosas. No obstante, en presencia de CuTSPc, este comportamiento no es claro en el rango de velocidades de rotación utilizadas en este trabajo. La Fig. 4.9 revela que el efecto de la CuTSPc es fuertemente dependiente de la velocidad de rotación. En el dominio de altas velocidades de rotación la presencia de CuTSPc, a las diferentes concentraciones, disminuye la corriente anódica, exceptuando, la solución que contiene 10^{-6} M CuTSPc a 500 rpm, lo que indicaría que la CuTSPc presenta un efecto inhibitor para la reacción de formación de especies cúpricas. En el dominio de bajas velocidades de rotación, sólo se presentan los valores de corrientes anódicas obtenidas a 150 rpm, mostrándo que la presencia de CuTSPc tiende a aumentar la corriente anódica a $E = 0,15V$, lo que favorecería la formación de especies cloruro cuprosas.

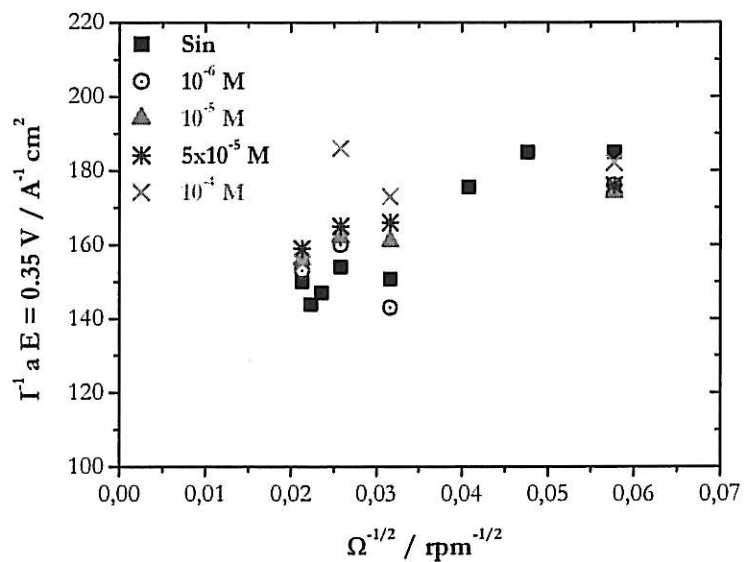


Figura 4.9: Efecto de la concentración de CuTSPc en la variación de la corriente anódica de cobre en SA obtenida en la región de altos sobrepotenciales, $E = 0,35 \text{ V vs SCE}$, en función de la velocidad de rotación, Ω .

IV.2.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica

El efecto de la ftalocianina tetra-sulfonada de cobre (II) en el comportamiento de cobre en SA en las diferentes regiones de polarización anódicas se estudió también mediante impedancia electroquímica bajo control potencioestático en el dominio entre 50 kHz y 10 mHz.

IV.2.2.1 Región de Tafel aparente

Las mediciones de impedancia electroquímica en la región de Tafel aparente de cobre se realizaron bajo control potencioestático a $E = -0.05$ V vs SCE entre 7 kHz y 10 mHz. Las mediciones se realizaron después de 3 h de pre-polarización en la solución 0,1M NaCl en ausencia y presencia de CuTSPc. La Fig. 4.10 muestra la presencia de dos arcos capacitivos, uno a altas frecuencias, independiente de la concentración de CuTSPc, y otro en el dominio de medias y bajas frecuencias, levemente dependiente de la concentración de CuTSPc.

Con objeto de obtener mayor información acerca de la influencia de la concentración de CuTSPc en la región de Tafel aparente se graficó la variación de la parte imaginaria de la impedancia en función de la frecuencia. La Fig. 4.11.a muestra que el efecto de la CuTSPc en la parte imaginaria de la impedancia es principalmente en el dominio de medias frecuencias. Tal como lo mostraron los resultados de cobre en SA en la región de Tafel aparente, en presencia de CuTSPc también se observan dos regiones lineales en el dominio de altas y bajas frecuencias. Las pendientes a altas y bajas frecuencias (α_{AF} y α_{BF}) son prácticamente no fueron modificadas por la presencia de CuTSPc.

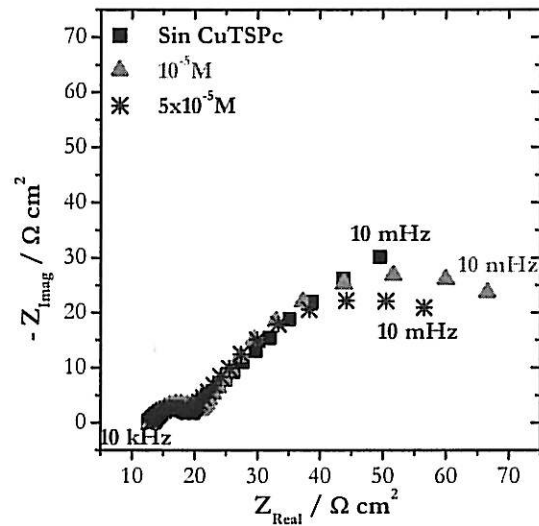


Figura 4.10: Efecto de la concentración de CuTSPc en la impedancia de cobre en SA obtenida en la región de Tafel aparente a $E = -0.05 \text{ V vs SCE}$, $\Omega = 150 \text{ rpm}$, después de 3 h de pre-polarización.

Considerando el valor de α en el dominio de altas frecuencias, la respuesta del electrodo de cobre está de acuerdo al comportamiento CPE. Este podría asociarse al comportamiento de electrodos porosos cuya longitud de poro podría ser considerada como infinita o tan pequeña que podría incluso considerarse como un electrodo plano. Pero además los valores cercanos a $-0,5$ también pueden revelar el desarrollo de una reacción de transferencia de masa en la película formada sobre la superficie de cobre. En la Fig. 4.11.b se presenta la variación del coeficiente CPE, Q_{ef} , en función de la frecuencia. En ella se aprecia un comportamiento asintótico tanto a altas como a bajas frecuencias para 150 rpm. Este doble comportamiento asintótico en el dominio de bajas y altas frecuencias está de acuerdo a lo observado en las regiones lineales de la Fig. 4.11.a.

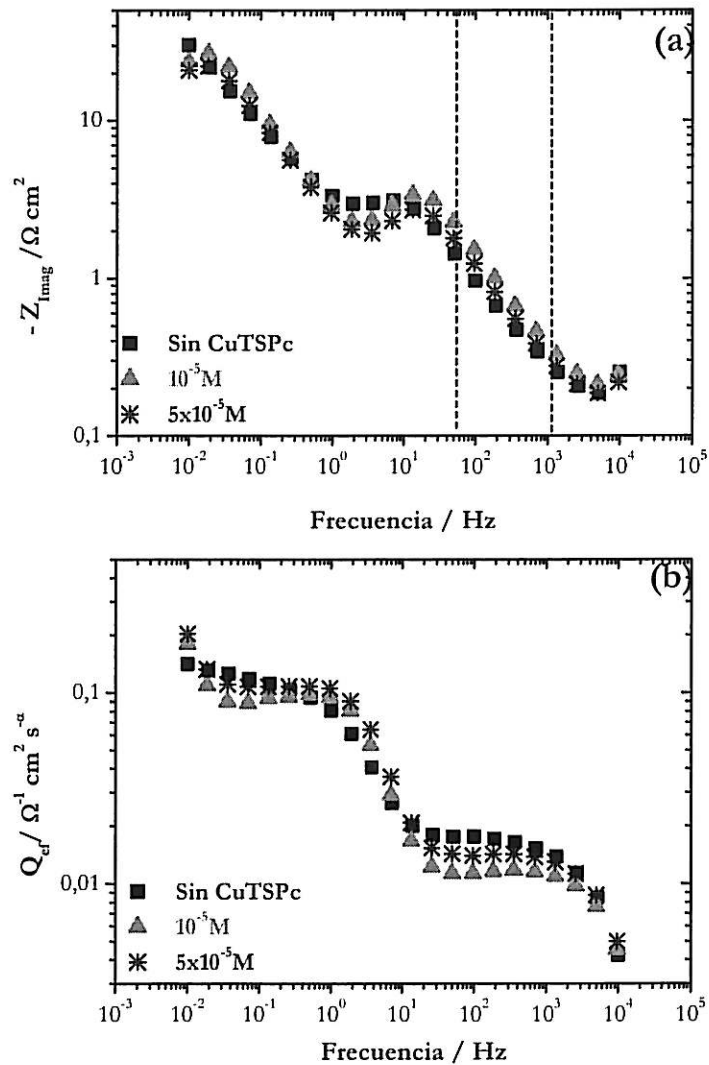


Figura 4.11: Efecto de la concentración de CuTSPc en la (a) parte Imaginaria, (b) coeficiente efectivo CPE de cobre en SA obtenidos en la región de Tafel aparente, $E = -0.05 \text{ V vs SCE}$ y $\Omega = 150 \text{ rpm}$

En la tabla 4.4 se presenta la variación de la pendiente α y del coeficiente efectivo, Q_{ef} en función de la concentración de CuTSPc y de la velocidad de rotación

del electrolito. En ella se aprecia que los valores de ambas pendientes son cercanos a -0,5 los cuales revelan el comportamiento CPE. Además, la tabla 4.4 muestra los valores de Q_{ef} después de 16h no varían en presencia de CuTSPc y que aumenta considerablemente luego de 504h de inmersión. Esto se asociaría a cambios superficiales de la película formada sobre la superficie de cobre.

Tabla 4.4: Efecto de la CuTSPc en la variación de la pendiente α y del coeficiente efectivo, Q_{ef} , de cobre en SA en la región de Tafel aparente, $E = 0,05$ V.

Ω / rpm	[CuTSPc]	α_{AF}	α_{BF}	$Q_{ef} / \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^\alpha$ a $f = 500$ Hz
150	Sin	-0,6	-0,5	0,0172
150	10^{-5} M	-0,6	-0,6	0,0138
150	5×10^{-5} M	-0,6	-0,6	0,0111
1100	Sin	-0,5	-0,6	0,5137
1100	10^{-5} M	-0,6	-0,5	0,1561

Con el fin de determinar si los valores de α_{AF} y α_{BF} revelan el comportamiento de electrodos porosos en todo el dominio de frecuencias o el desarrollo de una reacción difusional se graficó la variación de Z^2 en función de la frecuencia. La Fig. 4.12 muestra dos semi-círculos tanto a 150 como 1100 rpm, uno a altas frecuencias independiente de la velocidad de rotación y otro a bajas frecuencias, el cual es dependiente de la velocidad de rotación. La obtención de dos arcos capacitivos está de acuerdo al comportamiento de electrodos porosos dado según la teoría de De Levie.

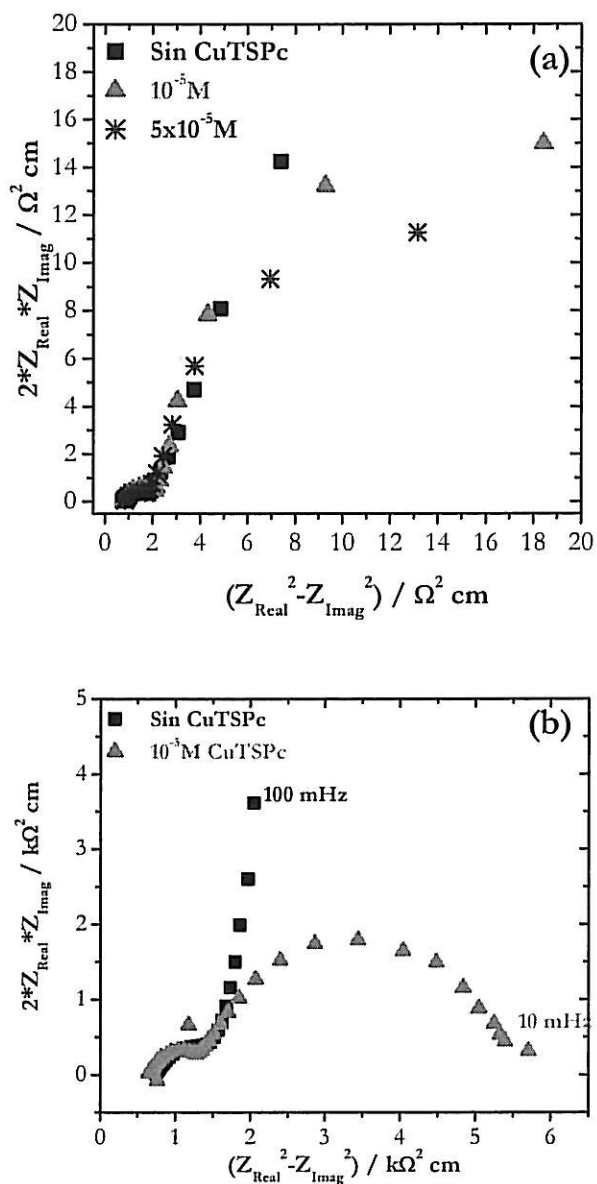


Figura 4.12: Variación de Z^2 de cobre a diferentes concentraciones de CuTSPc, obtenido en la región de Tafel aparente, $E = -0,05 \text{ V}$. (a) 150 y (b) 1100 rpm.

Por otra parte, desde los datos de impedancia electroquímica se analizó además el efecto de la CuTSPc en la parte real, modulo de la impedancia y ángulo de fase corregido por la resistencia a altas frecuencias. La Fig. 4.13.a muestra que Z_{Real} disminuye con el aumento de la frecuencia hasta alcanzar un comportamiento asintótico en la región de medias frecuencias. Luego, Z_{Real} continúa disminuyendo hasta alcanzar otro comportamiento asintótico a altas frecuencias. El valor de R_{AF} depende levemente de la concentración de CuTSPc, el cual nuevamente tendría dos componentes, la R_e y la R_f .

Por otra parte, la Fig. 4.13.b muestra que la variación de $|Z_{\text{corre}}|$ revela la doble región lineal a altas y bajas frecuencias, observada en la gráfica de Z_{Imag} vs f (ver Fig. 4.11.a). Las pendientes α_{AF} obtenidas a partir de $|Z_{\text{corre}}|$ no presentan una buena correlación con las obtenidas desde Z_{Imag} . Sin embargo, en la región de bajas frecuencias las pendientes obtenidas desde Z_{Imag} y $|Z_{\text{corre}}|$ presentan valores que se correlacionan muy bien. Es probable que la corrección del módulo se encuentre influenciada por R_f y por ello no se observe una buena correlación a altas frecuencias.

La Fig. 4.13.c muestra la variación del ϕ_{corre} por la resistencia a altas frecuencias en función de la frecuencia. A bajas frecuencias ϕ_{corre} revela valores diferentes de cero, lo que se asociaría a la presencia de la película formada por productos de corrosión sobre la superficie de cobre. Esto también se encontraría en acuerdo con los altos valores observados para R_{AF} . En el dominio de medias frecuencias se observa un máximo dependiente de la concentración de CuTSPc, el cual se asociaría a la influencia de la CuTSPc en la película de productos de corrosión. A altas frecuencias, ϕ_{corre} muestra un comportamiento asintótico, cercano a 50° , lo que está de acuerdo a los valores de α_{AF} (ver tabla 4.4), el cual se asociaría al comportamiento de electrodos porosos. A mayores frecuencias, ϕ_{corre} nuevamente aumenta, no obstante, este efecto podría estar asociados al conocido efecto "aparato", relacionado con la sensibilidad de la técnica usada en este rango de frecuencias.

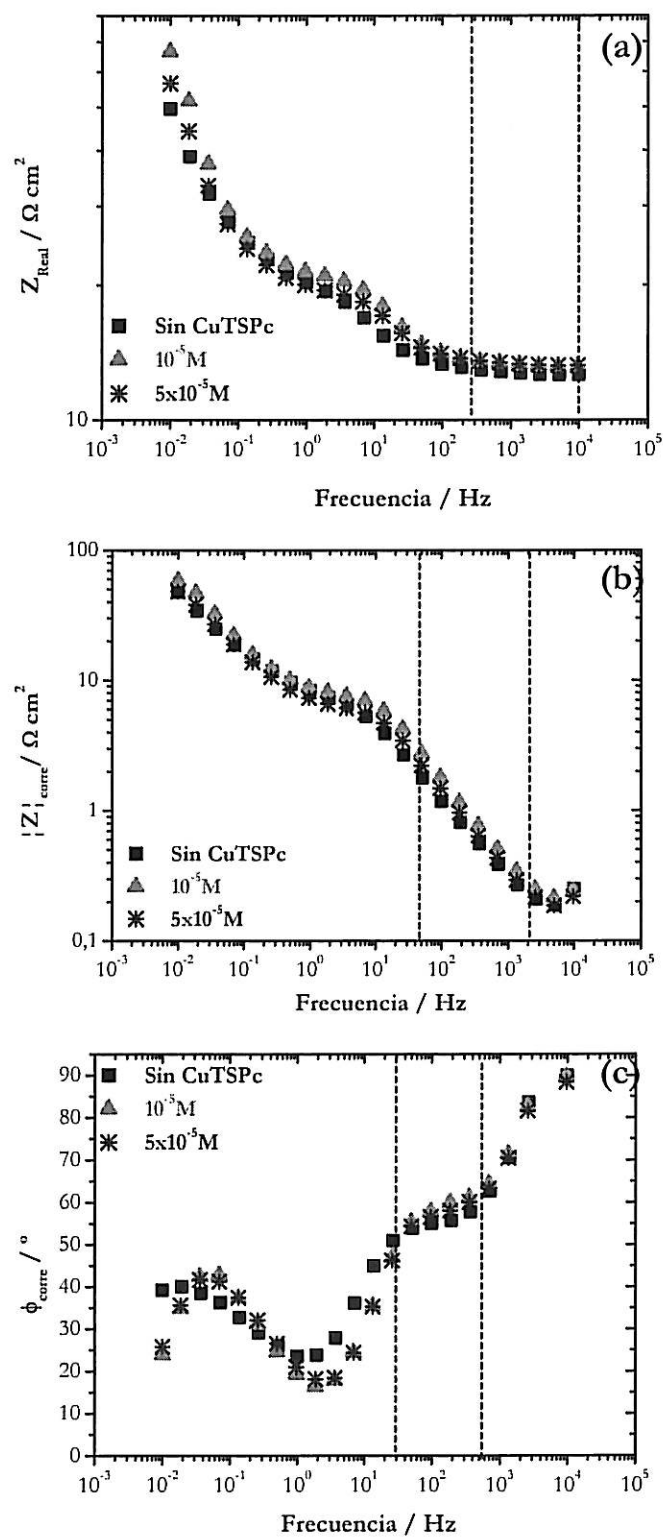


Figura 4.13: Efecto de la concentración de CuTSPc en la (a) Parte real, (b) modulo de la impedancia y (c) ángulo de fase corregidos por R_{AF} en la región de Tafel aparente a $E = -0,05 \text{ V vs SCE}$ y $\Omega = 150 \text{ rpm}$.

Una comparación entre los valores de R_{AF} , α_{AF} y α_{BF} obtenidos desde Z_{imag} y $|Z_{corre}|$ en función de la frecuencia se presentan en la tabla 4.4.

Tabla 4.5: Efecto de la concentración de CuTSPc en R_{AF} , α_{AF} y α_{BF} en la región de Tafel aparente, $E = -0,05$ V.

Ω / rpm	[CuTSPc] / M	R_{AF} / $k\Omega$ cm ²	$\alpha_{AF, Z_{imag}}$	$\alpha_{BF, Z_{imag}}$	$\alpha_{AF, Z _{corre}}$	$\alpha_{BF, Z _{corre}}$
150	Sin	0,87	-0,5	-0,5	-0,6	-0,4
150	10^{-5}	0,91	-0,6	-0,6	-0,6	-0,6
150	5×10^{-5}	0,91	-0,6	-0,6	-0,5	-0,6
1100	Sin	0,87	-0,5	-0,6	-0,4	-0,6
1100	10^{-5}	0,81	-0,6	-0,5	-0,6	-0,5

IV.2.2.2 Región difusional

Se estudio la región difusional de cobre en SA a través de impedancia electroquímica bajo control potencioestático, a $E = 0.15$ V vs SCE, luego de 3h de prepolarizar a 150 y 1100 rpm. El rango de frecuencias estudiado varió entre 50 kHz y 10 mHz. En la Fig. 4.14 se presentan los diagramas de Nyquist mostrando tres arcos capacitivos los cuales son dependientes de la concentración de CuTSPc y velocidad de rotación. A altas y medias frecuencias la parte imaginaria de los arcos capacitivos son independientes de la velocidad de rotación y, a bajas frecuencias muestran dependencia con la velocidad de rotación. Un aspecto particularmente interesante es que el valor de la parte real de la impedancia es significativamente influenciada por la concentración de CuTSPc en todo el dominio de frecuencias estudiadas.

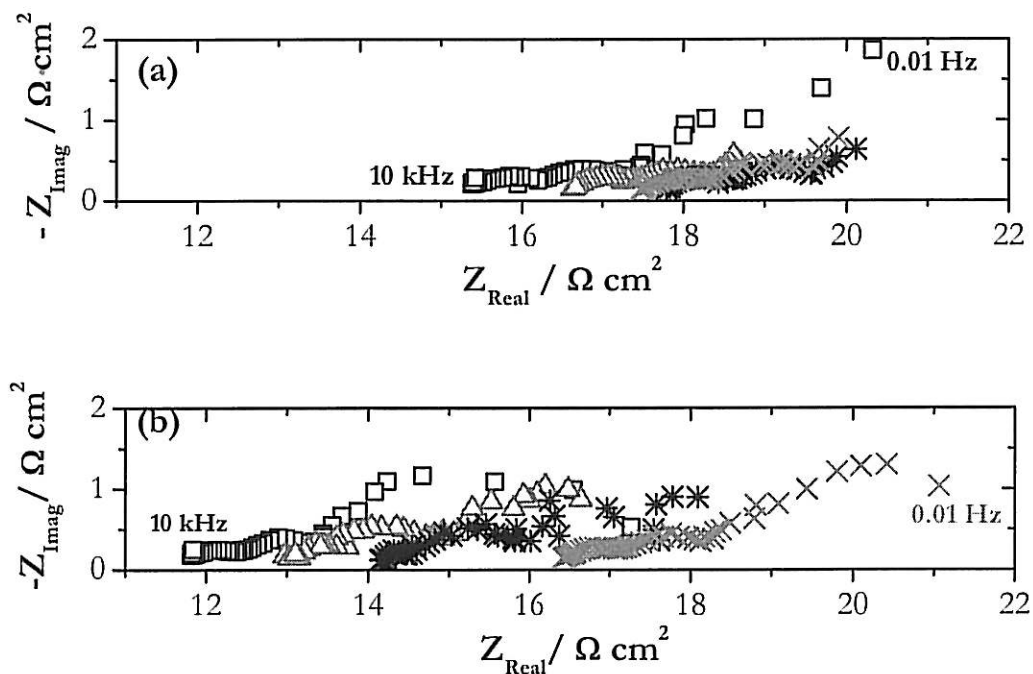


Figura 4.14: Diagrama de Nyquist de cobre en SA en presencia de CuTSPc obtenidos en el plateau difusional, $E = 0.15$ V. (a) 150 y (b) 1100 rpm. (□) Sin CuTSPc, (Δ) 10^{-5} M CuTSPc, (*) $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ CuTSPc y (x) 10^{-4} M CuTSPc.

La Fig. 4.15 muestra la influencia de la concentración de la CuTSPc en la Z_{real} en todo el dominio de frecuencias estudiadas para 150 y 1100 rpm, revelando que Z_{Real} disminuye con el aumento de la frecuencia hasta alcanzar un comportamiento asintótico en la región de altas frecuencias. Para 150 y 1100 rpm, el valor de la R_{AF} aumenta en presencia de CuTSPc, lo cual indicaría un posible aumento de la resistencia de la película de productos de corrosión.

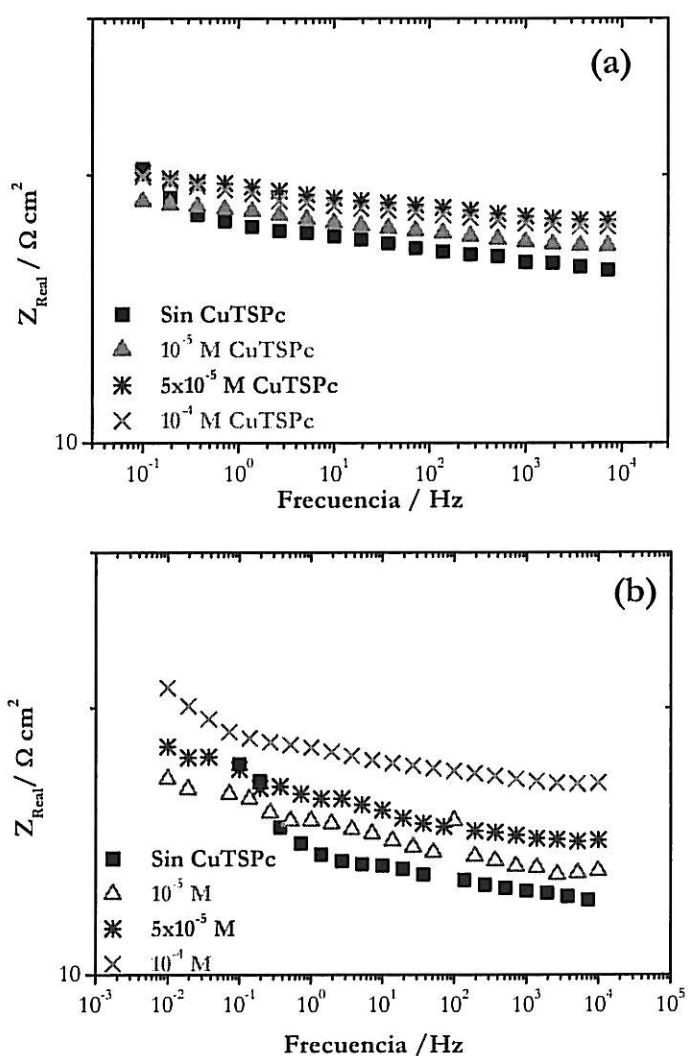


Figura 4.15: Efecto de la CuTSPc en la parte real de la impedancia de cobre en SA en la región difusional, $E = 0.15$ V vs SCE. (a) 150 y (b) 1100 rpm.

Por otra parte, la Fig. 4.16 muestra la variación de Z_{imag} con la frecuencia para diferentes concentraciones de CuTSPc a 150 y 1100 rpm, revelando tres regiones lineales: a altas, medias y bajas frecuencias. A bajas frecuencias, la pendiente α_{BF} presenta valores cercanos a -0,5. En el dominio de medias frecuencias, α_{MF} fueron iguales a -0,3 y -0,2 para 150 y 1100 rpm, respectivamente. A altas frecuencias las pendientes α_{AF} presentan valores iguales a -0,2. Sin embargo, es posible que estos valores no correspondan a los valores reales ya que las constantes de tiempo podrían encontrarse muy próximas entre sí modificando dichos valores. Por esto no es posible continuar el análisis de los resultados a partir de la parte imaginaria de la impedancia en esta región.

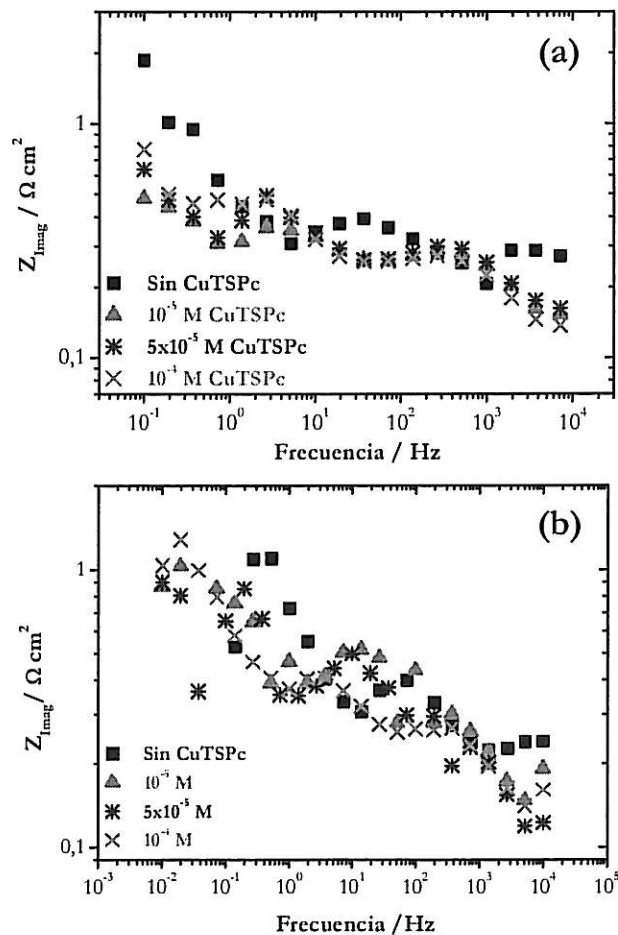


Figura 4.16: Efecto de la concentración de CuTSPc en la parte imaginaria de la impedancia de cobre en SA en la región difusional, a $E = 0.15 \text{ V}$, (a) 150 y (b) 1100 rpm.

IV.2.3 Análisis superficial

Con el fin de obtener mayor información química del sistema en estudio se realizó un análisis superficial a través de microscopía de barrido electrónico. A continuación se presentan las imágenes MEB obtenidas luego de pre-polarizar el electrodo de cobre en la región difusional, a $E = 0.15$ V vs. SCE por 3h en SA, en ausencia y presencia de CuTSPc.

IV.2.3.1 Microscopía electrónica de barrido

En la Fig. 4.17 se presentan las imágenes MEB de la superficie de cobre obtenidas después de 3h de pre-polarización en 0,1M NaCl a $E = 0,15$ V, $\Omega = 1100$ rpm en ausencia y presencia de 10^{-5} M CuTSPc. En esta se aprecia la formación de una película sobre la superficie metálica, la cual alcanzó un espesor cercano a los 10 μ m. Desde las imágenes MEB se observa que la película formada sobre la superficie electrodo presenta dos morfologías diferentes, una desarrollada en la interfase Cu/película de espesor menor a 300 nm, y otra, que presenta la formación de cristales hexagonales en la interfase película/disolución. Al igual que para el estudio del comportamiento del cobre en SA (capítulo III), las morfologías presentadas en la Fig. 4.17 confirman las características porosas del electrodo reveladas por los resultados de impedancia electroquímica obtenidos en esta región de potencial.

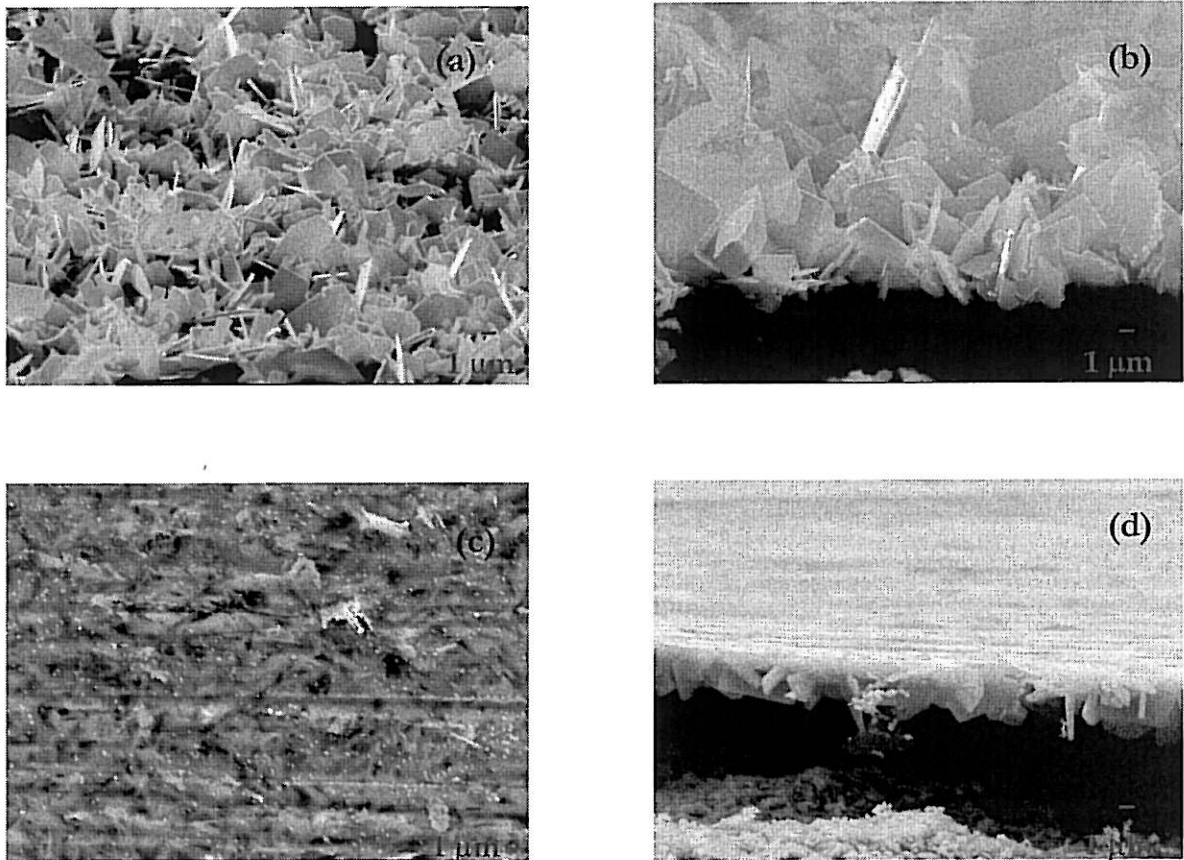


Figura 4.17: Efecto de la CuTSPc en la morfología de la superficie de cobre obtenidas después de 3h de inmersión en SA a $E = 0.15$ V y $\Omega = 1100$ rpm. (a) Sin CuTSPc, vista en plano a 150 rpm, (b) sin CuTSPc, vista en ángulo de zona fracturada a 150 rpm, (c) 10^{-5} M CuTSPc, vista en plano a 1100 rpm y (d) 10^{-5} M CuTSPc, vista en ángulo de zona fracturada a 1100 rpm.

IV.2.4 Conclusiones

Desde los resultados mostrados en las Fig. 4.6 a Fig. 4.17 se determina que durante la electrodisolución de cobre en 0.1M NaCl la ftalocianina tetra-sulfonada de cobre (II) :

- (i) Muestra un aumento de la resistencia de la película formada sobre la superficie de cobre en la región difusional y en la región a sobrepotenciales altos, sin embargo, en la región de Tafel aparente mostró sólo un pequeño efecto inhibitor.
- (ii) La presencia de CuTSPc mostró un efecto inhibitor el cual es dependiente de la concentración de la CuTSPc y de la velocidad de rotación. Sin embargo, no modifica la cinética de la reacción.
- (iii) Favorece la formación de una película sobre la superficie de cobre cuyo espesor depende de la velocidad de rotación y de la concentración de CuTSPc.

V.1 Comportamiento de cobre en 0,1M NaCl en presencia de Ftalocianina-tetra-sulfonada de zinc (II) en el PCA.

A continuación se presentan los resultados obtenidos para cobre en 0,1M NaCl en ausencia y presencia de diferentes concentraciones de ftalocianina tetra-sulfonada de zinc (II) en el potencial de circuito abierto.

V.1.1 Efecto de la concentración de ZnTSPc en la variación del PCA.

La evolución del PCA de cobre en SA en ausencia y presencia de ZnTSPc a 1100 rpm se presenta en la Fig. 5.1. En ella se aprecia que la influencia del macrociclo en el PCA es dependiente de la concentración de ZnTSPc modificando tanto los potenciales como los tiempos asociados al dominio de las diferentes zonas observadas, a tiempos cortos (zona A), medios (zona B) y largos (zona C). La región A muestra que el desplazamiento hacia potenciales más catódicos es menor en presencia de ZnTSPc, siendo igual a -0,245 V en ausencia del macrociclo y, variando entre -0,214 y -0,197 V vs SCE para soluciones que contienen entre 10^{-6} y 5×10^{-5} M ZnTSPc. Además, el tiempo asociado a la zona A es considerablemente menor en presencia de las diferentes concentraciones de ZnTSPc, disminuyendo desde 30 a 4 min. en ausencia y presencia de ZnTSPc, respectivamente. Esta región se asociaría posiblemente al dominio de la reacción de reducción de oxígeno disuelto la cual es descrita por ecuación 5.1[16,62,75]:



y desde los resultados presentados en la Fig. 5.1, se determina que a tiempos cortos la presencia de ZnTSPc favorece levemente la reacción de oxígeno disuelto, modificando probablemente la presión parcial de oxígeno en la solución y/o el pH

local de la interfase. Sin embargo, a través de las curvas E - t no es posible determinar su mecanismo de acción.

Por otra parte, la zona B muestra que tanto en ausencia como en presencia del macrociclo ocurre un desplazamiento el PCA en sentido anódico y un aumento de los tiempos asociados a esta región, pero el efecto de ZnTSPc no presenta un patrón claro. Cabe señalar que en esta región además se aprecian cambios de las pendientes, las cuales se asocian a la formación de CuCl y del complejo CuCl_2^- expresadas según las ecs. 5.2 y 5.3 [10-18]:



Pero como se observó en los espectros Raman obtenidos en el PCA de cobre a tiempos cortos de inmersión, también ocurre la adsorción de -OH en la superficie de cobre y la formación de Cu_2O , según la ec. 5.4:



Considerando lo anterior, la presencia del macrociclo inhibiría probablemente la: (i) formación de CuCl o (ii) difusión del complejo CuCl_2^- hacia la disolución o (iii) podría modificar el pH local de la interfase afectando la formación de Cu_2O y/o modificar la cinética de la reacción de reducción de oxígeno disuelto. No obstante, con la información obtenida desde las curvas E - t no es posible dilucidar como actuaría el macrociclo ni cual o cuales reacciones afectaría.

A tiempos mayores (zona C) la velocidad de las reacciones de transferencia de carga anódica y catódica se igualan explicando la estabilización del PCA. La Fig. 5.1

muestra que en presencia de 5×10^{-5} M ZnTSPc, el PCA tiende a estabilizarse a tiempos menores que las otras soluciones en estudio, pero, el PCA sólo es desplazado levemente en sentido catódico. Para las soluciones que contienen 10^{-6} M y 10^{-5} M de ZnTSPc el PCA es desplazado levemente en sentido anódico con respecto a la solución sin el macrociclo, pero, la solución que contiene 10^{-6} M ZnTSPc muestra un nuevo desplazamiento hacia potenciales más negativos a tiempos cercanos a 300 min. Esto podría asociarse a cierto grado de inestabilidad de la película formada por productos de corrosión sobre la superficie metálica.

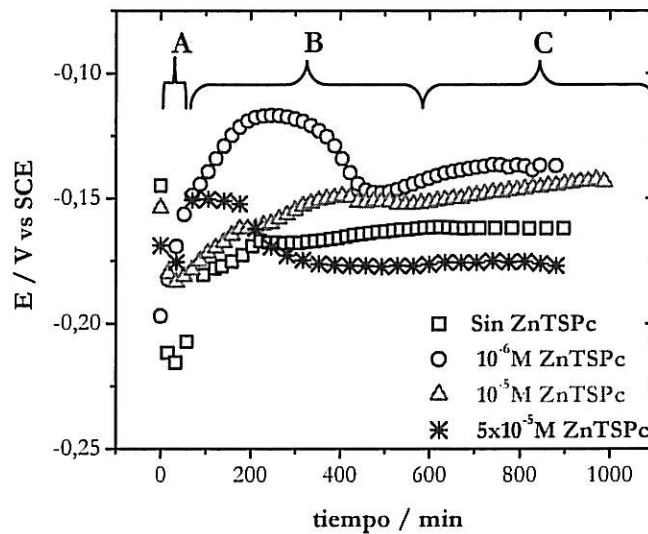


Figura 5.1: Efecto de la concentración de ZnTSPc en la variación del PCA de cobre en SA con el tiempo de inmersión a 1100 rpm. (■) Sin CuTSPc, (○) 10^{-6} M ZnTSPc, (▲) 10^{-5} M ZnTSPc y (*) 5×10^{-5} M CuTSPc

V.1.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica

Con el fin de obtener mayor información sobre la influencia de la ZnTSPc en el comportamiento de cobre en SA se realizó un estudio a través de espectroscopia de impedancia electroquímica bajo control potencioestático a $E = E_{\text{corr}}$ después de 16h de inmersión. La Fig. 5.2 muestra los diagramas de Nyquist obtenidos en condiciones hidrodinámicas en ausencia y presencia de diferentes concentraciones de ZnTSPc. En esta se aprecia la formación de arcos capacitivos en el rango de frecuencias comprendido entre 10 mHz y 10 kHz.

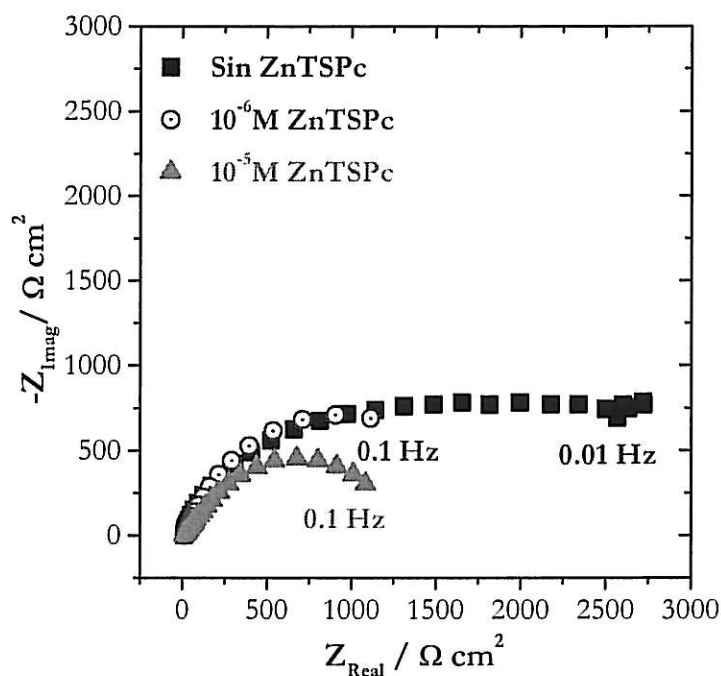


Figura 5.2: Efecto de la concentración de ZnTSPc en las representaciones de Nyquist de cobre en SA obtenidos a $E = E_{\text{corr}}$ y $\Omega = 1100 \text{ rpm}$ después de 16 h de inmersión.

La Fig. 5.3.a presenta la variación de la Z_{imag} de cobre a diferentes concentraciones de ZnTSPc. A altas frecuencias, la Fig. 5.3.a revela una línea recta cuya pendiente α_{AF} es igual a -0,6 en ausencia y presencia de 10^{-6} M ZnTSPc, sugiriendo un acuerdo con el comportamiento CPE que también podría asociarse al comportamiento de electrodos porosos. La solución que contiene 10^{-5} M ZnTSPc reveló un valor de α_{AF} igual a -0,5 que también está en buen acuerdo con el comportamiento CPE que podría asociarse al comportamiento de electrodos porosos o al desarrollo de una reacción de transferencia de masa en la película formada por productos de corrosión sobre cobre [58,68-74].

Por otra parte, se graficó la variación del coeficiente efectivo del elemento de fase, Q_{ef} en función de la frecuencia y concentración de ZnTSPc, la cual se presenta en la Fig. 5.3.b. Para todas las soluciones estudiadas Q_{ef} disminuye con el aumento de la frecuencia en la región de bajas frecuencias. Luego, en la región de frecuencias medias Q_{ef} aumenta levemente su valor con el incremento de la frecuencia hasta alcanzar el dominio de altas frecuencias un comportamiento asintótico, el que se asocia al comportamiento de electrodos porosos. En la región de altas frecuencias el efecto de la presencia del macrociclo es más significativo, mostrando a $f = 3727$ Hz valores iguales a $0,0039 \text{ k}\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-\alpha}$ para la solución en ausencia del complejo y valores iguales a $0,0175$ y $0,0475 \text{ }\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-\alpha}$ para 10^{-6} y 10^{-5} M de ZnTSPc.

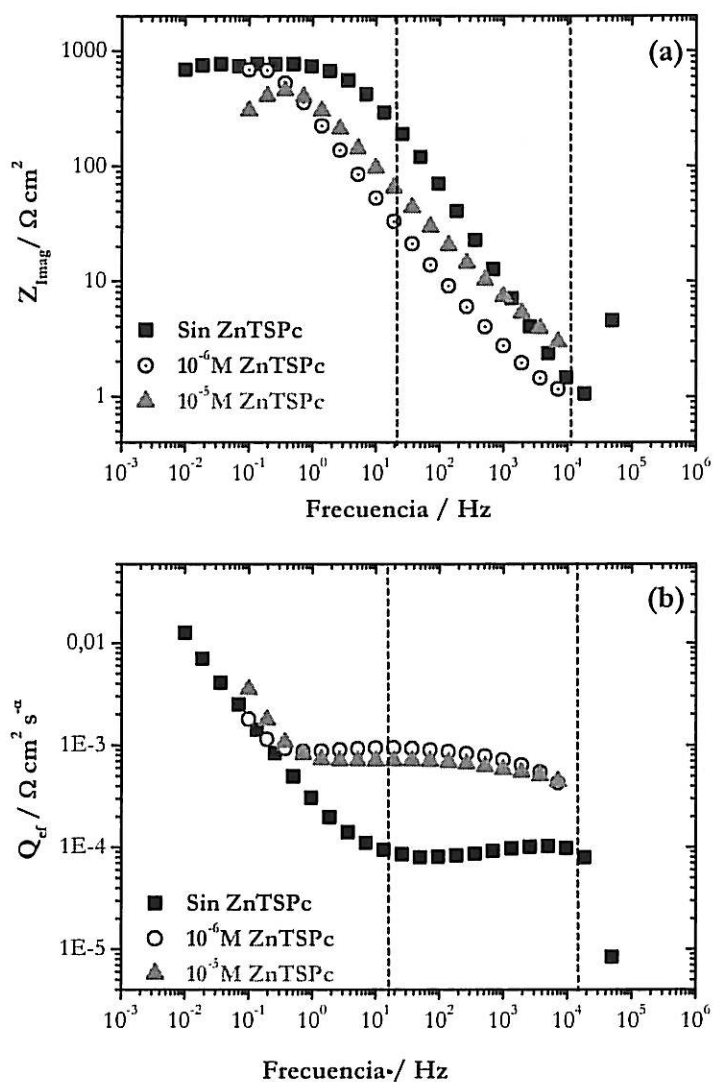


Figura 5.3: Efecto de la concentración de ZnTSPc en (a) la parte imaginaria y (b) coeficiente efectivo CPE de la impedancia de cobre en SA obtenidos a $E = E_{\text{corr}}$ y $\Omega = 1100$ rpm después de 16 h de inmersión.

En la tabla 5.1 se presenta tanto los valores de la pendiente obtenidas a altas frecuencias, α_{AF} , como del coeficiente CPE, Q_{ef} , de cobre en SA en ausencia y presencia de ZnTSPc después de 16 h de inmersión a 1100 rpm. El coeficiente CPE revela que la capacitancia del sistema tendería a aumentar en presencia de ZnTSPc.

Tabla 5.1: Efecto de la concentración de ZnTSPc en la variación de la pendiente α y del coeficiente efectivo Q_e , obtenidos desde los datos de impedancia de cobre en SA a $E = E_{corr}$, $t_i = 16$ h y $\Omega = 1100$ rpm.

[ZnTSPc] / M	α_{AF}	$Q_{ef} / \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-\alpha}$ a $f = 3727$ Hz
Sin	-0,8	0,00009
10^{-6}	-0,7	0,00082
10^{-5}	-0,6	0,00073

La Fig. 5.4.a muestra la variación de la Z_{real} cobre con la frecuencia, revelando una tendencia al comportamiento asintótico a bajas y altas frecuencias. La Fig. 5.4.a muestra que la resistencia a altas frecuencias R_{AF} prácticamente no es afectada por la concentración de la ZnTSPc y a bajas frecuencias se aprecia un pequeño efecto en el valor de R_p asociado a la presencia de ZnTSPc.

La Fig. 5.4.b presenta además la variación del modulo de la impedancia corregido por la R_{AF} revelando una región lineal a altas frecuencias. En esta región se obtuvieron las pendientes α_{AF} para las diferentes concentraciones de ZnTSPc, las cuales mostraron una muy buena correlación con los valores de α_{AF} obtenidos a partir de la gráfica Z_{Imag} vs f .

Por otra parte, la Fig. 5.4 muestra la variación del ángulo de fase corregido con la frecuencia en función de la concentración de la ZnTSPc. En la Fig. 5.4.c se aprecia que a bajas frecuencias ϕ_{corre} tiende a aumentar con la frecuencia hasta alcanzar un comportamiento asintótico en el dominio de altas frecuencias. ϕ_{corre} muestra valores cercanos a 55° para soluciones en ausencia, 10^{-6} M ZnTSPc y 10^{-5} M ZnTSPc, los cuales también están de acuerdo al comportamiento CPE.

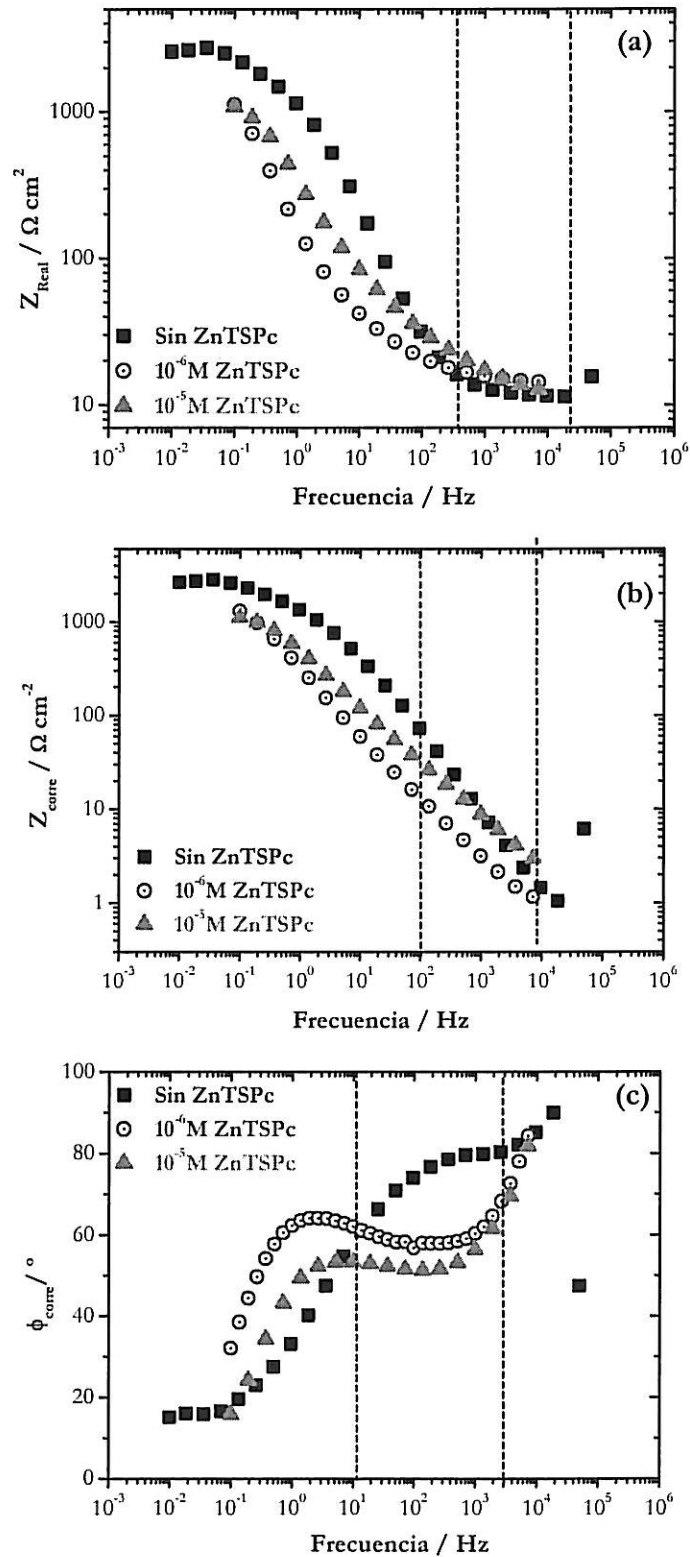


Figura 5.4: Efecto de la concentración de ZnTSPc en la variación de la (a) parte real, (b) modulo de la impedancia corregido y (c) ángulo de fase corregido por la resistencia del electrolito, obtenidos a $E = E_{\text{corr}}$ y $\Omega = 1100 \text{ rpm}$ después de 16h.

En la tabla 5.2 se presenta un resumen de los valores de R_{AF} , α_{AF} y ϕ_{corre} obtenidos en ausencia y presencia de ZnTSPc después de 16 h a $E = E_{corr}$ y $\Omega = 1100$ rpm. Existe una muy buena correlación entre los valores de las pendientes obtenidas a altas frecuencias desde la parte imaginaria de la impedancia y del modulo de la impedancia corregido por la resistencia a altas frecuencias. Además, los valores de R_{AF} y $\phi_{corre,AF}$ indican la formación de una película sobre la superficie ocurre inmediatamente al colocar en contacto el electrodo con la disolución en estudio. Por otro lado, los valores de α revelan un comportamiento CPE en el potencial de corrosión [58,68-74].

Tabla 5.2: Variación de la resistencia del electrolito y pendiente α obtenidas desde de la parte imaginaria, α_{ZImag} , y del modulus corregido, $\alpha_{|Z|corre}$, de cobre en 0.1M NaCl a $E = E_{corr}$, después de 16 h.

$[ZnTSPc] / M$	$\alpha_{AF,ZImag}$	$\alpha_{AF, Z corre}$	$\phi_{corre,BF} / ^\circ$	$\phi_{corre,AF} / ^\circ$
Sin	-0,8	-0,8	25	55
10^{-6}	-0,7	-0,7	32	58
10^{-5}	-0,6	-0,6	15	50

V.1.3 Microscopía de barrido electrónico

Con el fin de establecer si el electrodo luego de estar inmerso por 16h al PCA desarrolla una morfología porosa tal como lo sugieren los resultados de impedancia electroquímica, se estudio la superficie de cobre mediante MEB. La Fig. 5.5 revela en todos los casos la formación de una película sobre la superficie de cobre. Sin embargo, al comparar las vistas en plano para cobre en 0,1 M NaCl (ver Fig. 3.6) con aquellas obtenidas en presencia de CuTSPc (ver Fig.4.5) y ZnTSPc (ver Fig. 5.5), las morfologías son claramente diferentes. Particularmente, en presencia de ZnTSPc, las imágenes MEB muestran que tanto los espesores de las películas como la morfología de los cristales dependen de su concentración. Las micrografías obtenidas para una zona fracturada (ver Fig. 5.5. b, d y f) revelan que el espesor de la película aumenta con la concentración de ZnTSPc. Cabe señalar que las Figs. 5.5. e y f, que corresponden a la superficie de cobre obtenida en presencia de 5×10^{-5} M ZnTSPc, no muestran la formación de una película sino más bien pequeñas aglomeraciones de aproximadamente $5 \mu\text{m}$, lo que indicaría que probablemente a concentraciones mayores a las usadas en el estudio de impedancia electroquímica a $E = E_{\text{corr}}$, la respuesta del efecto de ZnTSPc podría ser negativa ya que permitiría el desarrollo de zonas de diferentes características que finalmente, podrían favorecer el proceso de corrosión de cobre en 0,1M NaCl. Esto estaría de acuerdo a los resultados obtenidos a través de impedancia electroquímica.

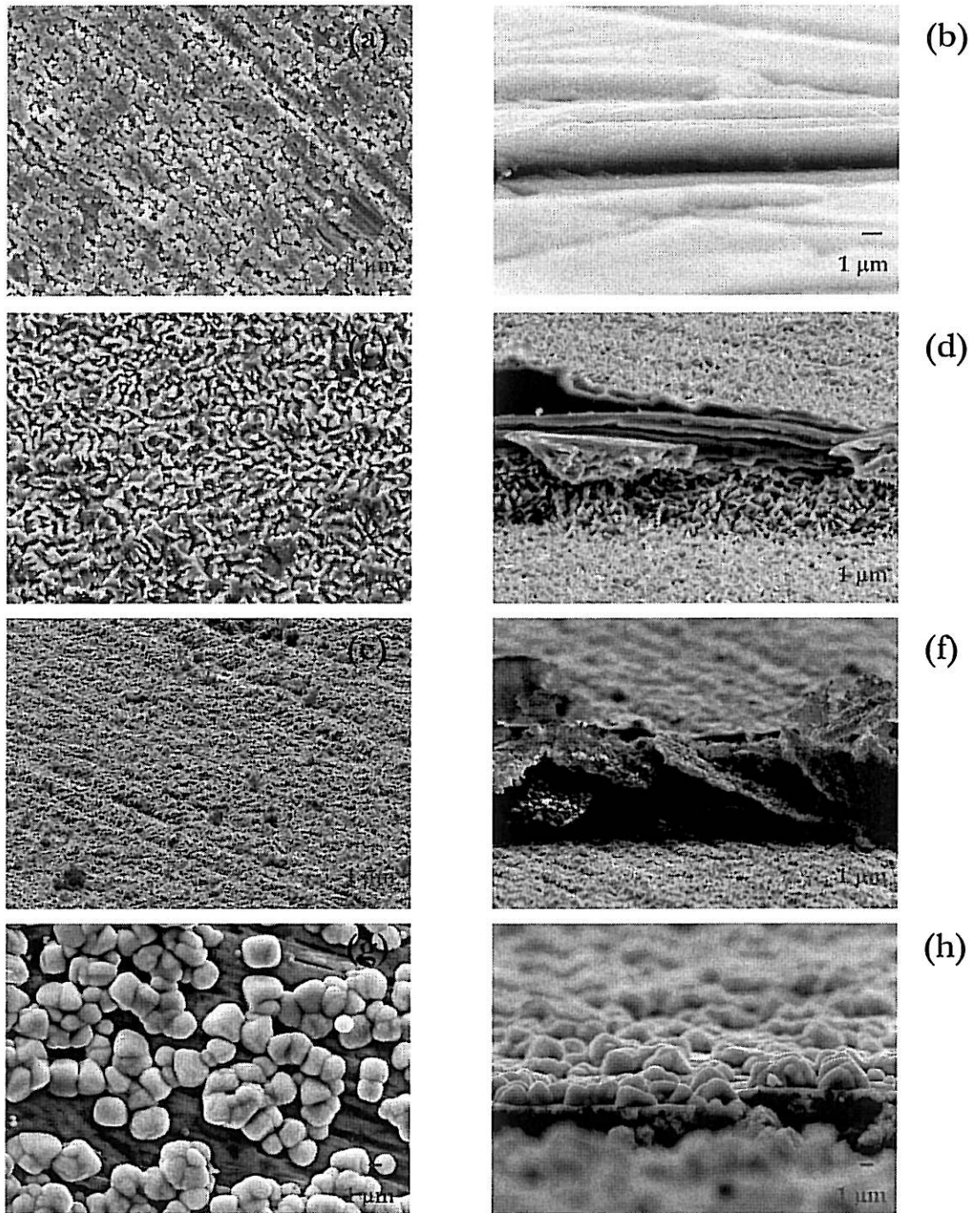


Figura 5.5: Imágenes MEB de cobre obtenidas a $E = E_{corr}$ después de 16 h en SA. (a) Sin ZnTSPc vista en plano, (b) Sin ZnTSPc vista en ángulo de zona fracturada, (c) 10^{-6} M ZnTSPc vista en plano, (d) 10^{-6} M ZnTSPc vista en ángulo de zona fracturada, (e) 10^{-5} M ZnTSPc vista en plano, (f) 10^{-5} M ZnTSPc vista en ángulo de zona fracturada, (g) 5×10^{-5} M ZnTSPc vista en plano, (h) 5×10^{-5} M ZnTSPc vista en ángulo de zona fracturada.

V.1.4 Conclusiones preliminares

Desde los resultados mostrados en las Fig. 4.1 a Fig. 4.5 se determina que en el PCA de cobre en 0.1M NaCl, la ftalocianina tetra-sulfonada de zinc (II):

- (i) Modifica el PCA a tiempos cortos (hasta 5 min.) y medios (hasta 500 min.), lo cual depende de la concentración utilizada. Sin embargo, a tiempos mayores su efecto es menos significativo.
- (ii) Según la respuesta de impedancia electroquímica, presenta una buena correlación con el comportamiento CPE el cual también se asociaría al comportamiento de electrodos porosos en todo el dominio de frecuencias estudiado.
- (iii) No modifica la resistencia a altas frecuencias.
- (iv) Después de 16 h de exposición modifica la morfología de la película formada por productos de corrosión.

V.2 Efecto de la ZnTSPc en la electrodisolución de cobre en 0.1M NaCl.

Con objeto de estudiar de la influencia de la ZnTSPc en el comportamiento anódico de cobre en SA se realizaron mediciones electroquímicas a diferentes sobrepotenciales anódicos en presencia distintas concentraciones de ZnTSPc. Las técnicas empleadas fueron curvas de polarización anódicas e impedancia electroquímica bajo control potencioestático.

V.2.1 Polarización Anódica

En las Figs. 5.6 y 5.7 se presentan diferentes curvas de polarización de cobre SA en ausencia y presencia de diferentes concentraciones de CuTSPc. Las mediciones se realizaron a diferentes tiempos de pre-polarización del electrodo a $E = E_{corr}$, polarizándolo posteriormente hasta 0,4 V vs SCE, a 150 y 1100 rpm. La Fig. 5.6 revela tres zonas: (i) la región de Tafel aparente (zona A), (ii) la región difusional (zona B) y (iii) la región de sobre-potenciales altos, más allá de la región difusional (zona C). Tal como fue mencionado en la sección III.2.1 y III.3.1, en la región A ocurre la formación de cloruro cuproso, $CuCl$, la formación del complejo $CuCl_2$, en la interfase película/solución y la difusión del ión Cl^- a través de la película para reaccionar en la superficie, en donde la corriente se encuentra bajo control mixto. En la región B también ocurre la formación de especies cloruro cuprosas, pero, en esta región la corriente se asocia solamente al transporte de masa del complejo $CuCl_2$ desde la interfase película/electrolito hacia el seno de la solución. En la región C ocurre la formación de una película compuesta principalmente por $CuCl$ y además de especies cúpricas, encontrándose la corriente nuevamente bajo control mixto [14-16]. Las Fig. 5.6 y 5.7 muestran la influencia de la concentración de ZnTSPc es principalmente en la región difusional y en la zona de sobrepotenciales altos, el cual presenta una dependencia con la velocidad de rotación.

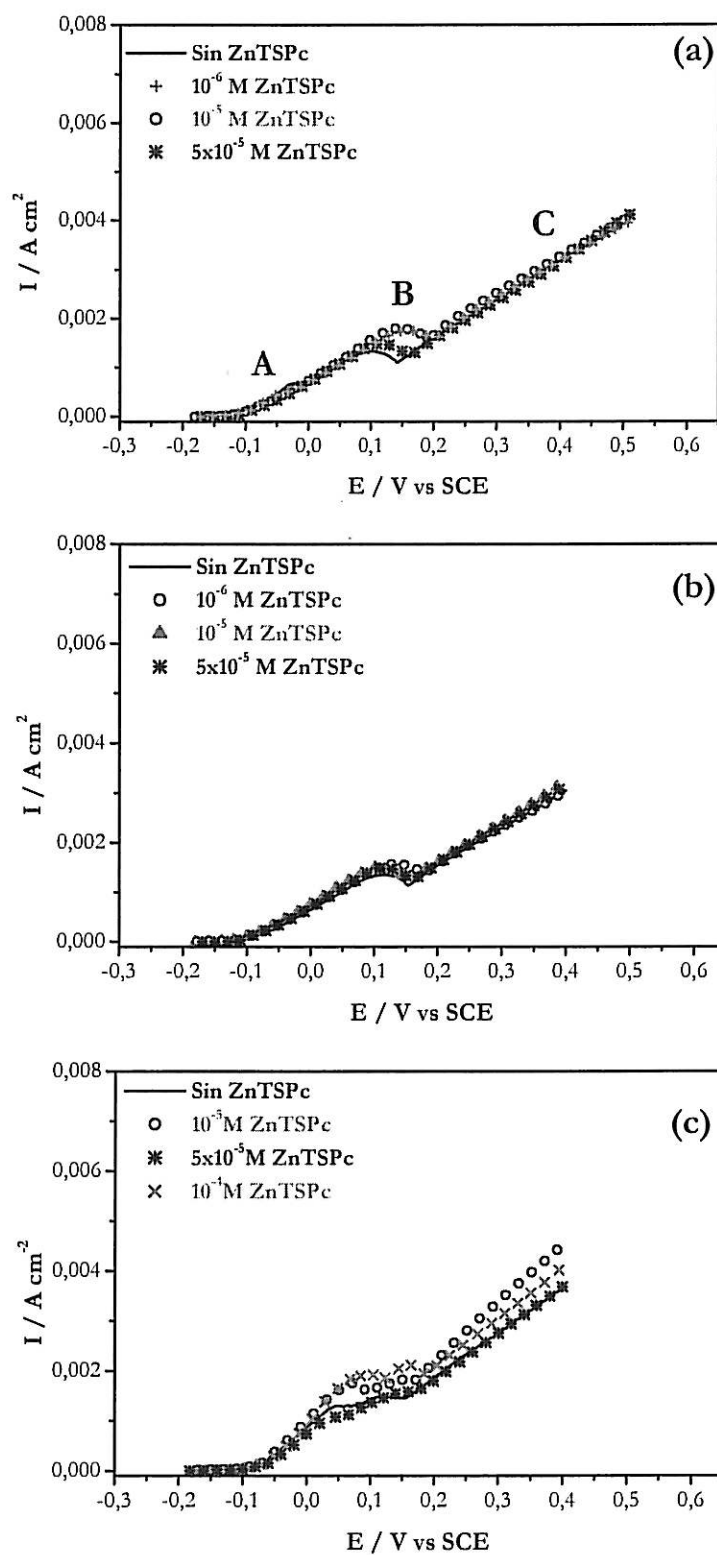


Figura 5.6: Curvas $I - E$ anódicas de Cobre en SA en presencia de ZnTSPc, obtenidas después de pre-polarizar a $E = E_{\text{corr}}$ a 150 rpm por: (a) 2h 30 min, (b) 6h y (c) 16h.

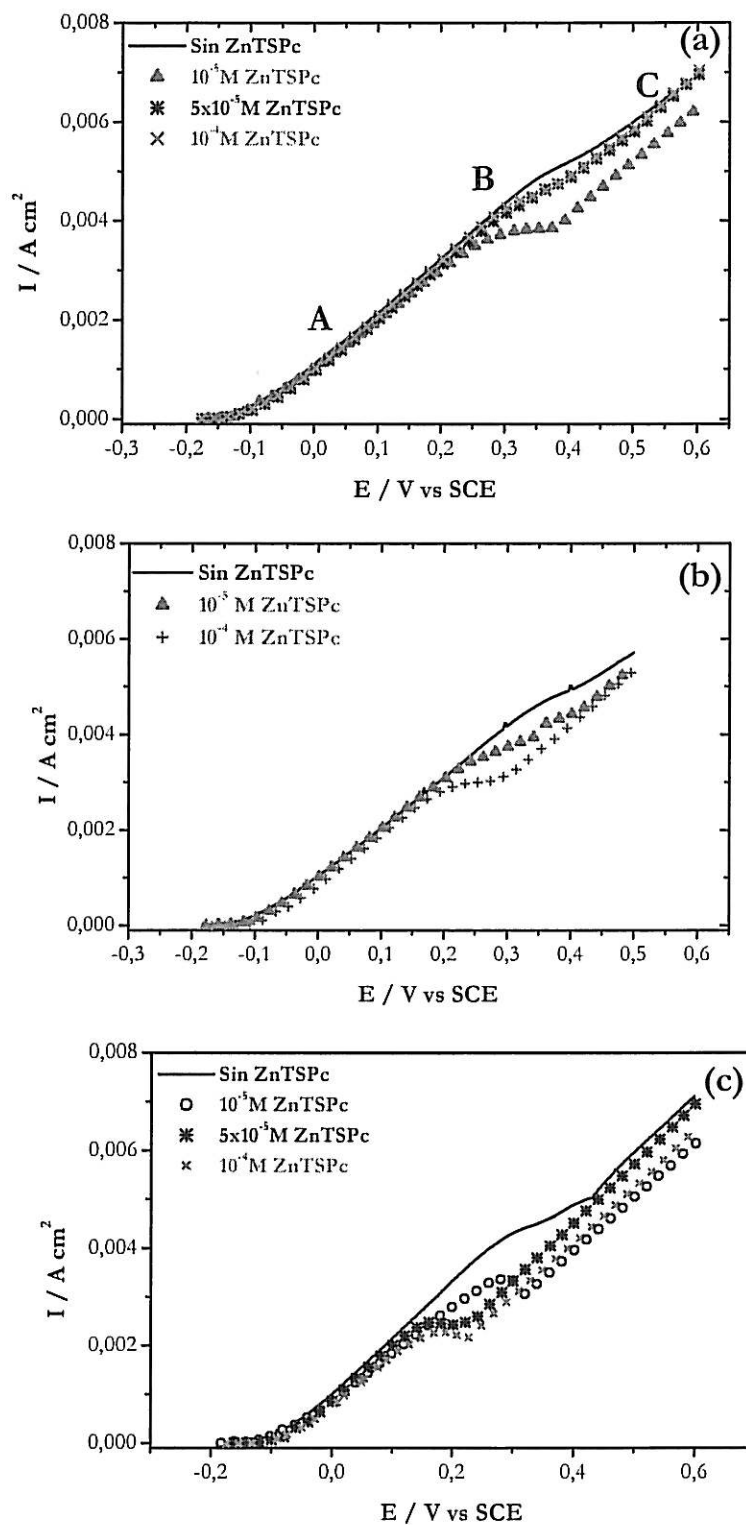


Figura 5.7: Curvas $I - E$ anódicas de Cobre en SA en presencia de ZnTSPc, obtenidas después de pre-polarizar a $E = E_{\text{corr}}$ a 1000 rpm por: (a) 2h 30 min., (b) 6h y (c) 16h.

V.2.1.1 Región de Tafel aparente

En la Fig. 5.6 se aprecia que la presencia ZnTSPc no afecta el comportamiento anódico de cobre en la región de Tafel aparente (zona A) a 150 rpm. Así también es posible observar que tal comportamiento no varía con la concentración del macrociclo y de los tiempos de inmersión. Por su parte, la Fig. 5.7 también muestra que la presencia de ZnTSPc no tiene efecto en la región de Tafel aparente de cobre a 1100 rpm para las diferentes concentraciones del macrociclo y distintos tiempos de inmersión. Lo anterior indica que la presencia de macrociclo no afecta al mecanismo de corrosión de cobre y velocidad de su etapa determinante, la cual corresponde a la difusión del complejo CuCl_2^- desde la interfase al seno de la solución, para ninguna de las velocidades de rotación estudiadas.

V.2.1.2 Región difusional

Las Figs. 5.6 y 5.7 muestran que la presencia de la ZnTSPc un efecto en la región difusional de cobre a 150 y 1100 rpm, no obstante, su efecto no muestra un comportamiento patrón. A 150 rpm las curvas de polarización revelan un leve efecto catalizador del proceso electroquímico, para los diferentes tiempos de inmersión y concentraciones estudiados. Por otra parte, a 1100 rpm se observa un efecto inhibitor para los diferentes tiempos de inmersión y concentraciones estudiadas.

De las curvas de polarización anódicas obtenidas en presencia de 10^{-6} M de ZnTSPc a diferentes velocidades de rotación, se obtuvieron los valores de la corriente anódica a $E = 0,15$ V vs SCE y se gráfico la variación del inverso de la corriente anódica, I^{-1} , en función del inverso de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación la cual se presenta en la Fig. 5.8. La relación obtenida entre I^{-1} y $\Omega^{-1/2}$ fue lineal con un intercepto distinto de cero.

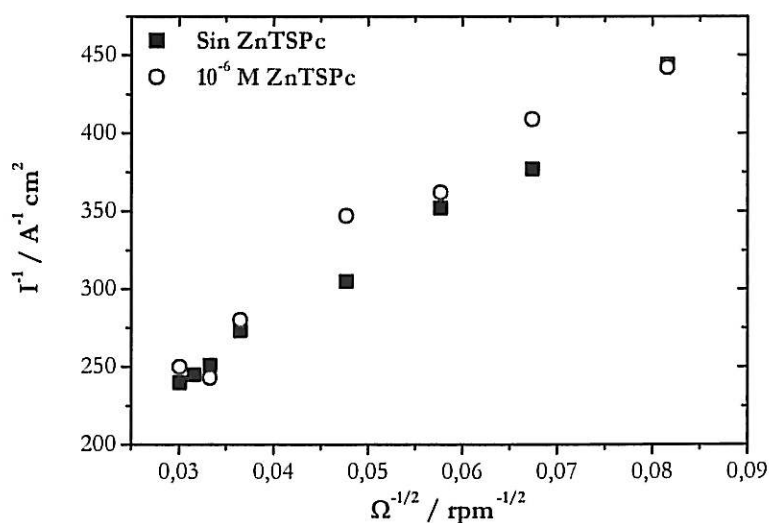


Figura 5.9: Efecto de la presencia de 10^{-6} M ZnTSPc en la corriente anódica de cobre SA en función de la velocidad de rotación en la región difusional, a $E = 0,15$ V

En la tabla 5.3 se presentan los valores de la corriente I_0 y de la pendiente de la recta K obtenidas a 0,15 V vs SCE. La solución que contiene 10^{-6} M ZnTSPc presenta una pendiente K y el valor de la corriente I_0 prácticamente iguales a las presentadas por la solución que no contiene ZnTSPc, lo cual indicaría que en presencia de 10^{-6} M de ZnTSPc, prácticamente no es modificada la velocidad de la reacción determinante en esta región anódica, es decir, el transporte de masa del complejo CuCl_2 . Sin embargo, considerando las respuestas anódicas presentadas en las Figs. 5.6 y 5.7, es posible que con concentraciones mayores del macrociclo sea modificada.

Tabla 5.3: Variación de la corriente I_0 y pendiente K de cobre en 0.1M NaCl en la región difusional, a $E = 0,15$ V vs SCE, en ausencia y presencia de 10^{-6} M ZnTSPc.

[CuTSPc] / M	I_0 / A cm. ⁻²	K / A ⁻¹ cm ² rpm ^{-1/2}
Sin	0,008	3.872
10^{-6}	0,0075	3.975

V.2.1.3 Región de sobrepotenciales altos, más allá de la zona difusional

Las Figs. 5.6 y 5.7 muestran que la presencia de la ZnTSPc en la solución 0,1M NaCl tendría efecto en la región de altos sobrepotenciales, más allá de la zona difusional de cobre, a ambas velocidades de rotación estudiadas. Sin embargo, al igual que en la región difusional, este efecto no muestra un comportamiento patrón, ya que a 150 rpm muestra un leve efecto catalizador del proceso electroquímico, para los diferentes tiempos de inmersión y concentraciones estudiada y, a 1100 rpm presenta un efecto inhibitor para los diferentes tiempos de inmersión y concentraciones estudiadas.

De las curvas de polarización anódicas obtenidas en presencia de 10^{-6} M de ZnTSPc a diferentes velocidades de rotación, se obtuvieron los valores de la corriente anódica a $E = 0,25$ V vs SCE y se gráfico la variación del inverso de la corriente anódica, I^{-1} , en función del inverso de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación la cual se presenta en la Fig. 5. 10. Tal como fue discutido en la sección III.2.1.3 para cobre en SA la relación I^{-1} vs $\Omega^{-1/2}$ presenta dos regiones lineales distinguibles, una en la zona de altas velocidades de rotación, en donde la contribución de la corriente estaría dada principalmente por la formación de especies cúpricas, y otra, en el dominio de bajas velocidades de rotación en donde la contribución de la corriente estaría dada principalmente por la formación de especies cloruro cuprosas. Sin embargo, la relación I^{-1} vs Ω en presencia de ZnTSPc se correlaciona muy bien con un comportamiento polinomial en el rango de velocidades de rotación utilizadas, para lo cual fue empleado el software Origin 6.0. En la Fig. 5.10 también se aprecia que el efecto de la ZnTSPc es dependiente de la velocidad de rotación. En el dominio de altas velocidades de rotación, la solución que contiene 10^{-6} M ZnTSPc disminuye levemente la corriente anódica y en el dominio de bajas velocidades de rotación, su presencia aumenta levemente la corriente anódica.

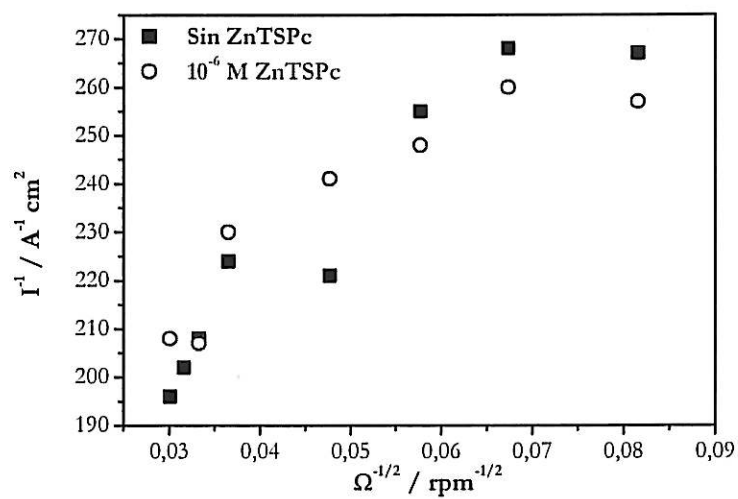


Figura 5.10: Efecto de la presencia de 10^{-6} M ZnTSPc en la variación de la corriente anódica de cobre en SA obtenida en la región de altos sobre-potenciales, $E = 0,25 \text{ V vs SCE}$, en función de la velocidad de rotación, Ω .

V.2.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica

El efecto de la ZnTSPc en el comportamiento de cobre en SA también se estudió mediante impedancia electroquímica. Las mediciones electroquímicas se realizaron bajo control potencioestático en la región de Tafel aparente y difusional en el dominio entre 50 kHz y 10 mHz.

V.2.2.1 Región de Tafel aparente

Las mediciones de impedancia electroquímica en la región de Tafel aparente de cobre se realizaron bajo control potencioestático a $E = -0.05$ V vs SCE entre 50 kHz y 100 mHz. Las mediciones se realizaron después de 3 h de pre-polarización en la solución 0,1M NaCl en ausencia y presencia de 10^{-6} M ZnTSPc a 1100 rpm. Tal como lo revelan los resultados obtenidos a través de curvas de polarización, la solución que contiene 10^{-6} M ZnTSPc no modifica la respuesta de cobre en 0,1 M NaCl, lo cual se observa claramente en el gráfico de plano complejo presentado en la Fig. 5.11.

Considerando los resultados obtenidos a través de la variación del potencial de circuito abierto con el tiempo (ver Fig. 5.1), las curvas de polarización anódica (ver Figs. 5.6 y 5.7) e impedancia electroquímica (ver Fig. 5.11) obtenidos en la región de Tafel aparente, se determina que la presencia de ZnTSPc no tiene efecto en el comportamiento de cobre en SA.

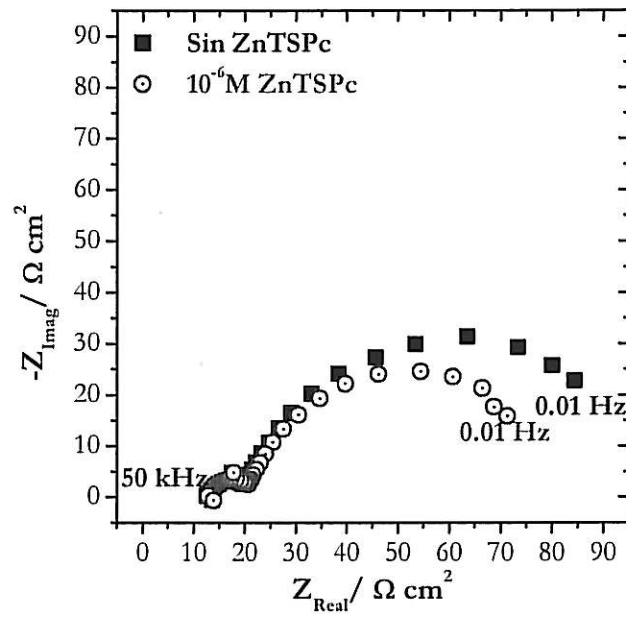


Figura 5.11: Efecto de la presencia de 10^{-6} M ZnTSPc en la impedancia de cobre en 0.1M NaCl obtenida en la región de Tafel aparente, a $E = -0.05 \text{ V vs SCE}$, $\Omega = 1100 \text{ rpm}$.

V.2.2.2 Plateau difusional

Se estudio además la región difusional de cobre en SA a través de impedancia electroquímica bajo control potencioestático a $E = 0.15$ V vs SCE, luego de 3h de pre-polarizar a 150 y 1100 rpm. El rango de frecuencias estudiado varió entre 50 kHz y 10 mHz. En la Fig. 5.12 se presentan los diagramas de Nyquist los cuales revelan tres arcos capacitivos dependientes de la concentración de ZnTSPc y de la velocidad de rotación. En esta región anódica, la presencia de ZnTSPc, al igual que cuando fue empleado CuTSPc, desplaza los valores de la parte real de la impedancia en todo el dominio de frecuencias estudiadas, no afectando la parte imaginaria.

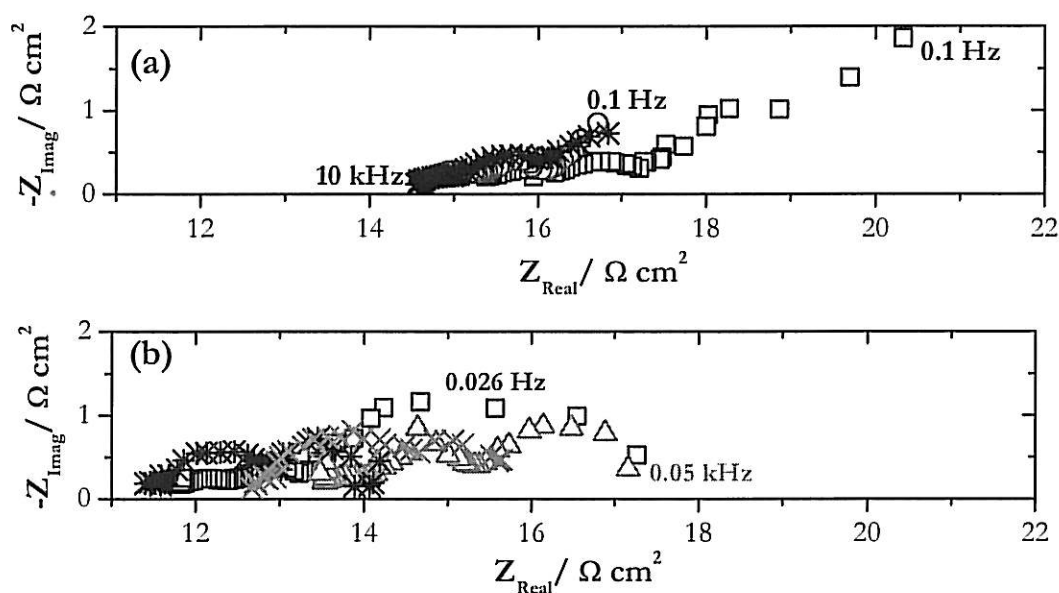


Figura 5.12 Diagrama de Nyquist de cobre SA obtenidos en el plateau difusional, a $E = 0.15$ V, (a) 150 y (b) 1100 rpm. (\square) Sin ZnTSPc, (Δ) 10^{-5} M ZnTSPc, ($*$) 5×10^{-5} M ZnTSPc y (\times) 10^{-4} M ZnTSPc.

La Fig. 5.13 muestra la influencia de la concentración de ZnTSPc en la parte real de la impedancia en todo el dominio de frecuencias estudiadas, a 150 y 1100 rpm. En esta se aprecia que Z_{Real} disminuye con el aumento de la frecuencia hasta alcanzar un comportamiento asintótico en la región de altas frecuencias. Para 150, el valor de la R_{AF} no es afectado por la presencia de ZnTSPc. Cabe señalar que aunque en el dominio de bajas frecuencias no se observa un claro comportamiento asintótico, es posible estimar visiblemente que el valor de la R_p no varía en presencia de ZnTSPc a las velocidades de rotación estudiadas.

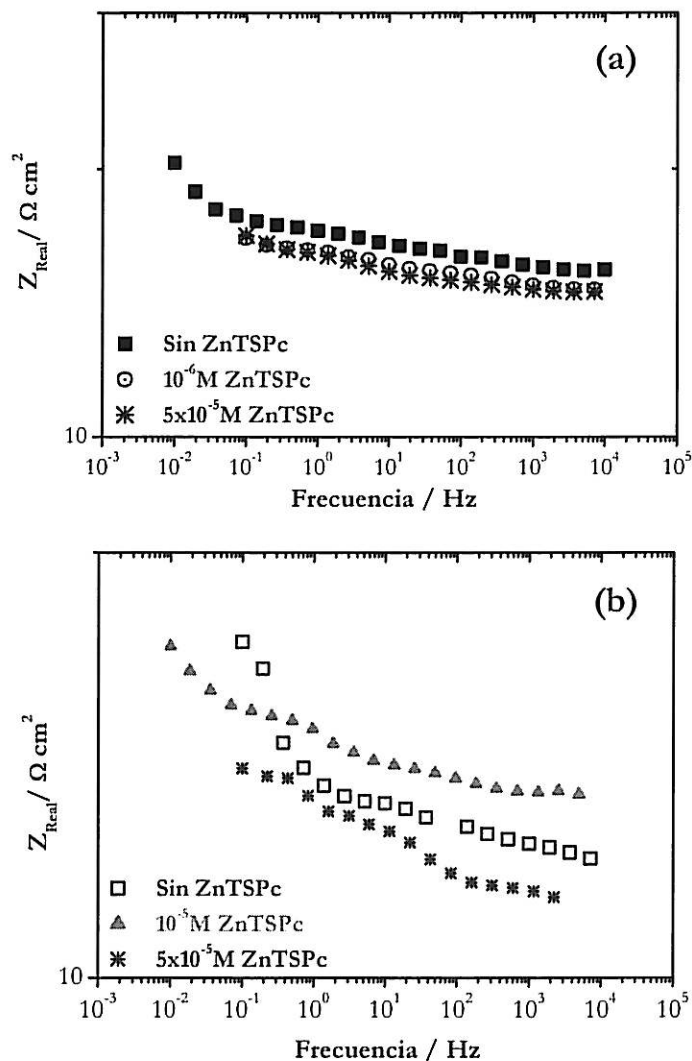


Figura 5.13: Efecto de la ZnTSPc en la parte real de la impedancia de cobre en SA en la región difusional, $E = 0.15 \text{ V vs SCE}$. (a) 150 y (b) 1100 rpm.

Como se mencionó anteriormente, Z_{Imag} no fue influenciado por la presencia de ZnTSPc y los diagramas de Nyquist revelaron que las tres constantes de tiempos. Es posible que estas constantes de tiempo se encuentren distribuidas muy próximas entre si y por ello los valores de las pendientes de las regiones a altas, medias y bajas frecuencias correspondan a valores entre -0,5 y -0,2. Por esta misma razón no es posible continuar el análisis de los resultados en esta región anódica.

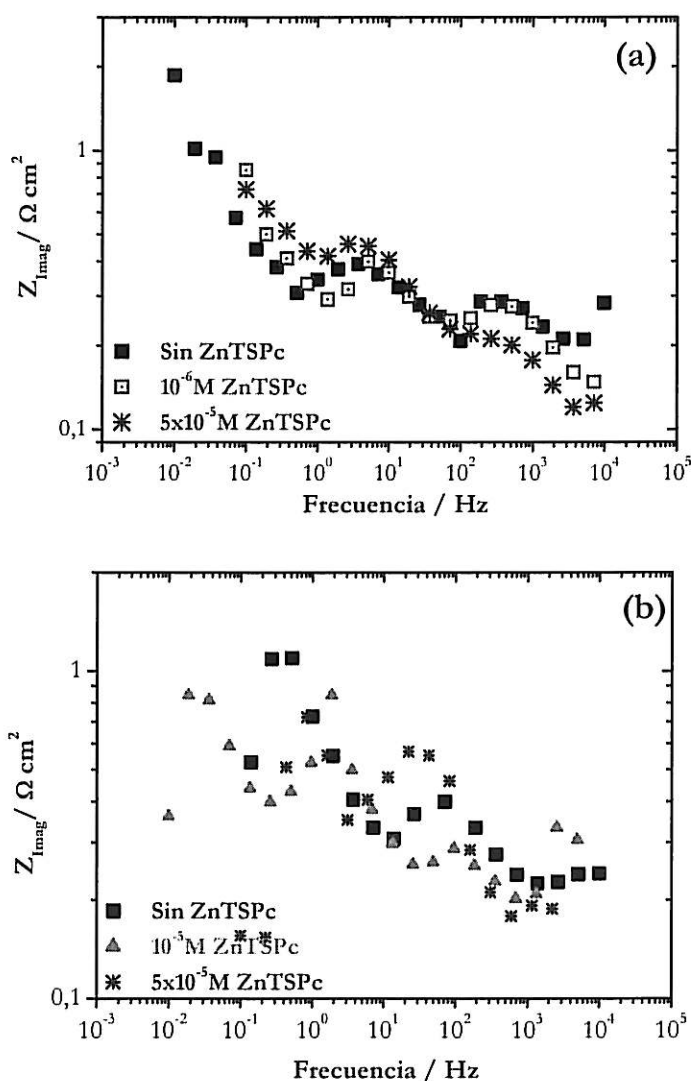


Figura 5.14: Efecto de la concentración de ZnTSPc en la parte imaginaria de la impedancia de cobre en SA en la región difusional, a $E = 0.15 \text{ V}$, (a) 150 y (b) 1100 rpm.

V.2.4 Conclusiones

Desde los resultados mostrados en las Fig. 5.6 a Fig. 5.17 se determina que durante la electrodisolución de cobre en SA la ftalocianina tetra-sulfonada de zinc (II) :

- (i) No modifica la cinética de la reacción de disolución de cobre en la región de Tafel aparente a las diferentes concentraciones, tiempos de inmersión y velocidades de rotación estudiadas.
- (ii) Presenta un pequeño efecto en la región difusional de cobre la cual es principalmente dependiente de la velocidad de rotación.
- (iii) Muestra un efecto levemente catalizador a bajas velocidades de rotación y un efecto inhibitorio a altas velocidades de rotación.
- (iv) Favorece la formación de una película sobre la superficie de cobre cuyo espesor y morfología dependen de la velocidad de rotación y de la concentración de ZnTSPc.

Conclusión general

De acuerdo a lo estudiado en este trabajo se puede concluir lo siguiente:

A cortos tiempos, la presencia de 10^{-6} M CuTSPc como de las diferentes concentraciones de ZnTSPc en la solución SA disminuyeron el desplazamiento de PCA hacia valores más negativos y los tiempos asociados a esta zona.

A tiempos medios, el PCA se desplazó a valores más positivos en presencia de 10^{-6} M CuTSPc y de las diferentes concentraciones de ZnTSPc en la solución 0,1M NaCl. Además, los tiempos asociados a esta zona fueron mayores en presencia de ambas ftalocianinas tetra-sulfonadas. Lo anterior indicaría que a tiempos medios, tanto la CuTSPc como ZnTSPc, inhibirían las reacciones involucradas en este dominio.

A tiempos largos, el PCA se estabiliza indicando que las velocidades de las semi-reacciones electroquímicas involucradas en el proceso de corrosión se igualaron, ocurriendo consecuentemente el recubrimiento total de la superficie por productos de corrosión estables. Ambas ftalocianinas tetra-sulfonadas, a las diferentes concentraciones usadas, prácticamente no afectaron el valor del potencial de corrosión a tiempos largos de inmersión (mayores que 500 min.). Por otra parte, las mediciones de impedancia electroquímica en el E_{corr} mostraron un buen acuerdo con el comportamiento CPE asociado a electrodos porosos en todo el dominio de frecuencias estudiado, para las diferentes velocidades de rotación estudiadas. La presencia de CuTSPc y ZnTSPc en la solución SA también revelaron un buen acuerdo con el comportamiento de electrodos porosos. Sin embargo, la presencia de los macrociclos prácticamente no afectó la respuesta de cobre en el E_{corr} .

Con respecto al comportamiento anódico de cobre en SA a partir de las conocidas curvas de polarización se determinó que en el rango de potencial estudiado existen tres regiones claramente distinguibles: la región de Tafel aparente, la región difusional y una zona de sobrepotenciales mayores a la región difusional.

En la región de Tafel aparente, la corriente se asocia a la formación de una película de CuCl y la difusión de CuCl_2 desde la interfase electroquímica hasta el seno de la solución, en la cual se determinó una relación lineal entre el inverso de la corriente y el inverso de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación con un intercepto diferente de cero, revelando que la corriente anódica se encuentra bajo control mixto, lo cual está de acuerdo a los resultados previamente publicados para cobre en soluciones de ácido clorhídrico. A partir de los resultados de impedancia electroquímica, en todo el dominio de frecuencias estudiadas se encontró una buena correlación entre los resultados obtenidos y el comportamiento CPE asociado a electrodos porosos. Cabe señalar que en esta región de Tafel aparente la presencia de los complejos CuTSPc y ZnTSPc también mostró una muy buena correlación con el comportamiento de electrodos porosos.

La región difusional de cobre en 0,1M NaCl no corresponde a una región puramente controlada por transporte de masa, que en este caso correspondería a la difusión del complejo CuCl_2 desde la interfase al seno de la solución, sino a una región pseudo-difusional. Esto, basándose en los resultados obtenidos a partir de curvas de polarización los que revelaron una relación lineal entre el inverso de la corriente y el inverso de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación con un intercepto diferente de cero, indicando que la corriente anódica se encuentra bajo control mixto. Lo anterior no está de acuerdo a los resultados previamente publicados para cobre en soluciones de ácido clorhídrico. Por lo cual, se sugiere que en medio neutro la especie CuCl sería más estable que en medio ácido. Por otra parte, en esta región anódica, la presencia de CuTSPc mostró un efecto

inhibidor el cual aumenta con la velocidad de rotación. Sin embargo, la presencia de ZnTSPc prácticamente no afectó la región difusional a la velocidad de rotación estudiada.

Por último, la región de sobrepotenciales altos, el cual se asocia a la formación de una película de CuCl y iones cúpricos mostraron una relación lineal entre el inverso de la corriente y el inverso de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación con un intercepto diferente de cero, indicando que la corriente anódica se encuentra bajo control mixto. A bajas velocidades de rotación la corriente estaría controlada principalmente por la formación de la especie cuprosa y, a altas velocidades de rotación la corriente se encontraría asociada principalmente a la formación de especies cúpricas. En esta región anódica el efecto de los macrociclos estudiados fue menor que en la región difusional.

Las mediciones de impedancia electroquímica en el E_{corr} y todas las regiones anódicas estudiadas revelaron la existencia de un arco capacitivo a frecuencias mayores a las registradas en este trabajo, el cual se asoció a la película formada por productos de corrosión sobre el metal.

Los resultados obtenidos tanto en el E_{corr} como en las diferentes regiones anódicas sugieren que el efecto inhibitor de la ftalocianina tetra-sulfonada de cobre (II) dependería probablemente del grado de recubrimiento CuCl de la superficie de cobre, efecto que no fue observado cuando se empleó la ftalocianina tetra-sulfonada de zinc. Esto adicionalmente confirmaría que los niveles d del metal central y la geometría de la molécula influyen la capacidad inhibitor del macrociclo. Sin embargo, sería necesario emplear otras ftalocianinas tetra-sulfonadas de metales de transición y no metales con el fin de evaluar con mayor detalle el efecto de la estructura química en su capacidad inhibitor de la corrosión de cobre.

VII. Referencias

- [1] D. P. Schweinsberg, G. A. Nanayakkara, D. A. Steinert, *Corros. Sci.* 28 (1988) 33
- [2] K. C. Emregül, R. Kurtaran, O. Atakol, *Corros. Sci.* 45 (2003) 2803
- [3] R. Tremont, H. de Jesús-Cardona, J. García-Orozco, R.J. Castro, C. R. Cabrera, J. *Appl. Electrochem.* 30 (2000) 737
- [4] E. Stupnisék-Lisac, A. Brnada, A.D. Mance, *Corros. Sci.* 42 (2000) 243
- [5] F. Zucchi, G. Trabanelli, M. Fonsati, *Corros. Sci.* 38 (1996) 2019
- [6] T. Aben, D. Tromans, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 398
- [7] N. Huynh, S. E. Bottle, T. Notoya, D. P. Schweinsberg, *Corros. Sci.* 42 (2000) 259
- [8] G. Vastag, E. Szocs, A. Shaban, E. Kálmán, *Pure Appl. Chem.* 73 (2001) 1861
- [9] A. L. Bacarella and J. C. Gries, *J. Electrochem. Soc.* 126 (1979) 1666
- [10] A. Moreau, *Electrochem. Acta* 26 (1981) 497
- [11] B. Tribollet, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.* 131 (1984) 2780
- [12] W. H. Smyrl, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 1555
- [13] W. H. Smyrl, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 1563
- [14] H. P. Lee, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 2035
- [15] H. P. Lee, K. Nobe, A. J. Pearlstein, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 1031
- [16] C. Deslouis, B. Tribollet, G. Mengoli, M. Musiani, *J. Appl. Electrochem.* 18 (1988) 374
- [17] C. Deslouis, B. Tribollet, G. Mengoli, M. Musiani, *J. Appl. Electrochem.* 18 (1988) 384
- [18] E. D'Elia, O. Barcia, O. R. Mattos, N. Pebere, B. Tribollet, *Metal Deposition and Dissolution Proceedings* (1992)
- [19] A. J. Pearlstein, H. P. Lee, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 2159
- [20] F. K. Crundwell, *Electrochim. Acta* 36 (1991) 1183
- [21] F. K. Crundwell, *Electrochim. Acta* 37 (1992) 2707

- [22] E. D'Elia, O. Barcia, O. R. Mattos, N. Pebere, B. Tribollet, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 961
- [23] N. Ochoa, F. Moran, N. Pébère, B. Tribollet, *Corros. Sci.* 47 (2005) 593
- [24] G. TrabANELLI, *Corrosion* 47 (1991) 410
- [25] A. Shaban, E. Kálmán, J. Telegdi, G. Pálinkás, *Appl. Phys. A* 66 (1998) 545.
- [26] T. Notota, G. W. Poling, *Corrosion* 32 (1976) 216
- [27] F. Mansfeld, T. Smith, P. Parry, *Corrosion* 27 (1971) 289
- [28] D. Chadwick, T. Hashemi, *Corr. Sci.* 18 (1978) 81
- [29] D. Tromans, R. Sun, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 3235
- [30] D. Zhang, L. Gao, G. Zhou, *Corr. Sci.* 46 (2004) 3031
- [31] J. B. Cotton, I. Dugdale, *Corr. Sci.* 3 (1963) 69
- [32] F. Mansfeld, T. Smith, *Corrosion* 29 (1973) 105
- [33] S. Thibault, *Corr. Sci.* 17 (1977) 701
- [34] F. E. Heakal and S. Huruyama, *Corr. Sci.* 20 (1980) 887
- [35] M. Fonsati, F. Zucchi, G. TrabANELLI, *Electrochim. Acta* 44 (1998) 311
- [36] G.W. Poling, *Corr. Sci.* 10 (1970) 359
- [37] M. Ohsawa, W. Suetaka, *Corr. Sci.* 19 (1978) 709
- [38] M. Musiani, G. Mengoli, M. Fleischmann, R. B. Lowry, *J. Electroanal. Chem.* 217 (1987) 187
- [39] M. Fleischmann, I. R. Hill, M. Musiani, G. Mengoli, J. Akhavan, *Electrochim. Acta* 30 (1985) 879
- [40] G. Xue, Q. Dai, *Spectroscopy Letters* 27 (1994) 341
- [41] D. Zhang, L. Gao, G. Zhou, *Corr. Sci.* 46 (2004) 3031
- [42] V. Shinde, S. R. Sainkar, P.P Patil, *Corr. Sci.* 47 (2005) 1352
- [43] D. Geraldo, C. Linares, Y. Chen, S. Ureta-Zañartu, J. H. Zagal, *Electrochem. Comm.* 4 (2002) 182
- [44] G. Cardenas-Jirón, M. A Gulpi, C. A. Caro, R. Del Rio, M. A. Pàez, J. H. Zagal, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 3227
- [45] A. Elzing, A. Van der Putten, W. Visscher and E. Barendrecht, *J. Electroanal. Chem.* 233 (1987) 99

- [46] J. P. Randin. *Electrochim. Acta* 19 (1974) 83
- [47] F. Beck, *J. Appl. Electrochem.* 7 (1977) 191
- [48] J. P. Randin. *Electrochim. Acta* 19 (1974) 83
- [49] J. H. Zagal, M. Gulppi, M. Isaacs, G. Cárdenas-Jirón, M. J. Aguirre, *Electrochim. Acta* 44 (1998) 1349
- [50] J. H. Zagal, M. Gulppi, C. A. Caro, G. Cárdenas-Jirón, *Electrochim. Commun.* 1 (1999) 389
- [51] G. Cárdenas-Jirón, M. Gulppi, C. A. Caro, R. Del Rio, M. Páez, M. J. Aguirre, J. H. Zagal, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 3227
- [52] G. Cárdenas-Jirón, J. H. Zagal, *J. Electroanal. Chem.* (2000) 489:96
- [53] G. Cárdenas-Jirón, J. H. Zagal, *J. Electroanal. Chem.* (2001) 497:55
- [54] S. Griveau, M Gulppi, F. Bedioui, J. H. Zagal, *Solid State Ionics* 169 (2004) 59-63
- [55] J. Ulstrup, *J. Electroanal. Chem.* 79 (1977) 79:191
- [56] A. J. Appleby, M. Savy, I. Caro, *J. Electroanal. Chem.* (1980) 115:267
- [57] C. Linares, D. Geraldo, M. Páez, J. H. Zagal, *J. Solid State Electrochem.* 7 (2003) 626
- [58] Camry Instruments, 1-5 (2000)
- [59] M. E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, *J. Electrochemical Soc.* (2006) aceptado.
- [60] www.lise.jussieu.fr
- [61] www.ua.es/instituto/iue/investigacion/Raman.html
- [62] B. Trachli, Tesis: Etude sur la Corrosion du Cuivre en Milieu NaCl 0,5M et sa Protection pas des Inhibiteurs Organiques Non-Polluants et des films Polymeres Obtenus par Electropolymerisation, p 108.
- [63] G. kear, B. D. Barker, F. C. Walsh, *Corr. Sci.* (2004) 109
- [64] E. M. Sherif, S. M. Park, *J. Electrochemical Soc.* 152 (10) B428
- [65] Z Iqbal, H Arend and P Wachter, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 13 (1980) 4757
- [66] Y. H. Chan, C. G. Takoudis, M. J. Weaver, *J. Phys. Chem.* 103 (1999) 357
- [67] G. Niaura, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 3507
- [68] R. De Levie, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Vol VI (1967) 329

- [69] A. Lasia, J. Electroanal. Chem. 500 (2001) 213
- [70] J. Jorcin, M. E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, Electrochimica Acta, 51 (2006) 1473
- [71] R. Jurczakowski, C. Hitz, A. Lasia, J. Electroanal. Chem. 572 (2004) 355
- [72] Z. Kerner and T. Pajkossi, J. Electroanal. Chem. 448 (1998) 139
- [73] C. H. Kim, S. I. Pyun, J. H. Kim, Electrochim. Acta 48 (2003) 345
- [74] O. Barcia, S. Cattarin, E. D'Elia, I. Frateur, O. R. Mattos, M. Musiani, N. Pébère, B. Tribollet, Electrochimica Acta 51 (2006) 2096
- [75] J. Henríquez-Roman, Tesis: "Estudio experimental y teórico de anilina y derivados de anilina como inhibidores de la corrosión de cobre en medio ácido, Universidad de Santiago de Chile (2004) 5-14