

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

FACULTAD DE CC. QUÍMICAS  
Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería  
Metalúrgica



**CORROSIÓN DEL COBRE EN MEDIO ÁCIDO Y SU  
INHIBICIÓN MEDIANTE COMPUESTOS CÍCLICOS  
NITROGENADOS**

**MEMORIA PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE  
DOCTOR POR Paz Pinilla Cea**

Bajo la dirección de los Doctores:  
José María Bastidas Rull  
Eleuterio Mora Peña

**Madrid, 2002**

**ISBN: 84-669-1841-8**

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**  
**Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica**



**CORROSIÓN DEL COBRE EN MEDIO ÁCIDO Y  
SU INHIBICIÓN MEDIANTE COMPUESTOS  
CÍCLICOS NITROGENADOS**

**MEMORIA**

**que para alcanzar el Grado de Doctor en Ciencias Químicas, presenta**

**Paz PINILLA CEA**

**CENIM-Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CSIC)**

**Escuela Técnica Superior de Ingenieros Navales (UPM)**

**Madrid, 2002**

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**  
**Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica**

**CORROSIÓN DEL COBRE EN MEDIO ÁCIDO Y SU  
INHIBICIÓN MEDIANTE COMPUESTOS CÍCLICOS  
NITROGENADOS**

**MEMORIA**

**que para alcanzar el Grado de Doctor en Ciencias Químicas, presenta**

**Paz PINILLA CEA**

**DIRECTORES**

**Dr. José María Bastidas Rull**

**CENIM-Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CSIC)**

**Dr. Eleuterio Mora Peña**

**Escuela Técnica Superior de Ingenieros Navales (UPM)**

**Madrid, 2002**



A Clara y Juan



## **AGRADECIMIENTOS**

Es difícil plasmar en unas pocas palabras mi agradecimiento hacia todas las personas que han compartido las numerosísimas horas de trabajo necesarias para concluir el trabajo. Por ello, en las próximas líneas voy a tratar de expresarles mi gratitud, en el convencimiento de que sus aportaciones han hecho más fácil el camino.

En primer lugar quiero expresar mi agradecimiento a mi director, el Dr. José María Bastidas Rull, por su tiempo, entrega y constante trabajo en el desarrollo y dirección de esta Memoria.

Del mismo modo, quiero agradecer a mi director el Dr. Eleuterio Mora Peña su dedicación y el esfuerzo que ha dedicado a la dirección de esta Tesis.

Agradezco a la Dra. Pilar Hierro de Bengoa, tutora de esta Tesis, su orientación, apoyo y acertados consejos.

Quiero dar las gracias al Dr. Santiago Miguel Alonso por su confianza, trabajo, afecto y ayuda especialmente cuando las fuerzas eran las justas.

Mi más sincero agradecimiento al Dr. José Luis Polo Sanz (Universidad de Castilla-La Mancha) por el tiempo, la amistad y los conocimientos que siempre ha compartido.

También quiero agradecer al Dr. Emilio Cano Díaz su valiosa ayuda, consejos y cooperación, imprescindibles para la conclusión de este trabajo.

No quiero dejar de nombrar a las personas que han estado compartiendo conmigo el trabajo, día a día, como Ana Soria, José Illescas y Miguel Ángel Herreros, que con sus ánimos, ayuda y amistad, han hecho posible que todo fuera más fácil.

Nunca le agradeceré lo suficiente a Juan, que ha renunciado a muchas horas de sueño, el que haya dado lo mejor de él para conseguir que esta Memoria llegue a buen puerto. También a mi hija Clara que ha demostrado lo grande que es a pesar de su corta edad.

No puedo olvidar a mis padres, mi hermana, a Irene y a Ana, que me han animado y comprendido haciendo más agradables los momentos difíciles.

Quiero agradecer a la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Navales, al Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas y a los miembros de ambas las facilidades dadas para el desarrollo de esta Memoria.

Por último, quiero agradecer al *Ministerio de Ciencia y Tecnología (MCYT)* la financiación del Proyecto Número MAT2001-1732-C02-01.



# ÍNDICE

<b>AGRADECIMIENTOS</b>	<b>I</b>
<b>ÍNDICE</b>	<b>III</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>VII</b>
<b>1 INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
1.1 <i>CORROSIÓN DEL COBRE EN SOLUCIÓN DE ÁCIDO CLORHÍDRICO</i>	5
1.2 <i>CORROSIÓN DEL COBRE EN SOLUCIÓN DE ÁCIDO SULFÚRICO</i>	6
1.3 <i>CORROSIÓN DEL COBRE EN SOLUCIÓN DE ÁCIDO CÍTRICO</i>	8
1.4 <i>MECANISMO DE INHIBICIÓN DEL BENZOTRIAZOL (BTA) EN LA CORROSIÓN DEL COBRE</i>	8
1.5 <i>TÉCNICA DE IMPEDANCIA APLICADA AL SISTEMA COBRE-ÁCIDO CÍTRICO</i>	10
<b>2 OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN</b>	<b>17</b>
<b>3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b>	<b>21</b>
3.1 <i>MATERIAL</i>	23
3.2 <i>ELECTROLITOS</i>	23
3.3 <i>INHIBIDORES DE CORROSIÓN</i>	24
3.4 <i>TÉCNICAS EXPERIMENTALES</i>	31
3.4.1 Ensayos gravimétricos	31
3.4.2 Ensayos electroquímicos	34
<b>4 RESULTADOS EXPERIMENTALES</b>	<b>37</b>
4.1 <i>RESULTADOS GRAVIMÉTRICOS</i>	39
4.1.1 <b>Ácido clorhídrico</b>	39
4.1.1.1 <b>Ácido clorhídrico inhibido con Fucsina Ácida (FA)</b>	41
4.1.1.2 <b>Ácido clorhídrico inhibido con Fucsina Básica (FB)</b>	41
4.1.1.3 <b>Ácido clorhídrico inhibido con Fast Green (FG)</b>	42

4.1.1.4	Ácido clorhídrico inhibido con Benzotriazol (BTA)	42
4.1.2	Ácido sulfúrico	47
4.1.2.1	Ácido sulfúrico inhibido con Fucsina Ácida (FA)	49
4.1.2.2	Ácido sulfúrico inhibido con Fucsina Básica (FB)	49
4.1.2.3	Ácido sulfúrico inhibido con Fast Green (FG)	50
4.1.2.4	Ácido sulfúrico inhibido con Benzotriazol (BTA)	50
4.1.3	Ácido cítrico	55
4.1.3.1	Ácido cítrico inhibido con Fucsina Ácida (FA)	57
4.1.3.2	Ácido cítrico inhibido con Fucsina Básica (FB)	57
4.1.3.3	Ácido cítrico inhibido con Fast Green (FG)	58
4.1.3.4	Ácido cítrico inhibido con Benzotriazol (BTA)	58
4.2	<i>RESULTADOS ELECTROQUÍMICOS. MEDIDAS DE CORRIENTE CONTINUA: CURVAS DE POLARIZACIÓN</i>	63
4.2.1	Ácido clorhídrico	63
4.2.1.1	Ácido clorhídrico inhibido con Fucsina Ácida (FA)	69
4.2.1.2	Ácido clorhídrico inhibido con Fast Green (FG)	72
4.2.1.3	Ácido clorhídrico inhibido con Benzotriazol (BTA)	77
4.3	<i>RESULTADOS ELECTROQUÍMICOS. MEDIDAS DE IMPEDANCIA</i>	92
4.3.1	Ácido clorhídrico	92
4.3.1.1	Ácido clorhídrico inhibido con Fucsina Ácida (FA)	99
4.3.1.2	Ácido clorhídrico inhibido con Fast Green (FG)	101
4.3.1.3	Ácido clorhídrico inhibido con Benzotriazol (BTA)	107
<b>5</b>	<b>DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS</b>	<b>119</b>
5.1	<i>RESULTADOS GRAVIMÉTRICOS</i>	121
5.2	<i>CURVAS DE POLARIZACIÓN</i>	124
5.3	<i>MEDIDAS DE IMPEDANCIA</i>	125
5.4	<i>RELACIONES DE KRAMERS-KRONIG (K-K)</i>	137
5.5	<i>ISOTERMAS DE ADSORCIÓN</i>	140
5.6	<i>ELECCIÓN DE LA ISOTERMA DE ADSORCIÓN</i>	154
5.7	<i>DESCRIPCIÓN DEL EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN DE ACUERDO CON LA ISOTERMA DE FRUMKIN</i>	159
5.8	<i>MODELOS MOLECULARES</i>	160
<b>6</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>169</b>
<b>7</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>175</b>

<b>ANEXO A: PARÁMETROS UTILIZADOS EN EL PROCEDIMIENTO DE AJUSTE EN LA SIMULACIÓN DE LOS DATOS DE CORRIENTE ALTERNA</b>	197
<b>ANEXO B: COMPARACIÓN DE MEDIDAS DE IMPEDANCIA OBTENIDAS EXPERIMENTALMENTE Y MEDIANTE CÁLCULO UTILIZANDO LAS RELACIONES DE <i>KRAMERS-KRONIG</i> (K-K)</b>	217
<i>B.1 ÁCIDO CLORHÍDRICO EN AUSENCIA DE INHIBIDOR</i>	219
<i>B.2 ÁCIDO CLORHÍDRICO INHIBIDO CON FUCSINA ÁCIDA (FA)</i>	222
<i>B.3 ÁCIDO CLORHÍDRICO INHIBIDO CON BENZOTRIAZOL (BTA)</i>	224
<b>ANEXO C: ISOTERMA DE <i>FRUMKIN</i> OBTENIDA UTILIZANDO DATOS GRAVIMÉTRICOS</b>	227
<i>C.1 ÁCIDO CLORHÍDRICO</i>	229
C.1.1 Poder de recubrimiento de la Fucsina Ácida (FA)	229
C.1.2 Poder de recubrimiento de la Fucsina Básica (FB)	234
C.1.3 Poder de recubrimiento del Fast Green (FG)	239
C.1.4 Poder de recubrimiento del Benzotriazol (BTA)	244
<i>C.2 ÁCIDO SULFÚRICO</i>	249
C.2.1 Poder de recubrimiento de la Fucsina Ácida (FA)	249
C.2.2 Poder de recubrimiento de la Fucsina Básica (FB)	254
C.2.3 Poder de recubrimiento del Fast Green (FG)	259
C.2.4 Poder de recubrimiento del Benzotriazol (BTA)	264
<i>C.3 ÁCIDO CÍTRICO</i>	269
C.3.1 Poder de recubrimiento de la Fucsina Ácida (FA)	269
C.3.2 Poder de recubrimiento de la Fucsina Básica (FB)	274
C.3.3 Poder de recubrimiento del Fast Green (FG)	279
C.3.4 Poder de recubrimiento del Benzotriazol (BTA)	284
<b>ANEXO D: DATOS TERMODINÁMICOS OBTENIDOS MEDIANTE LA ISOTERMA DE <i>FRUMKIN</i> UTILIZANDO RESULTADOS GRAVIMÉTRICOS</b>	289

<b>ANEXO E: ISOTERMAS DE DAMASKIN-PARSONS Y KASTENING-HOLLECK OBTENIDAS UTILIZANDO DATOS GRAVIMÉTRICOS</b>	335
<i>E.1 ÁCIDO CLORHÍDRICO</i>	337
E.1.1 Poder de recubrimiento de la Fucsina Básica (FB)	337
E.1.2 Poder de recubrimiento del Fast Green (FG)	337
E.1.3 Poder de recubrimiento del Benzotriazol (BTA)	338
<i>E.2 ÁCIDO SULFÚRICO</i>	345
E.2.1 Poder de recubrimiento de la Fucsina Ácida (FA)	345
E.2.2 Poder de recubrimiento del Fast Green (FG)	345
<i>E.3 ÁCIDO CÍTRICO</i>	348
E.3.1 Poder de recubrimiento de la Fucsina Ácida (FA)	348
E.3.2 Poder de recubrimiento de la Fucsina Básica (FB)	348
<b>ANEXO F: DATOS TERMODINÁMICOS OBTENIDOS MEDIANTE LAS ISOTERMAS DE FLORY-HUGGINS, DHAR-FLORY-HUGGINS Y BOCKRIS-SWINKELS UTILIZANDO RESULTADOS GRAVIMÉTRICOS</b>	351
<b>ANEXO G: ISOTERMA DE FRUMKIN OBTENIDA UTILIZANDO DATOS ELECTROQUÍMICOS</b>	385
<i>G.1 CORRIENTE CONTINUA EN SOLUCIÓN DE ÁCIDO CLORHÍDRICO</i>	387
G.1.1 Poder de recubrimiento del Fast Green (FG)	387
G.1.2 Poder de recubrimiento del Benzotriazol (BTA)	387
<i>G.2 CORRIENTE ALTERNA EN SOLUCIÓN DE ÁCIDO CLORHÍDRICO</i>	390
G.2.1 Poder de recubrimiento del Fast Green (FG)	390
<b>ANEXO H: ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN, UTILIZANDO LOS RESULTADOS DE LA PRESENTE INVESTIGACIÓN</b>	391

## RESUMEN

Se ha estudiado la corrosión del cobre y su inhibición con los ácidos clorhídrico, sulfúrico y cítrico, utilizando siete concentraciones que cubren el rango de 0,001 a 1,0 M, y a cuatro temperaturas 298, 308, 318 y 328 K. Se estudiaron los compuestos orgánicos cíclicos nitrogenados: Fucsina Ácida (FA), Fucsina Básica (FB), Fast Green (FG) y Benzotriazol (BTA) como inhibidores y se ensayaron doce concentraciones de dichos compuestos, cubriendo el intervalo de  $0,01 \times 10^{-3}$  a  $100 \times 10^{-3}$  M. Las técnicas experimentales utilizadas fueron la gravimetría, corriente continua e impedancia.

Las medidas de pérdida de peso muestran que la cantidad de cobre disuelto en ácido clorhídrico es unas tres o cuatro veces superior a la que se produce en presencia de los ácidos sulfúrico y cítrico; en estos dos últimos ácidos es similar. En general, las curvas de polarización muestran un comportamiento de *Tafel* en la rama anódica y la rama catódica está bastante polarizada. En algunos casos se observan oscilaciones en la densidad de corriente, que se han asociado a un mecanismo de formación y disolución de compuestos insolubles sobre el cobre.

Los diagramas de impedancia obtenidos en el potencial de circuito abierto, en general, muestran un comportamiento capacitivo, en el que hay un proceso de transporte de materia a bajas frecuencias que enmascara a los procesos de disolución y adsorción. Se han obtenido diagramas de impedancia que dibujan una línea recta a elevadas frecuencias, atribuida a un proceso de difusión en la capa que recubre la superficie del cobre. La línea se curva hacia el eje real a frecuencias intermedias, dibujando un cuarto de lemniscata. El diagrama se completa con una segunda línea recta a muy bajas frecuencias, y su presencia se atribuye a la difusión de alguna especie en la solución. Finalmente, se utilizaron las ecuaciones de *Kramers-Kronig (K-K)* para validar los datos experimentales de impedancia.

El mecanismo de inhibición se ha estudiado de forma convencional. Así, se han analizado las isothermas de adsorción más utilizadas en los estudios de inhibición de la corrosión. El término configuracional ( $f$ ), que indica la existencia de interacciones entre las moléculas de inhibidor cuando se adhieren a la superficie del cobre, se ha analizado utilizando la isoterma de *Frumkin*. Así mismo, la discusión se ha centrado en un modelo substitucional ( $\chi$ ) de adsorción; para ello se han utilizado las isothermas de *Flory-Huggins*, *Dhar-Flory-Huggins* y *Bockris-Swinkels*. Finalmente, se ha analizado la posibilidad de que los datos se pudieran modelar utilizando las isothermas de *Damaskin-Parsons* y *Kastening-Holleck*, estas ecuaciones suministran información sobre los dos parámetros  $f$  y  $\chi$  de las isothermas anteriores. La mejor aproximación se obtuvo utilizando la isoterma de *Frumkin*.

Por último, el estudio se completa mediante un cálculo basado en modelos moleculares. Se determinó el área proyectada de las moléculas de los cuatro inhibidores ensayados, con el objeto de elucidar la posible orientación del inhibidor en el proceso de adsorción.

# **.1 Introducción**





# 1 INTRODUCCIÓN

El cobre y sus aleaciones son materiales ampliamente utilizados en aplicaciones tecnológicas como son la industria química, la industria naval, la industria de producción y distribución de energía —los cortocircuitos en instalaciones eléctricas son incidentes habituales—, la industria de la construcción como cubiertas de cobre en edificios y tuberías para agua sanitaria, en la fabricación de equipos como son los intercambiadores de calor y sistemas domésticos de aire acondicionado [1,2], en sistemas electrónicos y de telefonía, merece ser destacada la corrosión microbiológica del cobre en torretas de telefonía móvil —en la actualidad, es una tendencia generalizada sustituir las tomas de tierra de cobre profundas, por mallas de cobre colocadas a poca profundidad en zonas con actividad biológica—, en circuitos impresos [3], en la industria sanitaria [4,5], en aplicaciones médicas como son los dispositivos intrauterinos (DIU-Cu) [6,7], y como amalgamas en aplicaciones odontológicas [8,9], en obras de arte, por ejemplo, planchas calcográficas pertenecientes al patrimonio histórico artístico [10], en objetos ornamentales expuestos al aire libre y en museos [11], entre otros.

Aunque el cobre es un metal relativamente noble, la contaminación ambiental produce corrosión en el mismo (pátina). El empañamiento del cobre tiene una influencia negativa en las propiedades eléctricas y en los aspectos decorativos debido a la pérdida del brillo metálico. Como regla general, la capa de pátina formada sobre el cobre tiene estructura dúplex, formada por una capa interna de cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) y una capa externa de tenorita ( $\text{CuO}$ ) e hidróxido de cobre (II) [ $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ] en atmósferas sin contaminar, o por una capa interna de calcosina ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) y una capa externa de covelita ( $\text{CuS}$ ) en atmósferas industriales con contaminación de dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) [12].

Los tratamientos químicos y la limpieza a que son sometidos tanto los materiales base para facilitar su conformación y unión, como los productos terminados, en la mayoría de las ocasiones son agresivos con el medio ambiente y, a su vez, causan problemas de degradación del material en tiempos muy cortos de servicio. Estos procesos se agravan

debido a los tratamientos térmicos que sufre el material durante el proceso de soldadura. Por tanto, es interesante dar respuesta a esta problemática industrial, desde el punto de vista de la limpieza del cobre.

Tradicionalmente, en los baños de decapado del cobre se utiliza Benzotriazol (BTA) como inhibidor de la corrosión, dicho compuesto es nocivo para la salud y presenta propiedades cancerígenas. En la actualidad, existe gran interés en las diferentes industrias que utilizan el cobre por encontrar una alternativa al BTA que no sea perjudicial para la salud.

Los inhibidores de corrosión son sustancias químicas que añadidas en pequeña cantidad a un medio en el que se encuentra un material metálico retrasan y/o reducen la corrosión de éste. La selección del inhibidor apropiado para un ambiente y metal específicos es de la mayor importancia, ya que un inhibidor que protege a un metal puede acelerar la corrosión de otro metal en idénticas condiciones experimentales [13].

El fenómeno de empañamiento del cobre se puede evitar mediante el uso de inhibidores de corrosión [14,15]. El tratamiento químico con ácidos minerales es un procedimiento ampliamente utilizado para la limpieza del cobre y es muy común utilizar un inhibidor para reducir la velocidad de corrosión. La temperatura es un parámetro importante en los procesos de limpieza del cobre y, así, es de importancia práctica encontrar un inhibidor con la adecuada eficacia a elevada temperatura.

Se conoce que las aminas son inhibidores de la corrosión del acero [16—19]. La presencia de un heteroátomo en un compuesto orgánico con enlaces insaturados origina un proceso de adsorción sobre la superficie metálica que reduce su disolución [20].

La efectividad de diferentes inhibidores de corrosión ha sido estudiada como una función de la densidad electrónica del átomo donador en la molécula del inhibidor [21], de la estructura de la molécula y de su tamaño [22]. El modelado molecular es una técnica adecuada para estudiar la interacción molecular en el intervalo entre 1 Å y 100 Å [23—25].

## 1.1 CORROSIÓN DEL COBRE EN SOLUCIÓN DE ÁCIDO CLORHÍDRICO

La corrosión del cobre en solución de ácido clorhídrico ha sido ampliamente estudiada en la literatura por diferentes investigadores [26—43]. Existe unanimidad entre los diferentes investigadores en que los cloruros, los complejos ( $\text{Cu—CuCl}_2^-$ ) y los productos insolubles son los parámetros que controlan el proceso de corrosión, la difusión de las diferentes especies solubles, principalmente  $\text{CuCl}_2^-$ , controlan la cinética del proceso de corrosión. En general, el cobre se oxida formando complejos clorados de cobre (I), a una velocidad que depende de la concentración de cloruro existente y es independiente del pH y de la transferencia de masa.

En el estudio de la disolución anódica del cobre en solución de ácido clorhídrico, es frecuente encontrar en una representación:  $E$  vs  $i_{corr}$  (curva de polarización), donde  $E$  es el potencial aplicado y la  $i_{corr}$  es la densidad de corriente obtenida, que la  $i_{corr}$  aumenta a medida que lo hace el potencial y, posteriormente, definir un rellano de pasividad. Por tanto, tiene interés plantearse el cálculo de los parámetros cinéticos que definen dicho proceso de disolución y posterior pasivación del material.

Habitualmente, el mecanismo de disolución del cobre en medio cloruro de concentración inferior a 1,0 M se expresa mediante las reacciones siguientes:



donde la constante de equilibrio es:  $K = 6,61 \times 10^{-2}$  [33].

La primera etapa, Ecuación (1), es una transferencia electrónica en la que un ion cloruro participa en la formación de la especie  $\text{CuCl}$  adsorbida sobre la superficie del cobre [26, 27,36]. La segunda etapa, Ecuación (2), es una reacción química en la que la

especie  $\text{CuCl}$  participa en la formación del complejo  $\text{CuCl}_2^-$ . *Lee y Nobe* [32] indican que la Ecuación (1) está en equilibrio y han obtenido una expresión de la densidad de corriente del proceso de corrosión. Recientemente, *Barcia* y colaboradores [41] han utilizado una ecuación de segundo grado para obtener la expresión de la densidad de corriente. Los autores han supuesto que el  $\text{CuCl}$  es un compuesto insoluble que se adsorbe sobre la superficie del electrodo siguiendo la isoterma de *Langmuir*:  $kc = \theta/(1-\theta)$ , donde  $k$  es la constante de equilibrio de la reacción de adsorción,  $c$  es la concentración de la especie adsorbida, y  $\theta$  el grado de recubrimiento de la superficie metálica; el valor de  $\theta$  lo suponen muy pequeño ( $\theta \ll 1$ ). Los autores, para obtener una expresión simplificada de la densidad de corriente suponen, además, que el proceso de transporte de materia es debido solamente al complejo  $\text{CuCl}_2^-$  [39,41,42].

*Diard* y colaboradores [37,38] han criticado el supuesto que la superficie de cobre estuviese libre de  $\text{CuCl}$ , en particular, a potenciales de la curva de polarización alejados del potencial de circuito abierto ( $E_{\text{corr}}$ ), próximos al rellano de pasividad, y han obtenido una expresión más general suponiendo la existencia de dicho compuesto ( $\text{CuCl}$ ) insoluble.

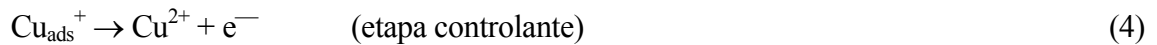
A concentraciones superiores a 1,0 M de ácido clorhídrico se ha observado abundante formación de otros complejos clorados, tales como  $\text{CuCl}_3^{2-}$  [34].

## 1.2 CORROSIÓN DEL COBRE EN SOLUCIÓN DE ÁCIDO SULFÚRICO

El cobre también ha sido estudiado utilizando solución de ácido sulfúrico [44—55]. A bajas concentraciones de ácido sulfúrico la disolución del cobre es el principal proceso anódico. Sin embargo, a mayores concentraciones del ácido tiene lugar una pasivación del metal. El proceso de pasivación se ha relacionado con la formación de una capa de óxido de cobre (I) ( $\text{Cu}_2\text{O}$ , cuprita) y otra de óxido de cobre (II) ( $\text{CuO}$ , tenorita). Por otra parte, experimentos realizados utilizando técnicas como el

electrodo de disco rotatorio (RDE) y el anillo de disco rotatorio (RRDE) han permitido proponer un mecanismo más general consistente en un proceso de disolución-precipitación. La cuprita y tenorita formadas durante la polarización anódica en contacto con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pueden sufrir transformaciones a  $\text{Cu}$ ,  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$  y  $\text{CuSO}_4$ . También se ha propuesto que la pasivación tiene lugar a través de la formación y crecimiento de una capa de  $\text{CuSO}_4$  en lugar de la correspondiente cuprita [52].

A elevadas concentraciones de ácido sulfúrico se produce el ataque del cobre:



donde  $\text{Cu}_{\text{ads}}^+$  es una especie adsorbida a la superficie del cobre que no difunde hacia el seno de la disolución.

La acumulación de iones  $\text{Cu}^{2+}$  en la interfase  $\text{Cu}-\text{H}_2\text{SO}_4$  origina su difusión hacia la disolución. Sin embargo, esta difusión puede ser demasiado lenta debido a la viscosidad del  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Para mantener la neutralidad eléctrica de la interfase, tiene lugar una migración de protones  $\text{H}^+$  hacia la disolución, que ocasiona un descenso local del pH en las proximidades de la superficie del cobre y, favorece la formación de óxido de cobre:



Sin embargo, estos óxidos son inestables termodinámicamente en medio ácido y, por tanto, tiene lugar el ataque químico:



De acuerdo con *Moreira y colaboradores* [48], no se puede descartar la posibilidad de que el ion  $\text{Cu}^{2+}$  interactúe con el ion  $\text{SO}_4^{2-}$  precipitando  $\text{CuSO}_4$ , resultando una capa pasiva con estructura dúplex: una capa interna formada por una mezcla de óxidos de cobre y una capa externa de  $\text{CuSO}_4$ .

### **1.3 CORROSIÓN DEL COBRE EN SOLUCIÓN DE ÁCIDO CÍTRICO**

En los tratamientos químicos de limpieza y decapado del cobre y sus aleaciones es frecuente la utilización de ácidos orgánicos [56]. La fuerte acidez de los ácidos minerales permite una rápida y, también, económica limpieza de los materiales de base cobre. Sin embargo, los ácidos orgánicos tienen la ventaja de que siendo menos agresivos que los ácidos minerales, permiten la formación de complejos metálicos, no son peligrosos, son fáciles de manipular y son ecológicamente aceptables [57—59].

### **1.4 MECANISMO DE INHIBICIÓN DEL BENZOTRIAZOL (BTA) EN LA CORROSIÓN DEL COBRE**

A pesar de que el cobre es un metal relativamente noble, reacciona fácilmente en ambientes que contienen oxígeno y, es conocido que el óxido formado suministra escasa protección al metal. Esta situación ha motivado que se realicen numerosas investigaciones encaminadas a estudiar la formación o reducción de las capas de óxido [60—75]. En general, la capa de óxido tiene estructura dúplex, formada por una capa interna de cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) seguida de una capa más externa de tenorita ( $\text{CuO}$ ) y  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , dependiendo del potencial del metal.

La escasa protección que suministra la capa de óxido formada sobre el metal, ha motivado la utilización del Benzotriazol (BTA) como inhibidor de la corrosión del

cobre. Otra importante aplicación del BTA es como aditivo en los baños electrolíticos, para mejorar la homogeneidad del recubrimiento [76].

El mecanismo de inhibición del BTA en la corrosión del cobre ha sido muy estudiado desde los trabajos pioneros de *Cotton* y colaboradores en los años sesenta [77—79]. Básicamente, se han propuesto dos mecanismos: (a) uno consiste en la adsorción química de moléculas sencillas de BTA sobre la superficie del cobre [80—82]; y (b) el otro consiste en la formación de un recubrimiento de tipo polímero con los iones complejos Cu(I) y  $(\text{Cu}^+\text{BTA}^-)_n$  [83—86]. En dicho complejo los electrones  $\pi$  están deslocalizados en el benceno y en los anillos triazoles [87—89]. El mecanismo (a) está favorecido en soluciones de bajo pH, a potenciales de electrodo negativos, y a baja concentración de inhibidor; mientras que el mecanismo (b) está favorecido en soluciones con elevado pH, a potenciales de electrodo positivos, y a elevadas concentraciones de inhibidor [90]. Recientemente, *Brusic* y colaboradores [91,92], han confirmado la formación de compuestos poliméricos del tipo  $(\text{Cu}^+\text{BTA}^-)_n$  en los que la protección es proporcional al grado de polimerización. Las capas que crecen más lentamente son más delgadas y la estructura más polimerizada. La protección es el resultado de una inhibición eficaz de la reacción de reducción de oxígeno ( $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ ), o bien haciendo a los iones Cu(I) existentes en los productos de corrosión más estables [78,93].

De acuerdo con el modelo, generalmente aceptado, propuesto por *Cotton* y *Scholes* [79] y modificado por *Rubim* y colaboradores [87], la pérdida del hidrógeno del grupo imino transforma a cada molécula de BTA en su ion  $\text{BTA}^-$  con una estructura conjugada de electrones  $\pi$  deslocalizados sobre los tres átomos de nitrógeno. Cada  $\text{BTA}^-$  está unido a dos iones  $\text{Cu}^+$  formando un compuesto insoluble tipo polímero. *Holander* y *May* [94] han propuesto un modelo que considera enlaces d- $\pi$  entre el Cu(I) y el anillo de los triazoles. Por otra parte, *Lu* y *Shim* [95] indican que el enlace d- $\pi$  es poco significativo entre el Cu(I) y el anión triazol.

Habitualmente, se supone que la capa de cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) que recubre al cobre es necesaria como sustrato para la adsorción del BTA y la existencia de iones  $\text{Cu}^+$  para la formación del complejo  $\text{Cu(I)}\text{---BTA}$  [83,96—101], aunque se ha comprobado que se puede formar la capa sobre una superficie de cobre exenta de cuprita [91,99].

La estructura y composición de la capa protectora se ha estudiado mediante elipsometría [102], espectroscopía de infrarrojos [83,88], microscopía electrónica [99], espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) [99,103—105], entre otras técnicas. También se han realizado medidas de impedancia para estudiar la capa formada en presencia de BTA [60,90,100,103—107].

*Modestov* y colaboradores [100] han indicado que la presencia de BTA favorece la formación de una película de  $\text{Cu}_2\text{O}$  a potenciales de hasta 0,5 V más negativos que en ausencia de inhibidor.

## 1.5 TÉCNICA DE IMPEDANCIA APLICADA AL SISTEMA COBRE-ÁCIDO CÍTRICO

A continuación se hace una breve descripción de la técnica de impedancia, EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) aplicada al sistema cobre—ácido cítrico. La Figura 1 muestra seis diagramas en los que se analiza, de forma muy resumida, el proceso de corrosión del cobre utilizando como electrolito una solución de ácido cítrico.

El cobre, con la composición química que se indica más adelante, se sumergió en una solución aireada de ácido cítrico de concentración 0,5 M. La temperatura de ensayo fue 308 K y las medidas de impedancia se realizaron en el potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ) en ausencia de inhibidor y después de 48 horas de inmersión.



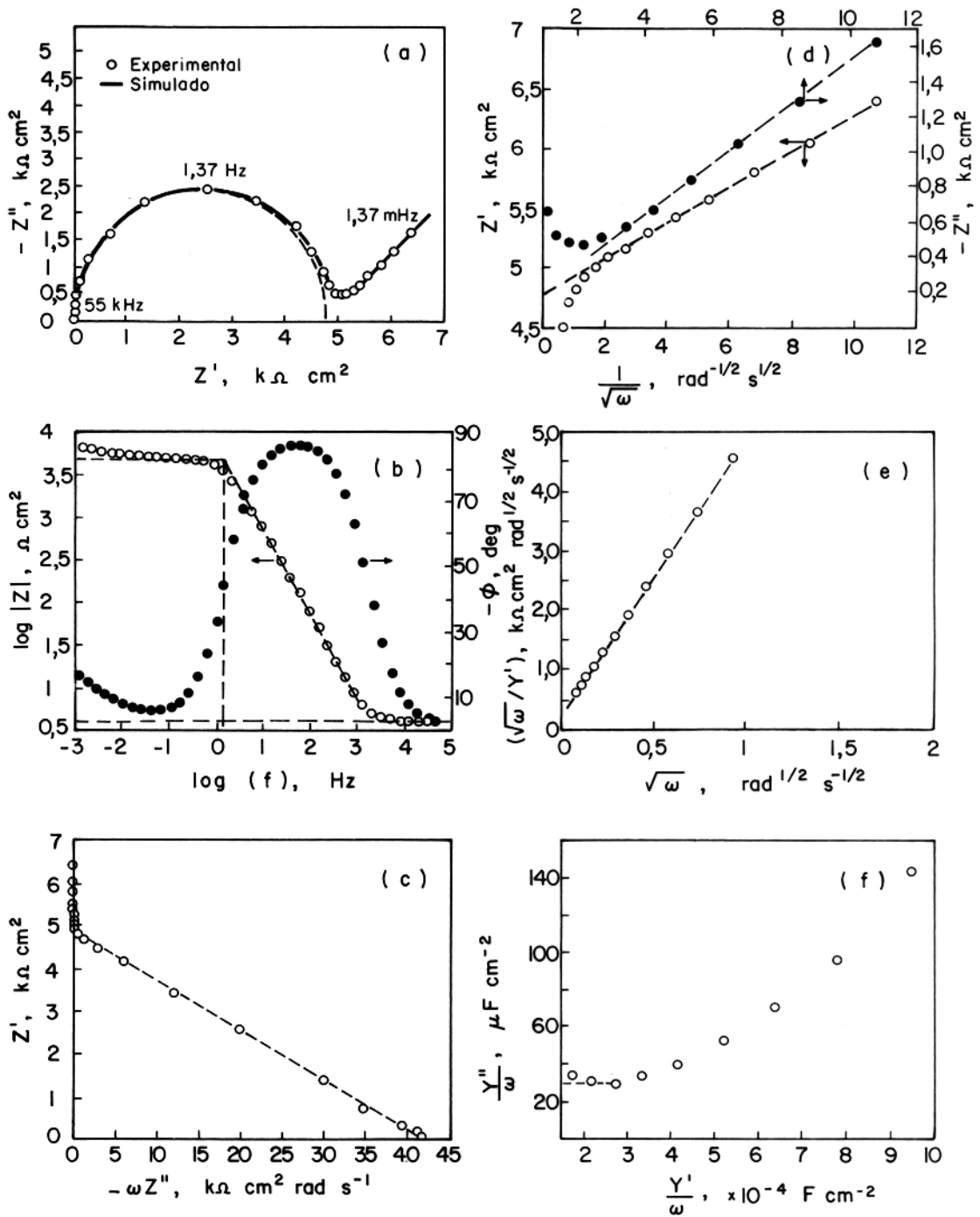


Figura 1. Datos de impedancia del cobre sumergido en solución aireada de ácido cítrico 0,5 M, en ausencia de inhibidor, tiempo de ensayo 48 horas y temperatura 308 K.

(a)  $-Z''$  frente a  $Z'$  (diagrama de Nyquist). La Figura 1a muestra  $-Z''$  frente a  $Z'$ , también llamado *diagrama de impedancia* o *plano complejo*. Tradicionalmente, en los ensayos de corrosión el comportamiento capacitivo se dibuja en el primer cuadrante del plano complejo [108—110].

La Figura 1a muestra un semicírculo bien definido a elevadas frecuencias y una pequeña “cola” a bajas frecuencias. También se incluyen los datos obtenidos en la simulación. La simulación se realizó utilizando el circuito eléctrico equivalente de la Figura 2, propuesto por *Randles* [111] y los parámetros indicados en la Tabla I.  $R_s$  es la resistencia del electrolito,  $C_{dl}$  es la capacidad de la doble capa electroquímica,  $R_{ct}$  es la resistencia de transferencia de carga y  $Z_w$  es la impedancia de *Warburg*. El parámetro  $Z_w$  está relacionado con el coeficiente de *Warburg* ( $\sigma$ ) mediante la expresión [108—110]:

$$Z_w = (1-j)\sigma/\omega^{1/2} \quad (9)$$

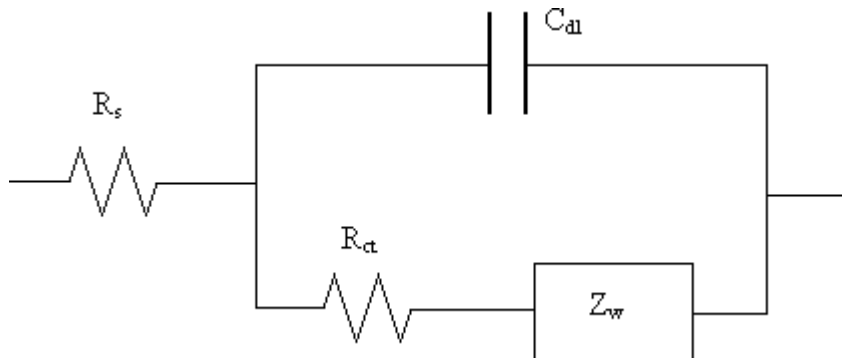


Figura 2. Circuito eléctrico equivalente de *Randles* utilizado para simular los datos de impedancia de la Figura 1.

Tabla I. Parámetros utilizados en la simulación de los datos de la Figura 1.

$R_s, \Omega \text{ cm}^2$	$R_{ct}, \Omega \text{ cm}^2$	$C_{dl}, \times 10^{-6} \text{ F/cm}^2$	$\sigma, \Omega \text{ cm}^2/\text{s}^{1/2}$
35,8	4774,92	24,16	150,02

El valor de  $R_s$  se puede obtener del punto de corte del semicírculo con el eje de abscisas a  $\omega \rightarrow \infty$ ,  $R_s \sim 36 \Omega \text{ cm}^2$ . El valor de  $R_{ct}$  y que, en general, también se puede denominar  $R_p$  (Resistencia de Polarización) se puede obtener de la extrapolación del diámetro del semicírculo (línea de trazos en la Figura 1a) [112],  $R_{ct} \sim 4800 \Omega \text{ cm}^2$ . El semicírculo de la Figura 1a se puede asociar con la velocidad de corrosión del cobre. Se puede asumir, como una aproximación, que el parámetro  $R_{ct}$ , o  $R_p$ , es inversamente proporcional a la densidad de corriente del proceso de corrosión ( $i_{corr}$ ). De acuerdo con la ecuación de *Stern y Geary* [113]:

$$i_{corr} = B/R_p \quad (10)$$

donde  $B = \beta_a \beta_c / 2,3(\beta_a + \beta_c)$ ,  $\beta_a$  y  $\beta_c$  son las pendientes anódica y catódica de *Tafel*, respectivamente, obtenidas mediante el trazado completo de una curva de polarización de corriente continua. La determinación de  $R_{ct}$  a diferentes tiempos de ensayo permite hacer una evaluación de la velocidad de corrosión. Finalmente, utilizando las leyes de *Faraday* se determina la pérdida de peso y que resultó ser de  $\sim 3,5 \times 10^3 \text{ mg/m}^2 \text{ día}$  (mmd). Se utilizó un valor de la constante  $B$  de 29 mV.

El parámetro  $C_{dl}$  se puede obtener de la relación siguiente:

$$C_{dl} = 1/(R_{ct} \omega_{max}) \quad (11)$$

donde  $\omega_{max}$  es la frecuencia angular, en rad/s, ( $\omega_{max} = 2\pi f_{max}$ ),  $f_{max}$  es la frecuencia aplicada definida en el “máximo” del semicírculo, donde  $-Z''$  es máxima

( $f_{\max} = 1,37$  Hz, ver Figura 1a),  $C_{dl} \sim 24 \times 10^{-6}$  F/cm<sup>2</sup>. El valor bajo del parámetro  $C_{dl}$  se puede asociar con la formación de un compuesto cobre—citrato insoluble.

El tiempo de relajación o constante de tiempo del proceso de transferencia de carga a elevadas frecuencias ( $\tau_{ef}$ ) se puede obtener de la expresión siguiente:

$$\tau_{ef} = 1/(\omega_{\max}) \quad (12)$$

resultando ser de  $\tau_{ef} \sim 0,12$  segundos. El valor de  $\tau_{ef}$  se puede obtener, también, de la expresión siguiente:

$$\tau_{ef} = R_{ct}C_{dl} \quad (13)$$

se obtiene así el valor de  $\tau_{ef} \sim 0,12$  segundos.

La pendiente de la cola definida a bajas frecuencias (Figura 1a) es aproximadamente la unidad. Este resultado indica un proceso de difusión a través del compuesto cobre—citrato insoluble formado sobre el substrato de cobre.

Por desgracia, la determinación de los valores correctos de  $R_{ct}$  y  $C_{dl}$  se puede complicar, a veces, debido a la propia geometría del electrodo objeto de estudio, a la rugosidad superficial del electrodo, a la formación de películas superficiales y, en general, a todos aquellos fenómenos que ocasionan una distribución desigual de la corriente sobre el electrodo [114,115]. Existen otros diagramas que permiten obtener, también, los parámetros del circuito equivalente de *Randles* (Figura 2). A continuación se hace una breve descripción de dichos diagramas.

(b)  $\log|Z|$  y  $-\phi$  frente a  $\log(f)$  (diagrama de Bode). Logaritmo del módulo de impedancia,  $\log|Z|$ , y  $-\phi$  frente a  $\log(f)$  (Figura 1b). Los puntos de corte de las líneas a  $f \rightarrow \infty$  y  $f \rightarrow 0$  son  $\log(R_s)$  y  $\log(R_s+R_{ct})$ , respectivamente,  $R_s \sim 36 \Omega \text{ cm}^2$  y  $R_{ct} \sim 4800 \Omega \text{ cm}^2$ . En el valor de la frecuencia de "corte" ( $f_{co}$ ) a elevadas frecuencias [ $\log(f_{co}) = 0,14$ ; ver línea de trazos en la Figura 1b] el parámetro  $\tau_{ef}$  se puede obtener de  $\tau_{ef} = 1/(f_{co})$ ,  $\tau_{ef} \sim 0,12$  segundos.

La Figura 1b,  $\log|Z|$  frente a  $\log(f)$ , muestra una pendiente de valor la unidad negativa ( $-1$ ) a elevadas frecuencias, lo que significa, como se ha indicado anteriormente, un comportamiento capacitivo. En general, se puede obtener información de las reacciones que tienen lugar sobre el electrodo, una pendiente de  $-0,50$  indica un proceso controlado por difusión y una pendiente de  $-1,0$  indica un comportamiento capacitivo.

(c)  $Z'$  frente a  $-\omega Z''$  (diagrama de Cole). Cole propuso la representación de  $Z'$  frente a  $-\omega Z''$  para calcular  $R_{ct}$  y  $\tau_{ef}$  (Figura 1c) [116]. La extrapolación de la región lineal a  $\omega \rightarrow 0$  con el eje de ordenadas suministra el valor de  $R_s + R_{ct}$  ( $R_s$  se obtuvo anteriormente en las Figuras 1a y 1b) así,  $R_{ct} \sim 4800 \Omega \text{ cm}^2$ . La pendiente de la línea recta es  $-R_{ct}C_{dl}$ . Este último producto es el valor de  $-\tau_{ef}$ ,  $\tau_{ef} \sim 0,12$  segundos. Adicionalmente, y utilizando la expresión  $\tau_{ef} = R_{ct}C_{dl}$ , se puede obtener el valor de  $C_{dl}$ , resultando ser  $C_{dl} \sim 25 \times 10^{-6} \text{ F/cm}^2$ .

(d)  $Z'$  y  $-Z''$  frente a  $\omega^{-1/2}$  (diagrama de Randles). Randles propuso la representación de  $Z'$  y  $-Z''$  frente a  $\omega^{-1/2}$  para obtener  $\sigma$  (Figura 1d) [111]. La pendiente de la línea recta suministra el valor de  $\sigma$ . Utilizando la representación de  $Z'$  frente a  $\omega^{-1/2}$ , se obtiene  $\sigma \sim 149 \Omega \text{ cm}^2/\text{s}^{1/2}$ , y utilizando la representación de  $-Z''$  frente a  $\omega^{-1/2}$ , se obtiene  $\sigma \sim 147 \Omega \text{ cm}^2/\text{s}^{1/2}$ . El parámetro  $\sigma$  se define como:

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 \sqrt{2}} \frac{1}{C\sqrt{D}} \quad (14)$$

donde  $R$  es la constante de los gases ( $8,3144 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),  $T$  es la temperatura absoluta (K),  $n$  es el número de oxidación en el proceso redox,  $F$  es la constante de Faraday ( $96.485 \text{ C mol}^{-1}$ ),  $D$  es el coeficiente de difusión de la especie controlante, y  $C$  su concentración en el electrolito. Si  $C$  permanece constante, entonces  $\sigma$  sólo depende del parámetro  $D$ . En este supuesto, elevados valores de  $\sigma$  indican que el proceso de difusión se

encuentra muy impedido. La representación de  $Z'$  o  $-Z''$  frente a  $\omega^{-1/2}$  suministra información sobre las reacciones existentes sobre el electrodo [110].

(e)  $\omega^{1/2}/Y'$  frente a  $\omega^{1/2}$  (diagrama de Sluyters-Rehbach y Sluyters). Sluyters-Rehbach y Sluyters utilizaron la representación de la admitancia para calcular  $R_{ct}$  y  $\sigma$  [117]. El diagrama consiste en representar  $\omega^{1/2}/Y'$  frente a  $\omega^{1/2}$  (Figura 1e). La pendiente de la región lineal es  $R_{ct}$  ( $R_{ct} \sim 4800 \Omega \text{ cm}^2$ ), y la extrapolación corta al eje de ordenadas en un punto que define el valor de  $\sigma$ ,  $\sigma \sim 150 \Omega \text{ cm}^2/\text{s}^{1/2}$ .

(f)  $Y''/\omega$  frente a  $Y'/\omega$  (diagrama de De Levie). De Levie utilizó, también, la admitancia para calcular  $C_{dl}$  mediante la representación de  $Y''/\omega$  frente a  $Y'/\omega$  (Figura 1f) [118].  $C_{dl}$  es el punto de corte de la extrapolación de la curva a  $\omega \rightarrow \infty$  con el eje de ordenadas,  $C_{dl} \sim 24 \times 10^{-6} \text{ F/cm}^2$ . Este diagrama se denomina, también, parte imaginaria de la capacidad frente a parte real de la capacidad ( $C''$  frente a  $C'$ ).

## **.2 Objetivos**





## **2 OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN**

Habitualmente, en las operaciones de limpieza y decapado del cobre en medio ácido se utiliza el Benzotriazol (BTA) como inhibidor de la corrosión. Se da la paradoja de que a pesar de que el BTA es el compuesto más utilizado en la inhibición de la corrosión del cobre y sus aleaciones, no existe una teoría universalmente aceptada acerca de su mecanismo de inhibición. La situación se ha agravado en los últimos tiempos, al detectar que la utilización indiscriminada del BTA produce serios problemas de salud, debido a que se ha encontrado que es cancerígeno. Este último problema ha obligado a buscar una alternativa al BTA en los procesos de inhibición de corrosión del cobre. El elevado poder de inhibición que presenta el BTA unido a su generalizada utilización como inhibidor del cobre, obligan a que cualquier alternativa al BTA sea necesaria compararla con éste inhibidor.

En la presente investigación se ha propuesto el estudio de tres compuestos orgánicos cíclicos nitrogenados: Fucsina Ácida (FA), Fucsina Básica (FB) y Fast Green (FG), como inhibidores de corrosión del cobre en soluciones de los ácidos clorhídrico, sulfúrico y cítrico. Así mismo y con fines comparativos, se estudió el inhibidor Benzotriazol (BTA) en los mismos medios ácidos y condiciones experimentales.

El estudio se ha abordado tanto desde un punto de vista clásico, utilizando la técnica gravimétrica de pérdida de peso, como mediante técnicas más modernas, como son las electroquímicas de corriente continua y alterna. En particular, esta última técnica (la impedancia) está necesitada de la utilización de forma sistemática de algoritmos que permitan cuantificar los diferentes procesos que tienen su sede en la interfase cobre—inhibidor. Por ejemplo, no se define un semicírculo que permita cuantificar de forma inequívoca la medida de la capacidad, tampoco son obvios el cálculo del proceso de corrosión a elevadas frecuencias ni la cuantificación del proceso de transporte de materia a bajas frecuencias.

Otro objetivo de esta investigación es analizar los datos de impedancia del cobre mostrando un proceso de difusión a elevadas frecuencias, caracterizado por un cuarto de lemniscata aplanado, y un segundo proceso de difusión a muy bajas frecuencias mostrando una línea recta la cual tiene una pendiente diferente del valor teórico de un comportamiento clásico de *Warburg* de 45°. También tiene interés aplicar las transformadas de *Kramers-Kronig (K-K)* para validar los datos de impedancia y que puedan ser utilizados a efectos de mecanismos de corrosión.

Parámetros fundamentales en el estudio de un inhibidor son la concentración del mismo y el efecto de la temperatura de ensayo. Es conocido que un aumento de la temperatura origina una mayor velocidad de corrosión metálica y, a su vez, puede modificar el proceso de adsorción—desorción. Así mismo, tiene interés determinar el grado de recubrimiento de la superficie metálica para cada concentración de inhibidor utilizada. Así, la investigación se ha planteado con el objetivo de conocer la influencia de la temperatura en el proceso de inhibición del cobre en medio ácido. Encontrar un inhibidor que presente una elevada eficacia a diferentes temperaturas tiene un interés práctico grande. Se ha abordado, también, el estudio de la concentración del inhibidor, poder indicar un valor de concentración de inhibidor por debajo del cual la inhibición se reduce drásticamente es de indudable valor práctico. Se pretende abordar el estudio haciendo un análisis de las diferentes isothermas de adsorción, comúnmente utilizadas en los estudios de inhibición de la corrosión.

No es correcto abordar el estudio de un inhibidor sin tener en cuenta la estructura molecular del mismo. Por ello, también es un objetivo de esta investigación analizar la relación entre el mecanismo de adsorción, la estructura molecular y la eficacia de inhibición de la Fucsina Ácida (FA), la Fucsina Básica (FB), el Fast Green (FG) y el Benzotriazol (BTA) como inhibidores de la corrosión del cobre en solución de los ácidos clorhídrico, sulfúrico y cítrico.

## **.3 Procedimiento experimental**



## 3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 3.1 MATERIAL

El cobre comercial utilizado tenía una dureza *Vicker* de  $\sim 120$  y la composición química era la siguiente, expresada en % en masa: 0,009 Sn;  $< 0,001$  As;  $< 0,001$  Bi; 0,003 Ni;  $< 0,001$  Fe; 0,015 Pb;  $< 0,001$  Mn; 0,010 P;  $< 0,0005$  Ag;  $< 0,001$  S;  $< 0,005$  C;  $< 0,002$  Sb;  $< 0,001$  Al; y el resto Cu ( $> 99,9495$ ).

El cobre había sido desoxidado con fósforo, con un bajo contenido residual de fósforo, tipo Cu-DLP, Norma ISO/R 1337.

Las probetas ensayadas en la presente investigación se cortaron, mediante cizalla, de planchas de cobre de espesor 1,0 mm.

A las diferentes probetas ensayadas se les aplicó el mismo acabado superficial. Consistió en un pulido mecánico manual con papel de lija, de carburo de silicio (SiC) y con diferentes tamaños de grano, 120, 400 y 600, sucesivamente. A continuación se desengrasaron con acetona, se limpiaron con algodón empapado de etanol y, finalmente, se secaron a temperatura ambiente.

### 3.2 ELECTROLITOS

Los electrolitos utilizados fueron: ácido clorhídrico (HCl), químicamente puro de riqueza 35 % y densidad  $1,18 \text{ g/cm}^3$ ; ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), de riqueza 96 % y densidad  $1,83 \text{ g/cm}^3$ ; y ácido cítrico ( $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) ácido 2-hidroxi 1, 2, 3 propano

tricarboxílico ( $\text{HCO}_2\text{-CH}_2\text{-C(OH)-CO}_2\text{H-CH}_2\text{-CO}_2\text{H}$ )—, de peso molecular 192,13. Los tres ácidos ensayados eran de la marca *Panreac*.

La Tabla II contiene las siete concentraciones de los ácidos ensayadas. A estos electrolitos, cuando se ensayan en ausencia de inhibidor, se les denomina soluciones en blanco.

Tabla II. Concentración de ácido ensayada.

Ácido	Concentración, mol/l						
Clorhídrico	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1	0,5	1
Sulfúrico	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1	0,5	1
Cítrico	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1	0,5	1

### 3.3 INHIBIDORES DE CORROSIÓN

Se estudiaron cuatro compuestos orgánicos cíclicos nitrogenados como inhibidores de la corrosión del cobre: Fucsina Ácida (FA) ( $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_9\text{S}_3\text{Na}_2$ ); Fucsina Básica (FB) ( $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3 \cdot \text{HCl}$ ), también conocida como Magenta; Fast Green (FG) ( $\text{C}_{37}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{S}_3\text{Na}_2$ ); y 1H-Benzotriazol (BTA) ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$ ).

La Tabla III muestra algunas características de los inhibidores. Los inhibidores Fucsina Ácida (FA) y Fucsina Básica (FB) ensayados eran productos comerciales de la marca *Panreac*. El inhibidor Fast Green (FG) ensayado era producto comercial de la marca *Fluka Chemie AG* y el Benzotriazol (BTA) era producto comercial de la marca *Merck*. Todos ellos de calidad Reactivo para Análisis. Estos compuestos se añadieron a las soluciones ácidas.



La Tabla VI indica las concentraciones de inhibidor utilizadas en los ensayos electroquímicos de corriente alterna.

Tabla VI. Concentración de inhibidor ensayada en los experimentos de corriente alterna.

Inhibidor	Concentración inhibidor, $\times 10^{-3}$ mol/l							
FA	1	5	-	-	-	-	-	-
FG	1	2	3	4	5	10	20	30
BTA	1	5	-	-	-	-	-	-

Los ensayos se realizaron a cuatro temperaturas diferentes 298, 308, 318 y 328 K. Se utilizó un baño termostatzado de la marca *Bunsen, Serie BD*, con una precisión de  $\pm 1$  %.

Las Figuras 3—6 muestran la estructura molecular de los cuatro inhibidores ensayados.



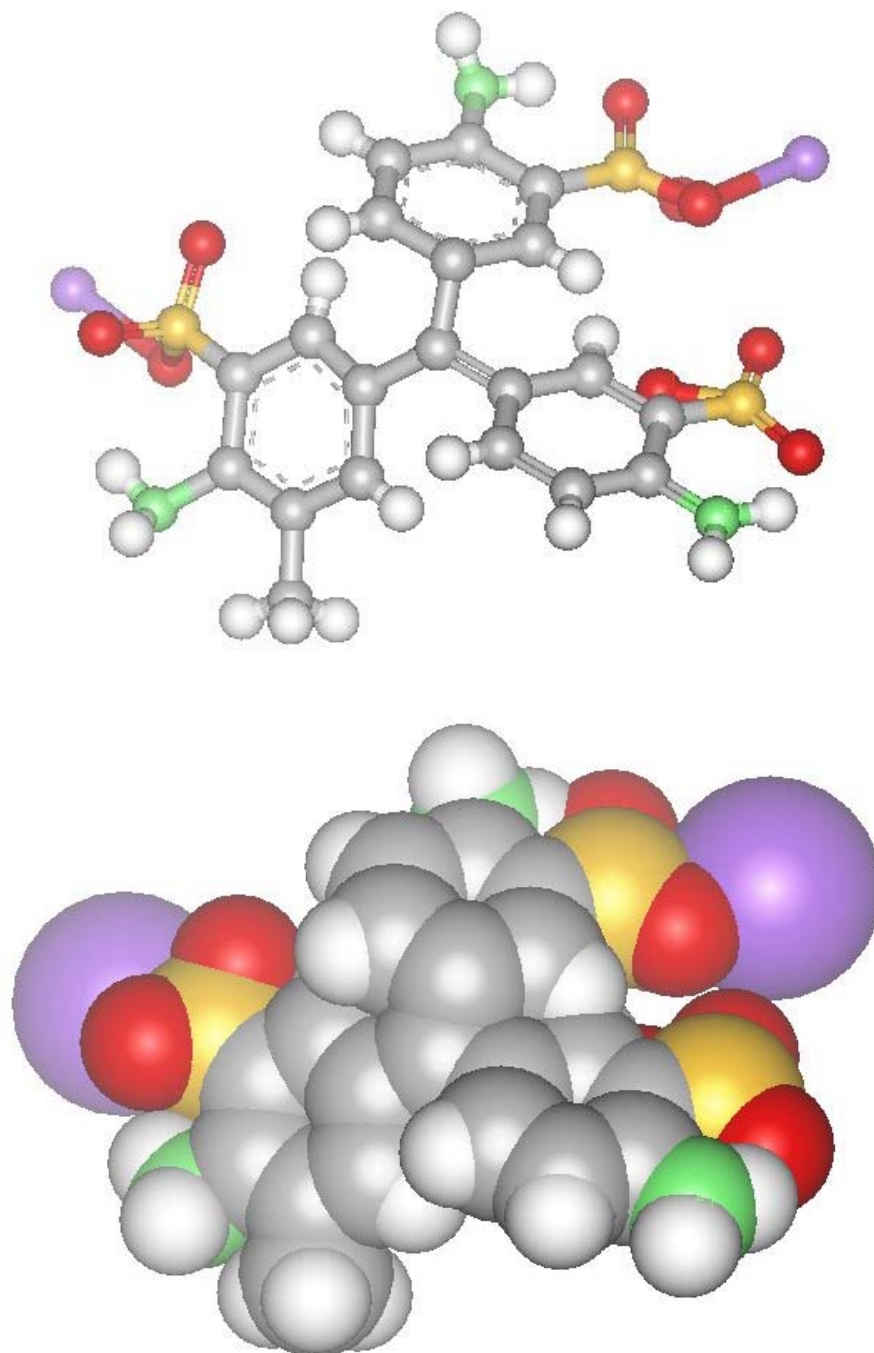


Figura 3. Formula desarrollada de la Fucsina Ácida (FA).

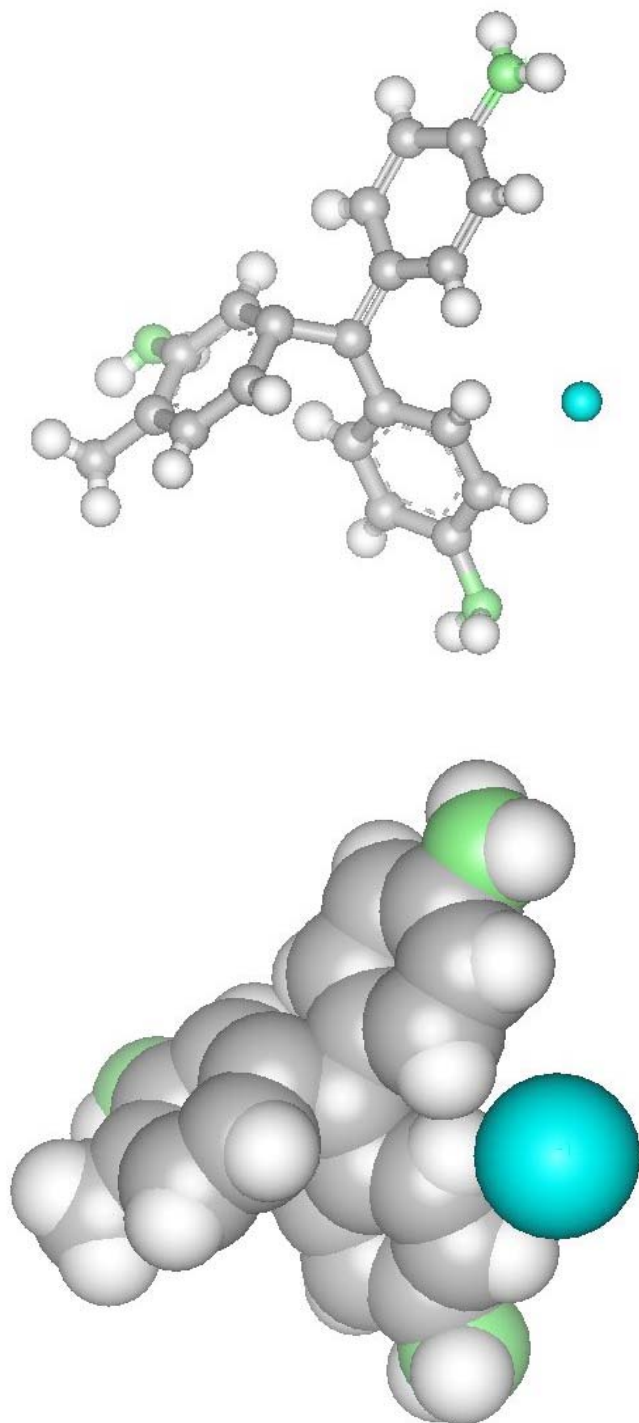


Figura 4. Formula desarrollada de la Fucsina Básica (FB).

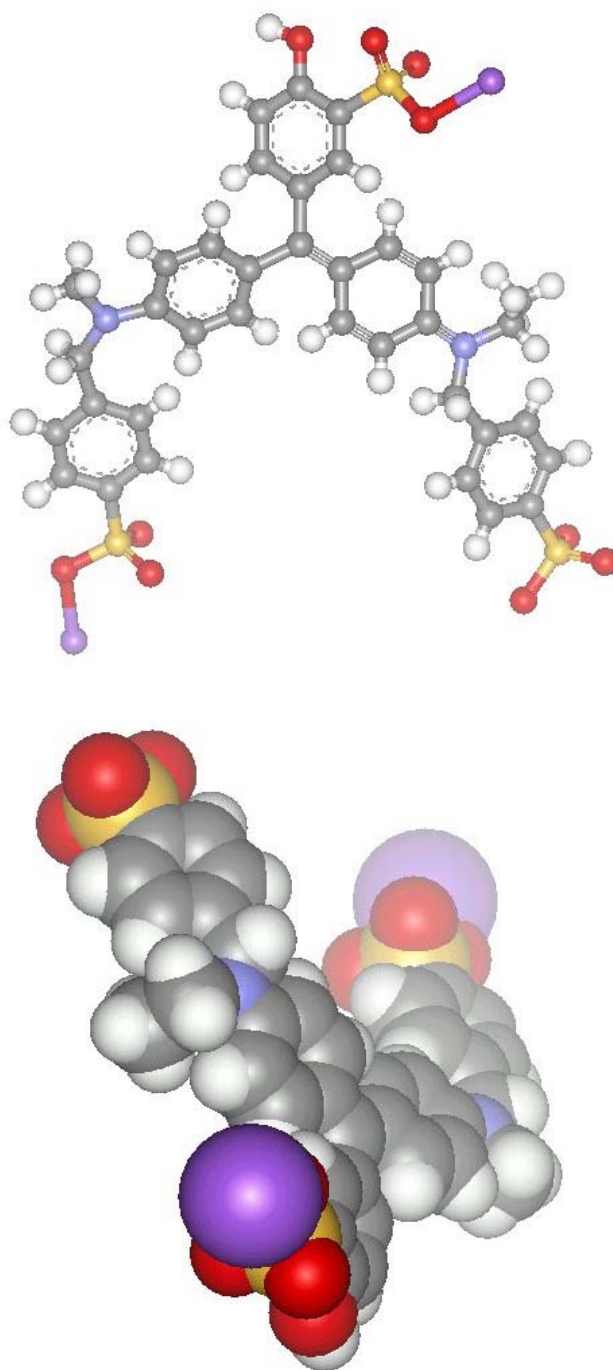


Figura 5. Formula desarrollada del Fast Green (FG).

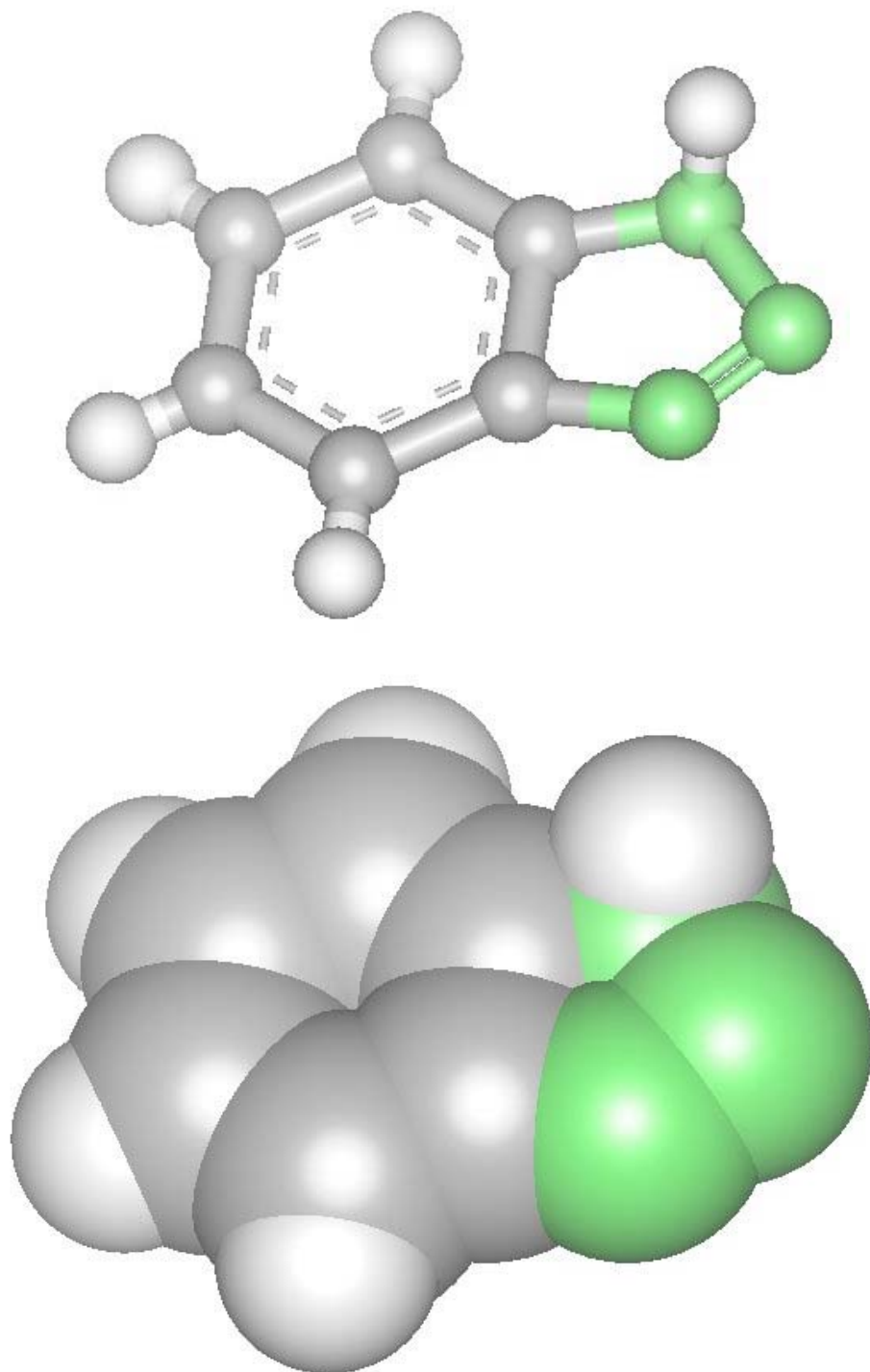


Figura 6. Formula desarrollada del Benzotriazol (BTA).

### 3.4 TÉCNICAS EXPERIMENTALES

#### 3.4.1 ENSAYOS GRAVIMÉTRICOS

Se realizaron ensayos gravimétricos obteniendo medidas al comienzo del ensayo y al cabo de 3 horas de experimentación, después de eliminar los productos de corrosión existentes sobre la superficie del cobre. Para eliminar los productos de corrosión se utilizó ácido sulfúrico al 10 %, de acuerdo con el procedimiento descrito en la Norma ASTM G-1. Todos los ensayos se realizaron por triplicado. Así, la velocidad de corrosión determinada gravimétricamente, expresada en  $\text{mg}/\text{m}^2$  día (mmd), es el promedio del valor de tres probetas ensayadas en condiciones experimentales aparentemente idénticas. La reproducibilidad de los resultados fue superior al 95 %. Se utilizó una balanza analítica de la marca *Mettler Toledo, modelo AT-261*, con una precisión de  $\pm 0,01$  mg.

Para el cálculo de la velocidad de corrosión se utilizó la expresión siguiente:

$$\text{Velocidad de corrosión (mg/m}^2 \text{ día, —mmd—)} = 2,4 \times 10^8 (\Delta P/A t)$$

donde  $\Delta P$  es la diferencia entre el peso final ( $P_{\text{fin}}$ ) y el peso inicial ( $P_{\text{ini}}$ ) ( $\Delta P = P_{\text{fin}} - P_{\text{ini}}$ ),  $A$  es el área de la probeta de cobre utilizada ( $50 \text{ cm}^2$ ),  $t$  es el tiempo de duración del ensayo (3 horas) y el valor  $2,4 \times 10^8$  es una constante según la Norma ASTM G-1.

Se utilizaron probetas de dimensiones  $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ . Así, la superficie ensayada de cobre fue de  $25 \text{ cm}^2$  por cada cara de la probeta, resultando una superficie total de ensayo de  $50 \text{ cm}^2$ . Las probetas se sumergieron en un vaso de precipitados que contenía 250 ml del electrolito objeto de estudio. Posteriormente, el vaso de precipitados junto

con las tres probetas de cobre en su interior se sumergieron en un baño termostatzado, para realizar los ensayos a temperatura constante.

La eficacia de los inhibidores (EI), en porcentaje —%—, se determinó mediante la expresión siguiente:

$$\text{Eficacia inhibidor (EI, \%)} = [(v_{\text{aus}} - v_{\text{pre}}) / v_{\text{aus}}] \times 100$$

donde  $v_{\text{aus}}$  y  $v_{\text{pre}}$  son las velocidades de corrosión en ausencia y presencia de inhibidor, respectivamente.

La Figura 7 muestra una fotografía del tipo de probeta utilizada en los ensayos gravimétricos.

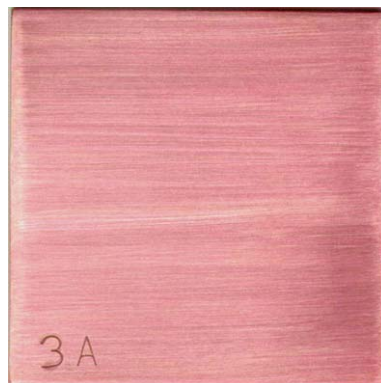


Figura 7. Fotografía de una probeta de cobre utilizada en los ensayos gravimétricos.

La Figura 8 muestra un vaso de precipitados de vidrio y la disposición de tres probetas de cobre en su interior.



Figura 8. Disposición de tres probetas de cobre utilizadas en los ensayos gravimétricos.

### 3.4.2 ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS

Se obtuvieron diagramas de impedancia en el potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ), en condiciones estáticas, utilizando la técnica de impedancia electroquímica, EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) en un intervalo de frecuencia de 65 kHz a 1 mHz y con un barrido de frecuencia de 5 pasos/década.

Las medidas de EIS se obtuvieron después de 3 horas de inmersión —también se realizaron medidas a 12, 24, 48 y 96 horas—, del electrodo de cobre en las distintas soluciones ácidas en ausencia y presencia inhibidor. La solución electrolítica se había desaireado burbujeando nitrógeno (de elevada pureza) durante 2 horas, con anterioridad a la adquisición de las medidas de impedancia, y durante su realización. El volumen utilizado de electrolito fue de 250 ml. Se utilizó una célula electrolítica tipo *Green*, recomendada en la Norma ASTM G-1, que contiene tres bocas. Posteriormente y al objeto de realizar los ensayos a temperatura constante, la célula electrolítica se sumergió en un baño termostatzado.

El método EIS consistió en imponer 10 mV de amplitud de voltaje. Se utilizó un analizador de la función de transferencia de la marca *Solartron, modelo 1255 FRA* (Frequency Response Analyzer) conectado a un potenciostato/galvanostato de la marca *Solartron, modelo 1286 EI* (Electrochemical Interface). El FRA y el EI estaban conectados a un ordenador de la marca IBM y mediante el programa *ZPLOT* de *Scribener* se capturaban y procesaban los datos. Se utilizó la configuración clásica de tres electrodos: (1) el electrodo de trabajo fue la probeta de cobre objeto de estudio, con una superficie de 1 cm<sup>2</sup>; (2) se utilizó una malla de platino como contraelectrodo; y (3), finalmente, se utilizó un electrodo saturado de calomelanos (ESC) como referencia.

Como electrodo de trabajo se utilizó una probeta de cobre de 2 cm × 2 cm; para hacer la conexión eléctrica al equipo EIS se unió a un vástago de alambre de acero



inoxidable AISI 304, mediante el adhesivo de la marca *Neural 31*. Posteriormente, la probeta de cobre y el vástago se protegieron con una cinta adhesiva, de la marca *3M*, modelo *50-Scotchrap*. A dicha cinta se le había realizado una perforación de 1 cm<sup>2</sup> de superficie, siendo esta, finalmente, la superficie de la muestra analizada.

La Figura 9 muestra una fotografía del tipo de probeta utilizada en los ensayos de EIS y DC.



Figura 9. Fotografía del tipo de probeta de cobre utilizada en los ensayos electroquímicos.

La Figura 10 muestra el equipo de impedancia utilizado.



Figura 10. Fotografía de los equipos de corriente continua (DC) y corriente alterna (AC) utilizados.

Inmediatamente después de los ensayos de EIS se realizaron las curvas de polarización. Se obtuvo primero la rama catódica, comenzando en el  $E_{\text{corr}}$  y polarizando  $300 \text{ mV}_{\text{ESC}}$ ; una vez estabilizado el potencial (situación que conseguía pasados unos 15 minutos) se obtuvo la rama anódica. Para ello se comenzó, también, en el  $E_{\text{corr}}$  y se polarizó  $300 \text{ mV}_{\text{ESC}}$ , de esta forma se tenía la curva de polarización completa. La velocidad de polarización utilizada fue de  $0,10 \text{ mV/s}$ . Se utilizó el mismo potenciostato que en la medida de EIS y, también, en la configuración clásica de tres electrodos.

## **.4 Resultados experimentales**



## **4 RESULTADOS EXPERIMENTALES**

### **4.1 RESULTADOS GRAVIMÉTRICOS**

#### **4.1.1 ÁCIDO CLORHÍDRICO**

La Figura 11 muestra la velocidad de corrosión del cobre, expresada en  $\text{mg/m}^2$  día (mmd), frente a la temperatura de ensayo en solución aireada de ácido clorhídrico y en ausencia de inhibidor (solución en blanco). Los resultados se obtuvieron utilizando la técnica gravimétrica y el tiempo de ensayo fue de 3 horas. En general, se observa que la velocidad de corrosión aumenta a medida que la concentración del ácido es mayor. Así mismo, en general la temperatura acelera la velocidad de corrosión. No obstante, en algunos casos la velocidad de corrosión no aumenta de 318 a 328 K de temperatura. Para la menor concentración de ácido clorhídrico ensayada (0,001 mol/l) la velocidad de corrosión del cobre es aproximadamente constante y se mantiene en torno a 3.000 mmd.

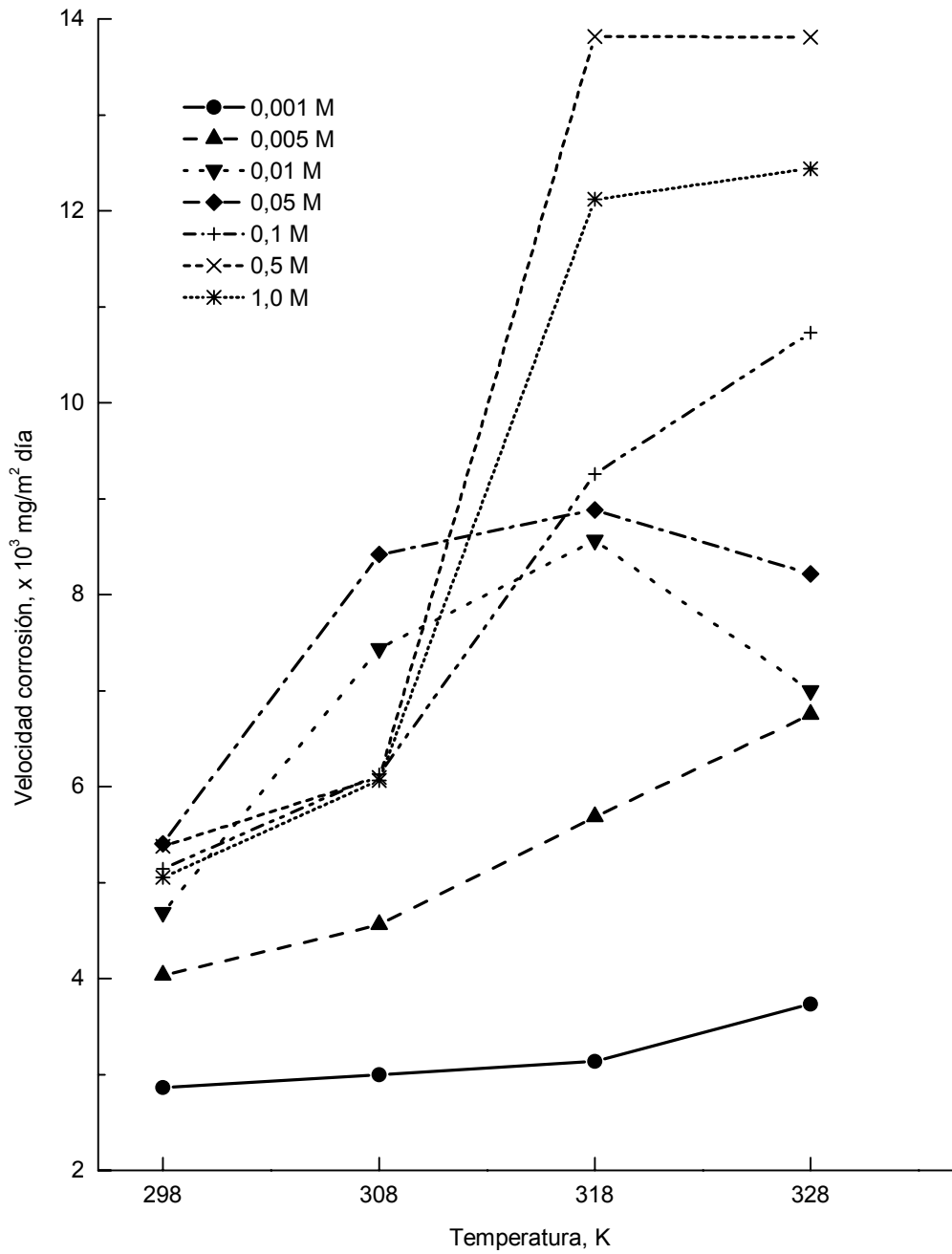


Figura 11. Velocidad de corrosión del cobre (mmd), frente a la temperatura (K) en presencia de ácido clorhídrico y en ausencia de inhibidor.

#### **4.1.1.1 Ácido clorhídrico inhibido con Fucsina Ácida (FA)**

La Figura 12 muestra la velocidad de corrosión del cobre frente a la temperatura de ensayo en solución aireada de ácido clorhídrico y en presencia del inhibidor Fucsina Ácida (FA). Los resultados se obtuvieron gravimétricamente y el tiempo de ensayo fue de 3 horas. La figura está constituida por 7 figuras, cada una de ellas corresponde a una concentración de ácido clorhídrico en presencia de 12 concentraciones del inhibidor FA. En general, al igual que ocurría en ausencia de inhibidor se observa que la velocidad de corrosión crece a medida que aumenta la concentración de ácido. Así mismo, la temperatura acelera la velocidad de corrosión.

#### **4.1.1.2 Ácido clorhídrico inhibido con Fucsina Básica (FB)**

La Figura 13 muestra la velocidad de corrosión del cobre frente a la temperatura en solución aireada de ácido clorhídrico y en presencia del inhibidor Fucsina Básica (FB). Los resultados se obtuvieron gravimétricamente y el tiempo de ensayo fue de 3 horas. La figura está constituida por 7 figuras, cada una de ellas corresponde a una concentración de ácido clorhídrico en presencia de 12 concentraciones del inhibidor FB. En general, al igual que ocurría en ausencia de inhibidor se observa que la velocidad de corrosión crece a medida que aumenta la concentración de ácido. Así mismo, la temperatura acelera la velocidad de corrosión.

#### 4.1.1.3 Ácido clorhídrico inhibido con Fast Green (FG)

La Figura 14 muestra la velocidad de corrosión del cobre frente a la temperatura en solución aireada de ácido clorhídrico y en presencia del inhibidor Fast Green (FG). Los resultados se obtuvieron gravimétricamente y el tiempo de ensayo fue de 3 horas. La figura está constituida por 7 figuras, cada una de ellas corresponde a una concentración de ácido clorhídrico en presencia de 12 concentraciones del inhibidor FG. En general, al igual que ocurría en ausencia de inhibidor se observa que la velocidad de corrosión crece a medida que aumenta la concentración de ácido. Así mismo, la temperatura acelera la velocidad de corrosión.

#### 4.1.1.4 Ácido clorhídrico inhibido con Benzotriazol (BTA)

La Figura 15 muestra la velocidad de corrosión del cobre frente a la temperatura de ensayo en solución aireada de ácido clorhídrico y en presencia del inhibidor Benzotriazol (BTA). Los resultados se obtuvieron gravimétricamente y el tiempo de ensayo fue de 3 horas. La figura está constituida por 7 figuras, cada una de ellas corresponde a una concentración de ácido clorhídrico en presencia de 12 concentraciones del inhibidor BTA. En general, al igual que ocurría en ausencia de inhibidor se observa que la velocidad de corrosión crece a medida que aumenta la concentración de ácido. Así mismo, la temperatura acelera la velocidad de corrosión.



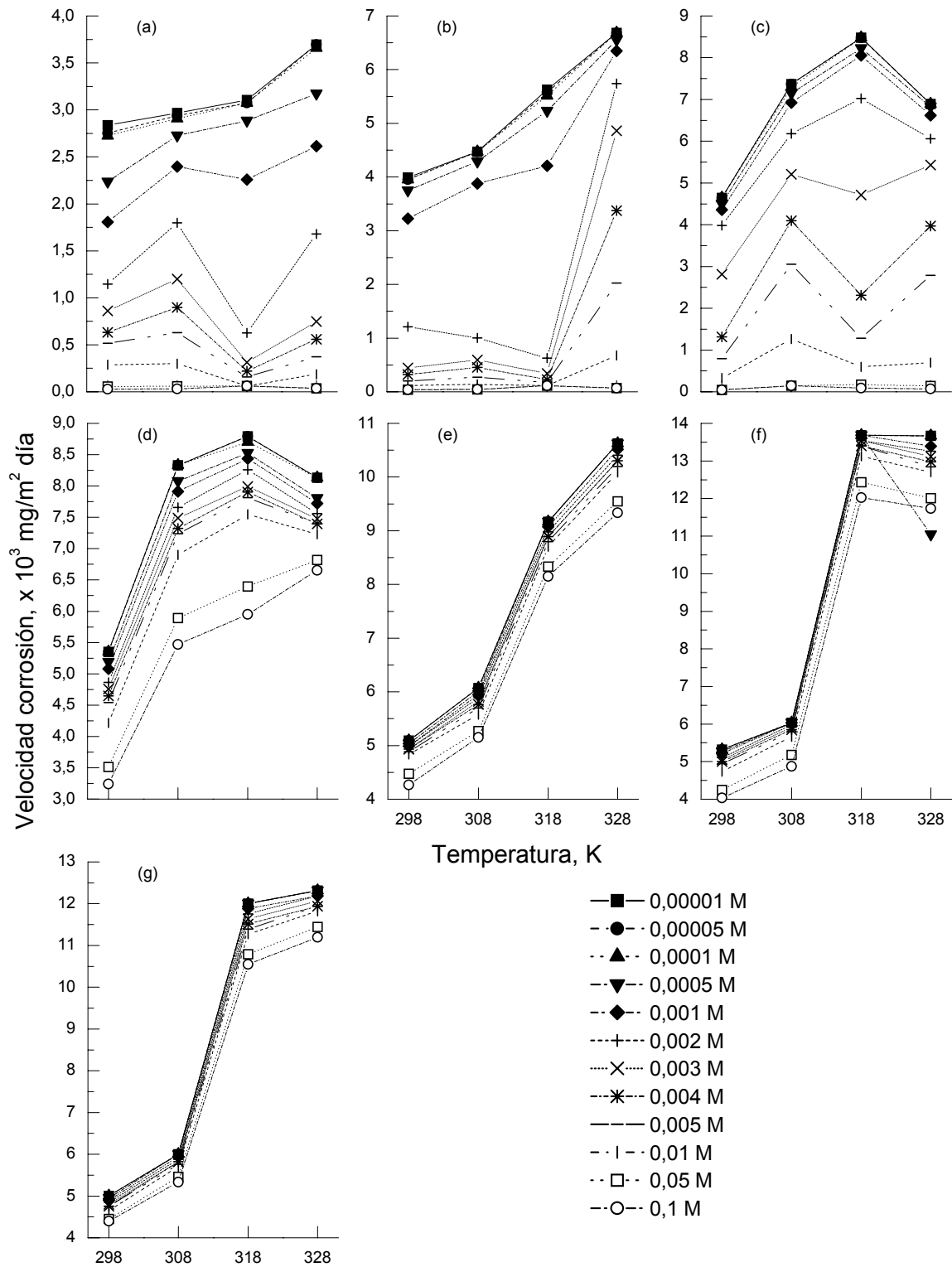


Figura 12. Ácido clorhídrico: (a) 0,001 M; (b) 0,005 M; (c) 0,01 M; (d) 0,05 M; (e) 0,1 M; (f) 0,5 M; y (g) 1,0 M en presencia de Fucsina Ácida.

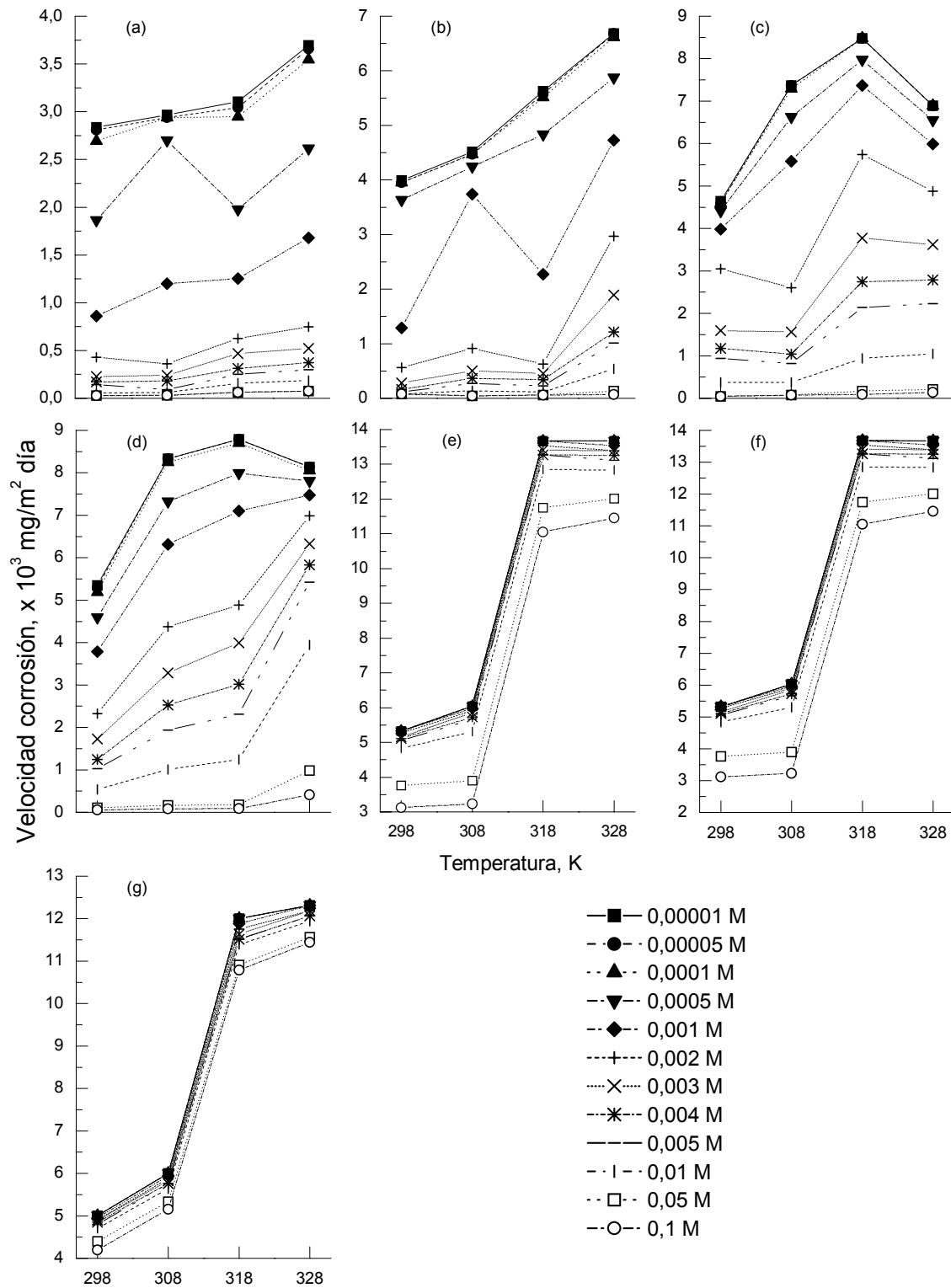


Figura 13. Ácido clorhídrico: (a) 0,001 M; (b) 0,005 M; (c) 0,01 M; (d) 0,05 M; (e) 0,1 M; (f) 0,5 M; y (g) 1,0 M en presencia de Fucsina Básica.

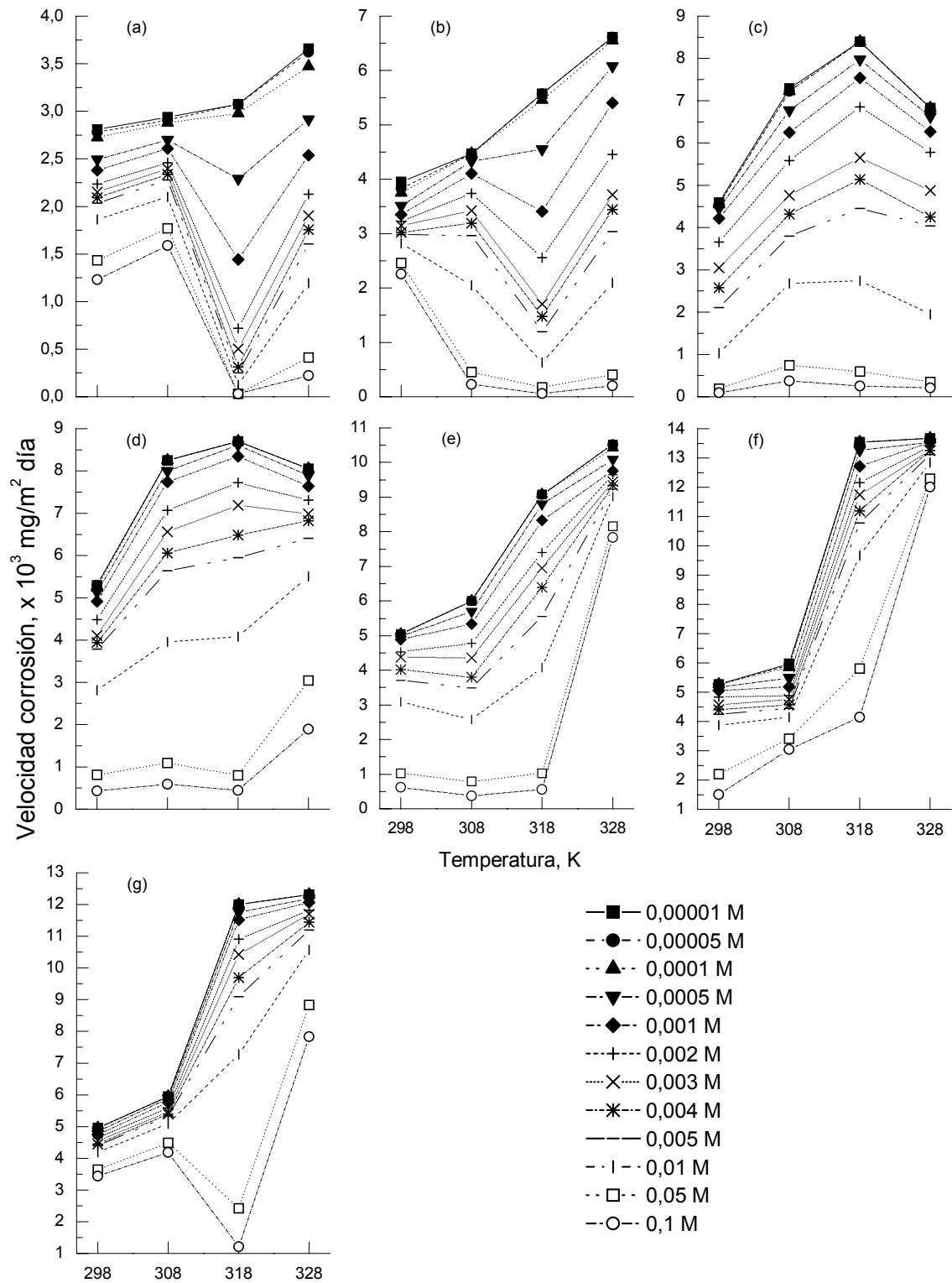


Figura 14. Ácido clorhídrico: (a) 0,001 M; (b) 0,005 M; (c) 0,01 M; (d) 0,05 M; (e) 0,1 M; (f) 0,5 M; y (g) 1,0 M en presencia de Fast Green.

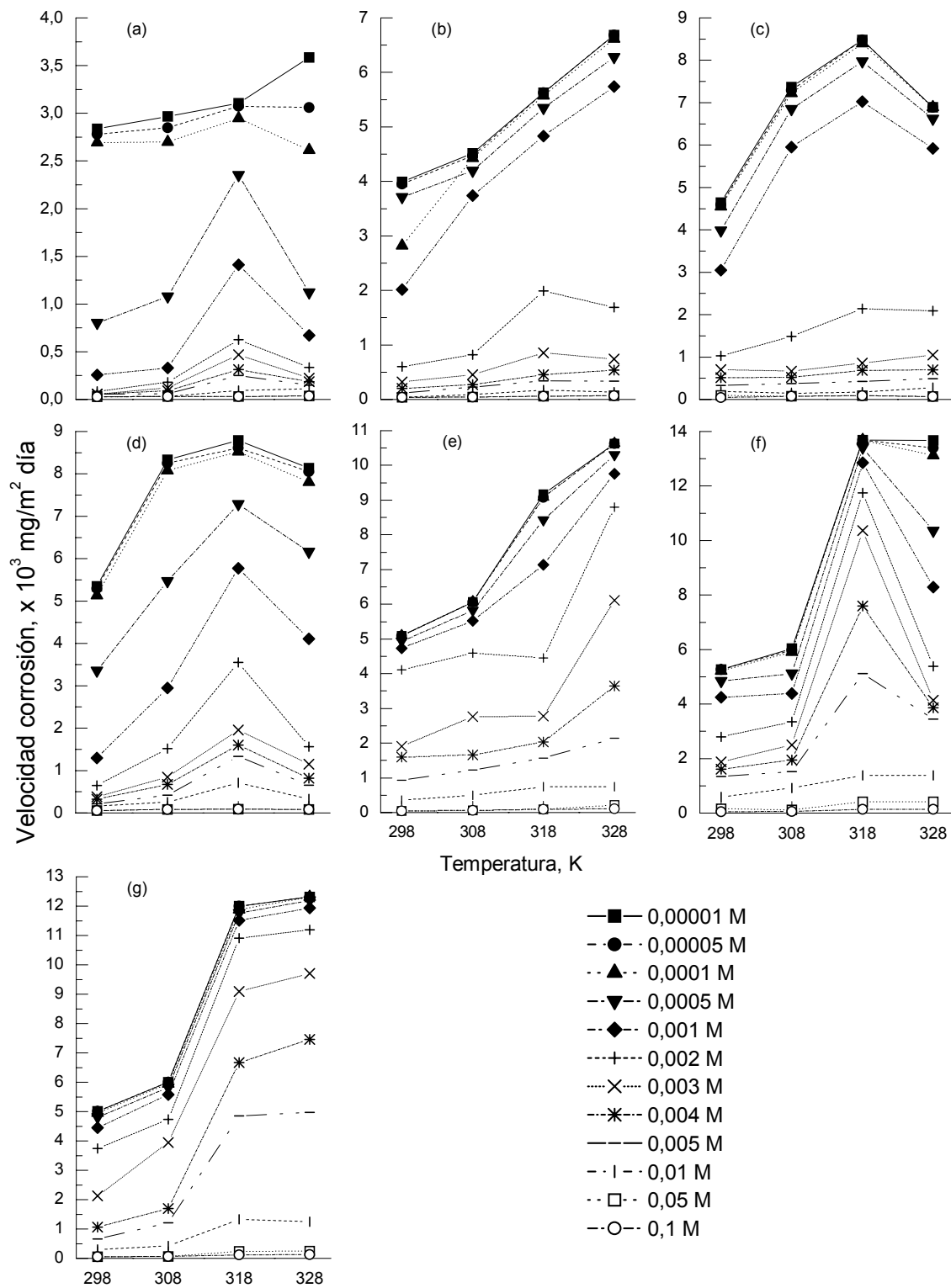


Figura 15. Ácido clorhídrico: (a) 0,001 M; (b) 0,005 M; (c) 0,01 M; (d) 0,05 M; (e) 0,1 M; (f) 0,5 M; y (g) 1,0 M en presencia de Benzotriazol.

#### **4.1.2 ÁCIDO SULFÚRICO**

La Figura 16 muestra la velocidad de corrosión del cobre (mmd) frente a la temperatura (K) de ensayo en solución aireada de ácido sulfúrico y en ausencia de inhibidor. Los resultados se obtuvieron utilizando la técnica gravimétrica y el tiempo de ensayo fue de 3 horas. En general, se observa que la velocidad de corrosión crece a medida que se aumenta la concentración del ácido. La temperatura también acelera la velocidad de corrosión del cobre. Comparando la Figura 16 con la Figura 11 se observa que la velocidad de corrosión del cobre en presencia de ácido clorhídrico es unas tres veces superior que en presencia de ácido sulfúrico.

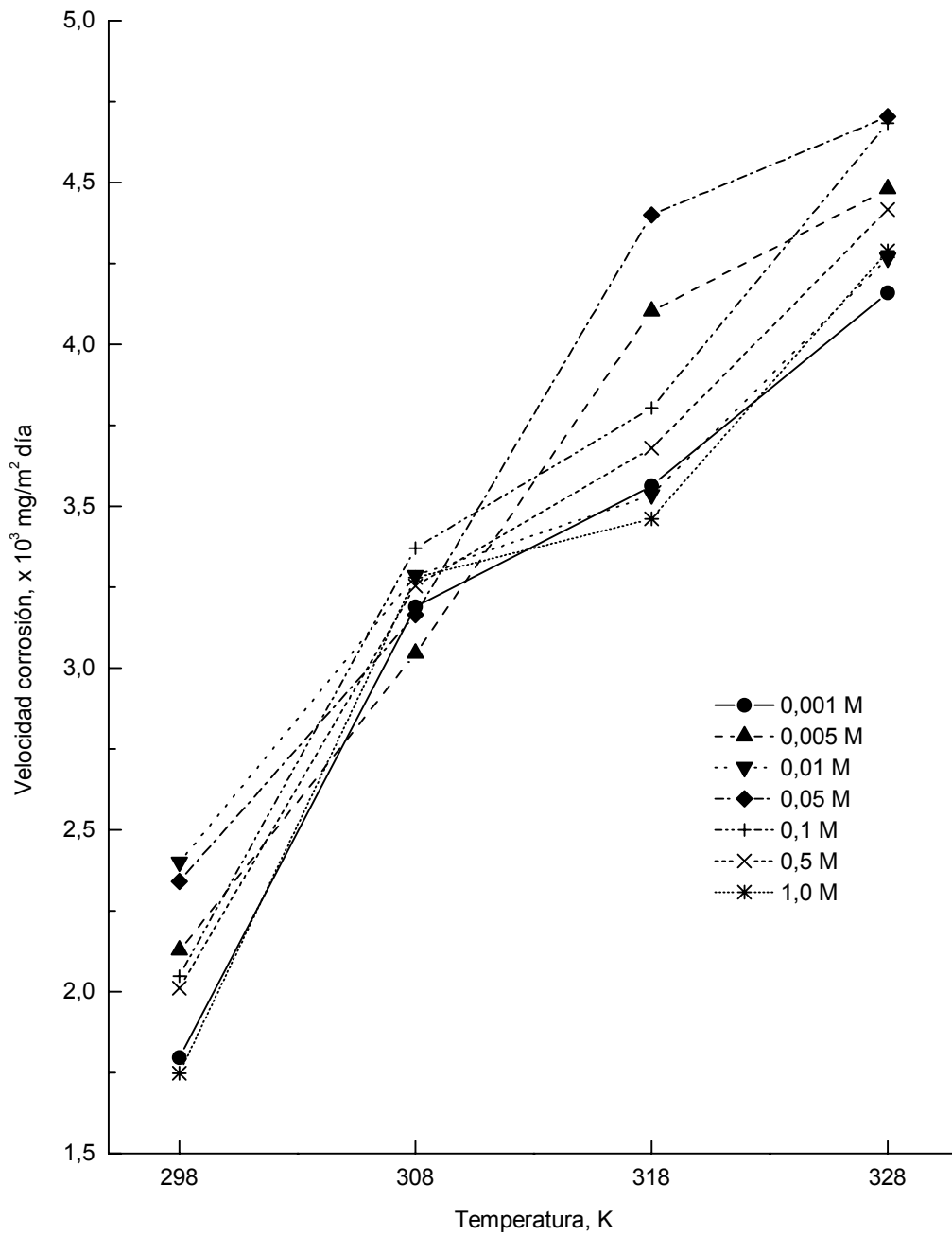


Figura 16. Velocidad de corrosión del cobre (mmd) frente a la temperatura (K) en presencia de ácido sulfúrico y en ausencia de inhibidor.

#### **4.1.2.1 Ácido sulfúrico inhibido con Fucsina Ácida (FA)**

La Figura 17 muestra la velocidad de corrosión del cobre frente a la temperatura en solución aireada de ácido sulfúrico y en presencia del inhibidor Fucsina Ácida (FA). Los resultados se obtuvieron gravimétricamente y el tiempo de ensayo fue de 3 horas. La figura está constituida por 7 figuras, cada una de ellas corresponde a una concentración de ácido sulfúrico en presencia de 12 concentraciones del inhibidor FA. En general, al igual que ocurría en ausencia de inhibidor se observa que la velocidad de corrosión crece a medida que aumenta la concentración de ácido. Así mismo, la temperatura acelera la velocidad de corrosión.

#### **4.1.2.2 Ácido sulfúrico inhibido con Fucsina Básica (FB)**

La Figura 18 muestra la velocidad de corrosión del cobre frente a la temperatura de ensayo en solución aireada de ácido sulfúrico y en presencia del inhibidor Fucsina Básica (FB). Los resultados se obtuvieron gravimétricamente y el tiempo de ensayo fue de 3 horas. La figura está constituida por 7 figuras, cada una de ellas corresponde a una concentración de ácido sulfúrico en presencia de 12 concentraciones del inhibidor FB. En general, al igual que ocurría en ausencia de inhibidor se observa que la velocidad de corrosión crece a medida que aumenta la concentración de ácido. Así mismo, la temperatura acelera la velocidad de corrosión.

#### **4.1.2.3 Ácido sulfúrico inhibido con Fast Green (FG)**

La Figura 19 muestra la velocidad de corrosión del cobre frente a la temperatura de ensayo en solución aireada de ácido sulfúrico y en presencia del inhibidor Fast Green (FG). Los resultados se obtuvieron gravimétricamente y el tiempo de ensayo fue de 3 horas. La figura está constituida por 7 figuras, cada una de ellas corresponde a una concentración de ácido sulfúrico en presencia de 12 concentraciones del inhibidor FG. En general, al igual que ocurría en ausencia de inhibidor se observa que la velocidad de corrosión crece a medida que aumenta la concentración de ácido. Así mismo, la temperatura acelera la velocidad de corrosión.

#### **4.1.2.4 Ácido sulfúrico inhibido con Benzotriazol (BTA)**

La Figura 20 muestra la velocidad de corrosión del cobre frente a la temperatura de ensayo en solución aireada de ácido sulfúrico y en presencia del inhibidor Benzotriazol (BTA). Los resultados se obtuvieron gravimétricamente y el tiempo de ensayo fue de 3 horas. La figura está constituida por 7 figuras, cada una de ellas corresponde a una concentración de ácido sulfúrico en presencia de 12 concentraciones del inhibidor BTA. En general, al igual que ocurría en ausencia de inhibidor se observa que la velocidad de corrosión crece a medida que aumenta la concentración de ácido. Así mismo, la temperatura acelera la velocidad de corrosión.



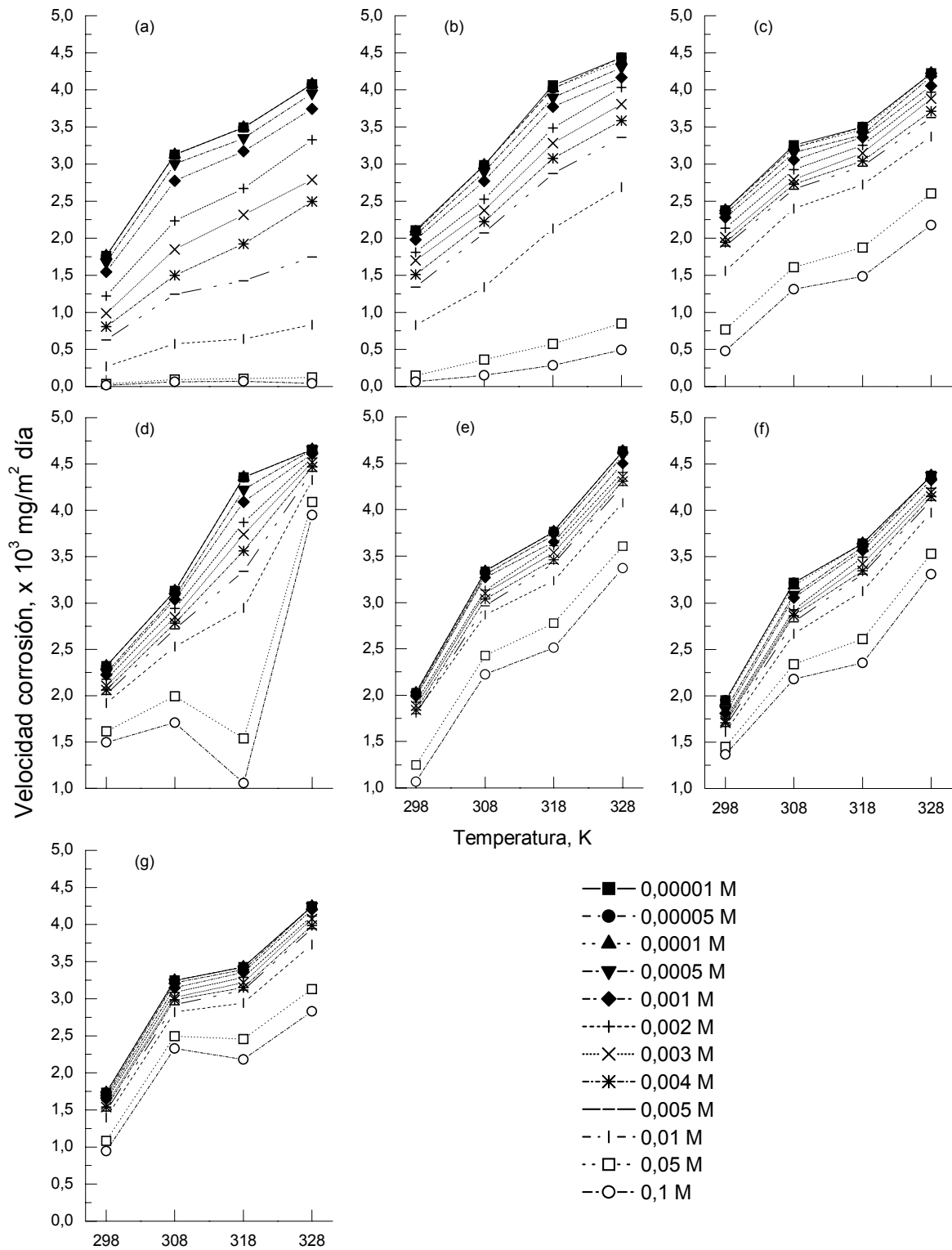


Figura 17. Ácido sulfúrico: (a) 0,001 M; (b) 0,005 M; (c) 0,01 M; (d) 0,05 M; (e) 0,1 M; (f) 0,5 M; y (g) 1,0 M en presencia de Fucsina Ácida.

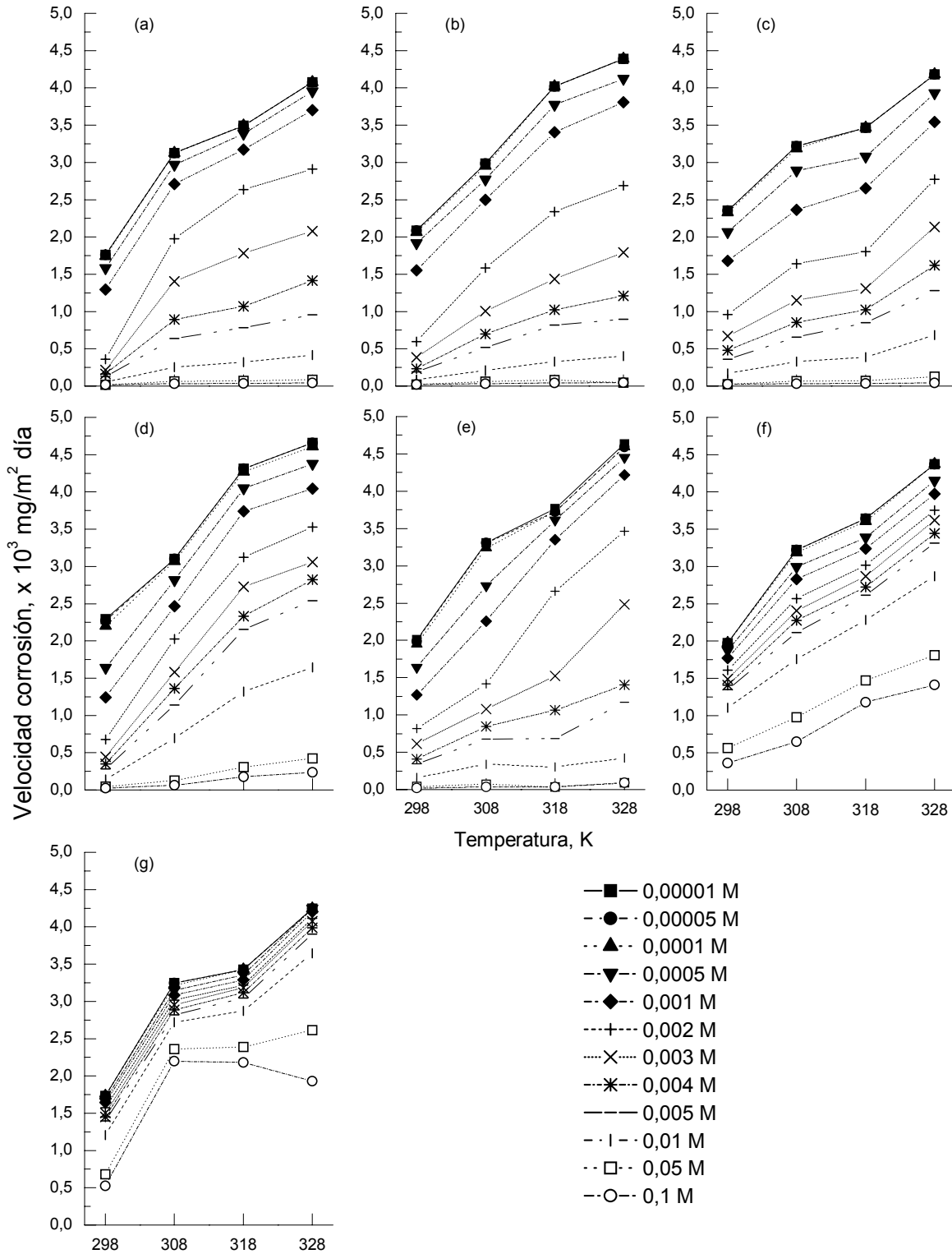


Figura 18. Ácido sulfúrico: (a) 0,001 M; (b) 0,005 M; (c) 0,01 M; (d) 0,05 M; (e) 0,1 M; (f) 0,5 M; y (g) 1,0 M en presencia de Fucsina Básica.

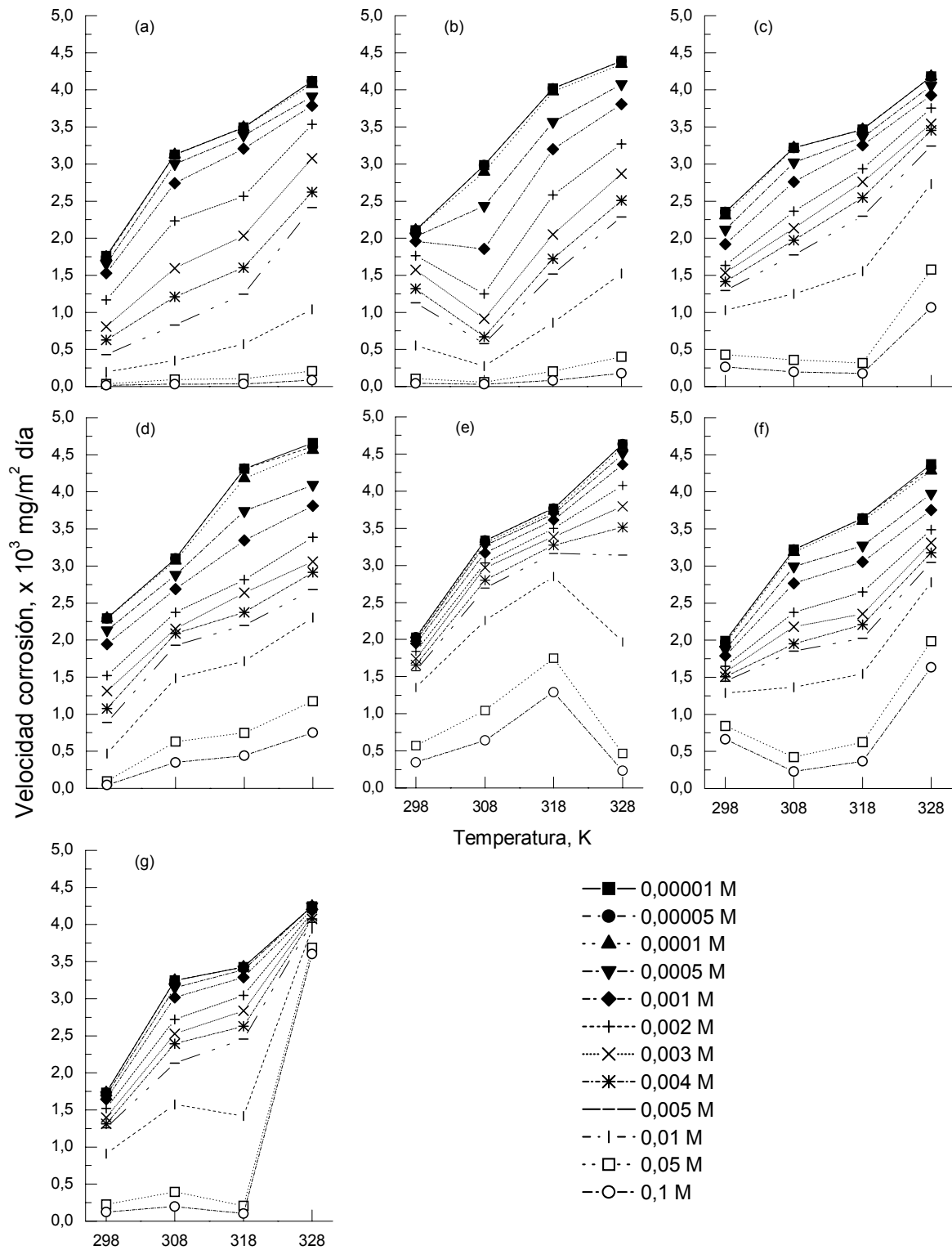


Figura 19. Ácido sulfúrico: (a) 0,001 M; (b) 0,005 M; (c) 0,01 M; (d) 0,05 M; (e) 0,1 M; (f) 0,5 M; y (g) 1,0 M en presencia de Fast Green.

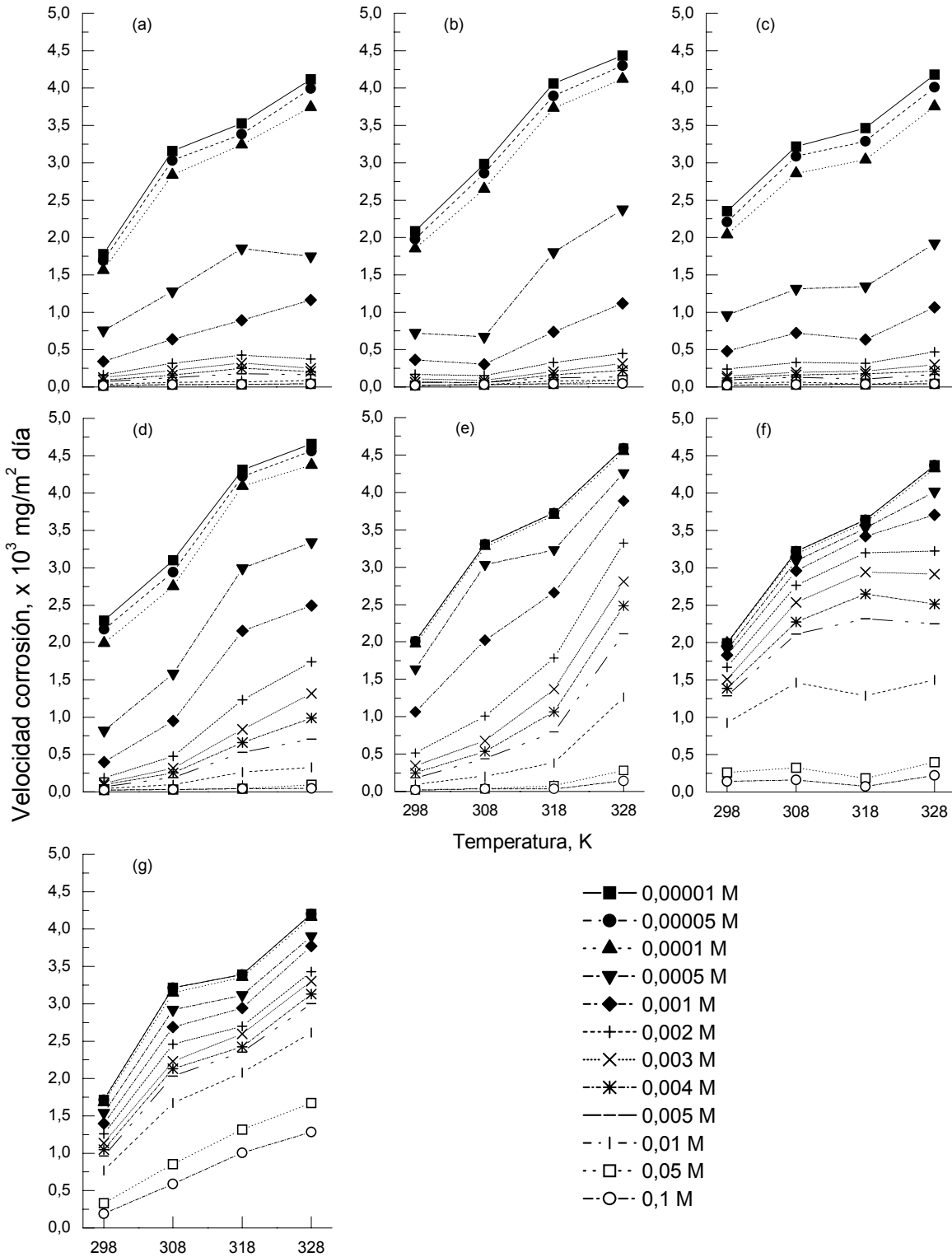


Figura 20. Ácido sulfúrico: (a) 0,001 M; (b) 0,005 M; (c) 0,01 M; (d) 0,05 M; (e) 0,1 M; (f) 0,5 M; y (g) 1,0 M en presencia de Benzotriazol.

### **4.1.3 ÁCIDO CÍTRICO**

La Figura 21 muestra la velocidad de corrosión del cobre (mmd) frente a la temperatura (K) de ensayo en solución aireada de ácido cítrico y en ausencia de inhibidor. Los resultados se obtuvieron utilizando la técnica gravimétrica y el tiempo de ensayo fue de 3 horas. En general, se observa que la velocidad de corrosión crece a medida que se aumenta la concentración del ácido. La temperatura acelera la velocidad de corrosión. La velocidad de corrosión del cobre en presencia de ácido cítrico es del mismo orden que con el ácido sulfúrico (ver Figura 16).

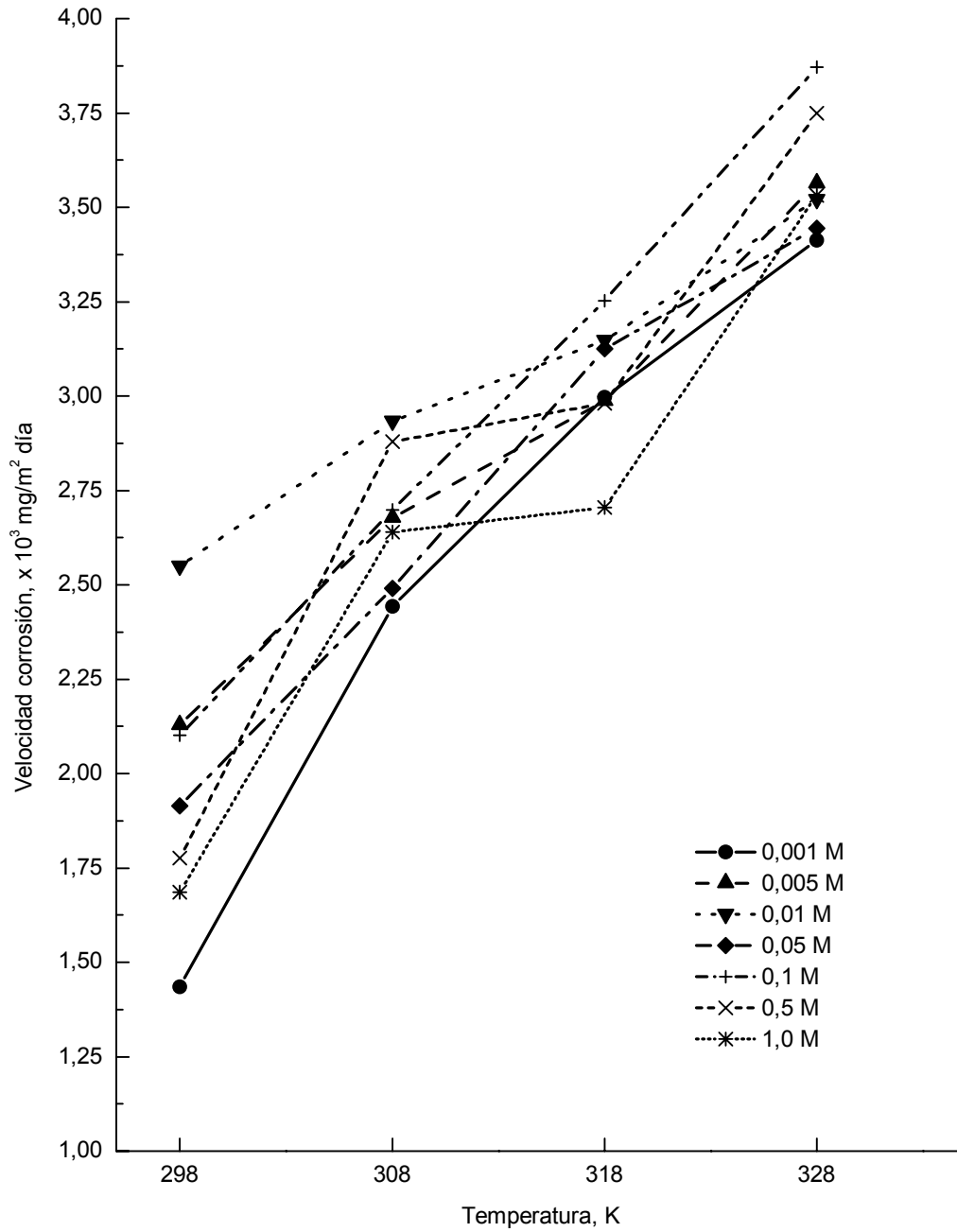


Figura 21. Velocidad de corrosión del cobre (mmd) frente a la temperatura (K) en presencia de ácido cítrico y en ausencia de inhibidor.

#### **4.1.3.1 Ácido cítrico inhibido con Fucsina Ácida (FA)**

La Figura 22 muestra la velocidad de corrosión del cobre frente a la temperatura de ensayo en solución aireada de ácido cítrico y en presencia del inhibidor Fucsina Ácida (FA). Los resultados se obtuvieron gravimétricamente y el tiempo de ensayo fue de 3 horas. La figura está constituida por 7 figuras, cada una de ellas corresponde a una concentración de ácido cítrico en presencia de 12 concentraciones del inhibidor FA. Al igual que ocurría en ausencia de inhibidor, se observa que la velocidad de corrosión crece a medida que aumenta la concentración de ácido. Así mismo, la temperatura acelera la velocidad de corrosión.

#### **4.1.3.2 Ácido cítrico inhibido con Fucsina Básica (FB)**

La Figura 23 muestra la velocidad de corrosión del cobre frente a la temperatura de ensayo en solución aireada de ácido cítrico y en presencia del inhibidor Fucsina Básica (FB). Los resultados se obtuvieron gravimétricamente y el tiempo de ensayo fue de 3 horas. La figura está constituida por 7 figuras, cada una de ellas corresponde a una concentración de ácido cítrico en presencia de 12 concentraciones del inhibidor FB. Al igual que ocurría en ausencia de inhibidor, se observa que la velocidad de corrosión crece a medida que aumenta la concentración de ácido. Así mismo, la temperatura acelera la velocidad de corrosión.

#### **4.1.3.3 Ácido cítrico inhibido con Fast Green (FG)**

La Figura 24 muestra la velocidad de corrosión del cobre frente a la temperatura de ensayo en solución aireada de ácido cítrico y en presencia del inhibidor Fast Green (FG). Los resultados se obtuvieron gravimétricamente y el tiempo de ensayo fue de 3 horas. La figura está constituida por 7 figuras, cada una de ellas corresponde a una concentración de ácido cítrico en presencia de 12 concentraciones del inhibidor FG. Al igual que ocurría en ausencia de inhibidor, se observa que la velocidad de corrosión crece a medida que aumenta la concentración de ácido. Así mismo, la temperatura acelera la velocidad de corrosión.

#### **4.1.3.4 Ácido cítrico inhibido con Benzotriazol (BTA)**

La Figura 25 muestra la velocidad de corrosión del cobre frente a la temperatura de ensayo en solución aireada de ácido cítrico y en presencia del inhibidor Benzotriazol (BTA). Los resultados se obtuvieron gravimétricamente y el tiempo de ensayo fue de 3 horas. La figura está constituida por 7 figuras, cada una de ellas corresponde a una concentración de ácido cítrico en presencia de 12 concentraciones del inhibidor BTA. Al igual que ocurría en ausencia de inhibidor, se observa que la velocidad de corrosión crece a medida que aumenta la concentración de ácido. Así mismo, la temperatura acelera la velocidad de corrosión.



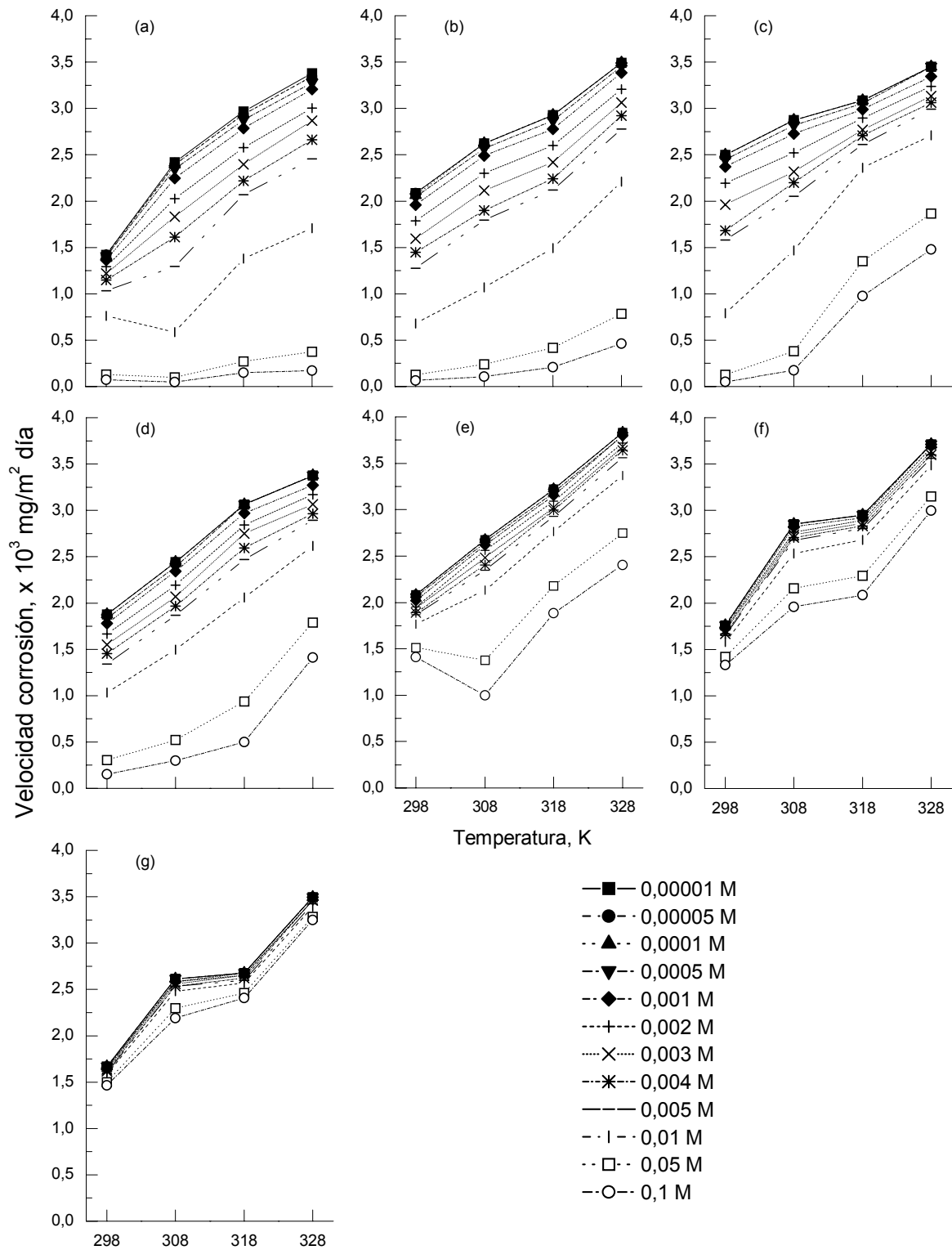


Figura 22. Ácido cítrico: (a) 0,001 M; (b) 0,005 M; (c) 0,01 M; (d) 0,05 M; (e) 0,1 M; (f) 0,5 M; y (g) 1,0 M en presencia de Fucsina Ácida.

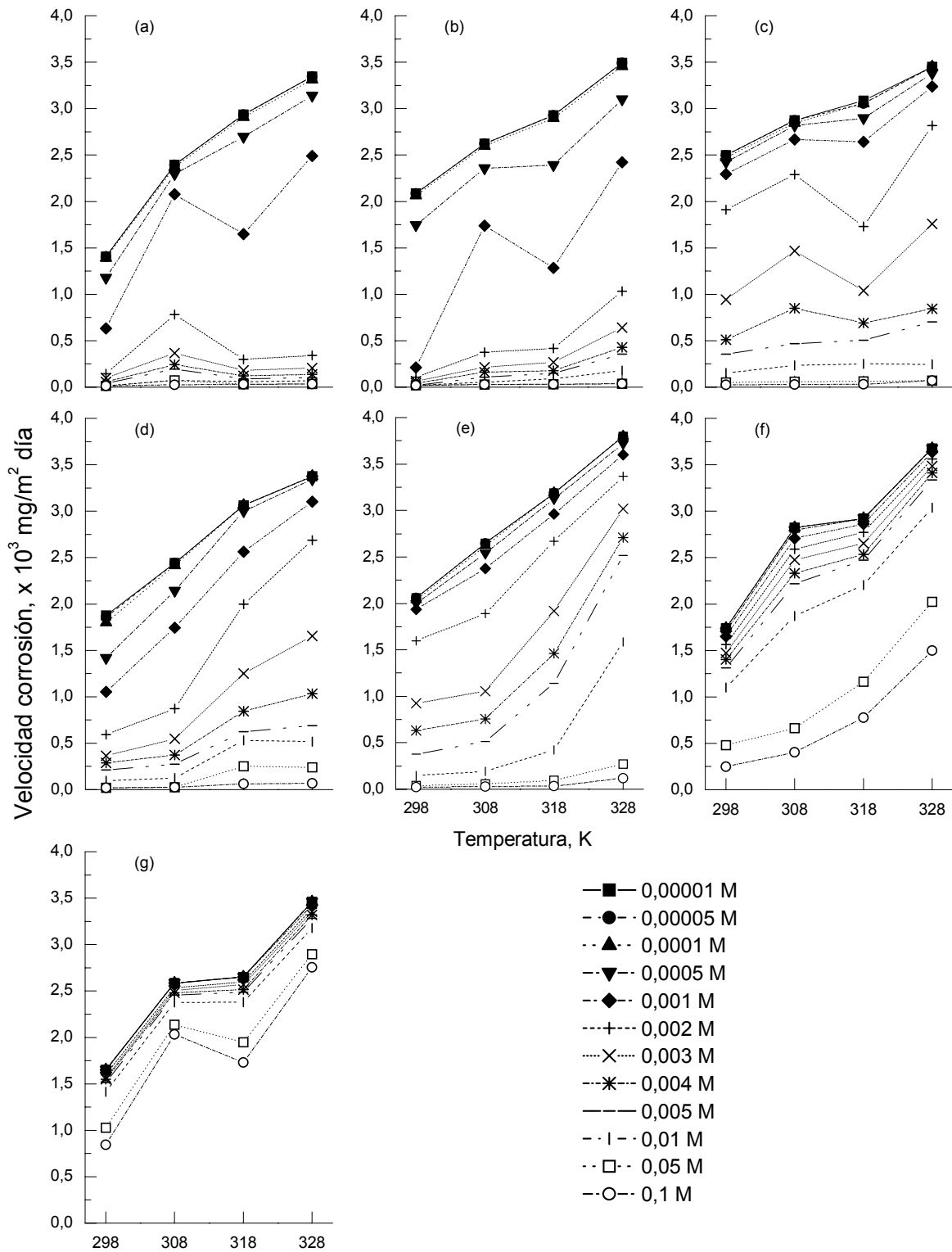


Figura 23. Ácido cítrico: (a) 0,001 M; (b) 0,005 M; (c) 0,01 M; (d) 0,05 M; (e) 0,1 M; (f) 0,5 M; y (g) 1,0 M en presencia de Fucsina Básica.

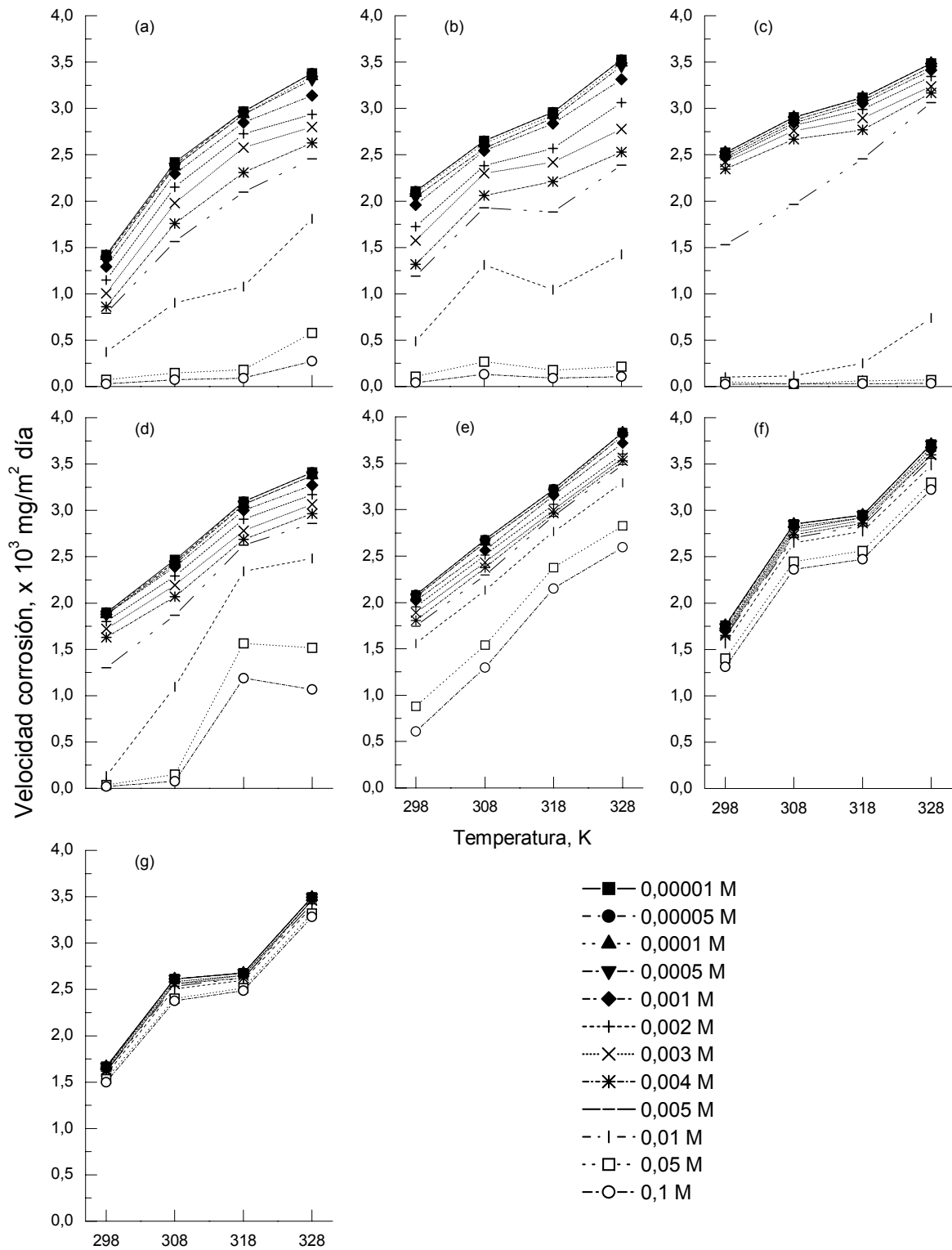


Figura 24. Ácido cítrico: (a) 0,001 M; (b) 0,005 M; (c) 0,01 M; (d) 0,05 M; (e) 0,1 M; (f) 0,5 M; y (g) 1,0 M en presencia de Fast Green.

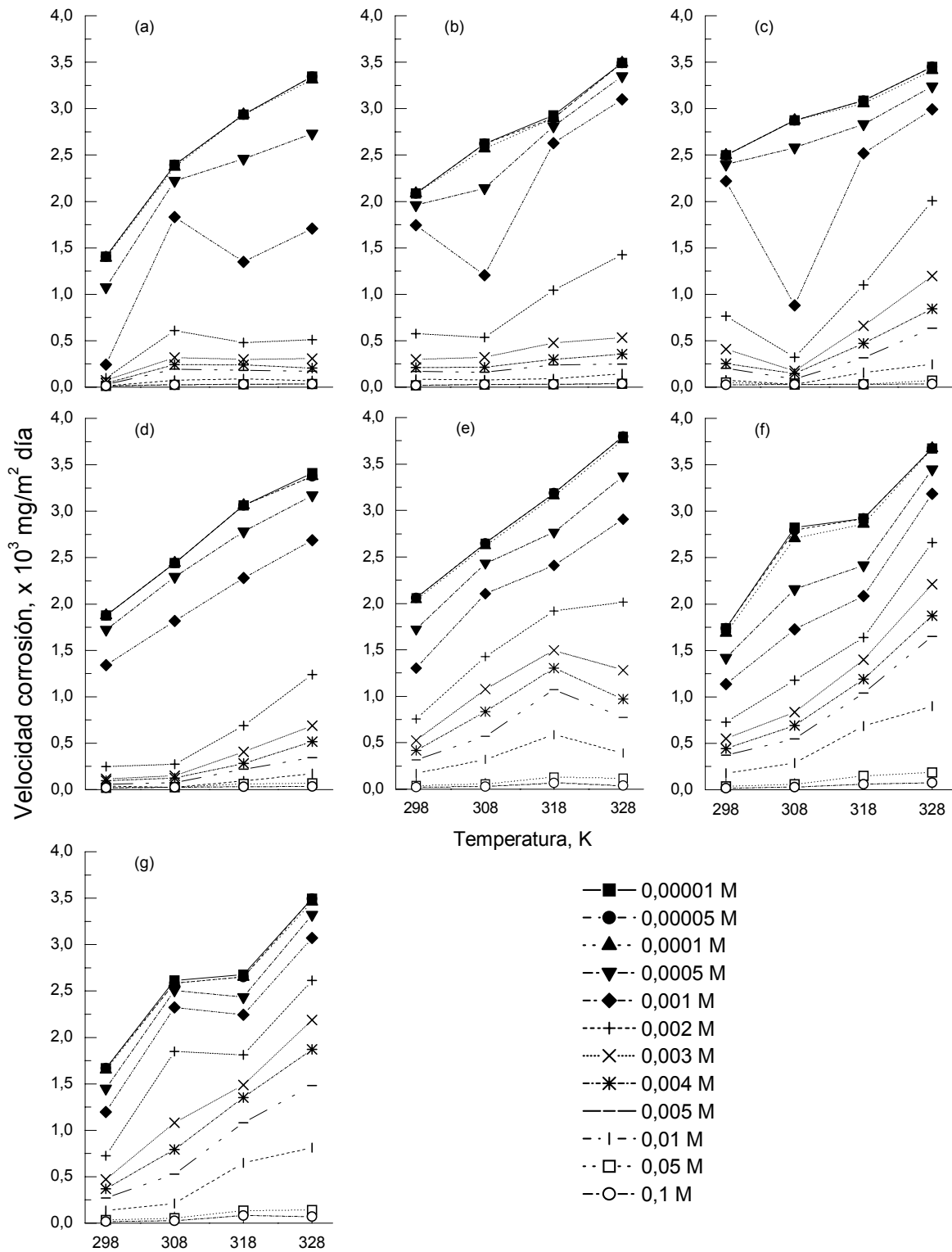


Figura 25. Ácido cítrico: (a) 0,001 M; (b) 0,005 M; (c) 0,01 M; (d) 0,05 M; (e) 0,1 M; (f) 0,5 M; y (g) 1,0 M en presencia de Benzotriazol.

## 4.2 RESULTADOS ELECTROQUÍMICOS. MEDIDAS DE CORRIENTE CONTINUA: CURVAS DE POLARIZACIÓN

### 4.2.1 ÁCIDO CLORHÍDRICO

La Figura 26 muestra cuatro curvas de polarización del cobre después de 3 horas de inmersión en solución de ácido clorhídrico 0,001 M, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, en ausencia de inhibidor y a las temperaturas de 298, 308, 318 y 328 K. Todas las curvas tienen una forma similar en la rama anódica; la disolución del metal aumenta a medida que se incrementa la polarización. Se observa que se quiere definir un pequeño rellano de pasividad a aproximadamente 0,050 V<sub>ESC</sub>. También, en general, la rama catódica es similar para las cuatro temperaturas ensayadas, un proceso de polarización acentuado.

La Figura 27 muestra cuatro curvas de polarización del cobre después de 3 horas de inmersión en solución de ácido clorhídrico 0,005 M, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, en ausencia de inhibidor y a las temperaturas de 298, 308, 318 y 328 K. La forma de las figuras es similar a las de la Figura 26.

La Figura 28 muestra cuatro curvas de polarización del cobre después de 3 horas de inmersión en solución de ácido clorhídrico 0,01 M, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, en ausencia de inhibidor y a las temperaturas de 298, 308, 318 y 328 K. Al igual que en la Figuras 26 y 27, se observa que la rama catódica está muy polarizada.

La Figura 29 muestra cuatro curvas de polarización del cobre después de 3 horas de inmersión en solución de ácido clorhídrico 0,05 M, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, en ausencia de inhibidor y a las temperaturas de 298, 308, 318 y 328 K.

La Figura 30 muestra cuatro curvas de polarización del cobre después de 3 horas de inmersión en solución de ácido clorhídrico 0,1 M, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, en ausencia de inhibidor y a las temperaturas de 298, 308, 318 y 328 K. Comparando la Figura 30 con las Figuras 26—29, se observa que a medida que aumenta la concentración de ácido, se define mejor el rellano de pasividad en la rama anódica.

La Figura 31 muestra cuatro curvas de polarización del cobre después de 3 horas de inmersión en solución de ácido clorhídrico 0,5 M, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, en ausencia de inhibidor y a las temperaturas de 298, 308, 318 y 328 K.

La Figura 32 muestra cuatro curvas de polarización del cobre después de 3 horas de inmersión en solución de ácido clorhídrico 1,0 M, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, en ausencia de inhibidor y a las temperaturas de 298, 308, 318 y 328 K. Las cuatro curvas presentan forma similar, excepto a 318 K en la que se observa la formación de un pico de pasividad. También se advierte que el proceso catódico no está impedido.

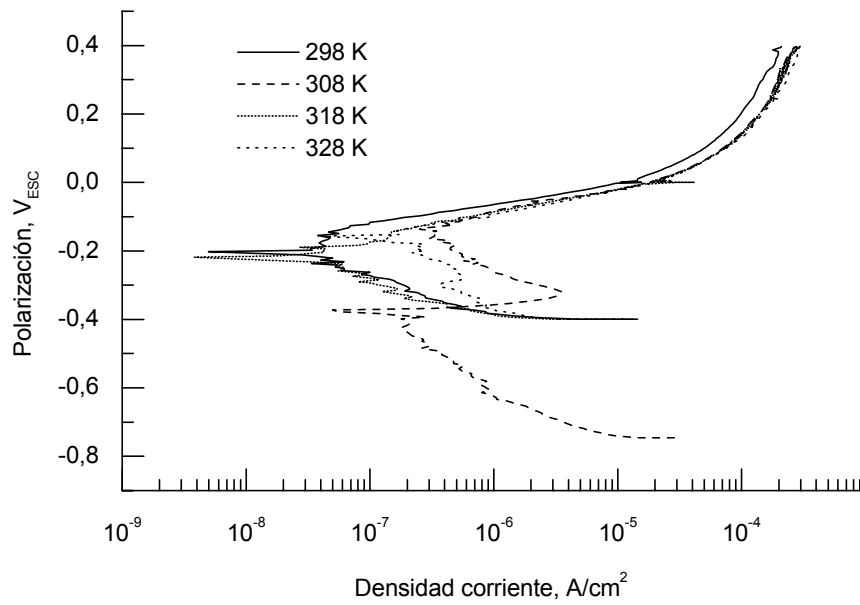


Figura 26. Curvas de polarización del cobre en ácido clorhídrico 0,001 M durante 3 horas en ausencia de inhibidor.

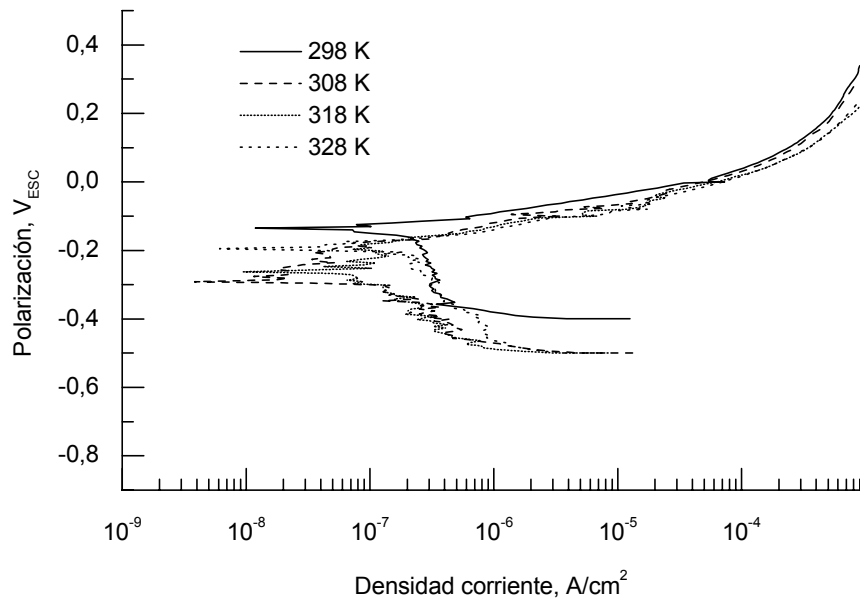


Figura 27. Curvas de polarización del cobre en ácido clorhídrico 0,005 M durante 3 horas en ausencia de inhibidor.

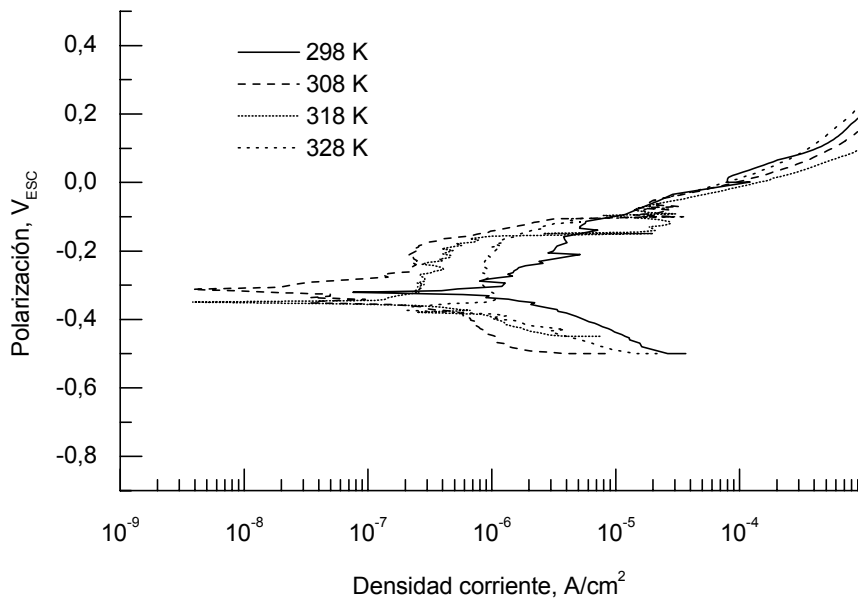


Figura 28. Curvas de polarización del cobre en ácido clorhídrico 0,01 M durante 3 horas en ausencia de inhibidor.

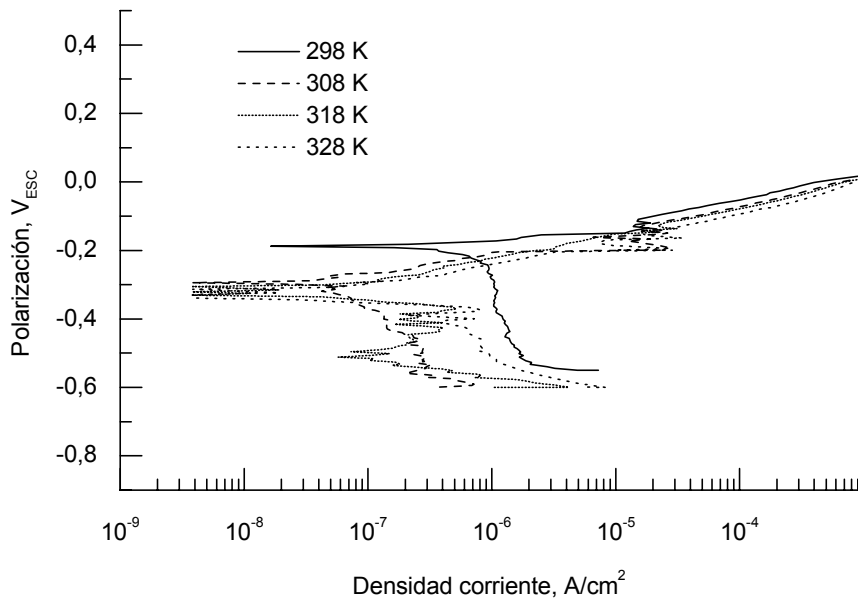


Figura 29. Curvas de polarización del cobre en ácido clorhídrico 0,05 M durante 3 horas en ausencia de inhibidor.



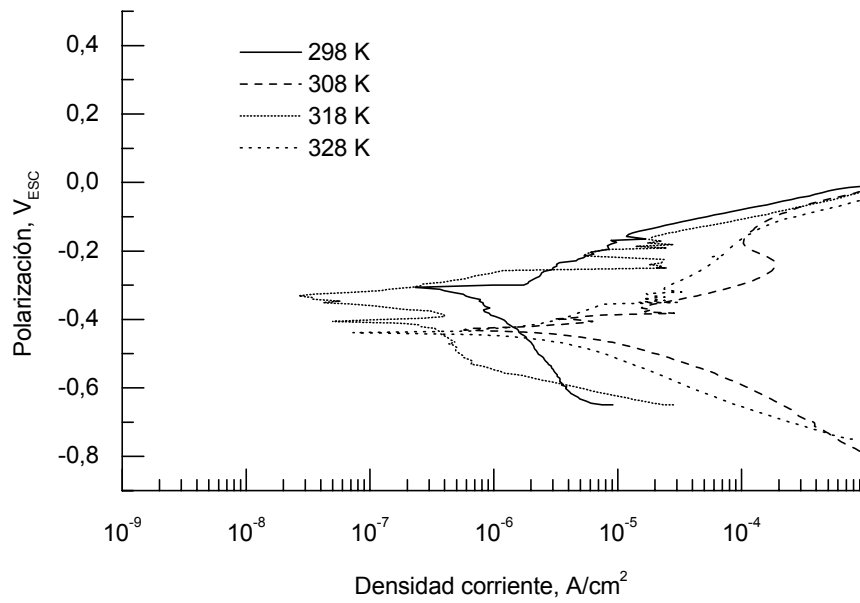


Figura 30. Curvas de polarización del cobre en ácido clorhídrico 0,1 M durante 3 horas en ausencia de inhibidor.

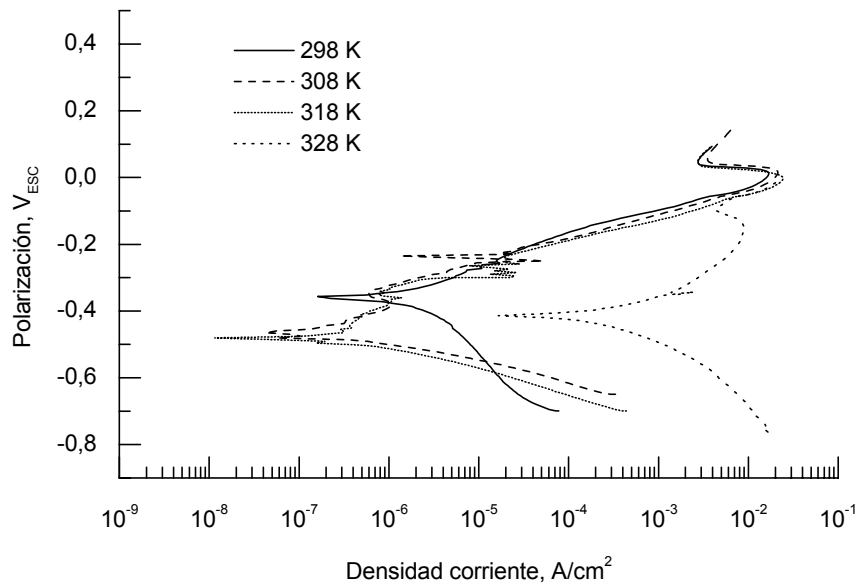


Figura 31. Curvas de polarización del cobre en ácido clorhídrico 0,5 M durante 3 horas en ausencia de inhibidor.

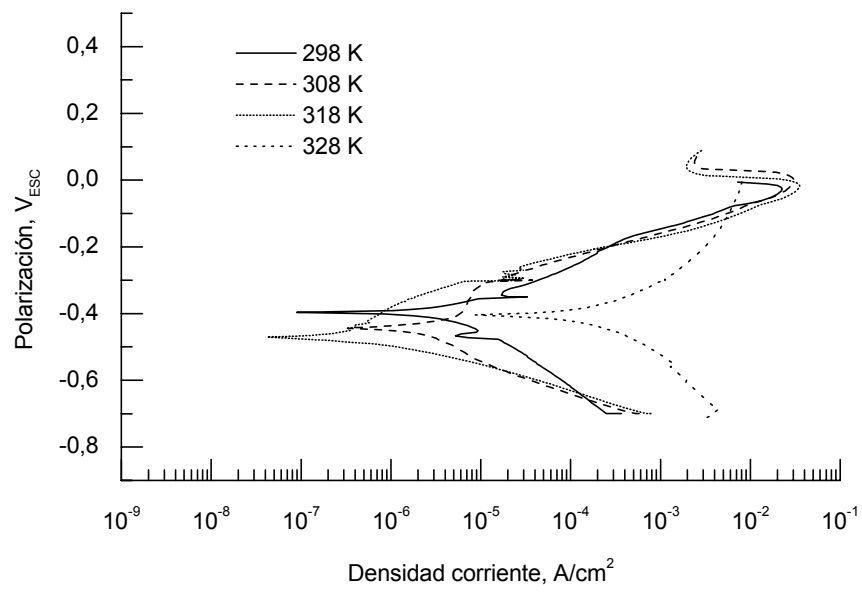


Figura 32. Curvas de polarización del cobre en ácido clorhídrico 1,0 M durante 3 horas en ausencia de inhibidor.

#### **4.2.1.1 Ácido clorhídrico inhibido con Fucsina Ácida (FA)**

La Figura 33 muestra una curva de polarización del cobre después de 3 horas de inmersión en solución de ácido clorhídrico 0,001 M, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, en presencia del inhibidor FA 0,001 M y a la temperatura de 308 K.

La Figura 34 muestra dos curvas de polarización del cobre después de 3 horas de inmersión en solución de ácido clorhídrico 1,0 M, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, en presencia del inhibidor FA 0,001 M y a las temperaturas de 308 y 318 K.

La Figura 35 muestra dos curvas de polarización del cobre después de 3 horas de inmersión en solución de ácido clorhídrico 1,0 M, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, en presencia del inhibidor FA 0,005 M y a las temperaturas de 308 y 318 K.

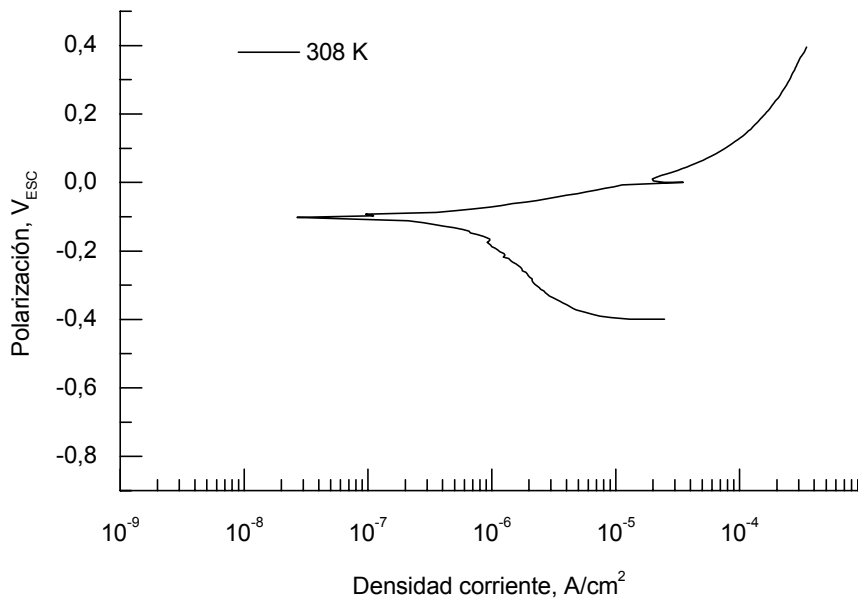


Figura 33. Curva de polarización del cobre en ácido clorhídrico 0,001 M durante 3 horas en presencia del inhibidor FA 0,001 M.

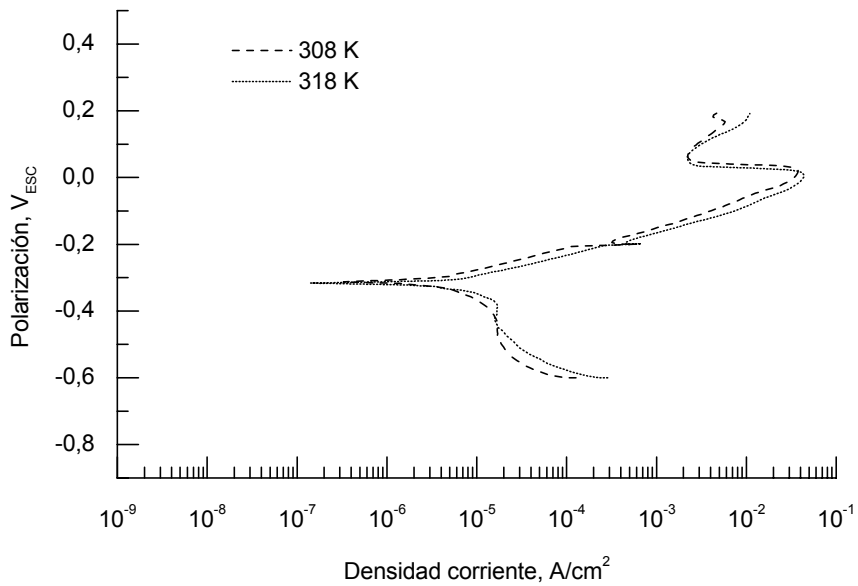


Figura 34. Curvas de polarización del cobre en ácido clorhídrico 1,0 M durante 3 horas en presencia del inhibidor FA 0,001 M.

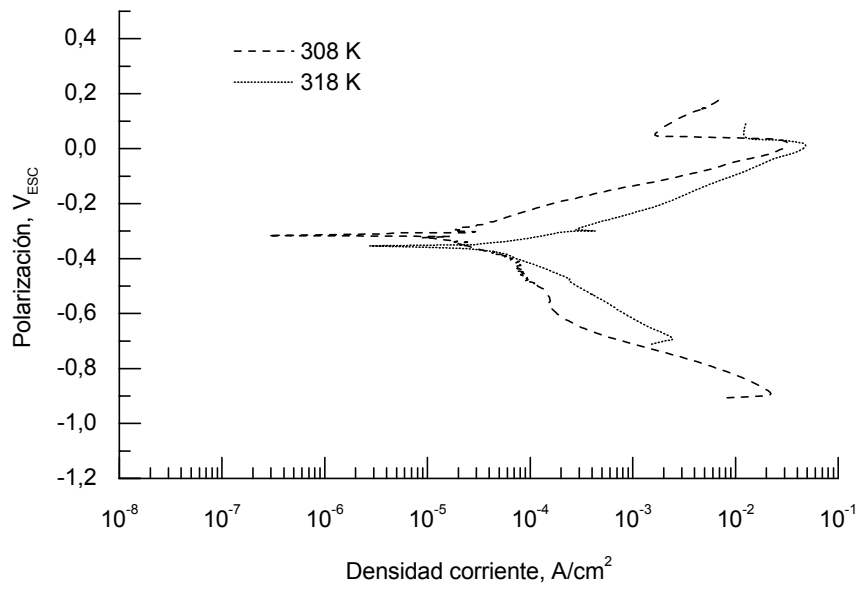


Figura 35. Curvas de polarización del cobre en ácido clorhídrico 1,0 M durante 3 horas en presencia del inhibidor FA 0,005 M.

#### **4.2.1.2 Ácido clorhídrico inhibido con Fast Green (FG)**

La Figura 36 muestra cuatro curvas de polarización del cobre después de 3 horas de inmersión en solución de ácido clorhídrico 0,001 M, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, en presencia del inhibidor FG 0,005 M y a las temperaturas de 298, 308, 318 y 328 K. Se observa que la rama catódica está muy polarizada.

La Figura 37 muestra cuatro curvas de polarización del cobre después de 3 horas de inmersión en solución de ácido clorhídrico 0,01 M, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, en presencia del inhibidor FG 0,005 M y a las temperaturas de 298, 308, 318 y 328 K.

La Figura 38 muestra cuatro curvas de polarización del cobre después de 3 horas de inmersión en solución de ácido clorhídrico 0,05 M, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, en presencia del inhibidor FG 0,005 M y a las temperaturas de 298, 308, 318 y 328 K.

La Figura 39 muestra cuatro curvas de polarización del cobre después de 3 horas de inmersión en solución de ácido clorhídrico 0,1 M, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, en presencia del inhibidor FG a las concentraciones 0,001 M; 0,002 M; 0,003 M y 0,004 M y a la temperatura de 308 K.

La Figura 40 muestra cuatro curvas de polarización del cobre después de 3 horas de inmersión en solución de ácido clorhídrico 0,1 M, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, en presencia del inhibidor FG a las concentraciones 0,005 M; 0,006 M; 0,007 M y 0,008 M y a la temperatura de 308 K.

La Figura 41 muestra tres curvas de polarización del cobre después de 3 horas de inmersión en solución de ácido clorhídrico 0,1 M, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, en presencia del inhibidor FG a las concentraciones 0,01 M, 0,02 M y 0,03 M y a la temperatura de 308 K.

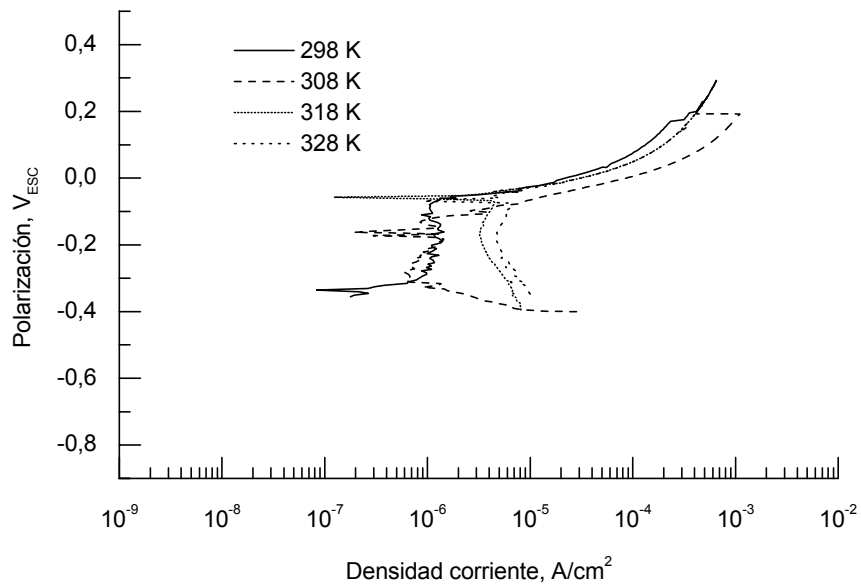


Figura 36. Curvas de polarización del cobre en ácido clorhídrico 0,001 M durante 3 horas en presencia del inhibidor FG 0,005 M.

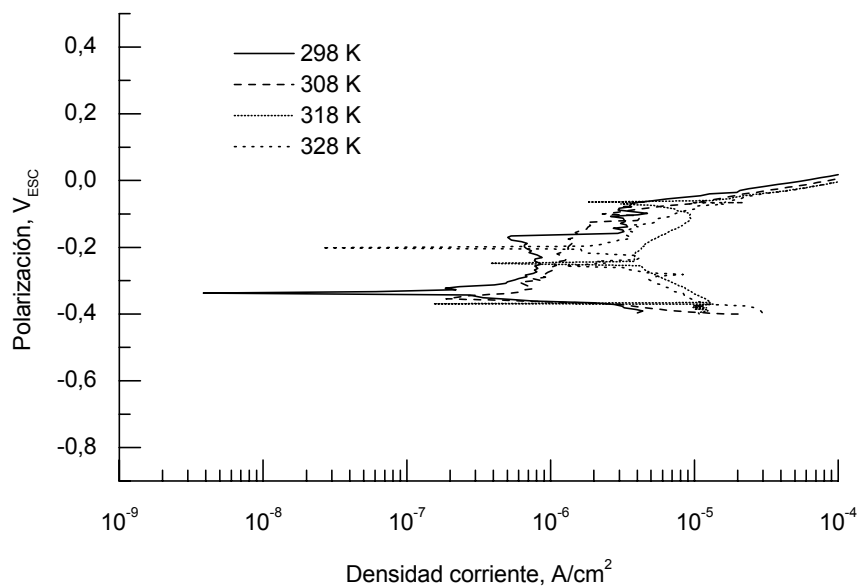


Figura 37. Curvas de polarización del cobre en ácido clorhídrico 0,01 M durante 3 horas en presencia del inhibidor FG 0,005 M.



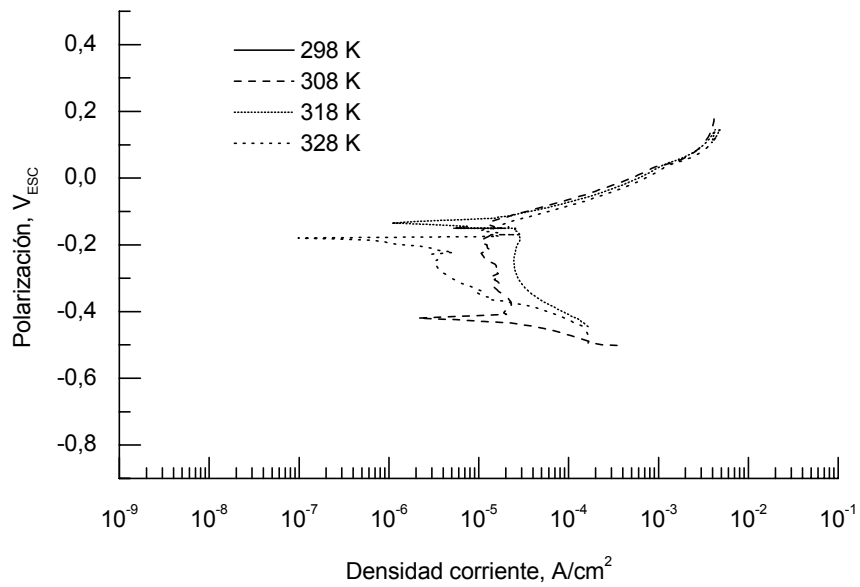


Figura 38. Curvas de polarización del cobre en ácido clorhídrico 0,05 M durante 3 horas en presencia del inhibidor FG 0,005 M.

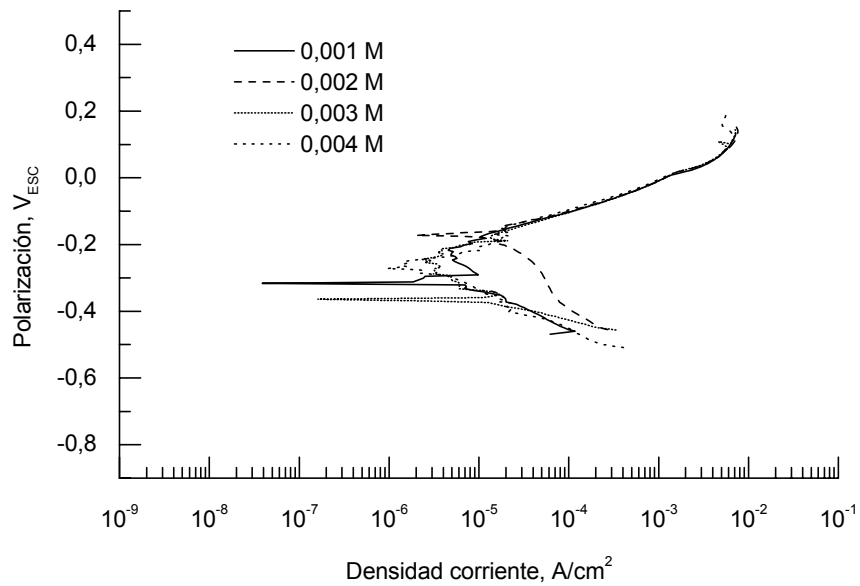


Figura 39. Curvas de polarización del cobre en ácido clorhídrico 0,1 M durante 3 horas en presencia del inhibidor FG y a 308 K.

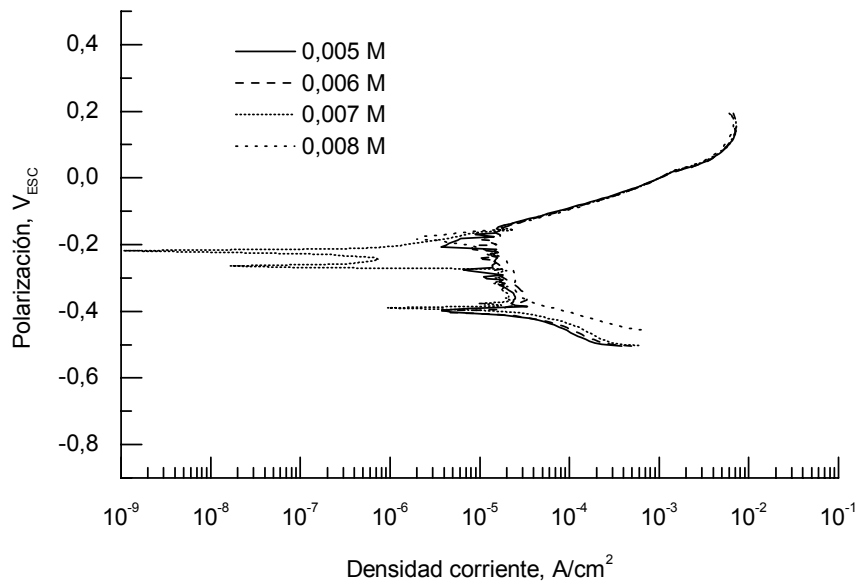


Figura 40. Curvas de polarización del cobre en ácido clorhídrico 0,1 M durante 3 horas en presencia del inhibidor FG y a 308 K.

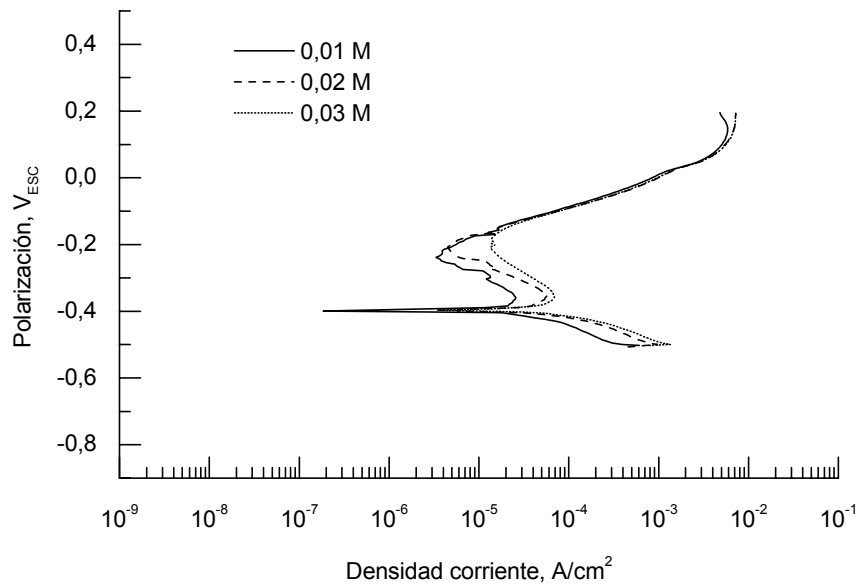


Figura 41. Curvas de polarización del cobre en ácido clorhídrico 0,1 M durante 3 horas en presencia del inhibidor FG y a 308 K.

#### **4.2.1.3 Ácido clorhídrico inhibido con Benzotriazol (BTA)**

La Figura 42 muestra cuatro curvas de polarización del cobre después de 3 horas de inmersión en solución de ácido clorhídrico 0,001 M, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, en presencia del inhibidor BTA 0,001 M y a las temperaturas de 298, 308, 318 y 328 K.

La Figura 43 muestra cuatro curvas de polarización del cobre después de 3 horas de inmersión en solución de ácido clorhídrico 0,001 M, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, en presencia del inhibidor BTA 0,005 M y a las temperaturas de 298, 308, 318 y 328 K.

La Figura 44 muestra cuatro curvas de polarización del cobre después de 3 horas de inmersión en solución de ácido clorhídrico 0,005 M, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, en presencia del inhibidor BTA 0,005 M y a las temperaturas de 298, 308, 318 y 328 K.

La Figura 45 muestra cuatro curvas de polarización del cobre después de 3 horas de inmersión en solución de ácido clorhídrico 0,01 M, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, en presencia del inhibidor BTA 0,0005 M y a las temperaturas de 298, 308, 318 y 328 K.

La Figura 46 muestra cuatro curvas de polarización del cobre después de 3 horas de inmersión en solución de ácido clorhídrico 0,01 M, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, en presencia del inhibidor BTA 0,001 M y a las temperaturas de 298, 308, 318 y 328 K.

La Figura 47 muestra cuatro curvas de polarización del cobre después de 3 horas de inmersión en solución de ácido clorhídrico 0,01 M, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, en presencia del inhibidor BTA 0,005 M y a las temperaturas de 298, 308, 318 y 328 K.

La Figura 48 muestra cuatro curvas de polarización del cobre después de 3 horas de inmersión en solución de ácido clorhídrico 0,01 M, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, en presencia del inhibidor BTA 0,01 M y a las temperaturas de 298, 308, 318 y 328 K.

La Figura 49 muestra cuatro curvas de polarización del cobre después de 3 horas de inmersión en solución de ácido clorhídrico 0,05 M, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, en presencia del inhibidor BTA 0,0005 M y a las temperaturas de 298, 308, 318 y 328 K.

La Figura 50 muestra cuatro curvas de polarización del cobre después de 3 horas de inmersión en solución de ácido clorhídrico 0,05 M, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, en presencia del inhibidor BTA 0,001 M y a las temperaturas de 298, 308, 318 y 328 K.

La Figura 51 muestra cuatro curvas de polarización del cobre después de 3 horas de inmersión en solución de ácido clorhídrico 0,05 M, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, en presencia del inhibidor BTA 0,005 M y a las temperaturas de 298, 308, 318 y 328 K.

La Figura 52 muestra cuatro curvas de polarización del cobre después de 3 horas de inmersión en solución de ácido clorhídrico 0,05 M, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, en presencia del inhibidor BTA 0,01 M y a las temperaturas de 298, 308, 318 y 328 K.

La Figura 53 muestra cuatro curvas de polarización del cobre después de 3 horas de inmersión en solución de ácido clorhídrico 0,1 M, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, en presencia del inhibidor BTA 0,001 M y a las temperaturas de 298, 308, 318 y 328 K.

La Figura 54 muestra cuatro curvas de polarización del cobre después de 3 horas de inmersión en solución de ácido clorhídrico 0,1 M, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, en presencia del inhibidor BTA 0,005 M y a las temperaturas de 298, 308, 318 y 328 K.

La Figura 55 muestra cuatro curvas de polarización del cobre después de 3 horas de inmersión en solución de ácido clorhídrico 0,5 M, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, en presencia del inhibidor BTA 0,001 M y a las temperaturas de 298, 308, 318 y 328 K.

La Figura 56 muestra cuatro curvas de polarización del cobre después de 3 horas de inmersión en solución de ácido clorhídrico 0,5 M, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, en presencia del inhibidor BTA 0,005 M y a las temperaturas de 298, 308, 318 y 328 K.

La Figura 57 muestra cuatro curvas de polarización del cobre después de 3 horas de inmersión en solución de ácido clorhídrico 1,0 M, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, en presencia del inhibidor BTA 0,0005 M y a las temperaturas de 298, 308, 318 y 328 K.

La Figura 58 muestra cuatro curvas de polarización del cobre después de 3 horas de inmersión en solución de ácido clorhídrico 1,0 M, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, en presencia del inhibidor BTA 0,001 M y a las temperaturas de 298, 308, 318 y 328 K.

La Figura 59 muestra cuatro curvas de polarización del cobre después de 3 horas de inmersión en solución de ácido clorhídrico 1,0 M, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, en presencia del inhibidor BTA 0,005 M y a las temperaturas de 298, 308, 318 y 328 K.

La Figura 60 muestra cuatro curvas de polarización del cobre después de 3 horas de inmersión en solución de ácido clorhídrico 1,0 M, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, en presencia del inhibidor BTA 0,01 M y a las temperaturas de 298, 308, 318 y 328 K.

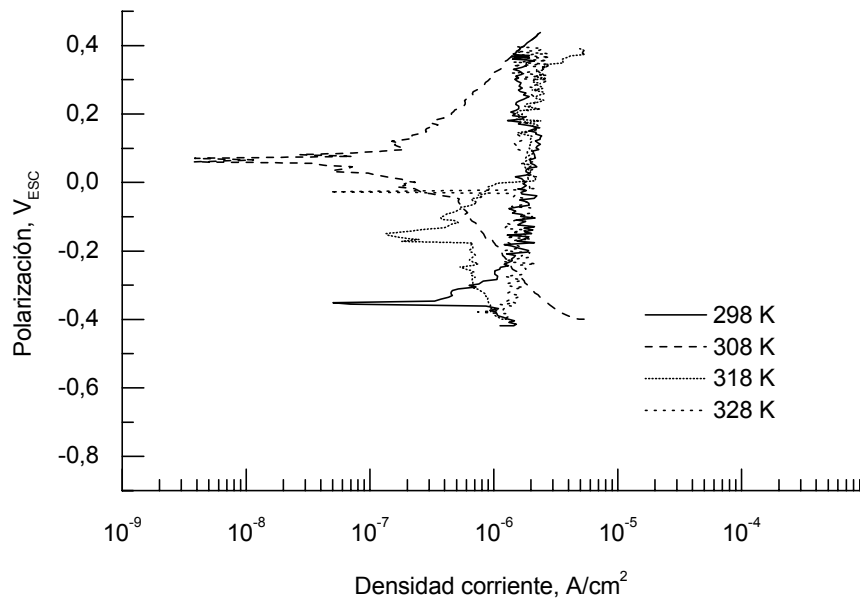


Figura 42. Curvas de polarización del cobre en ácido clorhídrico 0,001 M durante 3 horas en presencia del inhibidor BTA 0,001 M.

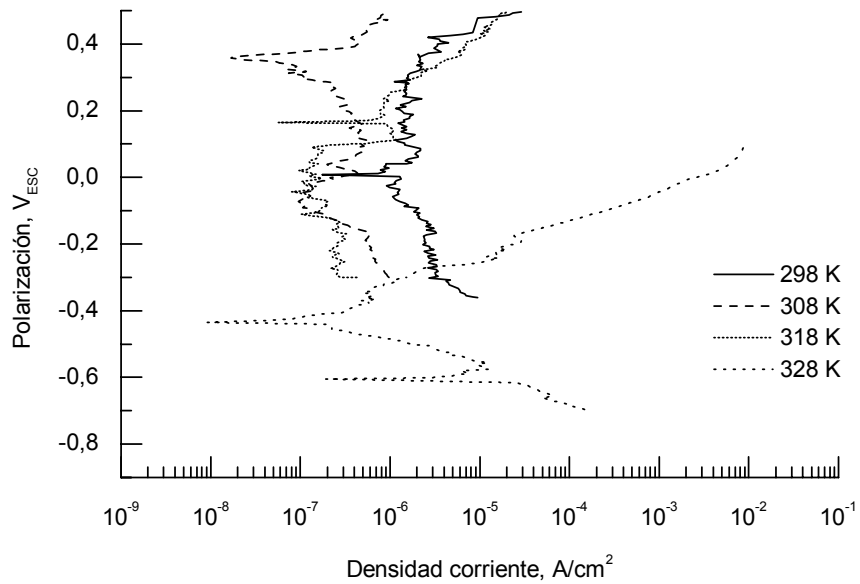


Figura 43. Curvas de polarización del cobre en ácido clorhídrico 0,001 M durante 3 horas en presencia del inhibidor BTA 0,005 M.



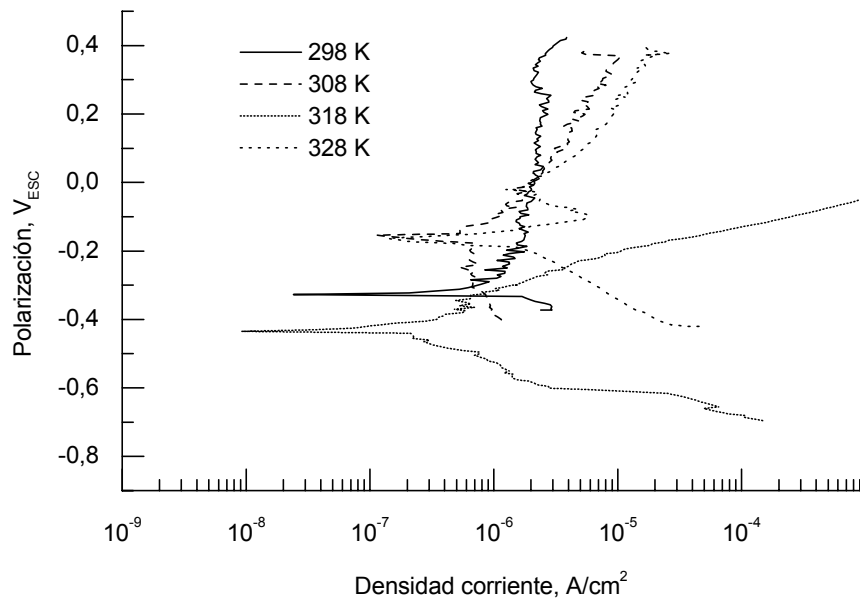


Figura 44. Curvas de polarización del cobre en ácido clorhídrico 0,005 M durante 3 horas en presencia del inhibidor BTA 0,005 M.

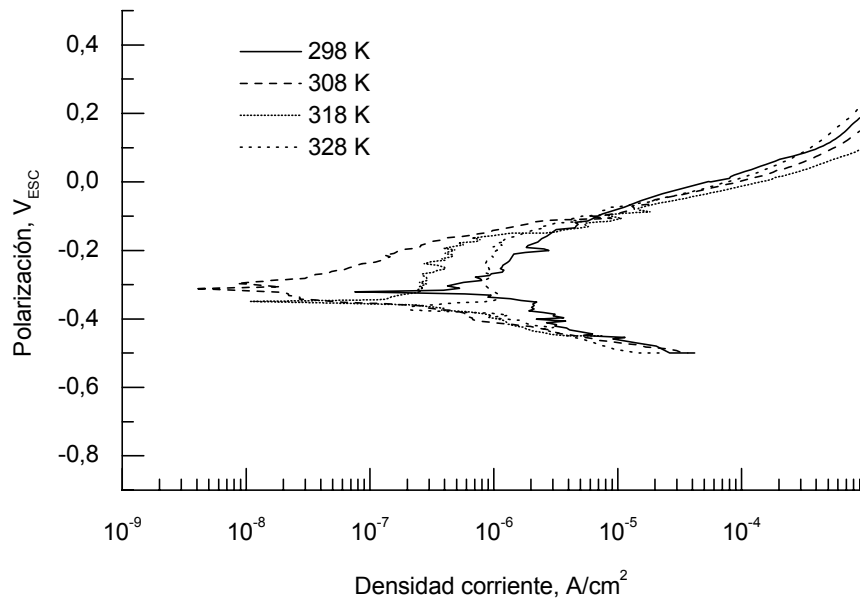


Figura 45. Curvas de polarización del cobre en ácido clorhídrico 0,01 M durante 3 horas en presencia del inhibidor BTA 0,0005 M.

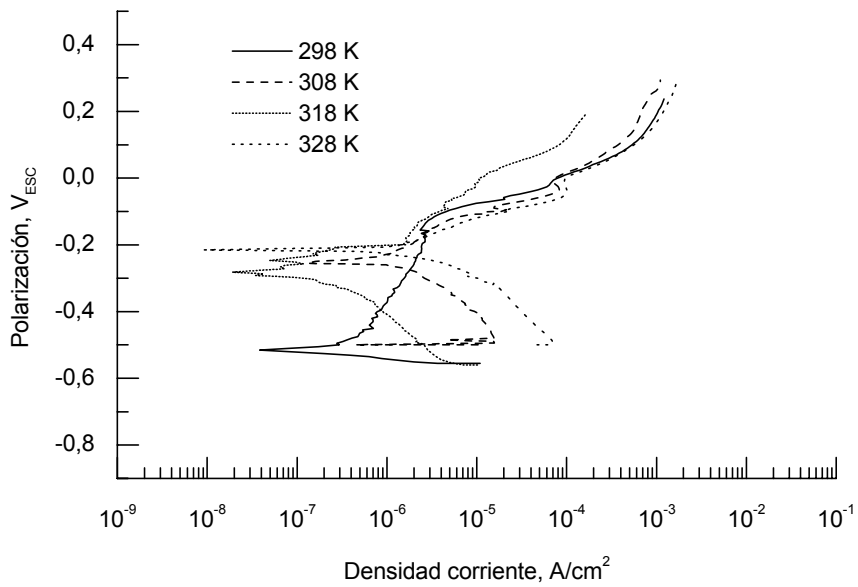


Figura 46. Curvas de polarización del cobre en ácido clorhídrico 0,01 M durante 3 horas en presencia del inhibidor BTA 0,001 M

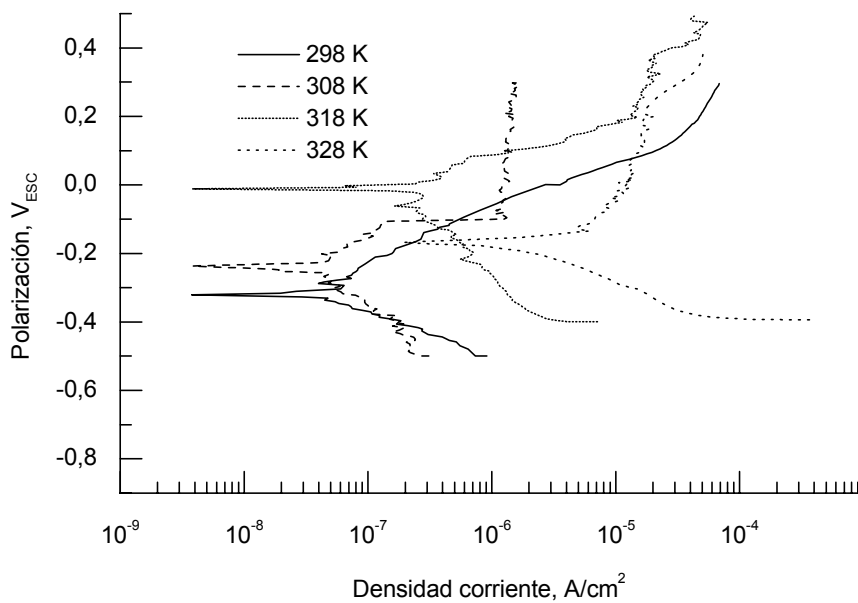


Figura 47. Curvas de polarización del cobre en ácido clorhídrico 0,01 M durante 3 horas en presencia del inhibidor BTA 0,005 M.

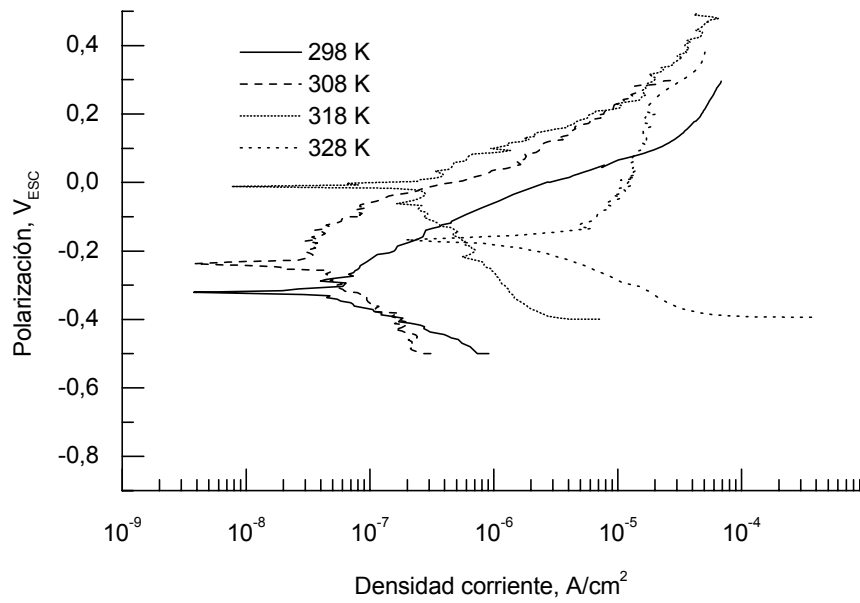


Figura 48. Curvas de polarización del cobre en ácido clorhídrico 0,01 M durante 3 horas en presencia del inhibidor BTA 0,01 M.

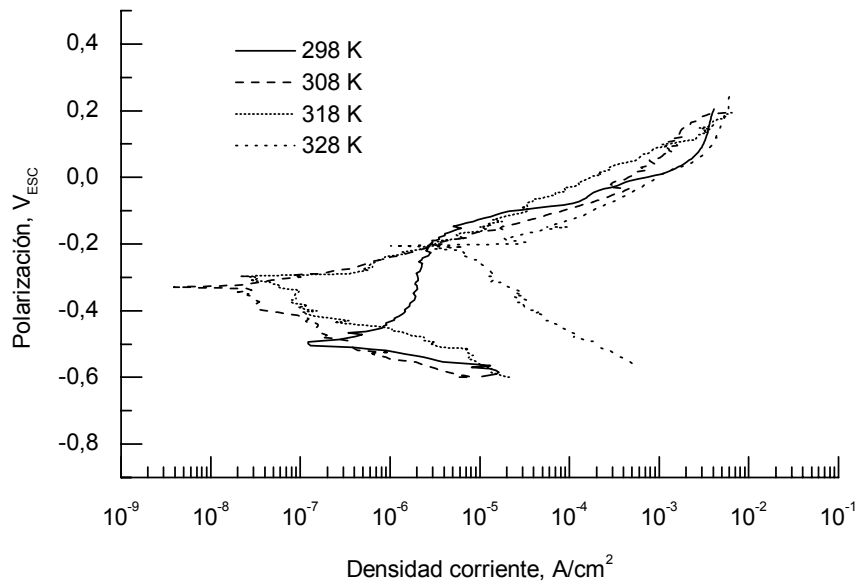


Figura 49. Curvas de polarización del cobre en ácido clorhídrico 0,05 M durante 3 horas en presencia del inhibidor BTA 0,0005 M.

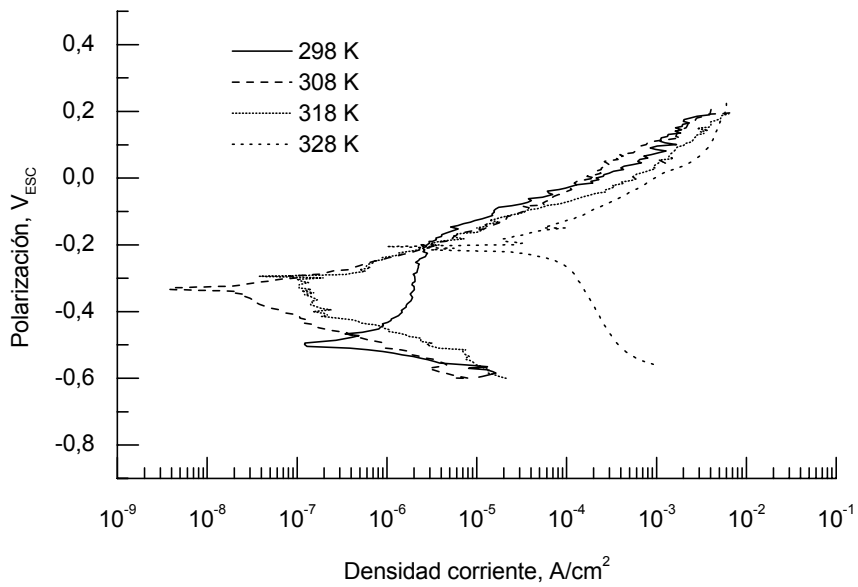


Figura 50. Curvas de polarización del cobre en ácido clorhídrico 0,05 M durante 3 horas en presencia del inhibidor BTA 0,001 M.

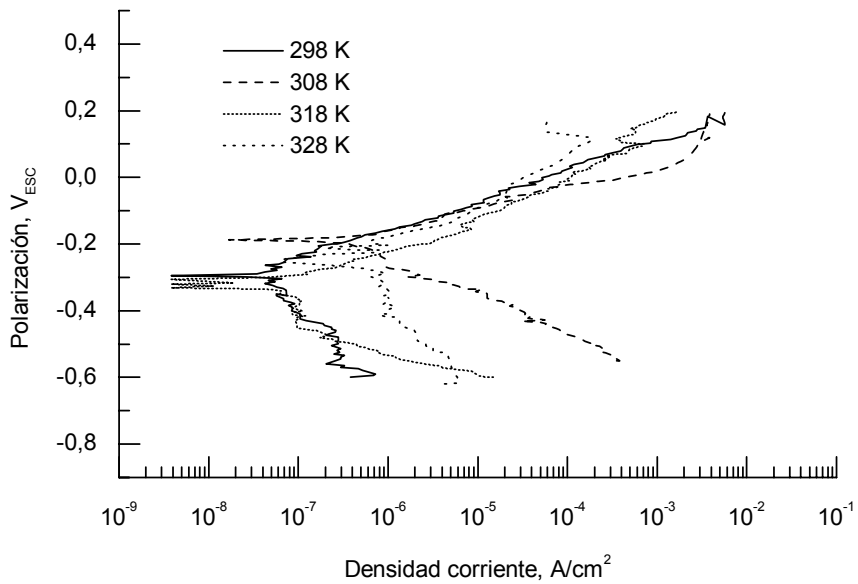


Figura 51. Curvas de polarización del cobre en ácido clorhídrico 0,05 M durante 3 horas en presencia del inhibidor BTA 0,005 M.

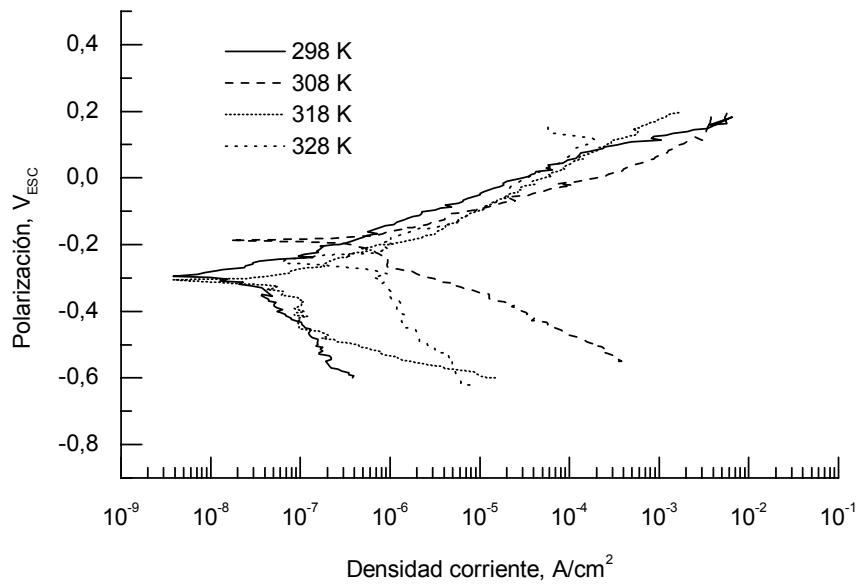


Figura 52. Curvas de polarización del cobre en ácido clorhídrico 0,05 M durante 3 horas en presencia del inhibidor BTA 0,01 M.

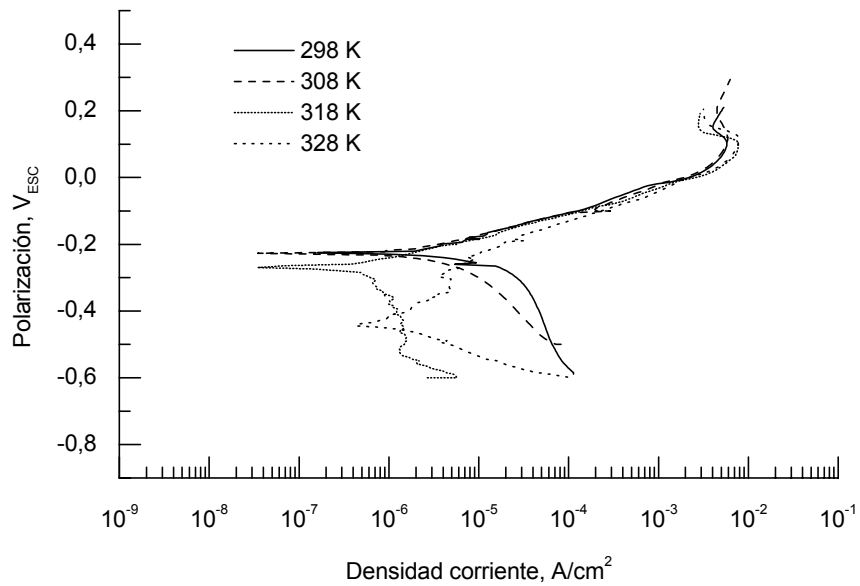


Figura 53. Curvas de polarización del cobre en ácido clorhídrico 0,1 M durante 3 horas en presencia del inhibidor BTA 0,001 M.

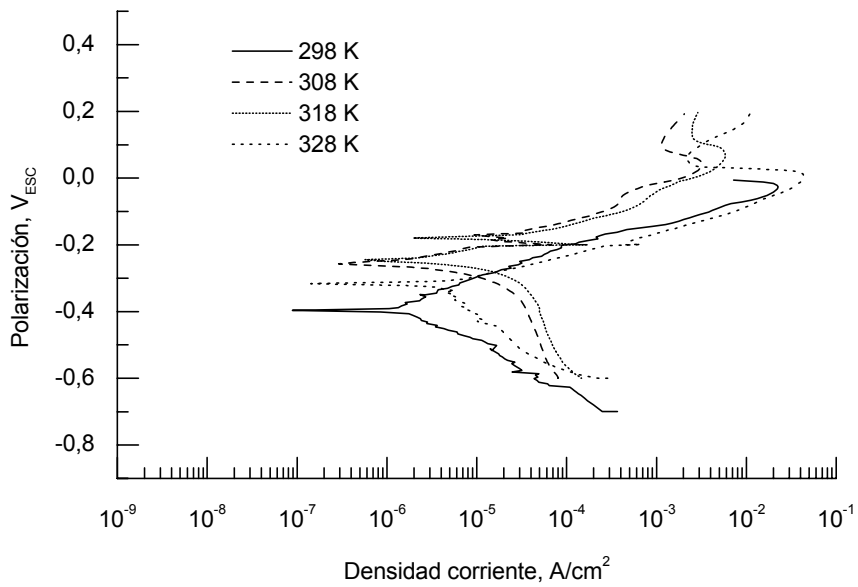


Figura 54. Curvas de polarización del cobre en ácido clorhídrico 0,1 M durante 3 horas en presencia del inhibidor BTA 0,005 M.

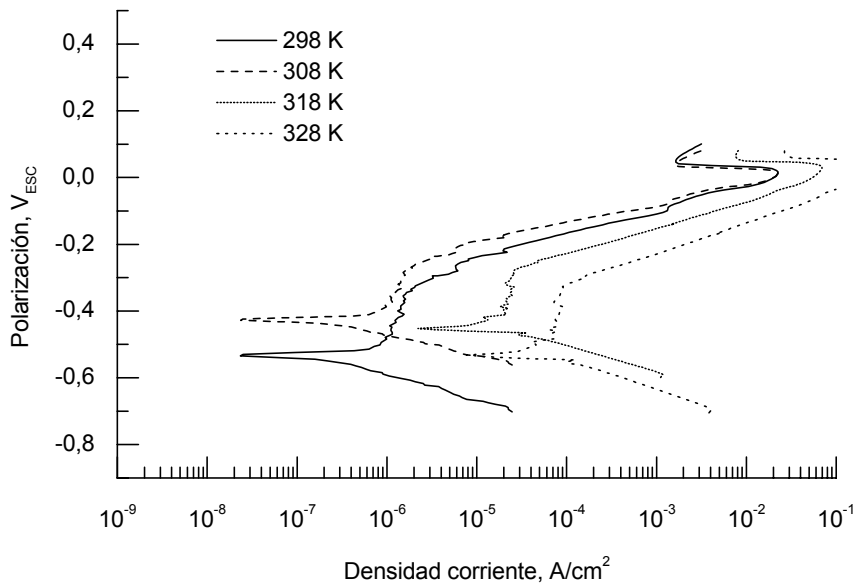


Figura 55. Curvas de polarización del cobre en ácido clorhídrico 0,5 M durante 3 horas en presencia del inhibidor BTA 0,001 M.

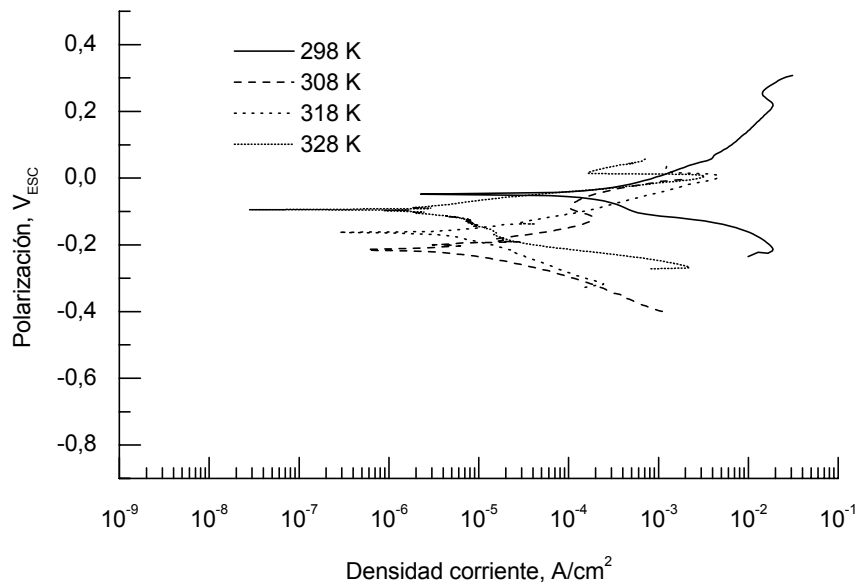


Figura 56. Curvas de polarización del cobre en ácido clorhídrico 0,5 M durante 3 horas en presencia del inhibidor BTA 0,005 M.

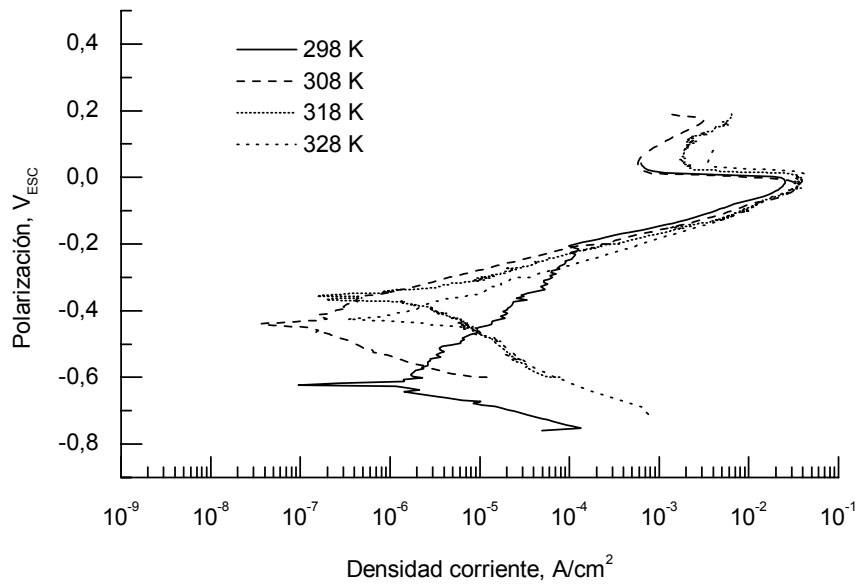


Figura 57. Curvas de polarización del cobre en ácido clorhídrico 1,0 M durante 3 horas en presencia del inhibidor BTA 0,0005 M.

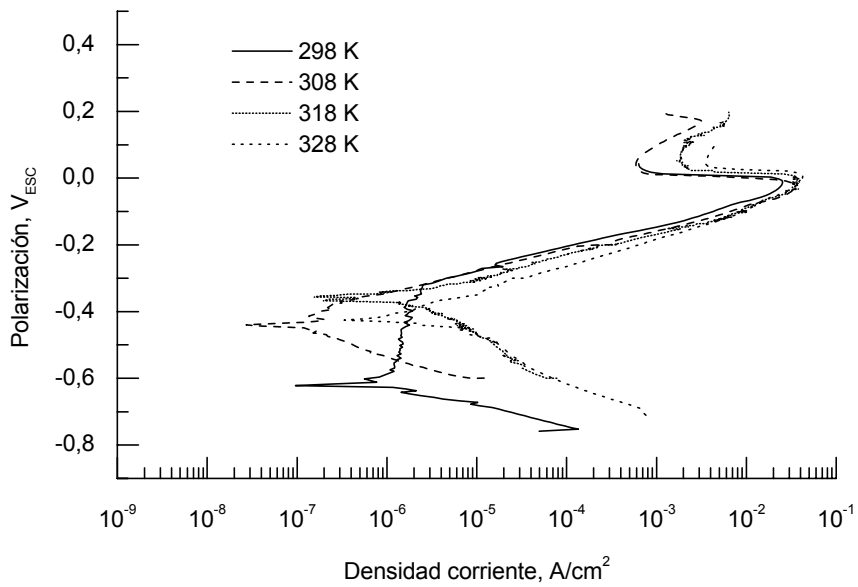


Figura 58. Curvas de polarización del cobre en ácido clorhídrico 1,0 M durante 3 horas en presencia del inhibidor BTA 0,001 M.

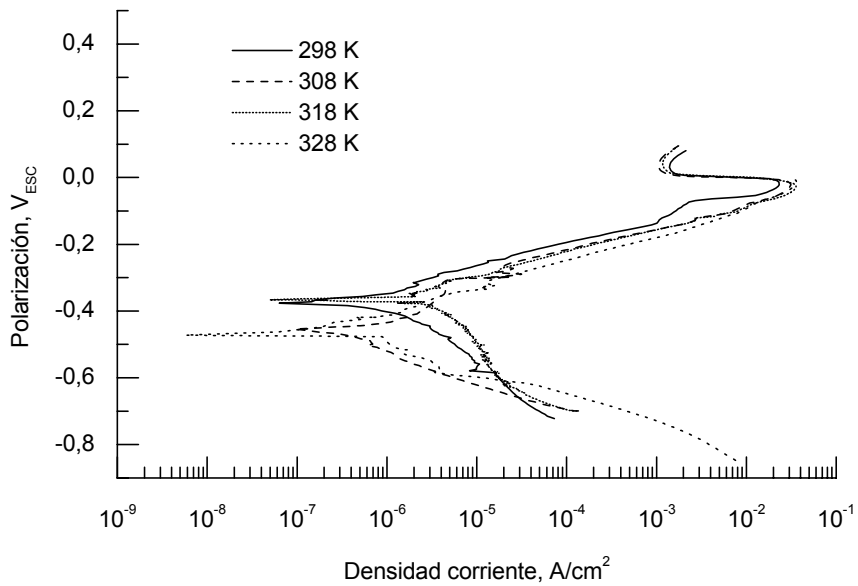


Figura 59. Curvas de polarización del cobre en ácido clorhídrico 1,0 M durante 3 horas en presencia del inhibidor BTA 0,005 M.



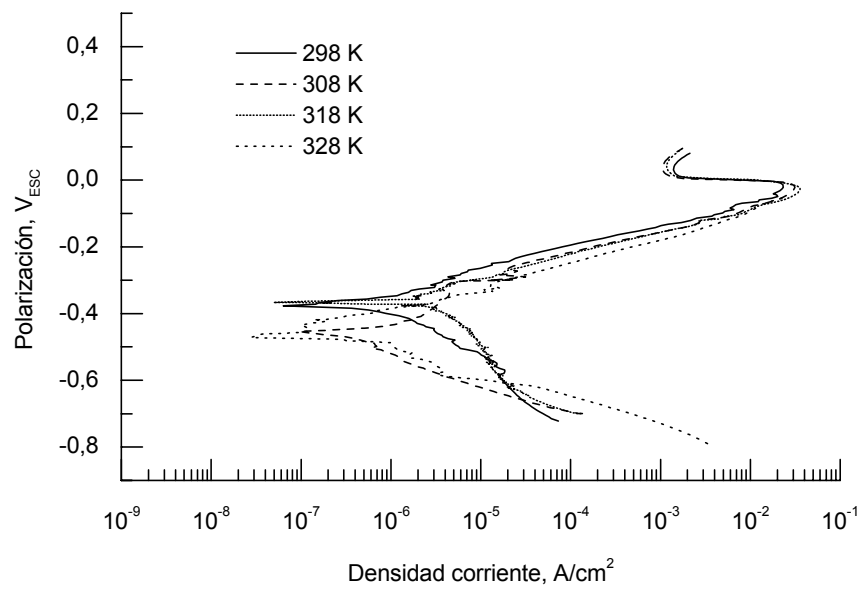


Figura 60. Curvas de polarización del cobre en ácido clorhídrico 1,0 M durante 3 horas en presencia del inhibidor BTA 0,01 M.

## 4.3 RESULTADOS ELECTROQUÍMICOS. MEDIDAS DE IMPEDANCIA

### 4.3.1 ÁCIDO CLORHÍDRICO

La Figura 61 muestra un diagrama de *Nyquist* obtenido en el potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ) del cobre en ausencia de inhibidor y para una solución de ácido clorhídrico 0,001 M, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, a la temperatura de 298 K y para un tiempo de experimentación de 3 horas. La figura incluye también los datos simulados. Como se puede observar hay una excelente concordancia entre los datos experimentales y los simulados. La Tabla A-I (ver Anexo A) incluye los parámetros utilizados en el procedimiento de ajuste de la simulación de los diagramas obtenidos a las temperaturas de 298, 308, 318 y 328 K.

La Figura 62 muestra un diagrama de *Nyquist* obtenido en el  $E_{\text{corr}}$  del cobre sumergido en solución de ácido clorhídrico 0,005 M en ausencia de inhibidor, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, a la temperatura de 298 K y durante un tiempo de experimentación de 3 horas. La figura incluye también los datos simulados. La Tabla A-II (ver Anexo A) incluye los parámetros utilizados en el procedimiento de ajuste de la simulación de los diagramas obtenidos a las temperaturas de 298, 308, 318 y 328 K.

La Figura 63 muestra un diagrama de *Nyquist* obtenido en el  $E_{\text{corr}}$  para el cobre sumergido en solución de ácido clorhídrico 0,01 M en ausencia de inhibidor, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, a la temperatura de 298 K y durante un tiempo de

experimentación de 3 horas. La figura incluye también los datos simulados. La Tabla A-III (ver Anexo A) incluye los datos utilizados en el procedimiento de ajuste de la simulación de los diagramas obtenidos a las temperaturas de 298, 308, 318 y 328 K.

La Figura 64 muestra un diagrama de *Nyquist* obtenido en el  $E_{\text{corr}}$  para el cobre sumergido en solución de ácido clorhídrico 0,05 M en ausencia de inhibidor, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, a la temperatura de 298 K, durante 3 horas de ensayo. La figura incluye también los datos simulados. Hay una excelente concordancia entre los datos experimentales y los simulados. La Tabla A-IV (ver Anexo A) incluye los parámetros utilizados en el ajuste de la simulación de los diagramas obtenidos a las temperaturas de 298, 308, 318 y 328 K.

La Figura 65 muestra un diagrama de *Nyquist* obtenido en el  $E_{\text{corr}}$  del cobre sumergido en solución de ácido clorhídrico 0,1 M en ausencia de inhibidor, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, a la temperatura de 298 K y durante 3 horas de ensayo. La figura incluye también los datos simulados. Hay una excelente concordancia entre los datos experimentales y los simulados. La Tabla A-V (ver Anexo A) contiene los parámetros utilizados en el procedimiento de ajuste de la simulación de los diagramas obtenidos a las temperaturas de 298, 308, 318 y 328 K.

La Figura 66 muestra un diagrama de *Nyquist* obtenido en el  $E_{\text{corr}}$  del cobre en solución de ácido clorhídrico 0,5 M en ausencia de inhibidor, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, a la temperatura de 298 K y para un tiempo de experimentación de 3 horas. La figura incluye también los datos simulados. Como se puede observar en la figura hay una excelente concordancia entre los datos experimentales y los simulados.

La Tabla A-VI (ver Anexo A) incluye los parámetros utilizados en el procedimiento de ajuste de la simulación de los diagramas obtenidos a las temperaturas de 298, 308, 318 y 328 K.

La Figura 67 muestra un diagrama de *Nyquist* obtenido en el  $E_{\text{corr}}$  del cobre en ausencia de inhibidor y en una solución de ácido clorhídrico 1,0 M, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, a la temperatura de 298 K y para un tiempo de experimentación de 3 horas. La figura incluye también los datos simulados. Como se puede observar en la figura hay una excelente concordancia entre los datos experimentales y los simulados. La Tabla A-VII (ver Anexo A) incluye los parámetros utilizados en el procedimiento de ajuste de la simulación de los diagramas obtenidos a las temperaturas de 298, 308, 318 y 328 K.

La Figura 68 muestra cuatro diagramas de *Nyquist* obtenidos en el  $E_{\text{corr}}$  para el cobre sumergido en solución de ácido clorhídrico 1,0 M en ausencia de inhibidor, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, a la temperatura de 298 K, durante 12, 24, 48 y 96 horas de ensayo. La figura también incluye los datos simulados. Hay una excelente concordancia entre los datos experimentales y los simulados. Los datos usados en el procedimiento de ajuste están incluidos en la Tabla A-VIII (ver Anexo A) El circuito eléctrico equivalente utilizado para modelar el sistema cobre—clorhídrico consiste en dos elementos de fase constante. El CPE1 simula, por una parte, la difusión finita para elevadas frecuencias correspondientes a la región de la línea recta del cuarto de lemniscata y, por otra parte, la tendencia a frecuencias intermedias a curvarse hacia el eje real y definir un cuarto de lemniscata, y el CPE2 para la región de muy bajas frecuencias, permite simular la línea recta con una pendiente diferente de 45°.

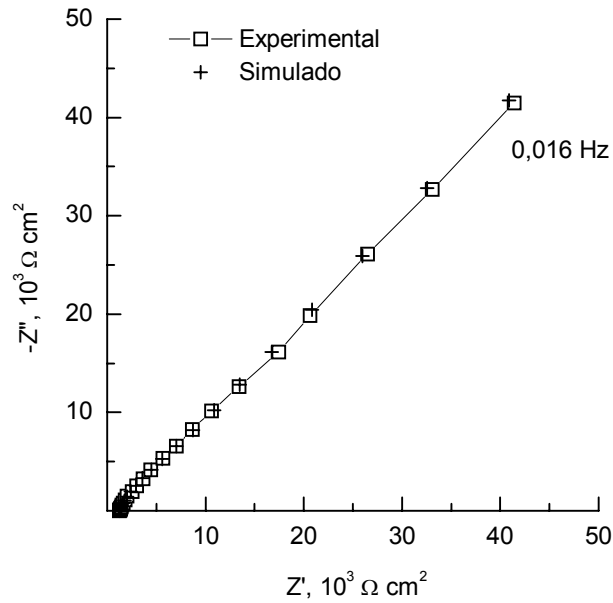


Figura 61. Diagrama de *Nyquist* del cobre en ácido clorhídrico 0,001 M durante 3 horas en ausencia de inhibidor y a 298 K.

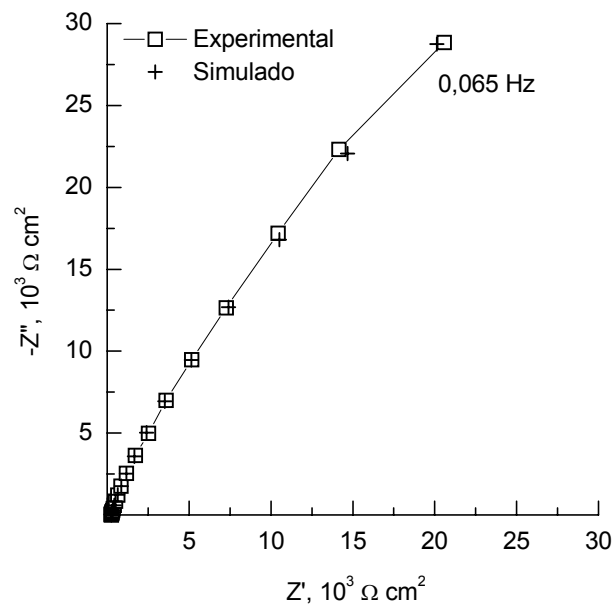


Figura 62. Diagrama de *Nyquist* del cobre en ácido clorhídrico 0,005 M durante 3 horas en ausencia de inhibidor y a 298 K.

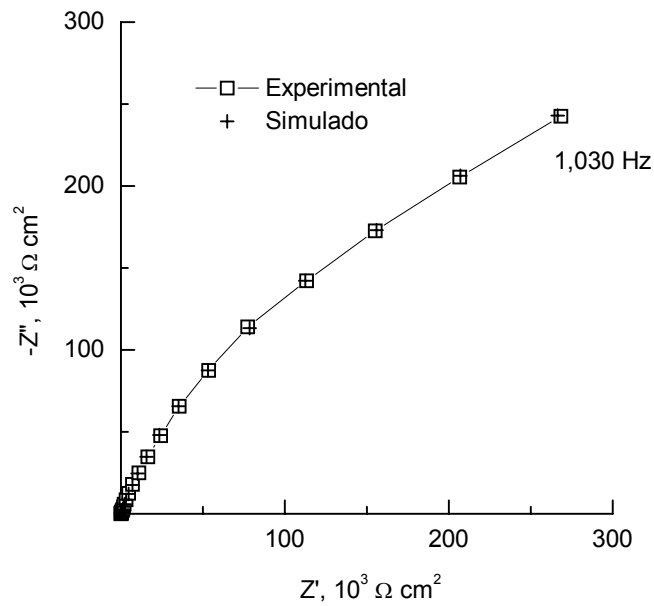


Figura 63. Diagrama de *Nyquist* del cobre en ácido clorhídrico 0,01 M durante 3 horas en ausencia de inhibidor y a 298 K.

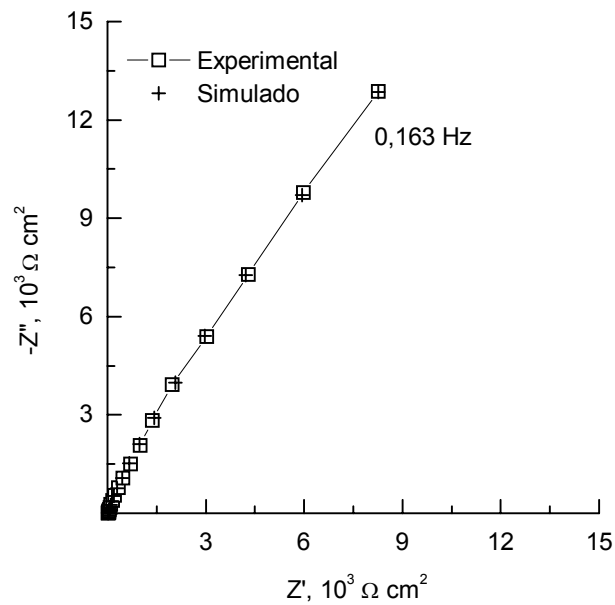


Figura 64. Diagrama de *Nyquist* del cobre en ácido clorhídrico 0,05 M durante 3 horas en ausencia de inhibidor y a 298 K.

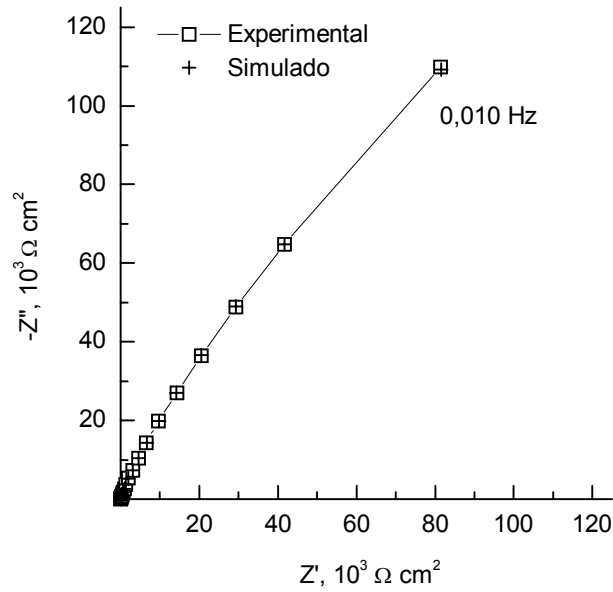


Figura 65. Diagrama de *Nyquist* del cobre en ácido clorhídrico 0,1 M durante 3 horas en ausencia de inhibidor y a 298 K.

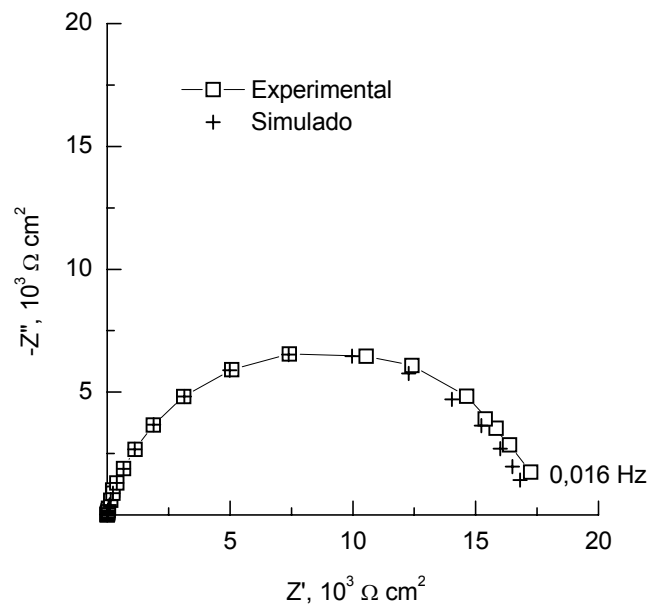


Figura 66. Diagrama de *Nyquist* del cobre en ácido clorhídrico 0,5 M durante 3 horas en ausencia de inhibidor y a 298 K.

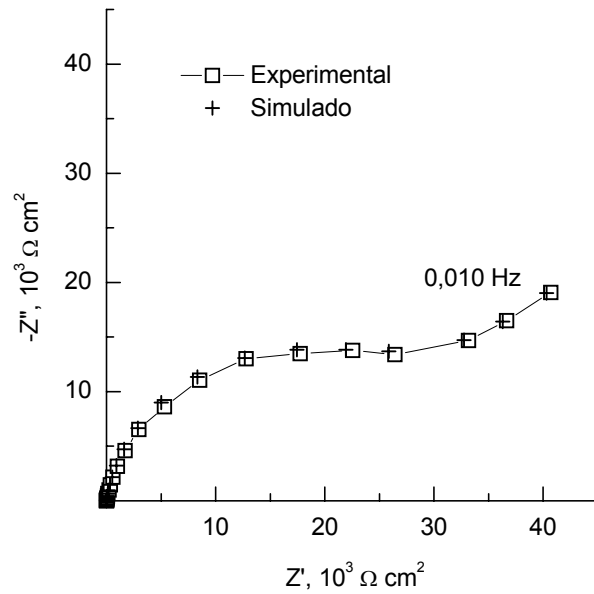


Figura 67. Diagrama de *Nyquist* del cobre en ácido clorhídrico 1,0 M durante 3 horas en ausencia de inhibidor y a 298 K.

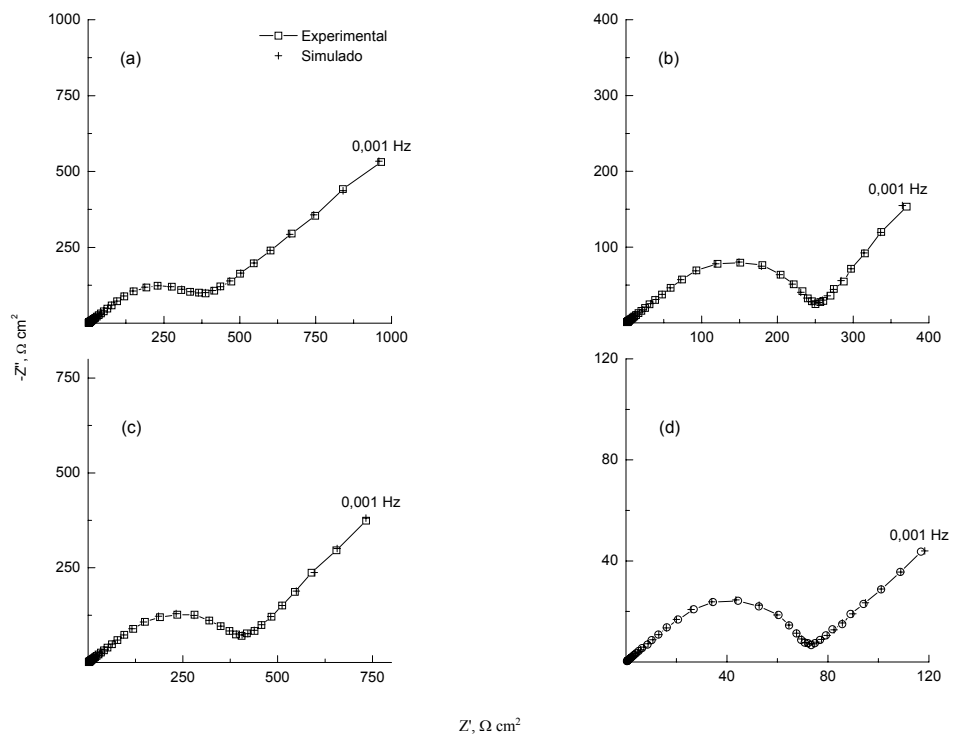


Figura 68. Diagramas de *Nyquist* del cobre en ácido clorhídrico 1,0 M durante (a) 12, (b) 24, (c) 48 y (d) 96 horas en ausencia de inhibidor.



#### 4.3.1.1 Ácido clorhídrico inhibido con Fucsina Ácida (FA)

La Figura 69 muestra un diagrama de *Nyquist* obtenido en el  $E_{\text{corr}}$  del cobre en solución de ácido clorhídrico 1,0 M, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, en presencia del inhibidor FA 0,001 M, a la temperatura de 308 K y para un tiempo de experimentación de 3 horas. La figura incluye también los datos simulados. Como se puede observar en la figura hay una excelente concordancia entre los datos experimentales y los simulados. La Tabla A-IX (ver Anexo A) incluye los parámetros utilizados en el procedimiento de ajuste de la simulación de los diagramas obtenidos a las temperaturas de 308 y 318 K.

La Figura 70 muestra un diagrama de *Nyquist* obtenido en el  $E_{\text{corr}}$  del cobre en solución de ácido clorhídrico 1,0 M, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, en presencia del inhibidor FA 0,005 M, a las temperaturas de 308 K y para un tiempo de experimentación de 3 horas. La figura incluye también los datos simulados. Como se puede observar en la figura hay una excelente concordancia entre los datos experimentales y los simulados. La Tabla A-X (ver Anexo A) incluye los parámetros utilizados en el procedimiento de ajuste de la simulación de los diagramas obtenidos a las temperaturas de 308 y 318 K.

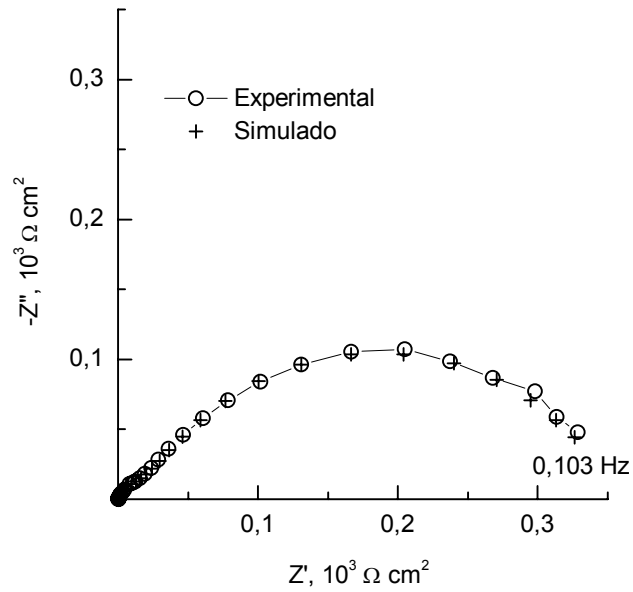


Figura 69. Diagrama de *Nyquist* del cobre en ácido clorhídrico 1,0 M y Fucsina Ácida (FA) 0,001 M y a 308 K.

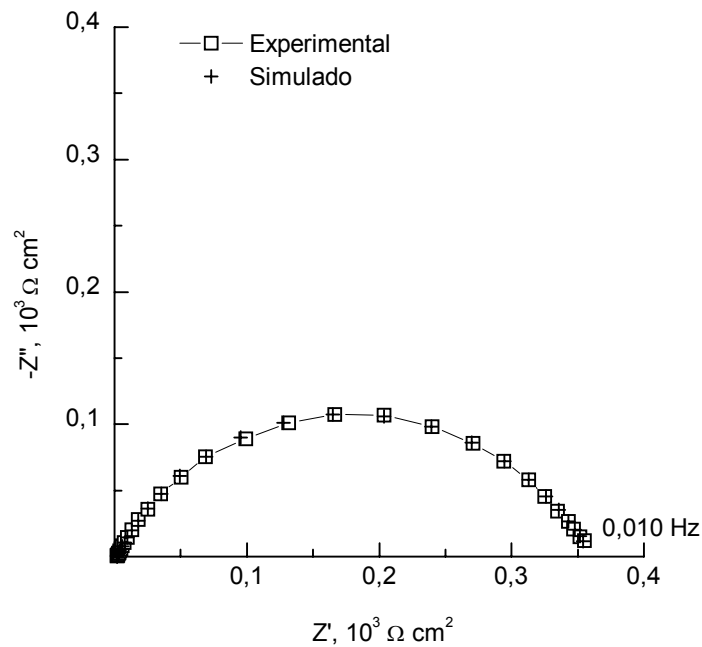


Figura 70. Diagrama de *Nyquist* del cobre en ácido clorhídrico 1,0 M y Fucsina Ácida (FA) 0,005 M y a 308 K.

#### 4.3.1.2 Ácido clorhídrico inhibido con Fast Green (FG)

La Figura 71 muestra un diagrama de *Nyquist* obtenido en el  $E_{\text{corr}}$  del cobre en solución de ácido clorhídrico 0,001 M, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, en presencia del inhibidor FG 0,005 M, a la temperatura de 298 K y para un tiempo de experimentación de 3 horas. La figura incluye también los datos simulados. Como se puede observar en la figura hay una excelente concordancia entre los datos experimentales y los simulados. La Tabla A-XI (ver Anexo A) incluye los parámetros utilizados en el procedimiento de ajuste de la simulación de los diagramas obtenidos a las temperaturas de 298, 308, 318 y 328 K.

La Figura 72 muestra un diagrama de *Nyquist* obtenido en el  $E_{\text{corr}}$  del cobre en solución de ácido clorhídrico 0,01 M, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, en presencia del inhibidor FG 0,005 M, a la temperatura de 298 K y para un tiempo de experimentación de 3 horas. La figura incluye también los datos simulados. Como se puede observar en la figura hay una excelente concordancia entre los datos experimentales y los simulados. La Tabla A-XII (ver Anexo A) incluye los parámetros utilizados en el procedimiento de ajuste de la simulación de los diagramas obtenidos a las temperaturas de 298, 308, 318 y 328 K.

La Figura 73 muestra un diagrama de *Nyquist* obtenido en el  $E_{\text{corr}}$  del cobre en solución de ácido clorhídrico 0,05 M, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, en presencia del inhibidor FG 0,005 M, a la temperatura de 308 K y para un tiempo de experimentación de 3 horas. La figura incluye también los datos simulados. Como se puede observar en la figura hay una excelente concordancia entre los datos experimentales y los simulados. La Tabla A-XIII (ver Anexo A) incluye los parámetros

utilizados en el procedimiento de ajuste de la simulación de los diagramas obtenidos a las temperaturas de 308, 318 y 328 K.

La Figura 74 muestra un diagrama de *Nyquist* obtenido en el  $E_{\text{corr}}$  del cobre en solución de ácido clorhídrico 0,1 M, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, en presencia del inhibidor FG 0,001 M, a la temperatura de 308 K y para un tiempo de experimentación de 3 horas. La figura incluye también los datos simulados. Como se puede observar en la figura hay una excelente concordancia entre los datos experimentales y los simulados. La Tabla A-XIV (ver Anexo A) incluye los parámetros utilizados en el procedimiento de ajuste de la simulación de los diagramas obtenidos a las concentraciones 0,001 M, 0,002 M, 0,003 M y 0,004 M.

La Figura 75 muestra un diagrama de *Nyquist* obtenido en el  $E_{\text{corr}}$  del cobre en solución de ácido clorhídrico 0,1 M, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, en presencia del inhibidor FG 0,005 M, a la temperatura de 308 K y para un tiempo de experimentación de 3 horas. La figura incluye también los datos simulados. Como se puede observar en la figura hay una excelente concordancia entre los datos experimentales y los simulados. La Tabla A-XV (ver Anexo A) incluye los parámetros utilizados en el procedimiento de ajuste de la simulación de los diagramas obtenidos a las concentraciones 0,005 M, 0,006 M y 0,007 M.

La Figura 76 muestra un diagrama de *Nyquist* obtenido en el  $E_{\text{corr}}$  del cobre en solución de ácido clorhídrico 0,1 M, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, en presencia del inhibidor FG 0,01 M, a la temperatura de 308 K y para un tiempo de experimentación de 3 horas. La figura incluye también los datos simulados. Como se puede observar en la figura hay una excelente concordancia entre los datos

experimentales y los simulados. La Tabla A-XVI (ver Anexo A) incluye los parámetros utilizados en el procedimiento de ajuste de la simulación de los diagramas obtenidos a las concentraciones 0,01 M, 0,02 M y 0,03 M.

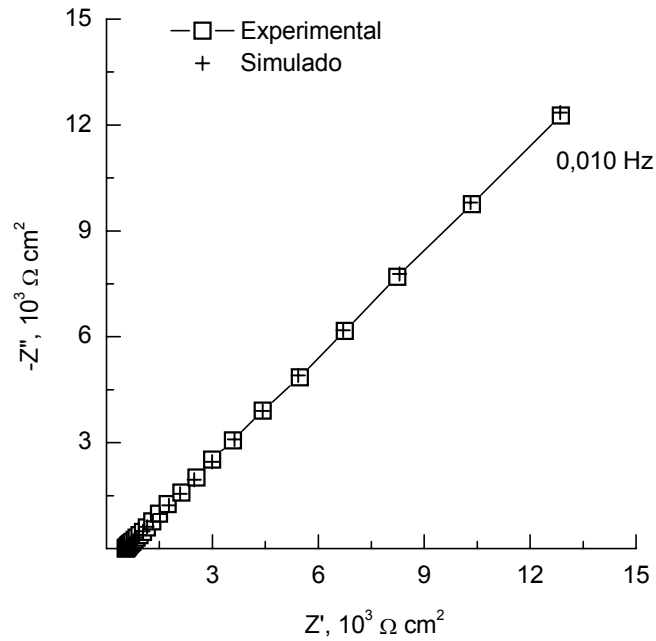


Figura 71. Diagrama de *Nyquist* del cobre en ácido clorhídrico 0,001 M y Fast Green (FG) 0,005 M y a 298 K.

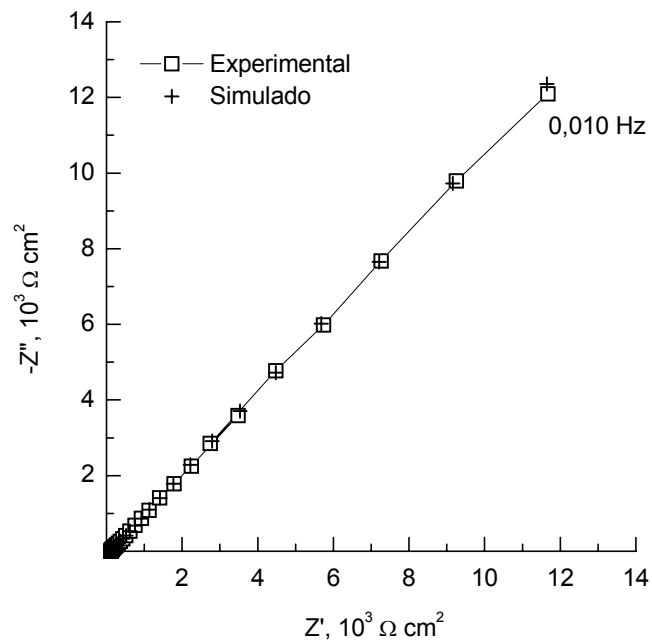


Figura 72. Diagrama de *Nyquist* del cobre en ácido clorhídrico 0,01 M y Fast Green (FG) 0,005 M y a 298 K.

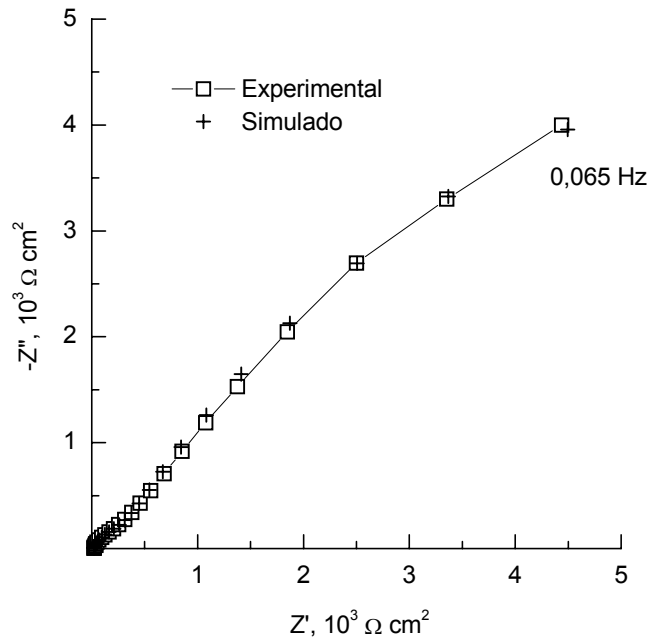


Figura 73. Diagrama de *Nyquist* del cobre en ácido clorhídrico 0,05 M y Fast Green (FG) 0,005 M y a 308 K.

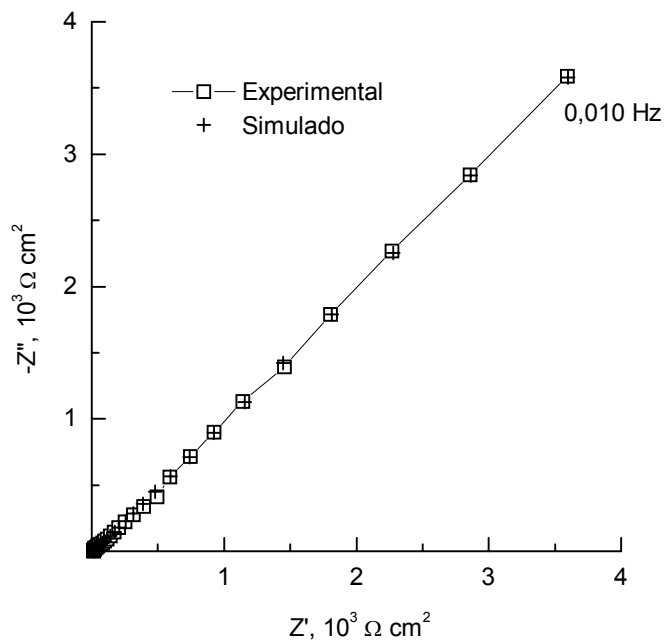


Figura 74. Diagrama de *Nyquist* del cobre en ácido clorhídrico 0,1 M y Fast Green (FG) 0,001 M y a 308 K.

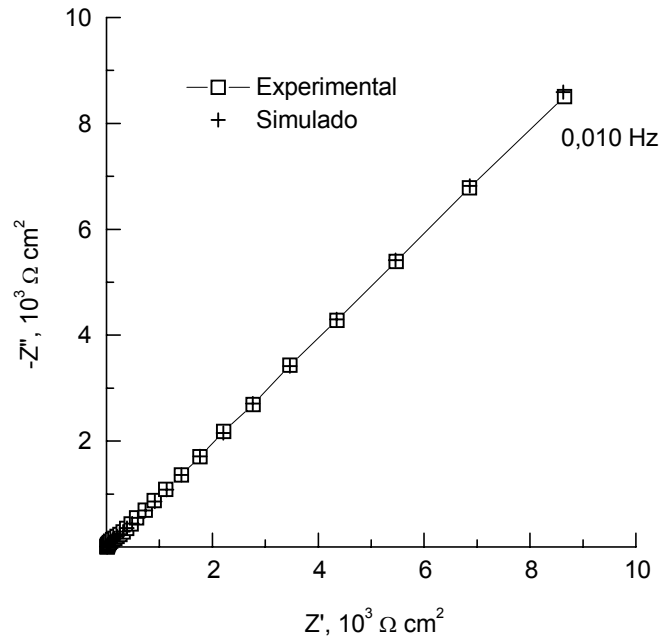


Figura 75. Diagrama de *Nyquist* del cobre en ácido clorhídrico 0,1 M y Fast Green (FG) 0,005 M y a 308 K.

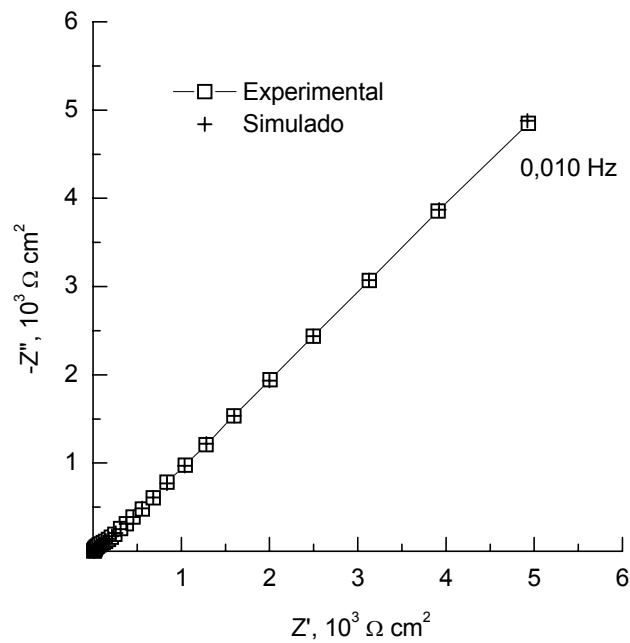


Figura 76. Diagrama de *Nyquist* del cobre en ácido clorhídrico 0,1 M y Fast Green (FG) 0,01 M y a 308 K.



#### 4.3.1.3 Ácido clorhídrico inhibido con Benzotriazol (BTA)

La Figura 77 muestra un diagrama de *Nyquist* obtenido en el  $E_{\text{corr}}$  del cobre en solución de ácido clorhídrico 0,001 M, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, en presencia del inhibidor BTA 0,001 M, a la temperatura de 298 K y para un tiempo de experimentación de 3 horas. La figura incluye también los datos simulados. Como se puede observar en la figura hay una excelente concordancia entre los datos experimentales y los simulados. La Tabla A-XVII (ver Anexo A) incluye los parámetros utilizados en el procedimiento de ajuste de la simulación de los diagramas obtenidos a las temperaturas de 298, 308, 318 y 328 K.

La Figura 78 muestra un diagrama de *Nyquist* obtenido en el  $E_{\text{corr}}$  del cobre en solución de ácido clorhídrico 0,001 M, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, en presencia del inhibidor BTA 0,005 M, a la temperatura de 298 K y para un tiempo de experimentación de 3 horas. La figura incluye también los datos simulados. Como se puede observar en la figura hay una excelente concordancia entre los datos experimentales y los simulados. La Tabla A-XVIII (ver Anexo A) incluye los parámetros utilizados en el procedimiento de ajuste de la simulación de los diagramas obtenidos a las temperaturas de 298, 308, 318 y 328 K.

La Figura 79 muestra un diagrama de *Nyquist* obtenido en el  $E_{\text{corr}}$  del cobre en solución de ácido clorhídrico 0,005 M, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, en presencia del inhibidor BTA 0,001 M, a la temperatura de 298 K y para un tiempo de experimentación de 3 horas. La figura incluye también los datos simulados. Como se puede observar en la figura hay una excelente concordancia entre los datos experimentales y los simulados. La Tabla A-XIX (ver Anexo A) incluye los parámetros

utilizados en el procedimiento de ajuste de la simulación de los diagramas obtenidos a las temperaturas de 298 y 328 K.

La Figura 80 muestra un diagrama de *Nyquist* obtenido en el  $E_{\text{corr}}$  del cobre en solución de ácido clorhídrico 0,005 M, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, en presencia del inhibidor BTA 0,005 M, a la temperatura de 298 K y para un tiempo de experimentación de 3 horas. La figura incluye también los datos simulados. Como se puede observar en la figura hay una excelente concordancia entre los datos experimentales y los simulados. La Tabla A-XX (ver Anexo A) incluye los parámetros utilizados en el procedimiento de ajuste de la simulación de los diagramas obtenidos a las temperaturas de 298, y 328 K.

La Figura 81 muestra un diagrama de *Nyquist* obtenido en el  $E_{\text{corr}}$  del cobre en solución de ácido clorhídrico 0,01 M, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, en presencia del inhibidor BTA 0,001 M, a la temperatura de 298 K y para un tiempo de experimentación de 3 horas. La figura incluye también los datos simulados. Como se puede observar en la figura hay una excelente concordancia entre los datos experimentales y los simulados. La Tabla A-XXI (ver Anexo A) incluye los parámetros utilizados en el procedimiento de ajuste de la simulación de los diagramas obtenidos a las temperaturas de 298, 308, 318 y 328 K.

La Figura 82 muestra un diagrama de *Nyquist* obtenido en el  $E_{\text{corr}}$  del cobre en solución de ácido clorhídrico 0,01 M, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, en presencia del inhibidor BTA 0,005 M, a la temperatura de 298 K y para un tiempo de experimentación de 3 horas. La figura incluye también los datos simulados. Como se puede observar en la figura hay una excelente concordancia entre los datos

experimentales y los simulados. La Tabla A-XXII (ver Anexo A) incluye los parámetros utilizados en el procedimiento de ajuste de la simulación de los diagramas obtenidos a las temperaturas de 298, 308, 318 y 328 K.

La Figura 83 muestra un diagrama de *Nyquist* obtenido en el  $E_{\text{corr}}$  del cobre en solución de ácido clorhídrico 0,05 M, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, en presencia del inhibidor BTA 0,001 M, a la temperatura de 298 K y para un tiempo de experimentación de 3 horas. La figura incluye también los datos simulados. Como se puede observar en la figura hay una excelente concordancia entre los datos experimentales y los simulados. La Tabla A-XXIII (ver Anexo A) incluye los parámetros utilizados en el procedimiento de ajuste de la simulación de los diagramas obtenidos a las temperaturas de 298 y 328 K.

La Figura 84 muestra un diagrama de *Nyquist* obtenido en el  $E_{\text{corr}}$  del cobre en solución de ácido clorhídrico 0,05 M, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, en presencia del inhibidor BTA 0,005 M, a la temperatura de 298 K y para un tiempo de experimentación de 3 horas. La figura incluye también los datos simulados. Como se puede observar en la figura hay una excelente concordancia entre los datos experimentales y los simulados. La Tabla A-XXIV (ver Anexo A) incluye los parámetros utilizados en el procedimiento de ajuste de la simulación de los diagramas obtenidos a las temperaturas de 298 y 328 K.

La Figura 85 muestra un diagrama de *Nyquist* obtenido en el  $E_{\text{corr}}$  del cobre en solución de ácido clorhídrico 0,1 M, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, en presencia del inhibidor BTA 0,001 M, a la temperatura de 298 K y para un tiempo de

experimentación de 3 horas. La figura incluye también los datos simulados. Como se puede observar en la figura hay una excelente concordancia entre los datos experimentales y los simulados. La Tabla A-XXV (ver Anexo A) incluye los parámetros utilizados en el procedimiento de ajuste de la simulación de los diagramas obtenidos a las temperaturas de 298, 308, 318 y 328 K.

La Figura 86 muestra un diagrama de *Nyquist* obtenido en el  $E_{\text{corr}}$  del cobre en solución de ácido clorhídrico 0,1 M, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, en presencia del inhibidor BTA 0,005 M, a la temperatura de 298 K y para un tiempo de experimentación de 3 horas. La figura incluye también los datos simulados. Como se puede observar en la figura hay una excelente concordancia entre los datos experimentales y los simulados. La Tabla A-XXVI (ver Anexo A) incluye los parámetros utilizados en el procedimiento de ajuste de la simulación de los diagramas obtenidos a las temperaturas de 298, 308, 318 y 328 K.

La Figura 87 muestra un diagrama de *Nyquist* obtenido en el  $E_{\text{corr}}$  del cobre en solución de ácido clorhídrico 0,5 M, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, en presencia del inhibidor BTA 0,001 M, a la temperatura de 298 K y para un tiempo de experimentación de 3 horas. La figura incluye también los datos simulados. Como se puede observar en la figura hay una excelente concordancia entre los datos experimentales y los simulados. La Tabla A-XXVII (ver Anexo A) incluye los parámetros utilizados en el procedimiento de ajuste de la simulación de los diagramas obtenidos a las temperaturas de 298 y 328 K.

La Figura 88 muestra un diagrama de *Nyquist* obtenido en el  $E_{\text{corr}}$  del cobre en solución de ácido clorhídrico 0,5 M, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, en

presencia del inhibidor BTA 0,005 M, a la temperatura de 298 K y para un tiempo de experimentación de 3 horas. La figura incluye también los datos simulados. Como se puede observar en la figura hay una excelente concordancia entre los datos experimentales y los simulados. La Tabla A-XXVIII (ver Anexo A) incluye los parámetros utilizados en el procedimiento de ajuste de la simulación de los diagramas obtenidos a las temperaturas de 298 y 328 K.

La Figura 89 muestra un diagrama de *Nyquist* obtenido en el  $E_{\text{corr}}$  del cobre en solución de ácido clorhídrico 1,0 M, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, en presencia del inhibidor BTA 0,001 M, a la temperatura de 298 K y para un tiempo de experimentación de 3 horas. La figura incluye también los datos simulados. Como se puede observar en la figura hay una excelente concordancia entre los datos experimentales y los simulados. La Tabla A-XXIX (ver Anexo A) incluye los parámetros utilizados en el procedimiento de ajuste de la simulación de los diagramas obtenidos a las temperaturas de 298, 308, 318 y 328 K.

La Figura 90 muestra un diagrama de *Nyquist* obtenidos en el  $E_{\text{corr}}$  del cobre en solución de ácido clorhídrico 1,0 M, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, en presencia del inhibidor BTA 0,005 M, a la temperatura de 298 K y para un tiempo de experimentación de 3 horas. La figura incluye también los datos simulados. Como se puede observar en la figura hay una excelente concordancia entre los datos experimentales y los simulados. La Tabla A-XXX (ver Anexo A) incluye los parámetros utilizados en el procedimiento de ajuste de la simulación de los diagramas obtenidos a las temperaturas de 298, 308, 318 y 328 K.

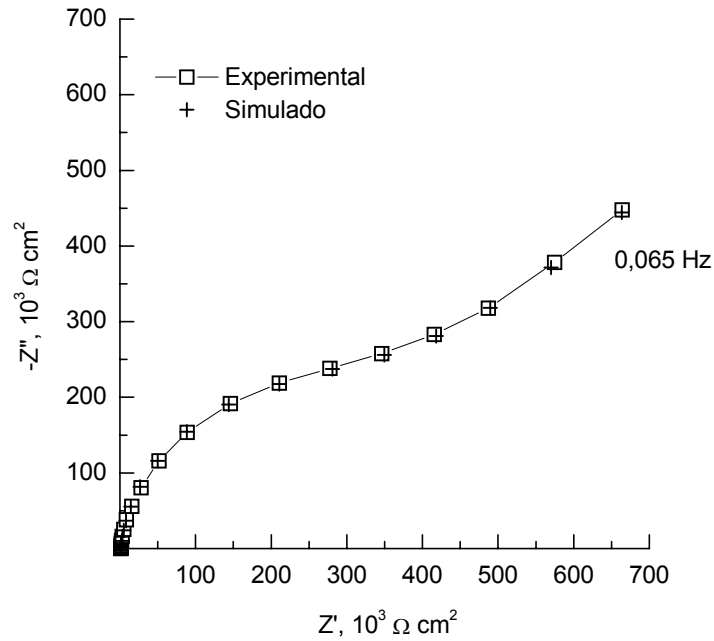


Figura 77. Diagrama de *Nyquist* del cobre en ácido clorhídrico 0,001 M y Benzotriazol (BTA) 0,001 M y a 298 K.

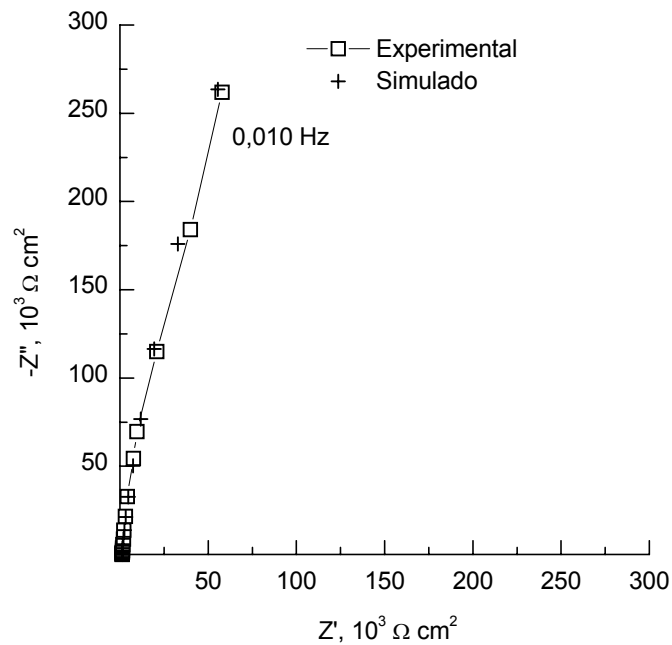


Figura 78. Diagrama de *Nyquist* del cobre en ácido clorhídrico 0,001 M y Benzotriazol (BTA) 0,005 M y a 298 K.

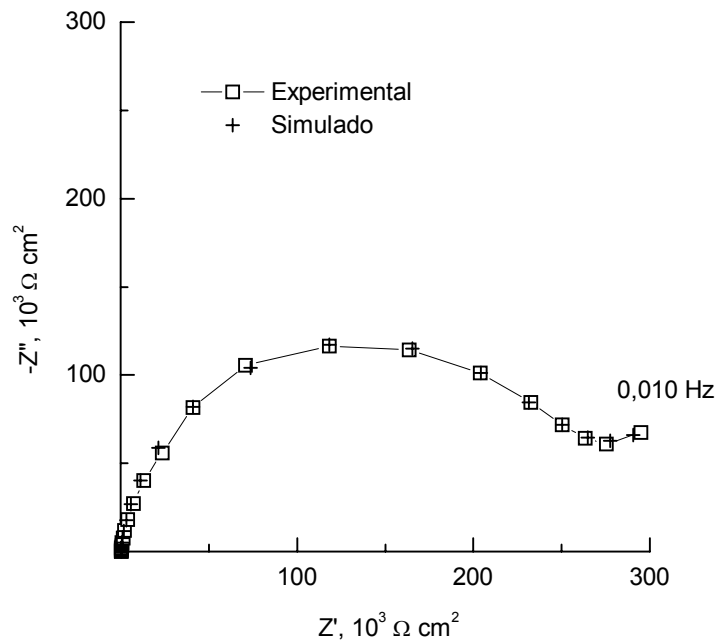


Figura 79. Diagrama de *Nyquist* del cobre en ácido clorhídrico 0,005 M y Benzotriazol (BTA) 0,001 M y a 298 K.

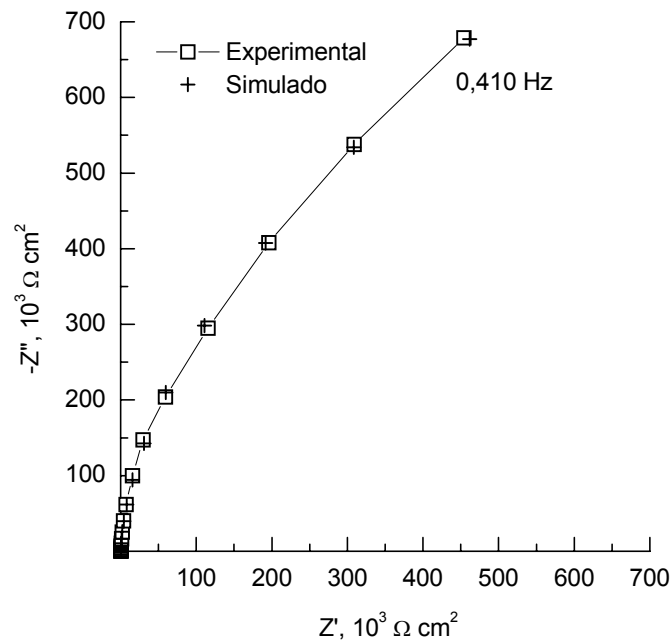


Figura 80. Diagrama de *Nyquist* del cobre en ácido clorhídrico 0,005 M y Benzotriazol (BTA) 0,005 M y a 298 K.

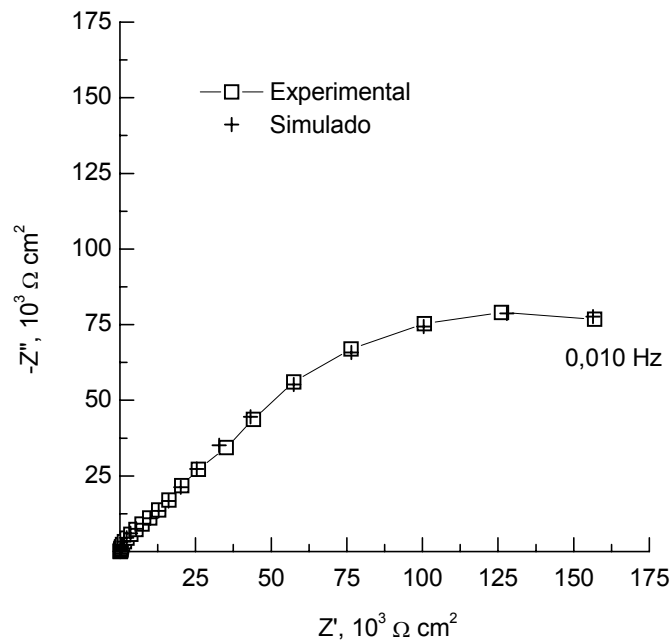


Figura 81. Diagrama de *Nyquist* del cobre en ácido clorhídrico 0,01 M y Benzotriazol (BTA) 0,001 M y a 298 K.

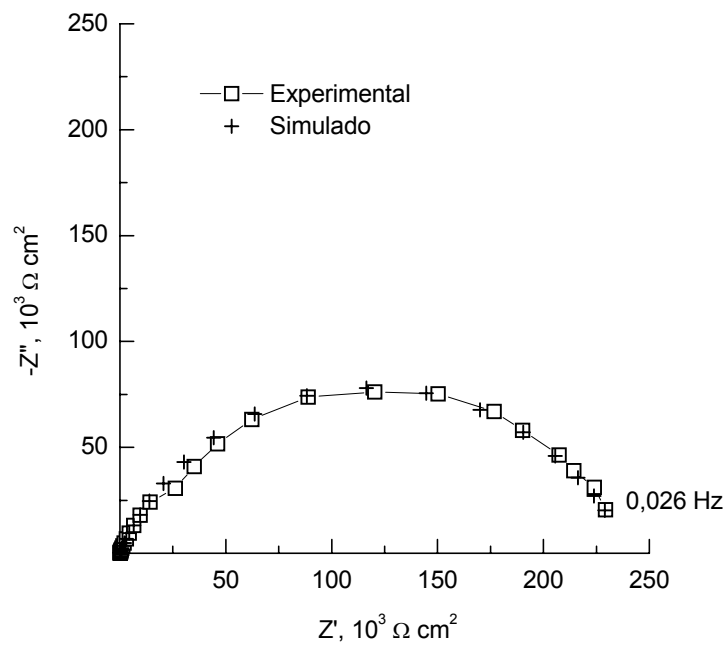


Figura 82. Diagrama de *Nyquist* del cobre en ácido clorhídrico 0,01 M y Benzotriazol (BTA) 0,005 M y a 298 K.



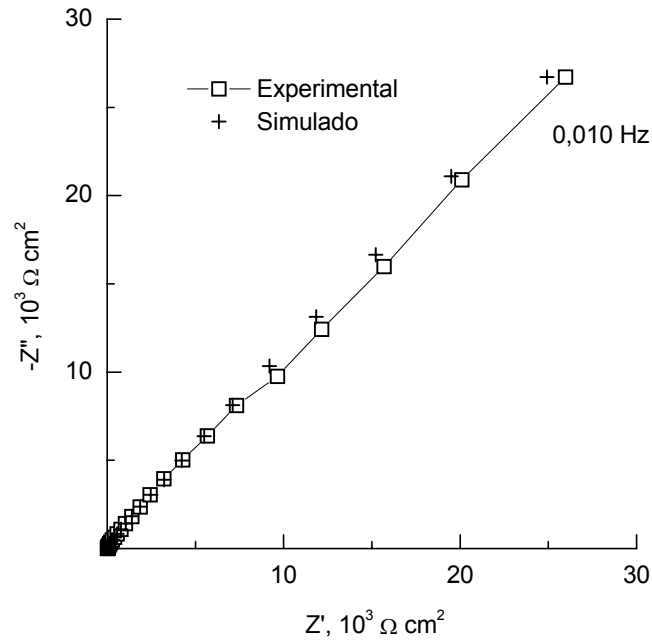


Figura 83. Diagrama de *Nyquist* del cobre en ácido clorhídrico 0,05 M y Benzotriazol (BTA) 0,001 M y a 298 K.

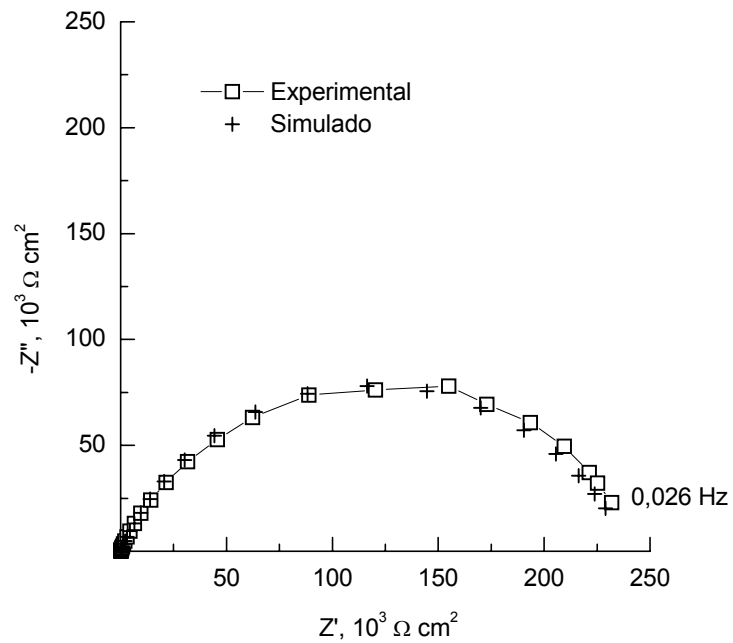


Figura 84. Diagrama de *Nyquist* del cobre en ácido clorhídrico 0,05 M y Benzotriazol (BTA) 0,005 M y a 298 K.

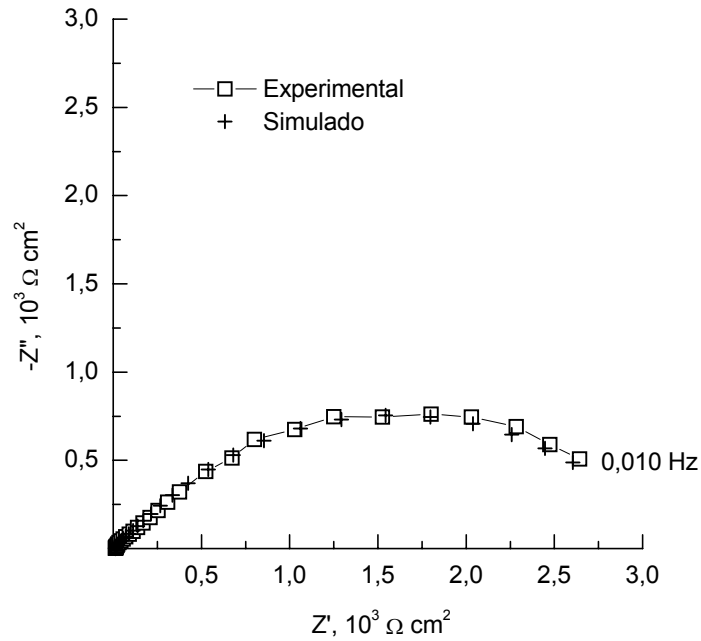


Figura 85. Diagrama de *Nyquist* del cobre en ácido clorhídrico 0,1 M y Benzotriazol (BTA) 0,001 M y a 298 K.

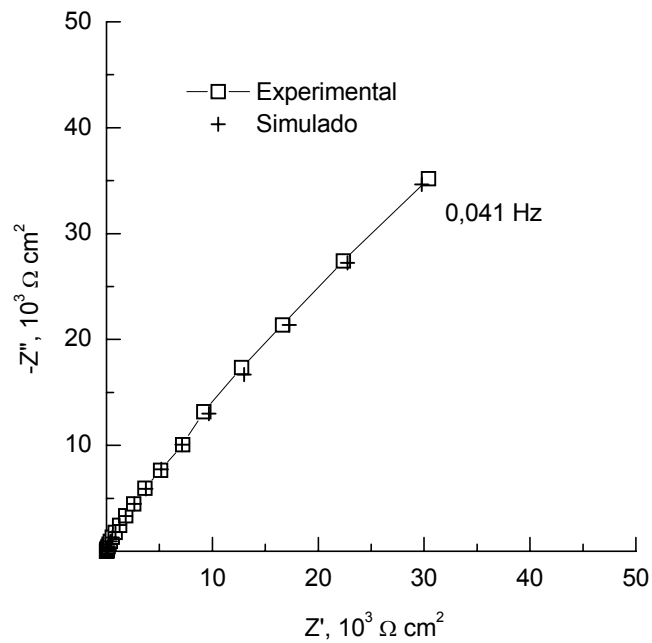


Figura 86. Diagrama de *Nyquist* del cobre en ácido clorhídrico 0,1 M y Benzotriazol (BTA) 0,005 M y a 298 K.

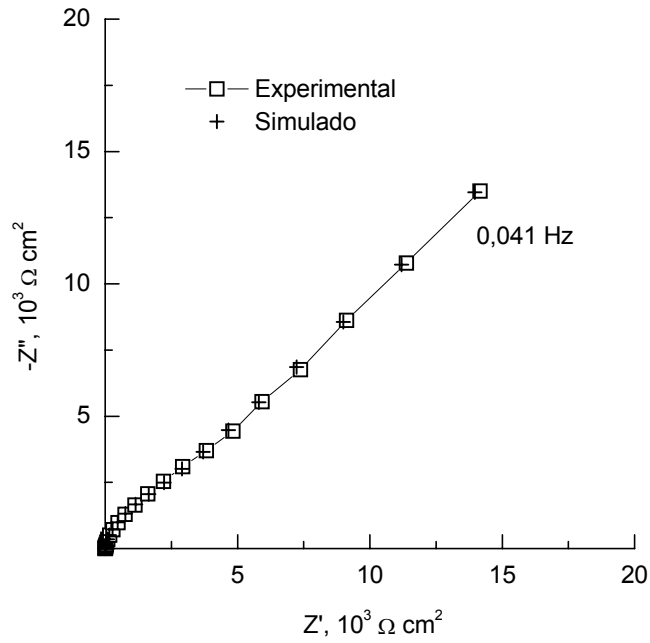


Figura 87. Diagrama de *Nyquist* del cobre en ácido clorhídrico 0,5 M y Benzotriazol (BTA) 0,001 M y a 298 K.

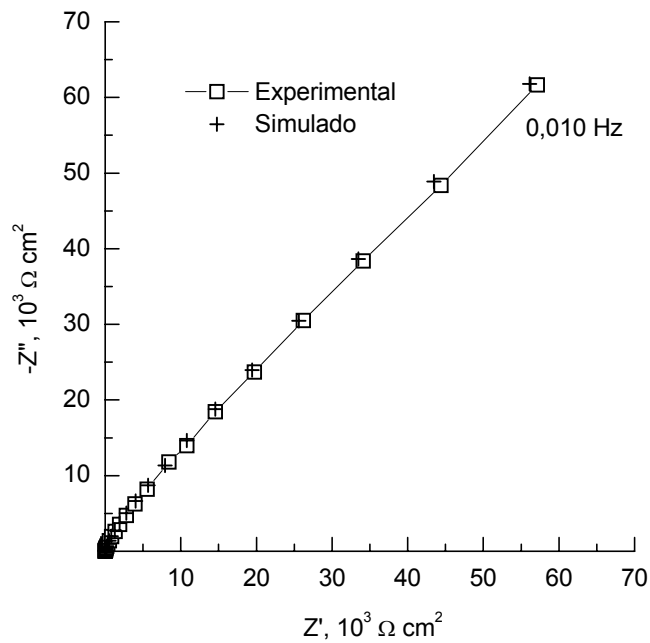


Figura 88. Diagrama de *Nyquist* del cobre en ácido clorhídrico 0,5 M y Benzotriazol (BTA) 0,005 M y a 298 K.

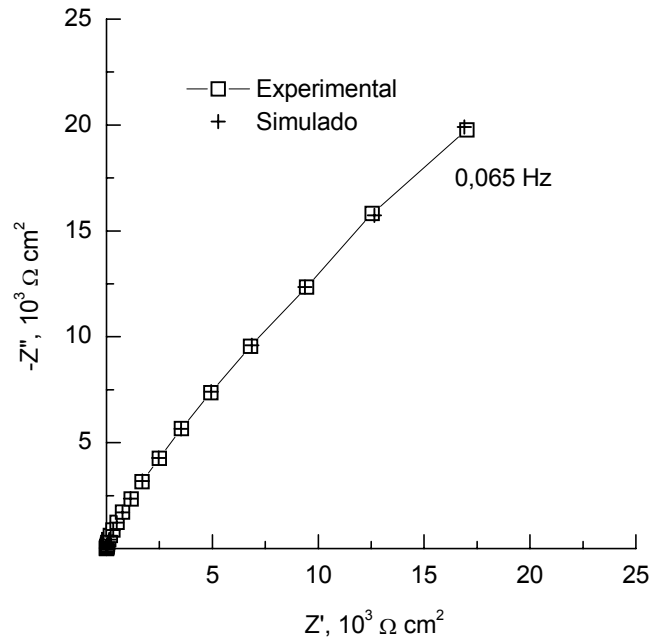


Figura 89. Diagrama de *Nyquist* del cobre en ácido clorhídrico 1,0 M y Benzotriazol (BTA) 0,001 M y a 298 K.

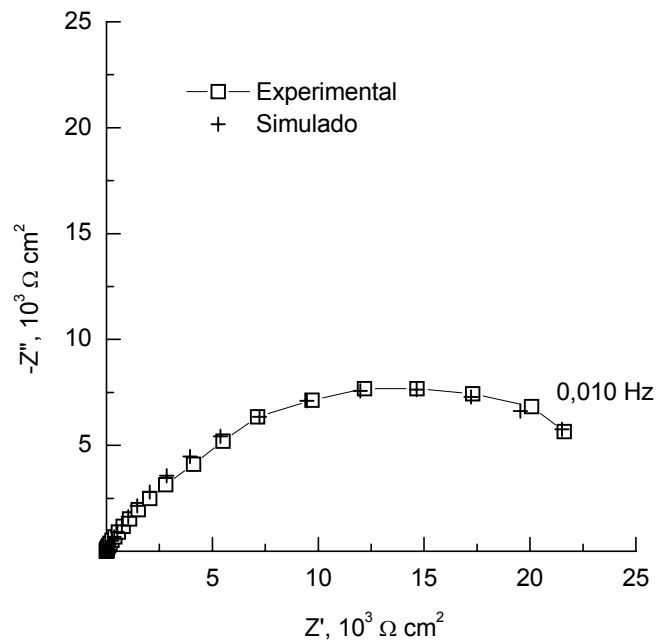


Figura 90. Diagrama de *Nyquist* del cobre en ácido clorhídrico 1,0 M y Benzotriazol (BTA) 0,005 M y a 298 K.

## **.5 Discusión**



## 5 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

### 5.1 RESULTADOS GRAVIMÉTRICOS

La Figura 11 muestra la velocidad de corrosión del cobre estimada gravimétricamente, expresada en  $\text{mg}/\text{m}^2$  día (mmd), frente a la temperatura. El cobre se sumergió en diferentes concentraciones de ácido clorhídrico aireado y en ausencia de inhibidor. Los resultados se obtuvieron después de 3 horas de inmersión. En general, se observa que la velocidad de corrosión aumenta a medida que lo hace la concentración del ácido. La mayor velocidad de corrosión ( $13,82 \times 10^3$  mmd) se obtuvo para la concentración de ácido clorhídrico de 0,5 mol/l y a la temperatura de 318 K. La temperatura tiene una influencia positiva en acelerar la velocidad de corrosión hasta 318 K. En general, el proceso de corrosión no aumenta para todas las concentraciones de ácido ensayadas, al pasar de 318 a 328 K de temperatura en algunos casos se produce un descenso en la velocidad de corrosión. Para el ácido clorhídrico menos concentrado (0,001 mol/l) la velocidad de corrosión es, aproximadamente, constante en torno a  $3,0 \times 10^3$  mmd, y se observa un ligero aumento cuando la temperatura pasa de 318 K ( $3,1 \times 10^3$  mmd) a 328 K ( $3,7 \times 10^3$  mmd).

De acuerdo con *Lee y Nobe* [32], la disolución del cobre en medio clorhídrico tiene lugar mediante la formación de cloruro de cobre (I) ( $\text{CuCl}$ ), ver Ecuación (1) de la Introducción de esta Memoria, Apartado 1.1.

Dado que la solubilidad del cloruro de cobre (I) es muy baja ( $K_{ps} = 3 \times 10^{-7}$ ), se disuelve principalmente vía complejación. El efecto de los iones cloruro y la formación de complejos en el comportamiento activo del cobre se puede observar, también, en los diagramas de equilibrio:  $E$  vs  $pH$  (diagramas de *Pourbaix*) [62,119,120]. La disolución del cobre está limitada por un proceso de transporte de masa a través de los poros de la capa de

cloruro de cobre (I) ( $\text{CuCl}$ ) que conduce a la formación de complejos tales como:  $\text{CuCl}_2^-$ ,  $\text{CuCl}_3^{2-}$  y  $\text{CuCl}_4^{3-}$ , de acuerdo con la reacción indicada en la Ecuación (2) de la Introducción, Apartado 1.1.

Las Figuras 12—15 muestran la velocidad de corrosión del cobre frente a la temperatura en presencia de ácido clorhídrico y de los inhibidores Fucsina Ácida (FA), Fucsina Básica (FB), Fast Green (FG) y Benzotriazol (BTA), respectivamente. Los resultados se obtuvieron después de 3 horas de inmersión. Comparando las Figuras 12—15 con la Figura 11 se observa que la velocidad de corrosión disminuye en presencia de los inhibidores. En general, los cuatro inhibidores ensayados presentan un comportamiento similar, aunque en algunos casos el Benzotriazol (BTA) parece mostrar un mayor descenso en la velocidad de corrosión del cobre (Figura 15).

La Figura 16 muestra la velocidad de corrosión del cobre estimada gravimétricamente, expresada en  $\text{mg/m}^2$  día (mmd), frente a la temperatura en presencia de ácido sulfúrico. Al igual que los datos de la Figura 11 en ácido clorhídrico, el cobre se sumergió en diferentes concentraciones de ácido sulfúrico aireado y en ausencia de inhibidor. Los resultados se obtuvieron después de 3 horas de inmersión. La velocidad de corrosión aumenta a medida que lo hace la concentración de ácido sulfúrico. Así mismo, la temperatura tiene una influencia positiva en acelerar el proceso de corrosión del cobre. Comparando la Figura 16 con la Figura 11 se observa que en presencia de ácido sulfúrico la velocidad de corrosión del cobre es, aproximadamente, tres veces inferior que en ácido clorhídrico. También se observa que la concentración de ácido sulfúrico presenta menor influencia en la velocidad de corrosión que el ácido clorhídrico. En éste último ácido hay una gran diferencia en la velocidad de corrosión de unas concentraciones a otras. De acuerdo con el modelo de disolución del cobre en ácido sulfúrico, indicado en la Introducción, Apartado 1.2, tiene lugar la formación de  $\text{CuSO}_4$  que pasiva al electrodo y que podría explicar estas diferencias de comportamiento.

Las Figuras 17—20 muestran la velocidad de corrosión del cobre frente a la temperatura en presencia de ácido sulfúrico y de los inhibidores Fucsina Ácida (FA),



Fucsina Básica (FB), Fast Green (FG) y Benzotriazol (BTA), respectivamente. Los resultados se obtuvieron después de 3 horas de inmersión. Comparando las Figuras 17—20 con la Figura 16 se observa que la velocidad de corrosión del cobre disminuye en presencia de los cuatro inhibidores ensayados. Al igual que ocurría en ácido clorhídrico, los cuatro inhibidores tienen un comportamiento similar. No obstante, el Benzotriazol en algunas concentraciones parece tener mejor comportamiento que los otros tres inhibidores ensayados.

La Figura 21 muestra la velocidad de corrosión del cobre (mmd), estimada gravimétricamente, frente a la temperatura en presencia de ácido cítrico. El cobre se sumergió en diferentes concentraciones de ácido cítrico aireado y en ausencia de inhibidor. Los resultados se obtuvieron después de 3 horas de inmersión. En general, se observa que la velocidad de corrosión aumenta a medida que lo hace la concentración del ácido. La temperatura tiene una influencia positiva en acelerar el proceso de corrosión. Comparando la Figura 21 con las Figuras 11 y 16, se observa que el ácido cítrico es el que produce una menor velocidad de corrosión del cobre, algo inferior al ácido sulfúrico (Figura 16), aunque del mismo orden, y unas tres veces inferior a la ocasionada por el ácido clorhídrico (Figura 11). La disolución del cobre tiene lugar con la participación de complejos metálicos.

Las Figuras 22—25 muestran la velocidad de corrosión del cobre frente a la temperatura en presencia de ácido cítrico y de los inhibidores Fucsina Ácida (FA), Fucsina Básica (FB), Fast Green (FG) y Benzotriazol (BTA), respectivamente. Los resultados se obtuvieron después de 3 horas de inmersión. Comparando las Figuras 22—25 con la Figura 21 se observa que la velocidad de corrosión disminuye en presencia de inhibidor. De nuevo, el Benzotriazol es el que produce un ligero mayor descenso en la velocidad de corrosión del cobre en solución de ácido cítrico (Figura 25), los otros tres inhibidores presentan un comportamiento similar.

## 5.2 CURVAS DE POLARIZACIÓN

Las Figuras 26—32 muestran las curvas de polarización del cobre después de 3 horas de inmersión en solución de ácido clorhídrico de distinta concentración, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, en ausencia de inhibidor y a las temperaturas de 298, 308, 318 y 328 K. En general, se observa que la rama anódica presenta un comportamiento de *Tafel*, en algunos casos se puede ver la formación de un pequeño rellano de pasividad. La rama catódica está impedida, probablemente la formación de algún compuesto poco soluble sobre la superficie del cobre obstaculiza la llegada de oxígeno hasta la superficie metálica.

Las Figuras 33—35 muestran las curvas de polarización del cobre después de 3 horas de inmersión en solución de ácido clorhídrico de distinta concentración, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, en presencia del inhibidor Fucsina Ácida (FA) y a las temperaturas de 308 y 318 K. Se puede observar que el potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ) cambia hacia valores más positivos (nobles) en presencia de FA. Este resultado se puede interpretar como que el FA es un inhibidor anódico.

Las Figuras 36—41 muestran las curvas de polarización del cobre después de 3 horas de inmersiones en solución de ácido clorhídrico de distinta concentración, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, en presencia del inhibidor Fast Green (FG) y a las temperaturas de 298, 308, 318 y 328 K. En presencia de FG la velocidad de corrosión del cobre se reduce en torno a un orden de magnitud.

Las Figuras 42—60 muestran las curvas de polarización del cobre después de 3 horas de inmersión en solución de ácido clorhídrico de distinta concentración, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, en presencia del inhibidor Benzotriazol y a las temperaturas de 298, 308, 318 y 328 K. En presencia del inhibidor BTA la velocidad de corrosión del cobre se reduce en torno a un orden de magnitud.

Es frecuente observar en las curvas de polarización oscilaciones en la densidad de corriente, por ejemplo, ver las Figuras 42 y 43. Este fenómeno de inestabilidad del

sistema electroquímico cobre—ácido clorhídrico ha sido descrito en la literatura y se atribuye a un mecanismo de formación y disolución de las capas de CuCl y Cu<sub>2</sub>O formadas [34]. La velocidad de disolución de la película de CuCl, Ecuación (2) del Apartado 1.1, está influenciada por la velocidad del proceso de transporte de masa. Lee y colaboradores [34] utilizando medidas electroquímicas, obtenidas con un anillo de disco rotatorio (RRDE), han propuesto que la densidad de corriente es proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad de giro ( $\Omega$ ) del RRDE ( $i_{corr} \propto (\Omega)^{1/2}$ ). Esta pérdida de estabilidad se asocia a un mecanismo de reestablecimiento del estado estacionario mediante la formación de nuevas capas del compuesto (CuCl).

Resulta complicado realizar comparaciones de los resultados gravimétricos con los electroquímicos debido a que las condiciones experimentales son diferentes. En los ensayos gravimétricos las soluciones estaban aireadas, mientras que en los electroquímicos eran desaireadas, se burbujeaba nitrógeno de elevada pureza durante 2 horas previas a la realización del ensayo y mientras que se realizaba el experimento.

### 5.3 MEDIDAS DE IMPEDANCIA

Adicionalmente al tipo de diagrama de impedancia de la Figura 1a, se han obtenido otros cuatro tipos de diagramas, Figuras 61—90. Tres de ellos, se han ajustado a los circuitos eléctricos equivalentes de la Figura 91a—c, en la que no se han podido utilizar condensadores “ideales” como el de la Figura 2, los “hipotéticos semicírculos” estaban fuertemente aplanados y el proceso de difusión a bajas frecuencias difería marcadamente de un proceso de *Warburg* “ideal”. Finalmente, el cuarto tipo de diagrama de impedancia es el de la Figura 68, en la que se define “un cuarto de lemniscata” a elevadas frecuencias y un proceso de difusión a bajas frecuencias. El circuito de la Figura 91d se ha utilizado para simular el cuarto de lemniscata.

Como se puede observar en las Figuras 61—90, hay una excelente concordancia entre los resultados experimentales y los simulados. En todos los casos los datos simulados coinciden con los experimentales, “machacando” los datos simulados a los experimentales. Hay que indicar que para claridad en la representación, en las Figuras 61—90 sólo se han incluido los datos para una condición experimental. Las Tablas A-I—A-XXX (ver Anexo A) contienen los parámetros utilizados en el procedimiento de ajuste en la simulación de los datos de corriente alterna para todas las condiciones experimentales ensayadas en la presente investigación. Los parámetros  $Y_p$  y  $\alpha$  de dichas tablas (Anexo A) hacen referencia a la definición del elemento de fase constante (CPE) dada más adelante.

Las Figuras 61—90 muestran comportamiento capacitivo, definiendo dos o tres arcos capacitivos enmascarados por un proceso de difusión a bajas frecuencias. Como se discutirá más adelante, el cobre en solución de ácido clorhídrico se recubre de una o varias capas de óxido de cobre (I) ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) y/o cloruro de cobre (I) ( $\text{CuCl}$ ) que dificultan el proceso de disolución del cobre y en las que la difusión de complejos, tales como  $\text{CuCl}_2^-$ ,  $\text{CuCl}_3^{2-}$ ,  $\text{CuCl}_4^{3-}$ , etc., es la etapa controlante del proceso de corrosión.

Las Figuras 61—68 muestran los diagramas de *Nyquist* obtenidos en el potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ) del cobre en ausencia de inhibidor y para solución de ácido clorhídrico de distinta concentración, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, a las temperaturas de 298, 308, 318 y 328 K y para un tiempo de experimentación de 3 horas. Las figuras incluyen también los datos simulados. Como se puede observar en las Figuras 61—68 hay una excelente concordancia entre los datos experimentales y los simulados. Las Tablas A-I—A-VIII (ver Anexo A) incluyen los parámetros utilizados en el procedimiento de ajuste de la simulación.

En las Figuras 61—64 se puede observar que los diagramas de *Nyquist* presentan un bucle capacitivo que incluye dos bucles poco diferenciados en el dominio de la frecuencia: (a) un proceso rápido de transferencia de carga a elevadas frecuencias; y (b) un proceso de difusión a bajas frecuencias. Debido a que los procesos de difusión a bajas frecuencias enmascaran a los fenómenos definidos a altas frecuencias, y la simple

inspección de los diagramas de *Nyquist* no permite apreciar los distintos procesos del fenómeno de corrosión, es adecuado observar las Tablas A-I—A-IV (ver Anexo A) para conocer los parámetros utilizados en la simulación y que definen el proceso de corrosión, representado en el circuito equivalente de la Figura 91a.

Adicionalmente a los procesos acabados de comentar, las Figuras 65 y 66, ver Tablas A-V y A-VI, definen, en algunos casos, un tercer proceso de pseudo-adsorción a frecuencias intermedias, posiblemente asociado a la formación de algún compuesto insoluble adsorbido sobre el electrodo de cobre.

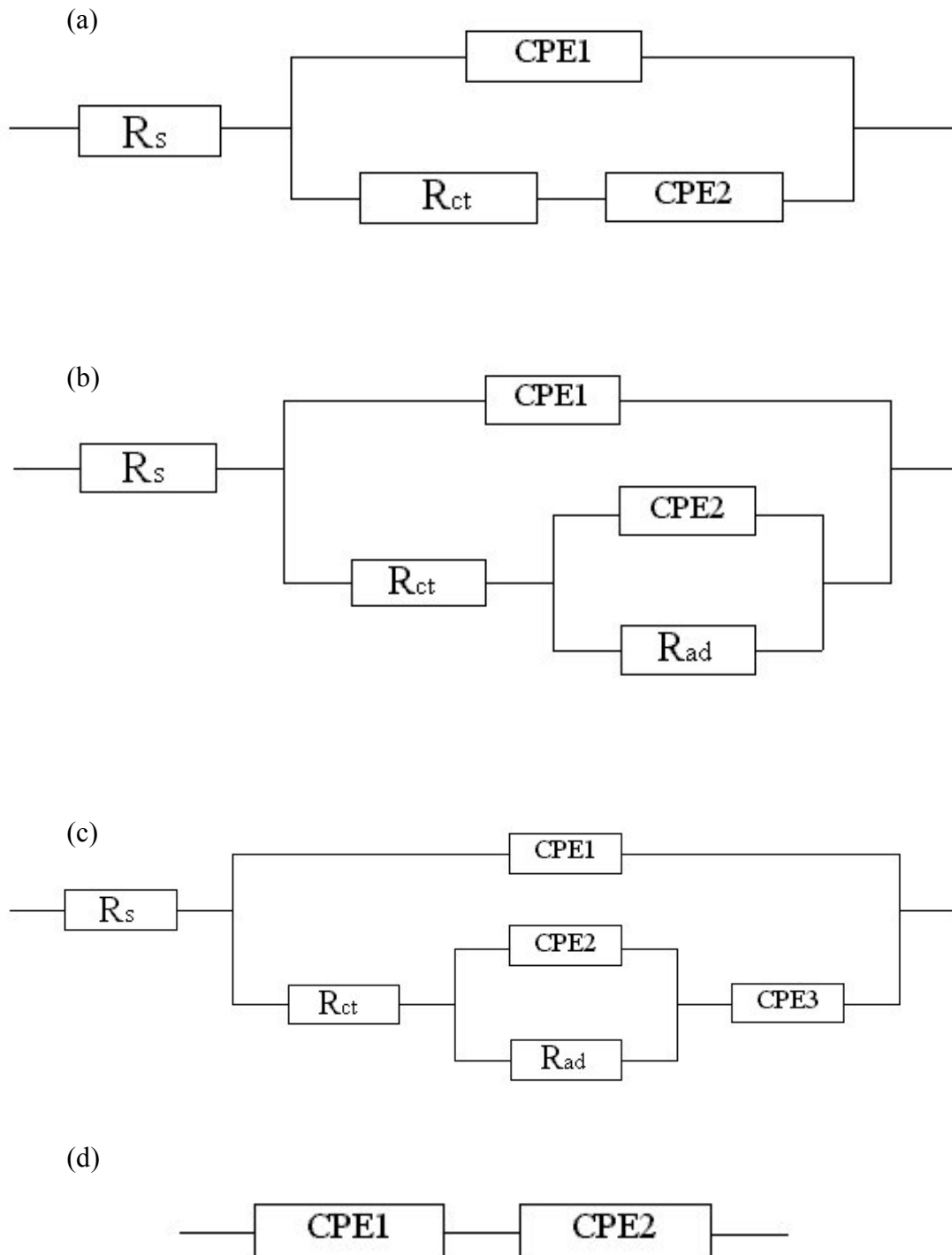


Figura 91. Circuitos eléctricos equivalentes utilizados en la simulación de los datos de impedancia.

La Figura 91b muestra el circuito eléctrico equivalente utilizado para modelar el proceso de corrosión del cobre en ácido clorhídrico en ausencia de inhibidor y en el que posiblemente se haya formado algún compuesto insoluble sobre el electrodo. Un elemento de fase constante, CPE1 (Constant Phase Element) en paralelo con la resistencia de transferencia de carga ( $R_{ct}$ ) modelan el bucle a las mayores frecuencias. El parámetro  $R_{ct}$  está en serie con una combinación de un segundo elemento de fase constante (CPE2) en paralelo con la resistencia de adsorción ( $R_{ad}$ ) y representan el proceso de pseudo-adsorción.

En la simulación de los datos de impedancia de la Figura 67 se ha utilizado el circuito de la Figura 91c, en el que adicionalmente a los elementos de la Figura 91b, se ha incluido un tercer elemento de fase constante (CPE3) que modela el proceso de difusión a bajas frecuencias. La Tabla A-VII (ver Anexo A) contiene los elementos utilizados en la simulación.

La definición de un elemento de fase constante (CPE) está dada por la ecuación empírica siguiente:

$$Z_{CPE} = \frac{\sigma}{(j\omega)^\alpha} \quad (15)$$

o, también, como una función empírica de admitancia:  $Y_{CPE} = \frac{1}{Z_{CPE}} = Y_p(j\omega)^\alpha$

$$Z_{CPE} = \left( \frac{\sigma}{\omega^\alpha} \right) \left[ \cos\left( \alpha \frac{\pi}{2} \right) - j \operatorname{sen}\left( \alpha \frac{\pi}{2} \right) \right] \quad (16)$$

donde  $Y_p$  y  $\sigma$  ( $\sigma = \frac{1}{Y_p}$ ) son constantes independientes de la frecuencia,  $j^2 = (-1)$ ,

$\omega = 2\pi f$  es la frecuencia angular (rad/s), y  $f$  es la frecuencia (Hz). El ángulo de rotación del CPE:  $\phi$  [ $\phi = -\alpha(\pi/2)$ ], es una constante independiente de la frecuencia (el centro del diagrama de *Nyquist* capacitivo está rotado debajo del eje real un ángulo:  $\phi$ ). El exponente

fraccional adimensional  $\alpha$  es:  $-1 \leq \alpha \leq 1$  y está relacionado con la distribución del tiempo de relajación [121]. Si  $\alpha = 0$ , el CPE representa una resistencia ideal y su valor es  $R = \sigma$ . Cuando  $\alpha = 1$  es un condensador ideal con una capacidad de valor:  $C = \sigma^{-1}$ . Cuando  $\alpha = -1$  es una inductancia con una autoinducción de valor  $L = \sigma$ . Un caso especial del CPE con un valor fraccional de  $\alpha = 0,5$  es la impedancia de *Warburg* ( $Z_w$ ):  $Z_w = \frac{\sigma}{(j\omega)^{1/2}}$ ,

asociada con una difusión lineal semi-infinita,  $\sigma = \sigma_w \sqrt{2}$ , donde  $\sigma_w$  es el coeficiente de difusión de *Warburg* [122—124]. Las dimensiones de la constante  $Y_p$  son:  $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^\alpha$  o, también,  $\text{F/cm}^2 \text{ s}^{1-\alpha}$ .

Como ya se ha comentado, en la presente investigación se ha obtenido un primer tipo de diagramas de *Nyquist* en los que se define un semicírculo a elevadas frecuencias, que no presenta aplanamiento, y una cola de difusión a bajas frecuencias que define una pendiente de valor unidad. Un ejemplo de este tipo de “diagrama ideal” se ha expuesto en la Introducción de esta Memoria, Apartado 1.5. Se ha aprovechado este tipo de diagrama ideal, no habitual en los estudios de corrosión del cobre, para hacer un pequeño resumen de la técnica de impedancia y exponer la forma de calcular los parámetros del proceso de corrosión. El tratamiento realizado con los datos de impedancia ha sido el convencional y se ha utilizado el circuito equivalente de *Randles* (Figura 2). Creemos que no merece más atención este primer tipo ideal de diagramas de impedancia. Por desgracia, los diagramas de *Nyquist* se complican de tal forma que esta aproximación, aunque valiosa porque de una forma sencilla permite visualizar las posibilidades que ofrece la técnica de impedancia, está lejos de dar respuesta a diagramas más complicados: semicírculos aplanados y colas de difusión con pendiente de valor distinto de la unidad, entre otros.

Es frecuente encontrar en la literatura datos de impedancia en los que el diagrama de *Nyquist* no es un semicírculo perfecto a elevadas frecuencias y, a su vez, el proceso de difusión definido a bajas frecuencias difiere de un comportamiento típico de *Warburg* de pendiente de valor unidad,  $45^\circ$  (Figura 1a).



Los resultados de la Figura 68 son un ejemplo típico de dicha desviación del semicírculo de *Nyquist* y del comportamiento de *Warburg*. Se observa un cuarto de lemniscata “aplanado” a elevadas e intermedias frecuencias y una “cola” a muy bajas frecuencias con una pendiente que difiere del valor teórico de 45°.

Desviaciones de este tipo a elevadas frecuencias, a menudo se indican en la literatura como “dispersión de la frecuencia”, y se han atribuido a múltiples o a una secuencia de reacciones acopladas, a rugosidad del electrodo [125,126], y a una dependencia de la caída óhmica con la frecuencia debido a que la doble capa electroquímica presenta una carga no uniforme [127]. Este fenómeno está bien documentado en la literatura, especialmente en diagramas de *Nyquist* tipo semicírculo [128—130]. Sin embargo, no se dispone de información cuando el diagrama de *Nyquist* es del tipo de un cuarto de lemniscata como los de la Figura 68.

En la literatura se ha dedicado mucha atención para explicar el significado físico de la desviación de la cola a bajas frecuencias. La información disponible asocia este fenómeno con modelos fractales [131—135].

La disolución del cobre en solución de ácido clorhídrico ha sido estudiada ampliamente utilizando tanto medidas de impedancia a distintos potenciales [40,41], como medidas de corriente continua [32,119]. Sin embargo, pocas medidas de impedancia se han realizado en el potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ) [58].

De acuerdo con *Lee y Nobe* [32], la disolución del cobre en medio clorhídrico tiene lugar mediante la formación de cloruro de cobre (I) ( $\text{CuCl}$ ), ver Ecuación (1), Apartado 1.1.

La Figura 68 muestra cuatro diagramas de *Nyquist* del cobre sumergido en ácido clorhídrico 1,0 M después de 12, 24, 48 y 96 horas de ensayo. Los diagramas de *Nyquist* incluyen, adicionalmente, los datos simulados. Como se puede observar en la Figura 68 hay una excelente concordancia entre los resultados experimentales y los calculados. La

Tabla A-VIII (ver Anexo A) incluye los parámetros utilizados en el procedimiento de ajuste.

El circuito eléctrico equivalente utilizado para simular el sistema cobre—clorhídrico consiste en dos elementos de fase constante. El CPE1 simula, por una parte, la difusión finita:

$$\frac{\sigma_p}{(j\omega)^\alpha} \operatorname{tgh}(j\omega\tau_{\text{DHF}})^\alpha \quad (17)$$

para las frecuencias elevadas correspondientes a la región de la línea recta del cuarto de lemniscata y, por otra parte, la tendencia a frecuencias intermedias a curvarse hacia el eje

real y definir un cuarto de lemniscata; y el CPE2  $\left(\frac{\sigma_q}{(j\omega)^\gamma}\right)$  para la región de frecuencias

muy bajas, permite simular la línea recta con una pendiente diferente de 45°. Los elementos de fase constante CPE1 y CPE2 están colocados en serie, ver Figura 91d. La impedancia de difusión ( $Z_D$ ) del sistema cobre—clorhídrico incluyendo estos efectos, está dada por la expresión siguiente [136]:

$$Z_D = \frac{\sigma_p}{(j\omega)^\alpha} \operatorname{tgh}(j\omega\tau_{\text{DHF}})^\alpha + \frac{\sigma_q}{(j\omega)^\gamma} \quad (18)$$

donde  $\sigma_p$  y  $\sigma_q$  son los coeficientes aparentes de *Warburg* (ver más adelante) y  $\tau_{\text{DHF}}$  es una constante de tiempo de difusión distribuida a elevadas frecuencias.

Dado que la forma de los diagramas de *Nyquist* para los cuatro tiempos ensayados es muy similar (Figura 68), la discusión se centrará en los resultados obtenidos después de 12 horas de experimentación (Figura 68a). En la Figura 68a se pueden observar dos procesos: (a) un conjunto de puntos definiendo una línea que define una pendiente de 37° (menor que la unidad) y un bucle definiendo un cuarto de lemniscata a frecuencias elevadas e intermedias, respectivamente; y (b) una línea recta con una pendiente de 40° (menor que el valor de un comportamiento de *Warburg* de 45°) a frecuencias muy bajas. Se podría indicar que la última pendiente varía entre 40° y 51° para los cuatro tiempos

ensayados (12, 24, 48 y 96 horas). Es posible que la reacción del proceso de transferencia de carga sea muy rápida y, por tanto, la resistencia a la corrosión no es evidente en el diagrama de *Nyquist*.

De la observación de la Figura 68a se puede deducir que la dependencia entre la frecuencia y la difusión se puede deber a la capa de cloruro de cobre (I) y/o complejos cloro—cobre presentes sobre la superficie del cobre después de 12 horas de ensayo, como se ha descrito en la literatura [32,40,41,119]. De forma similar al modelo propuesto por *Armstrong* y *Edmondson* [137] para la disolución del cadmio en solución alcalina. El diagrama de *Nyquist* (Figura 68a) muestra un comportamiento aparente de *Warburg*, es decir, el diagrama de impedancia a elevadas y muy bajas frecuencias difiere del comportamiento habitual de *Warburg* con una pendiente de 45°. Una aparente y primera impedancia de *Warburg* a elevadas frecuencias se puede atribuir a la difusión de la especie de cloruro de cobre (I) en la capa precipitada (coeficiente de *Warburg*:  $\sigma_p$ ), y una segunda impedancia de *Warburg* aparente a muy bajas frecuencias, se puede atribuir a la difusión de alguna especie en la solución (coeficiente de *Warburg*:  $\sigma_q$ ), con la película actuando como un conductor electrónico.

En la Ecuación (18) se pueden observar dos casos límite, el primero a elevadas frecuencias,  $\omega \rightarrow \infty$ , donde la expresión:

$$\operatorname{tgh}(j\omega\tau_{\text{DHF}})^\alpha \rightarrow 1 \tag{19}$$

y

$$Z_D \approx \frac{\sigma_p}{(j\omega)^\alpha} + \frac{\sigma_q}{(j\omega)^\gamma} \tag{20}$$

Con el descenso de la frecuencia,  $\omega \rightarrow 0$ , la expresión siguiente:

$$\frac{\sigma_p}{(j\omega)^\alpha} \operatorname{tgh}(j\omega\tau_{\text{DHF}})^\alpha \rightarrow \sigma_p (\tau_{\text{DHF}})^\alpha \tag{21}$$

y

$$Z_D \approx \sigma_p (\tau_{DHF})^\alpha + \frac{\sigma_q}{(j\omega)^\gamma} \quad (22)$$

La Tabla A-VIII (ver Anexo A) incluye los valores de  $\sigma_p$  y  $\sigma_q$  del comportamiento aparente de *Warburg* a elevadas y bajas frecuencias, respectivamente.

Si se supone que  $\alpha = 0,50$  y  $\gamma = 0,50$ , el coeficiente de *Warburg* ( $\sigma_w$ ) es igual a  $\frac{RT}{n^2 F^2 \sqrt{2}} \frac{1}{C\sqrt{D}}$ , Ecuación (14) del Apartado 1.5, y de esta expresión se puede determinar el valor de  $C\sqrt{D}$ . Así, para la difusión de especies de cloruro de cobre (I) en la película precipitada:  $C_p \sqrt{D_p} = 5,80 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2 \text{ s}^{1/2}$ , y para la difusión en la solución:  $C_q \sqrt{D_q} = 2,94 \times 10^{-9} \text{ mol/cm}^2 \text{ s}^{1/2}$ . El valor de  $n$  se ha supuesto que es la unidad. De la comparación del valor de  $C_p \sqrt{D_p}$  con el valor de  $C\sqrt{D}$  suministrado por *Armstrong* y *Endmondson* [137] para los iones cadmio moviéndose a través de la película del óxido de cadmio,  $C\sqrt{D} = 3,60 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2 \text{ s}^{1/2}$ , se observa que hay una excelente concordancia entre los valores de  $C_p \sqrt{D_p}$  y  $C\sqrt{D}$ .

Finalmente, si se supone que el coeficiente de difusión para una solución acuosa es:  $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  [130,137], y que, aproximadamente, es del mismo orden de magnitud que  $D_q$  en la presente investigación, un valor tentativo de  $C_q \sim 10^{-6} \text{ mol/l}$  se puede obtener para la concentración de equilibrio de las especies cuprosas disolviéndose en la solución; el cual es una buena aproximación para el valor asumido de  $D_q$ .

Las Figuras 69 y 70 muestran los diagramas de *Nyquist* obtenidos en el  $E_{\text{corr}}$  para el cobre sumergido en solución de ácido clorhídrico 1,0 M, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, inhibida con Fucsina Ácida (FA) 0,001 M y 0,005 M, respectivamente, a las temperaturas de 308 y 318 K y durante un tiempo de experimentación de 3 horas. Los datos simulados también están incluidos en dichas figuras. Hay una excelente

concordancia entre los datos experimentales y los simulados. Los datos utilizados en el procedimiento de ajuste están indicados en las Tablas A-IX y A-X (ver Anexo A). El circuito eléctrico equivalente utilizado para modelar la interfase cobre—clorhídrico—inhibidor FA está incluido en la Figura 91b. Un bucle capacitivo se puede observar en el diagrama de *Nyquist*, constituido por dos bucles no muy bien separados en el dominio de la frecuencia: (a) un proceso rápido de transferencia de carga a elevadas frecuencias modelado por CPE1 y  $R_{ct}$ ; y (b) un proceso de pseudo-adsorción a bajas frecuencias modelado por CPE2 y  $R_{ads}$ .

Las Figuras 71—76 muestran los diagramas de *Nyquist* obtenidos en el  $E_{corr}$  para el cobre sumergido en solución de ácido clorhídrico de distinta concentración, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, inhibida con Fast Green (FG) de distintas concentraciones, a las temperaturas de 298, 308, 318 y 328 K y durante un tiempo de experimentación de 3 horas. Los datos simulados también están incluidos en dichas figuras. Hay una excelente concordancia entre los datos experimentales y los simulados. Los datos utilizados en el procedimiento de ajuste están indicados en las Tablas A-XI—A-XVI (ver Anexo A). Los circuitos eléctricos equivalentes utilizados para modelar la interfase cobre—clorhídrico—inhibidor FG son los de las Figuras 91a y 91b.

Las Figuras 77—90 muestran los diagramas de *Nyquist* obtenidos en el  $E_{corr}$  para el cobre sumergido en solución de ácido clorhídrico de distinta concentración, desaireada durante 2 horas con nitrógeno, inhibida con Benzotriazol (BTA) de distinta concentración, a las temperaturas de 298, 308, 318 y 328 K y durante un tiempo de experimentación de 3 horas. Los datos simulados también están incluidos en las figuras. Hay una excelente concordancia entre los datos experimentales y los simulados. Los datos utilizados en el procedimiento de ajuste están indicados en las Tablas A-XVII—A-XXX (ver Anexo A). Los circuitos eléctricos equivalentes utilizados para modelar la interfase cobre—clorhídrico—inhibidor BTA se ilustra en las Figuras 91a y 91b.

Las Figuras 77—90 muestran que los diagramas de *Nyquist* siempre aparecen como un semicírculo capacitivo aplanado en el intervalo de elevadas e intermedias frecuencias, esto es, una rotación del centro del semicírculo capacitivo de un ángulo ( $\phi$ ) por debajo del eje real. Desviaciones de este tipo, a menudo están referidas en la literatura como “dispersión de la frecuencia”, se han atribuido a superficies de cobre no homogéneas, como se ha indicado anteriormente [138]. Circuitos eléctricos equivalentes con elementos distribuidos se han propuesto para describir los resultados experimentales (ver Figura 91). Parece adecuado indicar que una buena aproximación, ampliamente utilizada en los estudios de corrosión, es la fórmula empírica propuesta por *Cole y Cole* para la dispersión de la frecuencia [128]:

$$Z(j\omega) = R_s + \frac{R_p}{1 + (j\omega C_{dl} R_p)^\alpha} \quad (23)$$

donde  $R_s$  es la resistencia del electrolito;  $\alpha$  es un exponente empírico ( $0 < \alpha < 1$ ) que está relacionado con el ángulo de rotación ( $\phi$ ) a través de la expresión siguiente:  $\phi = -\alpha(\pi/2)$ ; y  $C_{dl}$  es la capacidad de la doble capa electroquímica. El modelo definido por la Ecuación (23), aunque muy valioso para modelar procesos de dispersión de la constante de tiempo, no se ha podido utilizar en la presente investigación, ya que no permite simular los datos experimentales.

Los diagramas de *Nyquist* de las Figuras 77—90 muestran que el sistema cobre—clorhídrico—Benzotriazol (BTA) está bajo control de resistencia de transferencia de carga, sin ningún bucle que pudiera indicar comportamiento inductivo en la región de bajas frecuencias. Así, se puede afirmar que el Benzotriazol (BTA) se adsorbe selectivamente en lugares específicos sobre la superficie del cobre. De acuerdo con este mecanismo de inhibición, el inhibidor Benzotriazol (BTA) se adsorbe en puntos activos y de esta forma produce un descenso en la velocidad de corrosión del cobre.

#### 5.4 RELACIONES DE KRAMERS-KRONIG (K-K)

Siempre que se intenta analizar un diagrama de impedancia surge la duda de si es correcta la interpretación mediante modelos lineales y estables tales como algunos circuitos eléctricos. La simple inspección visual de los resultados no es suficiente para determinar si éstos son válidos o han sido distorsionados durante la adquisición experimental. Esta duda se resuelve utilizando las relaciones de *Kramers-Kronig (K-K)* [110].

Las ecuaciones de *Kramers-Kronig (K-K)* son relaciones de naturaleza matemática y, por lo tanto, no reflejan ninguna otra propiedad física del sistema objeto de estudio. La ventaja de las relaciones de *K-K* es que no es necesario utilizar un circuito eléctrico equivalente para determinar la consistencia de los resultados experimentales [139].

La aplicabilidad de las transformadas de *K-K* requiere que el sistema objeto de estudio, invariante en el tiempo, cumpla cuatro condiciones: *causalidad*, *linealidad*, *estabilidad*, y *valor finito* [124,140—153].

Un sistema es *causal* si su respuesta no precede a la perturbación [140]. Si a un sistema en reposo se le aplica una perturbación en  $t = 0$ , la respuesta del sistema debe ser 0 para  $t < 0$ . Físicamente esto quiere decir que el sistema no genera ruido independiente de la señal aplicada para  $t \geq 0$ .

Un sistema es *lineal* si la relación entre la perturbación introducida y la respuesta se puede describir mediante ecuaciones diferenciales lineales [110]. Esto significa que es válido el principio de superposición: la respuesta a una suma de entradas individuales es igual a la suma de respuestas individuales. En los sistemas electroquímicos la relación tensión/corriente es de naturaleza exponencial, ecuación de *Butler-Volmer* [154] y, para asegurar la linealidad, es necesario considerar un régimen de pequeña señal.

Un sistema electroquímico es *estable* si cuando cesa la perturbación impuesta el sistema vuelve al estado original [143].

La impedancia debe tener un *valor finito* en todo el espectro de frecuencia analizado, incluyendo  $\omega \rightarrow 0$  y  $\omega \rightarrow \infty$ . Desde un punto de vista práctico, la condición de valor finito no es crítica. En estudios de corrosión, sin embargo, la falta de consistencia de los datos electroquímicos al aplicar las relaciones de K-K es, a menudo, debida a un fallo en la condición de estabilidad [155].

Las integrales de las transformadas de K-K se pueden expresar como [110]:

$$Z'(\omega) = Z'(\infty) + \left(\frac{2}{\pi}\right) \int_0^{\infty} \frac{xZ''(x) - \omega Z''(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (24)$$

$$Z'(\omega) = Z'(0) + \left(\frac{2\omega}{\pi}\right) \int_0^{\infty} \left[ \left(\frac{\omega}{x}\right) Z''(x) - Z''(\omega) \right] \frac{1}{x^2 - \omega^2} dx \quad (25)$$

$$Z''(\omega) = -\left(\frac{2\omega}{\pi}\right) \int_0^{\infty} \frac{Z'(x) - Z'(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (26)$$

$$\phi(\omega) = \left(\frac{2\omega}{\pi}\right) \int_0^{\infty} \frac{\ln|Z(x)|}{x^2 - \omega^2} dx \quad (27)$$

donde  $Z'(x)$  y  $Z''(x)$  son funciones continuas que proporcionan las partes real e imaginaria de la impedancia, respectivamente, en función de la frecuencia angular ( $x$ ) —en rad/s—, con  $0 < x < \infty$ ;  $Z'(\omega)$  y  $Z''(\omega)$  son las partes real e imaginaria de la impedancia, respectivamente, para la frecuencia angular  $x = \omega$ ;  $\phi(\omega)$  es el ángulo de fase para la frecuencia angular  $x = \omega$ ;  $|Z(x)|$  es el módulo de la impedancia:  $[|Z(x)|]^2 = [Z'(x)]^2 + [Z''(x)]^2$ ; finalmente,  $Z'(\infty)$  y  $Z'(0)$  son los valores de la parte real de la impedancia para  $\omega \rightarrow \infty$  y para  $\omega \rightarrow 0$ , respectivamente. Utilizando las Ecuaciones (24)—(27) es posible transformar la parte real de la impedancia en la parte imaginaria y viceversa [110].



En el Anexo B se muestran seis ejemplos de las transformadas de *Kramers-Kronig* (*K-K*) del cobre en ácido clorhídrico en presencia y ausencia de inhibidor. Los seis diagramas de impedancia se eligieron de forma que cubriesen los cuatro tipos de diagramas de impedancia existentes: (a) tres tipos están modelados mediante otros tantos circuitos eléctricos equivalentes incluidos en la Figura 91: dos diagramas simulados por el circuito de la Figura 91a, dos diagramas simulados por el circuito de la Figura 91b, y un diagrama simulado por el circuito de la Figura 91c, —hay que indicar que el circuito de ésta última figura sólo fue necesario utilizar para simular los datos de un diagrama de impedancia, el de la Figura 67—; y (b) un cuarto tipo de diagrama en el que se han calculado las transformadas de *K-K* que es el que describe un cuarto de lemniscata (Figura 68d), que se ha modelado por el circuito equivalente de la Figura 91d.

Las Figuras B-1 y B-5 (ver Anexo B) muestran los datos de las transformadas de *K-K* del cobre en solución de ácido clorhídrico de concentraciones 0,05 M (Figura 64) y 0,5 M (Figura 88), respectivamente, en ausencia de inhibidor y a la temperatura de 308 K. Las Figuras B-1 y B-5 constituyen ejemplos de diagramas de impedancia que se simulan mediante el circuito de la Figura 91a. Como se puede observar en las Figuras B-1 y B-5 la consistencia de los datos experimentales es excelente.

Las Figuras B-4 y B-6 (ver Anexo B) muestran los datos de las transformadas de *K-K* del cobre en solución de ácido clorhídrico de concentración 1,0 M con Fucsina Ácida 0,001 M (Figura 69) y con Benzotriazol 0,001 M (Figura 89), respectivamente, y a la temperatura de 308 K. Las Figuras B-4 y B-6 son ejemplos de diagramas de impedancia que se simulan mediante el circuito eléctrico de la Figura 91b. Como se puede observar en las Figuras B-4 y B-6 la consistencia de los datos experimentales es excelente.

La Figura B-2 (ver Anexo B) muestra los datos de las transformadas de *K-K* del cobre en solución de ácido clorhídrico de concentración 1,0 M, en ausencia de inhibidor y a la temperatura de 308 K (Figura 67). La Figura B-2 es ejemplo del único diagrama

de impedancia que se simula mediante el circuito de la Figura 91c. Como se puede observar en la Figura B-2 la consistencia de los datos experimentales es excelente.

Finalmente, la Figura B-3 (ver Anexo B) muestra los datos de las transformadas de *K-K* del cobre en solución de ácido clorhídrico de concentración 1,0 M después de 96 horas de ensayo, en ausencia de inhibidor y a la temperatura de 308 K (Figura 68d). La Figura B-3 es un ejemplo de diagramas de impedancia que describen un cuarto de lemniscata. Como se puede observar en la Figura B-3 la consistencia de los datos experimentales, también, es excelente.

Carece de interés extender el cálculo de las transformadas de *Kramers-Kronig* (*K-K*) a todos los diagramas de impedancia obtenidos en la presente investigación, dado que las Figuras B-1—B-6 representan satisfactoriamente los cuatro tipos de diagramas de impedancia experimentales existentes.

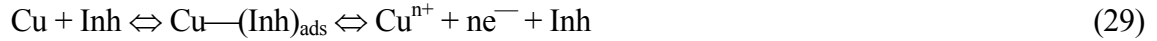
## 5.5 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Una isoterma de adsorción describe el equilibrio entre la concentración de una determinada especie en la fase en que está presente y la interfase metal—electrolito. Así, el equilibrio de adsorción se puede escribir de la forma siguiente:



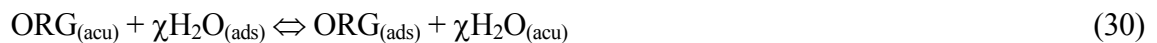
donde *ORG* es el compuesto orgánico (adsorbato) que se adsorbe y desadsorbe a la misma velocidad sobre la superficie metálica. El fenómeno de adsorción tiene lugar en la solución acuosa que contiene el compuesto orgánico [*ORG*<sub>(acu)</sub>] y ello implica el desplazamiento de un número determinado de moléculas de agua ( $\chi$ ) por el adsorbato orgánico, y que están adsorbidas sobre la superficie del electrodo [*H*<sub>2</sub>*O*<sub>(ads)</sub>].

De acuerdo con el mecanismo propuesto por *Bockris y Drazic* para el acero [156], el mecanismo de inhibición del cobre se puede explicar mediante el intermedio de reacción (Cu—(Inh)<sub>ads</sub>):



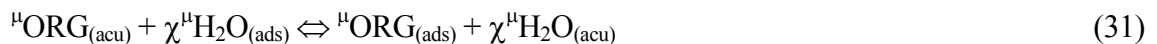
formando una monocapa de adsorción, a través del átomo de nitrógeno del inhibidor, el cual actúa como un obstáculo para el ácido clorhídrico y favorece la protección de la superficie metálica [157]. Al principio, cuando no hay suficiente cantidad de Cu—(Inh)<sub>ads</sub> para cubrir la superficie metálica, bien porque la concentración del inhibidor es baja o bien porque la velocidad de adsorción es pequeña, la disolución del cobre ocurre en lugares de la superficie metálica libres de Cu—(Inh)<sub>ads</sub>. Con elevada concentración de inhibidor se forma una capa de inhibidor compacta sobre la superficie metálica, reduciendo el ataque químico del metal.

En general, el proceso de adsorción de un compuesto orgánico sobre la superficie de un metal puede tener lugar mediante el desplazamiento de un número de moléculas de agua ( $\chi$ ) de acuerdo con la reacción siguiente:



donde  $\chi$  es la relación de tamaño y, como se ha indicado anteriormente, representa el número de moléculas de agua desplazadas por una molécula del adsorbato orgánico.

El proceso descrito en la Ecuación (30) alcanza el equilibrio cuando se cumple la reacción siguiente:



donde  $\mu$  es el potencial químico. Dependiendo de las formas de expresar  $\mu$ , se pueden obtener isotermas de adsorción con diferentes factores configuracionales. Así, el grado de recubrimiento ( $\theta$ ) de la superficie metálica se puede representar gráficamente como una función de la concentración del inhibidor ( $c$ ) en la solución acuosa estudiada [158].

Dada la diferencia de tamaño entre la molécula de agua en posición vertical  $\sim 10 \text{ \AA}^2$  —área ocupada sobre la superficie del cobre por la proyección de una molécula de agua adsorbida verticalmente ( $\text{H}^{\text{O}}\text{H}$ )—, y los compuestos orgánicos:  $\sim 83 \text{ \AA}^2$  del FA;  $\sim 56 \text{ \AA}^2$  del FB;  $\sim 100 \text{ \AA}^2$  del FG; y  $\sim 20 \text{ \AA}^2$  del BTA (ver más adelante), se puede esperar que la adsorción de estos compuestos orgánicos sobre la superficie del cobre desplace un número determinado de moléculas de agua ( $\chi$ ). Por ejemplo, la relación de superficie efectiva de cobre recubierta por el compuesto orgánico puede variar, dependiendo de la orientación del compuesto orgánico.

La Tabla VII muestra algunas de las isotermas más frecuentemente utilizadas en la literatura [159—167].

Las características fundamentales de las isotermas indicadas en la Tabla VII se exponen a continuación. *Langmuir* hace referencia al desplazamiento de una molécula de agua; *Frumkin* considera la interacción entre adsorbatos y se refiere al desplazamiento de una molécula de agua; *Hill-de Boer* considera la interacción entre adsorbatos y hace referencia al desplazamiento de una molécula de agua; *Parsons* considera la interacción entre adsorbatos y se refiere al desplazamiento de una molécula de agua; *Flory-Huggins* hace referencia al desplazamiento de  $\chi$  moléculas de agua; *Dhar-Flory-Huggins* se refiere al desplazamiento de  $\chi$  moléculas de agua; *Bockris-Swinkels* tiene en cuenta el desplazamiento de  $\chi$  moléculas de agua; *Damaskin-Parsons* considera la interacción entre adsorbatos y tiene en cuenta el desplazamiento de  $\chi$  moléculas de agua; y *Kastening-Holleck* considera la interacción entre adsorbatos y tiene en cuenta el desplazamiento de  $\chi$  moléculas de agua [168].

Tabla VII. Isotermas de adsorción.

Autor	Isoterma	Parámetro a calcular	Referencia
<i>Langmuir</i>	$kc = \frac{\theta}{1-\theta}$	k	[159]
<i>Frumkin</i>	$kc = \left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp(-f\theta)$	k, f	[160]
<i>Hill-de Boer</i>	$kc = \left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp(-f\theta)$	k, f	[161,162]
<i>Parsons</i>	$kc = \left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp\left[\frac{2-\theta}{(1-\theta)^2}\right] \exp(-f\theta)$	k, f	[163,164]
<i>Flory-Huggins</i>	$kc = \frac{\theta}{\chi(1-\theta)^\chi}$	k, $\chi$	[165]
<i>Dhar-Flory-Huggins</i>	$kc = \frac{\theta}{(1-\theta)^\chi \exp(\chi-1)}$	k, $\chi$	[165]
<i>Bockris-Swinkels</i>	$kc = \frac{\theta}{(1-\theta)^\chi} \frac{[\theta + \chi(1-\theta)]^{(\chi-1)}}{\chi^\chi}$	k, $\chi$	[166]
<i>Damaskin-Parsons</i>	$kc = \frac{\theta}{(1-\theta)^\chi} \exp(-f\theta)$	k, f, $\chi$	[165]
<i>Kastening-Holleck</i>	$kc = \frac{\theta}{\chi(1-\theta)^\chi} \left(1 - \theta + \frac{\theta}{\chi}\right)^{(\chi-1)} \exp(-f\theta)$	k, f, $\chi$	[167]

En general, la Tabla VII muestra las isotermas que describen los procesos de adsorción [165,169,170]. Las isotermas más utilizadas son:

(1) *Frumkin*, donde  $c$  es la concentración del inhibidor en la solución ácida,  $f$  es el parámetro de interacción ( $f < 0$  indica fuerza de repulsión y  $f > 0$  fuerza de atracción lateral entre moléculas orgánicas adsorbidas). Se puede indicar que en la literatura también se encuentra el parámetro  $f$  definido como:  $f = 2a$  ( $a > 0$  fuerza de atracción y  $a < 0$  fuerza de repulsión) [16—19,165],  $k$  es la constante de equilibrio de la reacción de adsorción dada por la expresión siguiente:

$$k = \left( \frac{1}{55,5} \right) \left[ \exp \left( \frac{-\Delta G_{ads}^{\circ}}{RT} \right) \right] \quad (32)$$

donde el valor de 55,5 es la concentración de agua en la solución en mol/l,  $R$  es la constante de los gases indicada anteriormente (8,3144 J/mol K),  $T$  es la temperatura absoluta, y  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  es la energía de adsorción [16—19].

(2) *Flory-Huggins*, donde  $\chi$  es el número de moléculas de agua desplazadas por una molécula del compuesto orgánico, ver Ecuación (30).

(3) *Dhar-Flory-Huggins*, donde  $\chi$  es el número de moléculas de agua desplazadas por una molécula del adsorbato.

(4) *Bockris-Swinkels*, donde  $\chi$  es el número de moléculas de agua desplazadas por una molécula del compuesto orgánico.

(5) *Kastening-Holleck*, donde  $\chi$  es el número de moléculas de agua desplazadas por una molécula del compuesto orgánico y  $f$  el parámetro de interacción.

Las isotermas de *Frumkin*, *Flory-Huggins*, *Dhar-Flory-Huggins* y *Bockris-Swinkels* (ver Tabla VII) son de la forma siguiente:

$$kc = f(\theta\chi) [\exp(-f\theta)] \quad (33)$$

donde  $f(\theta\chi)$  es un término configuracional que depende, básicamente, del modelo físico de interpretación y de los criterios bajo los que se han deducido las isotermas de adsorción [171]. Dicho término representa la interacción adsorbato—adsorbato. En consecuencia,  $f(\theta\chi)$  describe el desplazamiento de moléculas de agua (se puede decir que el inhibidor adsorbido mantiene un cierto ángulo de contacto con la superficie del cobre), y el término

$\exp(-f\theta)$  es la interacción, y depende de la fuerza de interacción lateral entre las moléculas orgánicas adsorbidas [166,171].

Las isothermas de *Flory-Huggins*, *Dhar-Flory-Huggins* y *Bockris-Swinkels* (ver Tabla VII) se pueden escribir de la forma siguiente:

$$\log[f(\theta\chi)] = \log(k) + \log(c) \quad (34)$$

La representación de  $\log(\theta\chi)$  vs  $\log(c)$  para un valor determinado de  $\chi$  es una línea recta, con una pendiente de valor unidad y el punto de corte con el eje de ordenadas suministra el valor de  $\log(k)$ .

El Anexo C de esta Memoria incluye la simulación de los datos gravimétricos de los tres ácidos estudiados en presencia de los cuatro inhibidores utilizando la isoterma de *Frumkin*.

La ecuación de *Langmuir* no considera la interacción lateral entre adsorbato—adsorbato y, a menudo, no permite describir el fenómeno de adsorción en la interfase metal—electrolito. Hay que indicar que en la literatura se ha aplicado con éxito una expresión que considera las interacciones laterales entre el compuesto orgánico en su adsorción sobre un electrodo de mercurio [165]. Por tanto, se hace necesario incluir en el estudio de adsorción ecuaciones que consideren las fuerzas de atracción y repulsión. Esta decisión encuentra soporte adicional en argumentos relacionados con la forma de 'S' (sigmoideal) de las isothermas experimentales de adsorción, como se observa en las Figuras C-1—C-28 para el ácido clorhídrico, las Figuras C-29—C-56 para el ácido sulfúrico y las Figuras C-57—C-84 para el ácido cítrico (ver Anexo C). Así mismo, en esta Memoria no se hace mención a otras isothermas de adsorción bien conocidas, tales como: *Henry* [172], *Temkin* [165], *Freundlich* [173], *Volmer* [174], *Amagat* [175,176], y *Helfand-Frisch-Lebowitz* [177], dado que ellas no consideran la condición dual de atracción—repulsión. La Tabla VII muestra las isothermas de adsorción utilizadas en la presente Memoria.

Otra forma de expresar las ecuaciones de las isotermas de la Tabla VII es la siguiente:

$$kc = \delta(\theta, f, \chi) \quad (35)$$

donde  $k$  es la constante de equilibrio de la reacción de adsorción —Ecuación (30)— y está dada por la Ecuación (32),  $c$  es la concentración del inhibidor en la solución ácida, y  $\delta$  es una función del grado de recubrimiento ( $\theta$ ) y de dos constantes: el número de moléculas de agua desplazadas ( $\chi$ ) por el inhibidor y un factor de interacción ( $f$ ). Así, si  $k$  se puede determinar de la Ecuación (35), entonces la energía de adsorción ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ) se puede obtener de la Ecuación (32).

Los parámetros  $k$  y  $\delta$ , Ecuación (35), contienen todas las formas de interacción entre los elementos de que consta el proceso de adsorción. Así, mientras  $k$  informa de las interacciones adsorbato—electrodo;  $\delta$ , también llamada “*Función Configuracional*”, indica las interacciones adsorbato—adsorbato. En consecuencia,  $\delta$  describe el desplazamiento de las moléculas de agua ( $\chi$ ) y las fuerzas de interacción lateral entre adsorbatos.

La Ecuación (35) no contiene información del efecto del potencial a través de la interfase metal—electrolito, ni de la carga del metal en la descripción del proceso de adsorción. Es decir, en dicha ecuación se ha supuesto que la adsorción del inhibidor sobre el metal es independiente de las variables eléctricas: la carga del metal ( $\sigma$ ) y el potencial ( $\mu$ ). Esta simplificación, arbitraria, se hace habitualmente en los estudios de inhibición de la corrosión, debido a la dificultad inherente en la determinación experimental de la carga del metal. El procedimiento para calcular la fiabilidad de la suposición de que  $\sigma$  y  $\mu$  son constantes se denomina “*ensayo de congruencia*” y requiere el conocimiento previo de, al menos, una de las variables [178,179].

Una cuestión adicional de las isotermas de la Tabla VII es su gran analogía, a menudo una ecuación es una modificación o mejora de otra. En este sentido, cuando  $\chi = 1$ , las ecuaciones de *Damaskin-Parsons* y *Kastening-Holleck* adquieren la forma de la



ecuación de *Frumkin*, y la ecuación de *Bockris-Swinkels* adquiere la forma de la ecuación de *Langmuir*. Si  $\chi = 1$  y  $f = 0$  todas las ecuaciones se simplifican a la de *Langmuir*. En otras palabras, se está ante el caso de que no existen interacciones laterales y solo una molécula de agua (solvente) es desplazada por el adsorbato (inhibidor).

La descripción del equilibrio termodinámico de adsorción requiere conocer la concentración de los reactantes y de los productos que forman parte del proceso de adsorción. Mientras que la concentración en la solución acuosa es una cantidad conocida en un determinado ensayo de corrosión, la concentración en la superficie no es una cantidad conocida directamente de los resultados experimentales. El bloqueo de la superficie metálica mediante la formación de una monocapa es el modelo más habitual de la inhibición. En este modelo, la concentración de inhibidor en la interfase metal—inhibidor se puede considerar proporcional a la superficie metálica recubierta. Así, la concentración de inhibidor en la superficie metálica ( $c_i$ ) está relacionada con el recubrimiento de la superficie ( $\theta$ ) de la forma siguiente:

$$c_i = \theta c_{\theta=1} \quad (36)$$

donde  $c_{\theta=1}$  corresponde a la saturación de la superficie metálica por el inhibidor ( $\theta = 1$ ).

Si el fenómeno de corrosión tiene lugar en los lugares activos de la superficie metálica y el efecto del inhibidor es bloquear dichos lugares mediante su adsorción, entonces la habilidad del inhibidor para reducir la velocidad de corrosión se puede relacionar con el *grado de recubrimiento* ( $\theta$ ) de la forma siguiente:

$$\theta = \frac{v_{aus} - v_{pre}}{v_{aus} - v_{max}} \quad (37)$$

donde  $v_{aus}$  y  $v_{pre}$  son las velocidades de corrosión del cobre en ausencia y presencia de inhibidor, respectivamente, y  $v_{max}$  es la velocidad de corrosión del cobre para el máximo de inhibición [180,181]. Se conoce que la velocidad de corrosión para el máximo de inhibición ( $v_{max}$ ) es despreciable, comparada con la velocidad de corrosión en ausencia de

inhibidor:  $v_{\text{aus}} \gg v_{\text{max}}$ . Así, para un electrodo sin polarizar [182], la Ecuación (37) se puede simplificar a la expresión siguiente:

$$\theta = \frac{V_{\text{aus}} - V_{\text{pre}}}{V_{\text{aus}}} \quad (38)$$

por este motivo, las Figuras C-1—C-28, C-29—C-56 y C-57—C-84 (ver Anexo C) se pueden interpretar como las isotermas de adsorción [ $\theta$  vs  $\log(c)$ ]. Es decir, indican la relación existente entre la cantidad de compuesto cíclico nitrogenado en las soluciones ácidas y su capacidad de ser adsorbido sobre la superficie del cobre. En los procesos de polarización, a densidad de corriente constante [183,184], se puede escribir:

$$\theta = 1 - \exp\left(-\frac{\beta\Delta\eta}{b}\right) \quad (39)$$

donde  $\Delta\eta = \eta_{\text{inh}} - \eta_{\text{ausent}}$ , polarización en presencia y ausencia de inhibidor, respectivamente;  $\beta$  y  $b$  son constantes.

En general, en las isotermas del Anexo C se pueden observar tres regiones: una primera región, a bajas concentraciones de inhibidor, caracterizada porque un aumento en la concentración del inhibidor no ocasiona un aumento en el valor de  $\theta$ , una segunda región, caracterizada porque un pequeño aumento en la concentración de inhibidor origina un elevado valor de  $\theta$ , una dependencia lineal entre  $\theta$  vs  $\log(c)$ ; y una tercera región, en la que  $\theta$  es independiente de la concentración de inhibidor.

Una vez definidas las isotermas de adsorción, el paso siguiente es realizar su análisis, en términos de los modelos teóricos de adsorción. De las numerosas isotermas de adsorción existentes en la literatura (ver Tabla VII), la presente Memoria está relacionada con aquellas capaces de describir el equilibrio de adsorción de la Ecuación (28).

Las Tablas D-I—D-XXVIII, D-XXIX—D-LVI y D-LVII—D-LXXXIV (ver Anexo D) muestran los valores de  $f$ ,  $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$  y  $k$  en ácido clorhídrico, sulfúrico y cítrico, respectivamente, obtenidos de los datos gravimétricos utilizando la isoterma de *Frumkin*.

Las Figuras E-1—E-12 (ver Anexo E) muestran las isotermas de *Damaskin-Parsons* y *Kastening-Holleck* para los valores de  $\chi$  desde 2 a 7 y desde 2 a 4, en ácido clorhídrico, utilizando resultados experimentales para un tiempo de 3 horas y en presencia de los inhibidores Fucsina Básica (FB), Fast Green (FG) y Benzotriazol (BTA).

Las Figuras E-13—E-16 (ver Anexo E) muestran la isoterma de *Damaskin-Parsons* para los valores de  $\chi$  desde 2 a 7 y desde 2 a 4, en ácido sulfúrico, utilizando resultados experimentales para un tiempo de 3 horas y en presencia de los inhibidores Fucsina Ácida (FA) y Fast Green (FG).

Las Figuras E-17—E-20 (ver Anexo E) muestran la isoterma de *Damaskin-Parsons* para los valores de  $\chi$  de 2 a 4, en ácido cítrico, utilizando resultados experimentales para un tiempo de 3 horas y en presencia de los inhibidores Fucsina Ácida (FA) y Fucsina Básica (FB).

Las Tablas F-I—F-XXXIV (ver Anexo F) resumen los parámetros más significativos de las isotermas de *Flory-Huggins*, *Dhar-Flory-Huggins* y *Bockris-Swinkels* en ácido clorhídrico, para el tiempo ensayado de 3 horas.

Las Tablas F-XXXV—F-XLVIII (ver Anexo F) resumen los parámetros más significativos de las isotermas de *Flory-Huggins*, *Dhar-Flory-Huggins* y *Bockris-Swinkels* en ácido sulfúrico, para el tiempo ensayado de 3 horas.

Las Tablas F-XLIX—F-LXII (ver Anexo F) resumen los parámetros más significativos de las isotermas de *Flory-Huggins*, *Dhar-Flory-Huggins* y *Bockris-Swinkels* en ácido cítrico, para el tiempo ensayado de 3 horas.

La Figura 92 muestra tres ejemplos del procedimiento utilizado para el ajuste de las isotermas de *Flory-Huggins*, *Dhar-Flory-Huggins* y *Bockris-Swinkels*. El valor de  $\chi$  que más se aproxima al valor de la pendiente unidad (esquematizada por la línea de trazos) es el que mejor describe el proceso de adsorción [16—19].

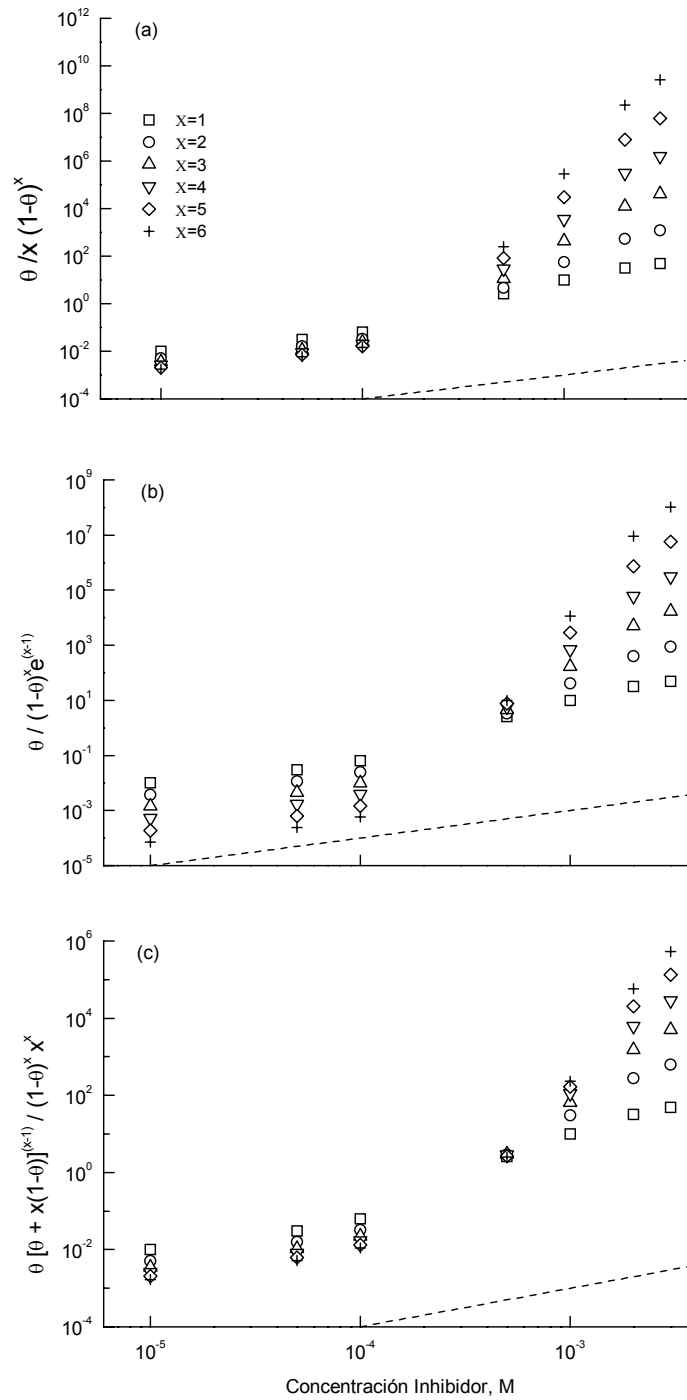


Figura 92. Término configuracional frente a la concentración del inhibidor para el ácido clorhídrico 0,001 M en presencia de Benzotriazol (BTA) a 298 K: (a) *Flory-Huggins*; (b) *Dhar-Flory-Huggins*; y (c) *Bockris-Swinkels*.

Del valor de la pendiente indicado en las Tablas F-I—F-LXII (ver Anexo F) y del coeficiente de correlación (cc) (Anexo F) se puede observar que las tres isotermas analizadas (*Flory-Huggins*, *Dhar-Flory-Huggins* y *Bockris-Swinkels*) presentan resultados similares. Excepto en algún caso, la pendiente para todos los valores de  $\chi$  estudiados difiere del valor unidad, condición necesaria para que éstas isotermas se puedan aplicar y, en los casos en que el valor de la pendiente es próximo a la unidad, el valor de  $(cc)^2$  difiere del valor unidad.

Si se considera, por ejemplo, la isoterma de *Frumkin*, Tabla VII:

$$kc = \left( \frac{\theta}{1-\theta} \right) \exp(-f\theta) \quad (40)$$

se puede escribir como:

$$k = \left( \frac{\theta}{c(1-\theta)} \right) \exp(-f\theta) \quad (41)$$

si se toman logaritmos neperianos a ambos lados de la Ecuación (41), se obtiene:

$$\ln(k) = \ln \left( \frac{\theta}{c(1-\theta)} \exp(-f\theta) \right) \quad (42)$$

y por las propiedades de los logaritmos, es posible escribir:

$$\ln(k) = \ln \left( \frac{\theta}{c(1-\theta)} \right) + \ln[\exp(-f\theta)] \quad (43)$$

$$\ln(k) = \ln \left( \frac{\theta}{c(1-\theta)} \right) - f\theta \quad (44)$$

Finalmente, resulta:

$$\ln \left( \frac{\theta}{c(1-\theta)} \right) = \ln(k) + f\theta \quad (45)$$

Es decir, si se representa  $\ln\left(\frac{\theta}{c(1-\theta)}\right)$  en el eje de ordenadas y  $\theta$  en el eje de abscisas, se tiene una recta de ordenada en el origen  $\ln(k)$  y pendiente  $f$ . Es decir, que representando de esa forma los datos experimentales es posible obtener los valores de  $f$  y  $k$ .

La Figura G-1 (ver Anexo G) muestra la dependencia del grado de recubrimiento ( $\theta$ ) del Fast Green (FG) frente a la concentración de inhibidor, utilizando la isoterma de *Frumkin*, en solución de ácido clorhídrico 0,1 M, obtenida empleando medidas electroquímicas de corriente continua a 308 K. El valor de  $\theta$  se ha determinado mediante la expresión siguiente:

$$\theta = \frac{i_{\text{aus}} - i_{\text{pre}}}{i_{\text{aus}}} \quad (46)$$

donde  $i_{\text{aus}}$  e  $i_{\text{pre}}$  son las densidades de corriente en ausencia y presencia de inhibidor, respectivamente, a un potencial constante. La Figura G-1 se obtuvo en el potencial de valor de  $-100 \text{ mV}_{\text{ESC}}$  en la rama anódica. Es de destacar que este tipo de análisis no fue posible realizarlo utilizando potenciales de la rama catódica. Todo hace pensar que la fuerte polarización observada en la rama catódica (ver Figuras 28—30, 32, 40, 45—52 y 57—60) impidió realizar el ajuste de los datos en términos de las isotermas de adsorción.

Las Figuras G-2—G-4 (ver Anexo G) muestran la dependencia del grado de recubrimiento ( $\theta$ ) del Benzotriazol (BTA) frente a la concentración de inhibidor, utilizando la isoterma de *Frumkin*, en solución de ácido clorhídrico 0,01 M, 0,05 M y 1,0 M, obtenida empleando medidas de corriente continua. Se utilizó la Ecuación (46) y el potencial de la excursión anódica fue  $+100 \text{ mV}_{\text{ESC}}$  para las Figuras G-2 y G-3 y  $-100 \text{ mV}_{\text{ESC}}$  para la Figura G-4.

Finalmente y como se ha hecho referencia anteriormente, no resulta fácil realizar una comparación cuantitativa entre los datos gravimétricos y los de corriente continua, los primeros se obtuvieron en condiciones aireadas y es conocido que el oxígeno tiene

una gran influencia en el proceso de corrosión del cobre [33,59], y los segundos —corriente continua— se obtuvieron en soluciones desaireadas, pasando nitrógeno durante 2 horas previas a la obtención de la curva de polarización y durante su realización. No obstante, en nuestra opinión los resultados obtenidos con ambas técnicas muestran comportamientos que podrían ser comparables, ya que los inhibidores se ajustan a una isoterma de *Frumkin*, Figuras G-1—G-4 (ver Anexo G) y Anexos C y D.

La Figura G-5 (ver Anexo G) muestra la dependencia del grado de recubrimiento ( $\theta$ ) del Fast Green (FG) frente a la concentración de inhibidor, utilizando la isoterma de *Frumkin*, en solución de ácido clorhídrico 0,1 M, obtenida empleando medidas de corriente alterna a 308 K. El poder de recubrimiento ( $\theta$ ) está dado por la expresión siguiente:

$$\theta = \frac{\frac{1}{R_{ct}} - \frac{1}{R_{cti}}}{\frac{1}{R_{ct}}} \quad (47)$$

donde  $R_{ct}$  y  $R_{cti}$  son la resistencia de transferencia de carga (medidas de impedancia) en ausencia y presencia de inhibidor, respectivamente. El inhibidor Benzotriazol (BTA) mostró ser muy eficiente cuando se añadió en elevada concentración. Se puede indicar que la eficacia del inhibidor (EI), en %, y el grado de recubrimiento ( $\theta$ ) están relacionados por la expresión siguiente:

$$EI = \theta \times 100 \quad (48)$$

Finalmente, la mencionada Figura G-5 (ver Anexo G) muestra que los datos de impedancia del inhibidor Fast Green (FG), en solución de ácido clorhídrico, se ajustan a una isoterma de *Frumkin*.

## 5.6 ELECCIÓN DE LA ISOTERMA DE ADSORCIÓN

Conocer si una determinada isoterma de adsorción describe unos resultados experimentales equivale a calcular las isotermas de la Tabla VII, las cuales son ecuaciones no lineales de múltiples parámetros. El caso más sencillo es el de la ecuación de *Langmuir*, donde  $k$  es el único parámetro a calcular. Por otra parte, ecuaciones como las de *Damaskin-Parsons* y *Kastening-Holleck* requieren el cálculo de tres parámetros:  $k$ ,  $f$  y  $\chi$ . El procedimiento utilizado habitualmente para encontrar el valor óptimo de estos parámetros, donde la diferencia entre un conjunto experimental y otro calculado es mínima, se indica en el Anexo H.

La Tabla VIII muestra los resultados del mejor ajuste, donde la “*Función Objetivo (FO)*” definida por la expresión siguiente:

$$FO = \sum_{i=1}^p w_i [c_{\text{exp}_i} - c_{\text{cal}_i}(k, f, \chi)]^2 \quad (49)$$

adquiere un valor mínimo, esto es,  $c_{\text{cal}} \sim c_{\text{exp}}$  (ver Anexo H) para las ecuaciones que consideran el desplazamiento de  $\chi$  moléculas de agua. Hay que indicar que el subíndice  $i$  es un valor en un conjunto de  $p$  concentraciones del inhibidor. A título orientativo, se incluye la ecuación de *Frumkin* (ver Anexo H) en la que por definición una molécula de agua es desplazada por una molécula de inhibidor. La idoneidad de una ecuación de adsorción para describir un conjunto de datos (isoterma de adsorción), se puede extender al resto de los datos sobre la base de que la forma de las isotermas experimentales son muy similares (Figuras C-1—C-28, C-29—C-56 y C-57—C-84) (ver Anexo C). En la Tabla VIII se observa que el mejor ajuste para los datos experimentales se obtuvo para el valor de  $\chi=1$ . En este caso, las ecuaciones de *Damaskin-Parsons* y *Kastening-Holleck* adquieren la forma de la ecuación de *Frumkin* y, por tanto, se obtiene el mismo valor de la *Función Objetivo (FO)* para las tres ecuaciones. Un aumento de la desviación de los datos de adsorción tiene lugar para valores crecientes de  $\chi$ .



Tabla VIII. Valores de la *Función Objetivo (FO)* y su dependencia de  $\chi$  para el Benzotriazol (BTA) en ácido clorhídrico 1,0 M y a 298 K.

Isoterma	$\chi$			
	1	2	3	4
<i>Damaskin-Parsons</i>	0,00115	0,20017	7.656,77	358.423
<i>Kastening-Holleck</i>	0,00115	0,02097	10,86	223,22
<i>Frumkin</i>	0,00115	-	-	-

De acuerdo con los datos de la Tabla VIII, la ecuación de *Frumkin* es la que mejor describe los resultados de adsorción de la presente investigación. Ello equivale a decir que tiene lugar el desplazamiento de una molécula de agua por una molécula de inhibidor. Esta es una aparente contradicción con el modelo en el que la molécula de inhibidor se coloca en posición vertical u horizontal. En este modelo, los compuestos cíclicos nitrogenados dependiendo de su tamaño, proyectan diferentes áreas sobre la superficie del cobre y así es de esperar que puedan desplazar diferente número de moléculas de agua. Sin embargo, el desplazamiento de una molécula de agua por una molécula de inhibidor es una condición que ha sido indicada en la literatura [165], y se explica por el hecho de que las moléculas de agua forman grupos (“*clusters*”, en la literatura anglosajona) en los lugares activos de la superficie del metal. La energía requerida para eliminar un *cluster* es más pequeña que la necesaria para desplazar un número equivalente de moléculas individuales de agua. Este modelo, en el que es importante la interacción entre moléculas de agua, se ha explicado para el caso ideal de un electrodo de mercurio, en el que se obtienen isotermas con forma de S, indicando la adsorción del vapor de agua sobre el mercurio, lo que significa una considerable atracción—interacción entre las moléculas de agua [185]. Por lo tanto, los

resultados obtenidos en el ajuste de las isothermas de adsorción teóricas con los resultados experimentales de los compuestos cíclicos nitrogenados no suministran información sobre la forma de orientación de los inhibidores a la superficie del cobre.

Lo inadecuado de las isothermas para describir la adsorción cuando  $\chi > 1$  es un resultado predecible de las propiedades de dichas isothermas, como se describe en el Anexo H. El efecto de  $\chi$  es aplanar la forma de la isoterma hacia bajos valores de recubrimiento ( $\theta$ ). La bondad de una superficie recubierta de inhibidor ( $\theta > 0,95$ ) combinada con un comportamiento lineal a recubrimientos intermedios son dos criterios suficientes para descartar ecuaciones en las que  $\chi > 1$ . El mejor ajuste se obtuvo para  $\chi = 1$ , con las ecuaciones de *Frumkin*, *Damaskin-Parsons* y *Kastening-Holleck* (ver Figuras 93 y 94, como ejemplo). No obstante, también en estos casos  $\chi$  no está próximo al valor esperado si el tamaño del inhibidor y el tamaño de la molécula de agua se comparan ( $\chi \geq 5$  para el FB y  $\chi \geq 2$  para el BTA). Por tanto, el modelo de desplazamiento de moléculas de agua tipo *cluster* retenidas y las isothermas teóricas predicen que estas moléculas orgánicas cíclicas nitrogenadas voluminosas necesitan desplazar un *cluster* de agua para ser adsorbidas.

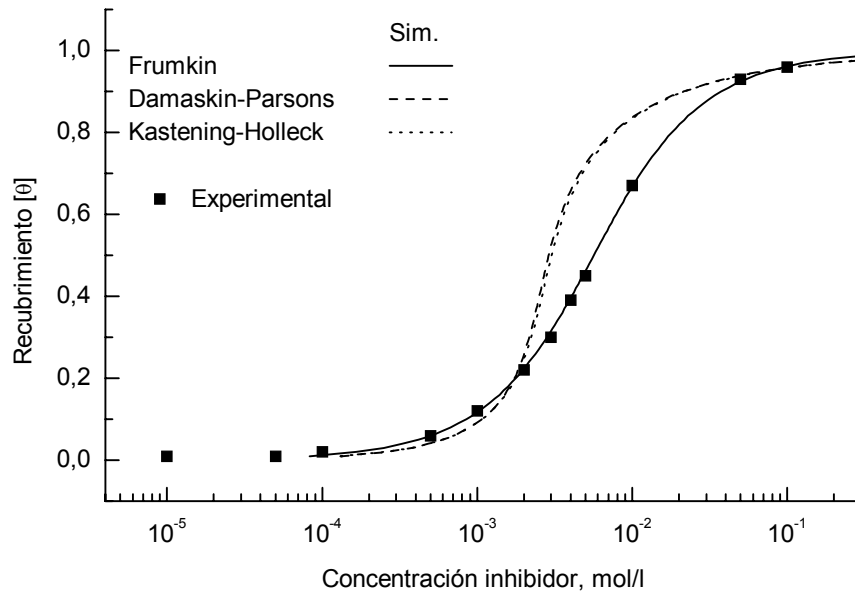


Figura 93. Ajuste de las ecuaciones de *Frumkin*, *Damaskin-Parsons* y *Kastening-Holleck* a los datos de adsorción de la Fucsina Básica (FB) en ácido clorhídrico 0,1 M y a 298 K.

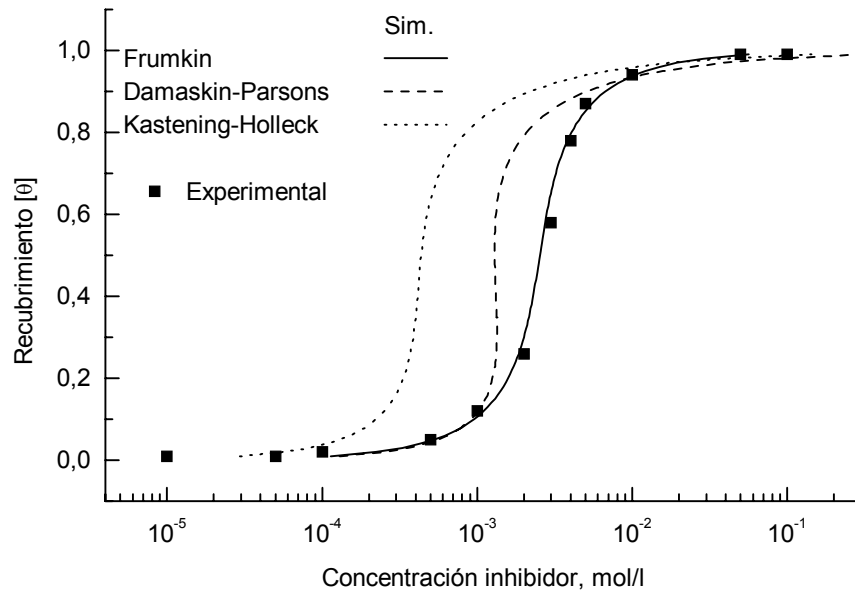


Figura 94. Ajuste de las ecuaciones de *Frumkin*, *Damaskin-Parsons* y *Kastening-Holleck* a los datos de adsorción del Benzotriazol (BTA) en ácido clorhídrico 1,0 M y a 298 K.

Las isotermas de adsorción que incluyen el parámetro  $\chi$  no presentan una mejora adicional sobre una ecuación con dos parámetros ( $k$  y  $f$ ), tales como la de *Frumkin*. Esto es particularmente cierto para los resultados de adsorción de las Figuras C-1—C-28, C-29—C-56 y C-57—C-84 (ver Anexo C) en las que el intervalo de concentraciones ensayado permitió conseguir un valor límite de recubrimiento. Por otra parte, en las isotermas de adsorción en las que no se obtuvo un recubrimiento límite para la mayor concentración de inhibidor ensayada —0,1 M— un ajuste se puede realizar sólo para  $\theta \leq 0,85$  y una predicción del posible aplanamiento de la isoterma de adsorción no se puede hacer, para valores bajos de recubrimiento ( $\theta \leq 0,80$ ). No obstante, dado que los valores de recubrimiento intermedios tienen un comportamiento lineal, es improbable que el fuerte aplanamiento pueda tener lugar a elevado recubrimiento. Esto sugiere que una ecuación con tres parámetros *Damaskin-Parsons* y *Kastening-Holleck* ( $k$ ,  $f$  y  $\chi$ ) no suministraría mejor ajuste que la ecuación de *Frumkin* con dos parámetros ( $k$  y  $f$ ).

Así, en la presente investigación se han comparado ecuaciones con tres parámetros: *Damaskin-Parsons* y *Kastening-Holleck* con la ecuación de *Frumkin* que contiene dos parámetros. Es necesario explicar porqué la última ecuación no solamente describe la adsorción de un compuesto cíclico nitrogenado mejor que las ecuaciones con tres parámetros, sino también mejor que las otras ecuaciones con dos parámetros ( $k$  y  $f$ ): *Hill-de Boer* y *Parsons*.

En el Anexo H de la presente Memoria se muestra que la tangente ( $d \log(c)/d\theta$ ) de las ecuaciones de *Frumkin*, *Hill-de Boer* y *Parsons* presentan un punto de inflexión a  $\theta \sim 0,50$ ,  $\theta \sim 0,30$  y  $\theta \sim 0,20$ , respectivamente (ver Figura H-12). Estas ecuaciones presentan formas típicas de S (sigmoideal), aplanadas en torno al valor del punto de inflexión (Figura H-12). Esta propiedad es suficiente para hacer una elección de la ecuación que mejor describe el proceso de adsorción. Los resultados experimentales aparecen distribuidos simétricamente en torno al valor  $\theta = 0,50$  y cumplen la ecuación de *Frumkin*. Para ilustrar este punto, los valores de la *Función Objetivo (FO)* se indican en la Tabla IX, como ejemplo, para las isotermas con dos parámetros: *Frumkin*, *Hill-de Boer* y

*Parsons*. En dicha tabla se puede observar que el valor de *FO* es claramente superior para las ecuaciones de *Hill-de Boer* y *Parsons*.

Tabla IX. Valores de la *Función Objetivo (FO)* para el Benzotriazol (BTA) en ácido clorhídrico 1,0 M y a 298 K.

Isoterma	<i>Función Objetivo (FO)</i>
<i>Frumkin</i>	0,00115
<i>Hill-de Boer</i>	1,830
<i>Parsons</i>	2,310

Así, el análisis del ajuste de los resultados experimentales muestra que la isoterma de *Frumkin* es la que mejor describe el equilibrio de adsorción de los compuestos cíclicos nitrogenados en la interfase cobre—clorhídrico, cobre—sulfúrico y cobre—cítrico, por lo tanto, el próximo apartado muestra sólo los resultados para la isoterma de *Frumkin*.

## 5.7 DESCRIPCIÓN DEL EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN DE ACUERDO CON LA ISOTERMA DE *FRUMKIN*

En este apartado se presentan los resultados del ajuste de la ecuación de *Frumkin* a las diferentes condiciones experimentales.

El ajuste de la isoterma de *Frumkin* a los resultados experimentales se muestra en las Figuras C-1—C-84 del Anexo C. Los parámetros de la ecuación de *Frumkin* se muestran en las Tablas D-I—D-LXXXIV (ver Anexo D) para los compuestos cíclicos nitrogenados

en soluciones de los ácidos clorhídrico, sulfúrico y cítrico. En dichas tablas, se puede observar que el factor de interacción ( $f$ ) entre los adsorbatos es positivo, salvo algunos casos, y virtualmente constante para los sustituyentes. La energía de adsorción ( $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ ) es negativa y, aproximadamente, constante y la constante de equilibrio de la reacción de adsorción ( $k$ ) no tiene una clara tendencia a aumentar o disminuir con la temperatura.

Las Figuras C-1—C-28 (ver Anexo C) muestran el grado de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fucsina Ácida (FA), Fucsina Básica (FB), Fast Green (FG) y Benzotriazol (BTA) calculado de los resultados gravimétricos utilizando soluciones aireadas de ácido clorhídrico. Es conocido que algunos compuestos orgánicos aceleran la corrosión a ciertas concentraciones, y presentan un efecto inhibitorio a otros niveles [186]. En general, a medida que aumenta la temperatura la eficacia del inhibidor (EI) disminuye.

Las Figuras C-29—C-56 (ver Anexo C) muestran el grado de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fucsina Ácida (FA), Fucsina Básica (FB), Fast Green (FG) y Benzotriazol (BTA) calculado de los resultados gravimétricos utilizando soluciones aireadas de ácido sulfúrico. Se puede observar que, en general, a medida que aumenta la temperatura la eficacia del inhibidor disminuye.

Las Figuras C-57—C-84 (ver Anexo C) muestran el grado de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fucsina Ácida (FA), Fucsina Básica (FB), Fast Green (FG) y Benzotriazol (BTA) calculado de los resultados gravimétricos utilizando soluciones aireadas de ácido cítrico. También en estas figuras a medida que aumenta la temperatura la eficacia del inhibidor disminuye.

## 5.8 MODELOS MOLECULARES

El objetivo de esta Sección es analizar la posible orientación óptima de los compuestos cíclicos nitrogenados utilizados en la presente investigación en la adsorción

sobre la superficie del cobre utilizando los modelos moleculares descritos en la literatura [187—194].

Se ha utilizado un modelo convencional, en el que los átomos se asocian como esferas rígidas y de esa forma se calcula su superficie en función de los radios de *Van der Walls*, los ángulos de enlace y la longitud de enlace [195,196]. La Tabla X incluye los radios de *Van de Walls*.

Tabla X. Radios de *Van der Walls* de los elementos.

Elemento	Radio, Å
Hidrógeno	1,10
Carbono	1,55
Nitrógeno	1,40
Oxígeno	1,35
Azufre	1,81

Las Figuras 95—98 muestran el área ocupada por las moléculas Fucsina Ácida (FA), Fucsina Básica (FB), Fast Green (FG) y Benzotriazol (BTA), respectivamente. Se utilizó el programa *Weblab ViewerPro 4.0* para el cálculo de dicha área [197].

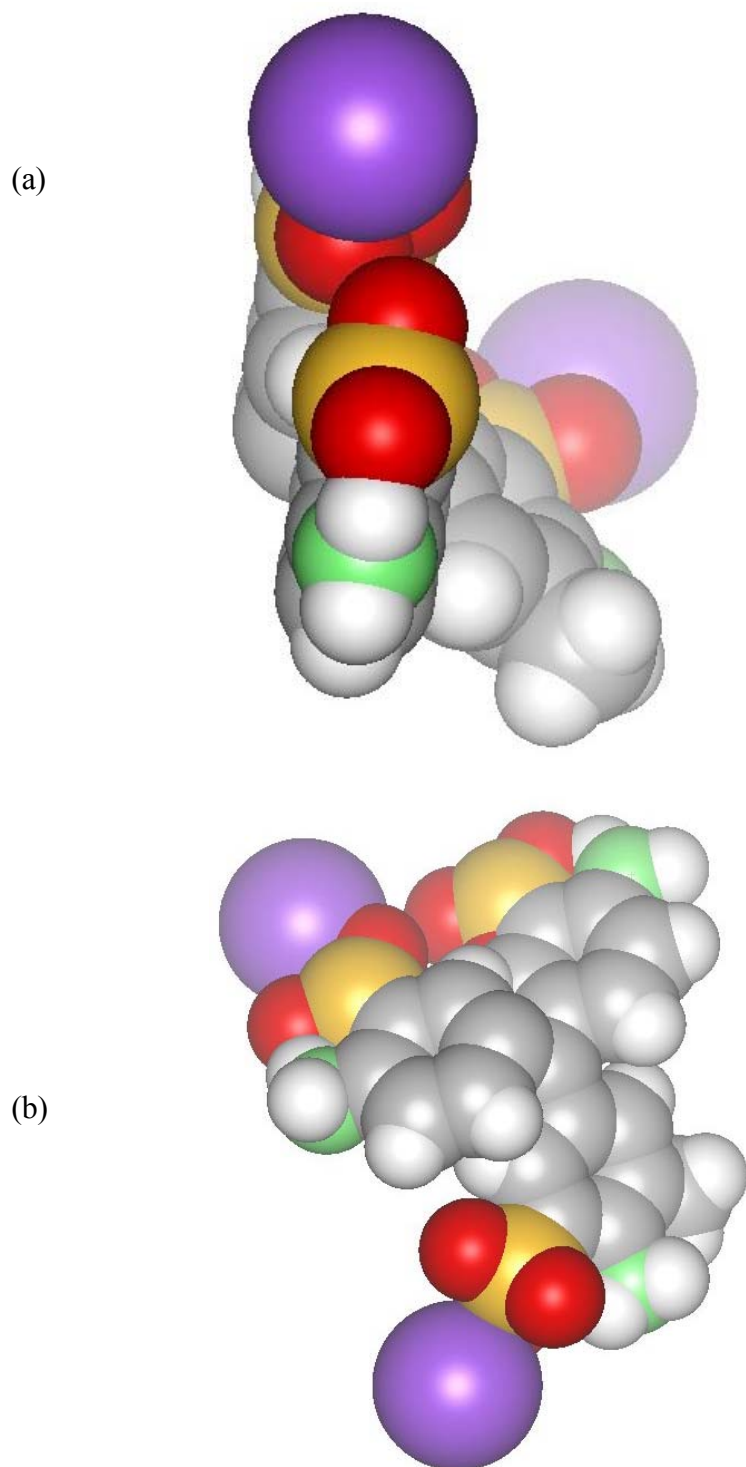


Figura 95. Área ocupada por una molécula de Fucsina Ácida (FA), (a) posición vertical, (b) posición horizontal.



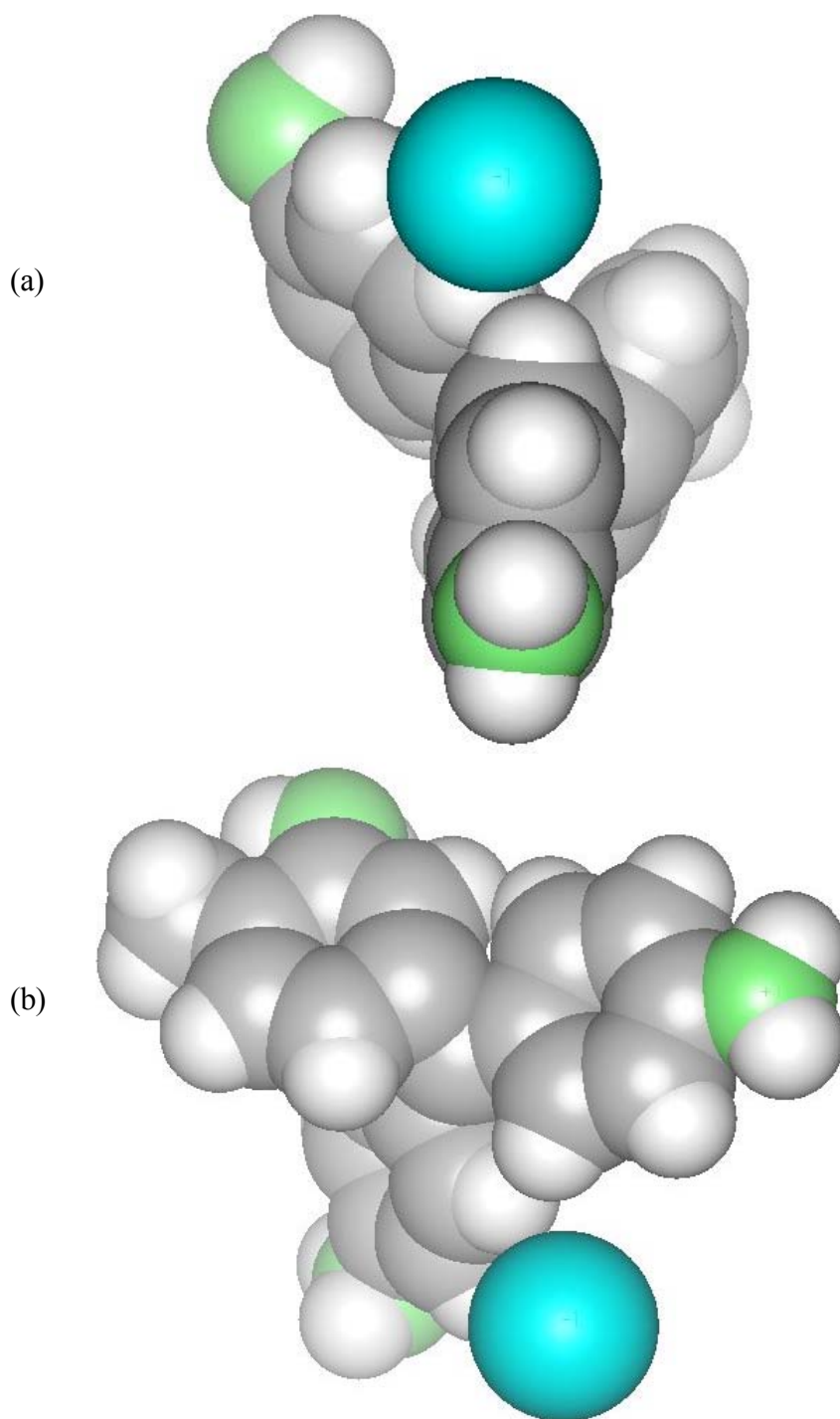


Figura 96. Área ocupada por una molécula de Fucsina Básica (FB), (a) posición vertical, (b) posición horizontal.

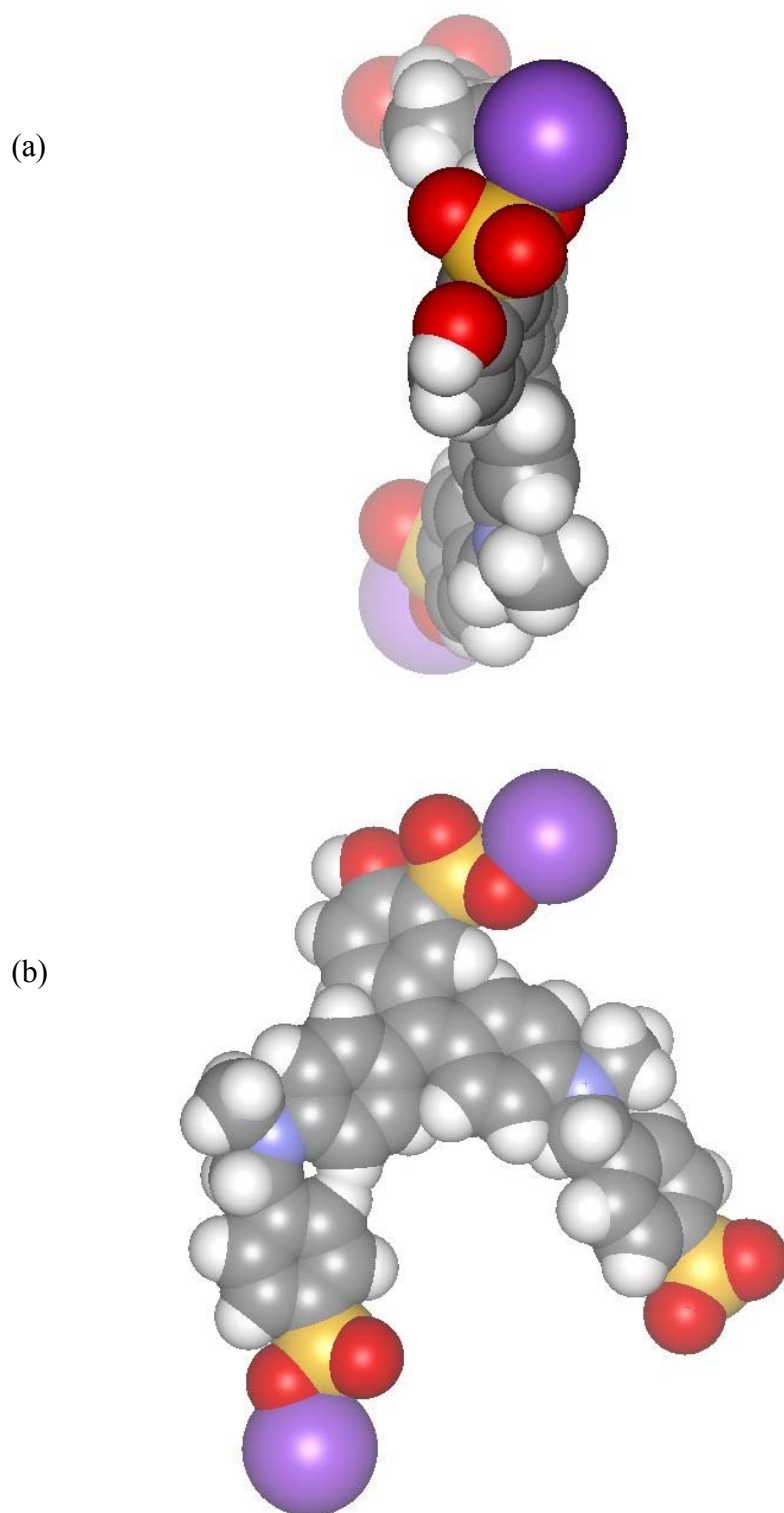


Figura 97. Área ocupada por una molécula de Fast Green (FG), (a) posición vertical, (b) posición horizontal.

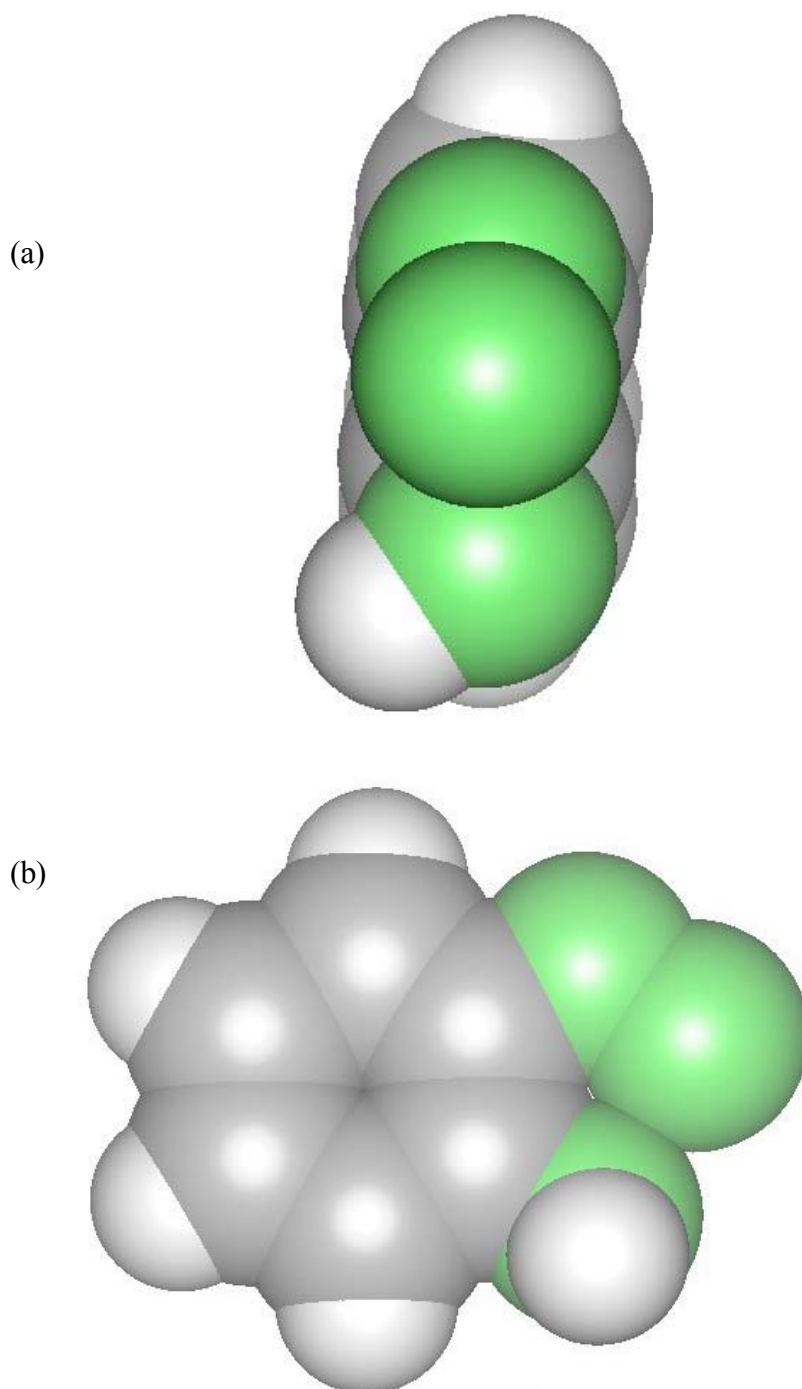


Figura 98. Área ocupada por una molécula de Benzotriazol (BTA), (a) posición vertical, (b) posición horizontal.

De acuerdo con la literatura, la superficie ocupada por una molécula de agua en posición vertical está en el intervalo entre  $8,3 \text{ \AA}^2$  y  $12 \text{ \AA}^2$  [165,198,199].

La Tabla XI indica la superficie ocupada por las moléculas de agua, Fucsina Ácida (FA), Fucsina Básica (FB), Fast Green (FG) y Benzotriazol (BTA) según el procedimiento indicado anteriormente. Dicha superficie se ha obtenido considerando: (a) la configuración de mínima energía, (b) la hibridación de los átomos existentes en la molécula, y (c) la posibilidad de giro de los enlaces sencillos para obtener una disposición de los sustituyentes de los anillos de forma que no existan impedimentos estéricos.

Tabla XI. Superficie ocupada por las moléculas.

Molécula	Posición Horizontal, $\text{\AA}^2$	Posición Vertical, $\text{\AA}^2$
Agua	12,00	10,22
Fucsina Ácida (FA)	113,09	83,28
Fucsina Básica (FB)	84,58	56,19
Fast Green (FG)	151,60	99,98
Benzotriazol (BTA)	37,61	20,25

Como ejemplo, la Figura 99 muestra una representación esquemática del proceso de adsorción de los inhibidores Benzotriazol (BTA) y Fucsina Básica (FB).

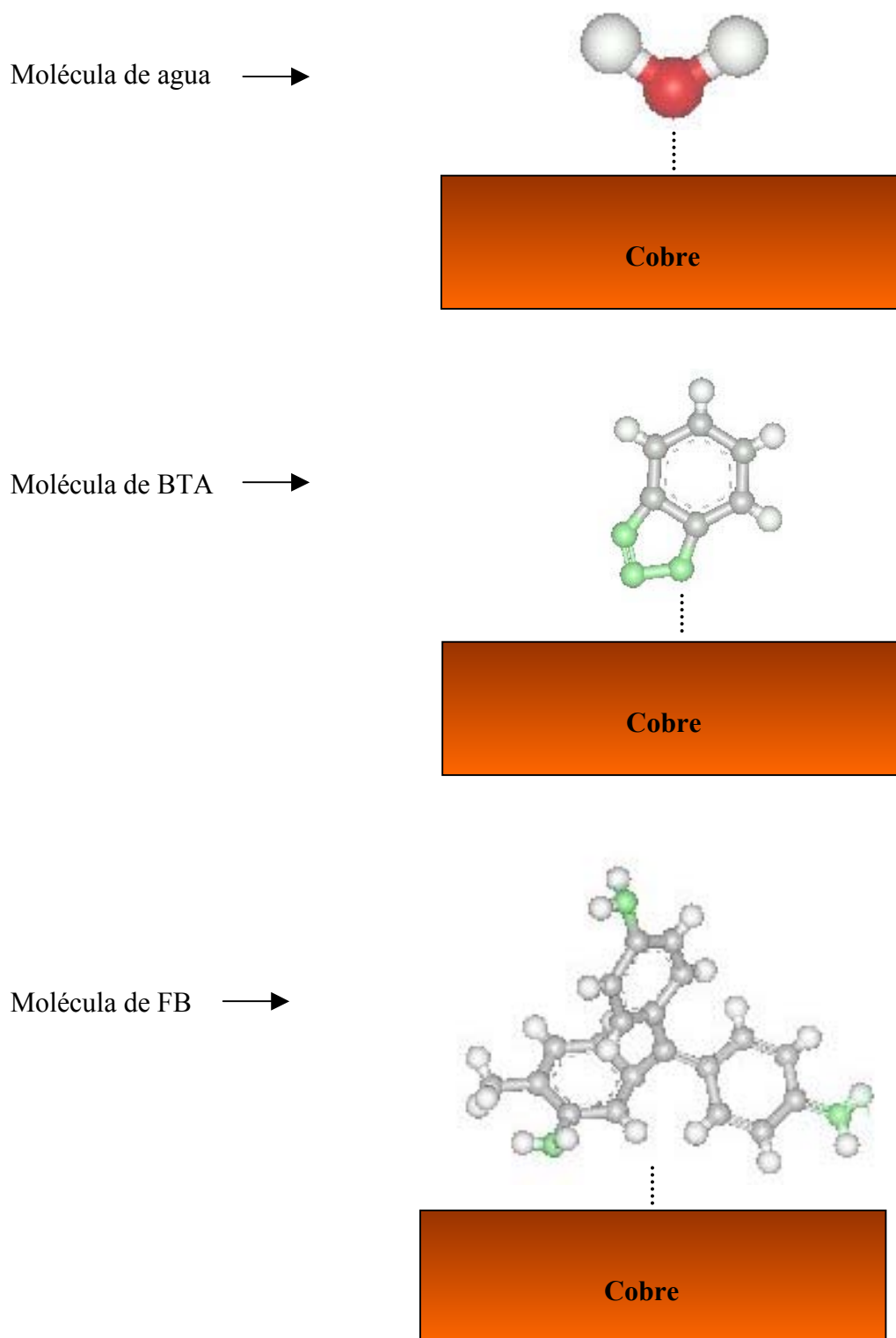


Figura 99. Representación esquemática del proceso de adsorción.

Los inhibidores ensayados contienen pares de electrones sin compartir, nubes de electrones  $\pi$  o varios anillos aromáticos en la molécula y ello favorece la adsorción sobre la superficie del cobre. Todos los inhibidores ensayados poseen, como mínimo, un grupo funcional que puede servir de unión, o grupo de átomos en los que se produce la interacción. Para la formación de la unión cobre—inhibidor se requiere que el inhibidor tenga electrones débilmente retenidos, de forma que la transferencia de los electrones esté poco impedida. El orden de retención de dichos electrones es:  $P > S > N > O$  [200]. Por otro lado, hay que tener en cuenta la electronegatividad del heteroátomo; éste parámetro presenta el orden contrario al de la transferencia de electrones [200,201].

## **.6 Conclusiones**





## 6 CONCLUSIONES

(1) En general, en ausencia de inhibidor la corrosión del cobre en ácido clorhídrico es unas tres o cuatro veces superior que en los ácidos sulfúrico y cítrico. Por ejemplo, a la temperatura de 318 K y para la concentración de ácido 0,5 M, el ácido clorhídrico produce una velocidad de corrosión de  $13,82 \times 10^3$  mg/m<sup>2</sup> día (mdd), el ácido sulfúrico ocasiona una velocidad de corrosión de  $3,68 \times 10^3$  mmd y para el ácido cítrico es  $2,98 \times 10^3$  mmd.

(2) Se observa, también como tendencia general, que para las cuatro temperaturas ensayadas en la presente investigación, un aumento en la temperatura supone acelerar el proceso de corrosión del cobre en ausencia de inhibidor. No obstante, el ácido clorhídrico no produce un aumento en la velocidad de corrosión para todas las concentraciones y temperaturas ensayadas. Dicha falta de uniformidad en el comportamiento, se podría atribuir a un proceso de formación y disolución de las capas precipitadas de productos de corrosión sobre el cobre.

(3) Los cuatro inhibidores ensayados, Fucsina Ácida (FA), Fucsina Básica (FB), Fast Green (FG) y Benzotriazol (BTA), presentan un comportamiento similar para los tres ácidos y las cuatro temperaturas ensayadas, la eficacia de la inhibición aumenta a medida que lo hace la concentración de inhibidor. No obstante, en presencia de ácido clorhídrico y para la mayor temperatura ensayada (328 K), los cuatro inhibidores presentan un descenso en el poder protector. Dicho comportamiento es posible asociarlo a un mayor aumento de lugares activos no ocupados por el inhibidor.

(4) Se confirma que los tres inhibidores propuestos en la presente investigación, Fucsina Ácida (FA), Fucsina Básica (FB) y Fast Green (FG), podrían ser una alternativa al convencional Benzotriazol (BTA) en la inhibición de la corrosión del cobre. No obstante, esta conclusión debe ser considerada con las debidas precauciones, la línea de investigación abierta con estos nuevos inhibidores está necesitada de futuros ensayos,

por ejemplo, utilizando técnicas de microscopía electrónica y análisis de superficie que permitan confirmar la presente conclusión.

(5) Las medidas de corriente continua, curvas de polarización, realizadas sólo en presencia de ácido clorhídrico, muestran un comportamiento de *Tafel* en la rama anódica. La rama catódica muestra un proceso muy polarizado, habitual en la corrosión del cobre. El fenómeno se podría asociar a un impedimento de la llegada del oxígeno a la superficie del electrodo, motivado por la presencia de capas de óxido de cobre y/o cloruro de cobre (I) insolubles.

(6) Los resultados de las medidas de impedancia del cobre en ausencia de inhibidor muestran: (a) un proceso de transferencia de carga rápido a elevadas frecuencias, (b) un proceso de pseudo-adsorción a frecuencias intermedias, y (c) un proceso de difusión a bajas frecuencias. Los elementos de fase constante (CPE), con exponentes fraccionales adimensionales  $\alpha$  y  $\gamma$  de valor:  $0,41 \leq \alpha \leq 0,44$  y  $0,44 \leq \gamma \leq 0,57$ , utilizados para interpretar los diagramas del tipo cuarto de lemniscata, proporcionan una excelente simulación de los resultados experimentales. La impedancia de difusión se ha expresado como una función del coeficiente de *Warburg* aparente ( $\sigma_p$  y  $\sigma_q$ ). Las ecuaciones desarrolladas permiten cuantificar los dos procesos de difusión: (a) la línea recta dibujada a elevadas frecuencias se atribuye al primer proceso de difusión en los poros de la película formada sobre el cobre:  $188,6 \leq \sigma_p \leq 512,6$ ; y (b) la cola a muy bajas frecuencias se atribuye al segundo proceso de difusión de especies en la solución electrolítica:  $6,5 \leq \sigma_q \leq 90,4$ .

(7) Se ha demostrado la aplicabilidad de las transformadas de *Kramers-Kronig* (*K-K*) para validar los resultados de impedancia del sistema cobre—ácido clorhídrico en presencia y ausencia de los inhibidores de corrosión Fucsina Ácida (FA) y Benzotriazol (BTA). La consistencia de los datos experimentales es excelente y pueden ser utilizados para realizar análisis de mecanismos. La ventaja de las relaciones de *Kramers-Kronig* (*K-K*) es que no se requiere un circuito eléctrico equivalente en el ajuste para determinar la consistencia de los datos experimentales de impedancia.

(8) El mecanismo de inhibición del cobre en los ácidos clorhídrico, sulfúrico y cítrico muestra una adsorción selectiva en puntos activos. Los inhibidores Fucsina Ácida (FA), Fucsina Básica (FB), Fast Green (FG) y Benzotriazol (BTA) se adsorben sobre la superficie del cobre de acuerdo con la isoterma de *Frumkin*, con una molécula de (FA), (FB), (FG) o (BTA) en posición vertical unida a la superficie del cobre y desplazando a una molécula de agua. Este mecanismo de inhibición supone que en el proceso de adsorción tiene lugar una interacción entre moléculas de inhibidor para acoplarse a la superficie del cobre.

(9) Se ha demostrado que las isotermas que suponen un desplazamiento de moléculas de agua por el inhibidor en el proceso de adsorción: *Flory-Huggins*, *Dhar-Flory-Huggins* y *Bockris-Swinkels* no pueden ser utilizadas para interpretar los datos de adsorción. Las isotermas más complejas: *Damaskin-Parsons* y *Kastening-Holleck*, que consideran interacción entre moléculas de inhibidor y desplazamiento de varias moléculas de agua, tampoco son adecuadas para simular los datos experimentales.

(10) Se ha demostrado que el método del área proyectada, basado en modelos moleculares, es una buena aproximación para correlacionar el mecanismo de inhibición y la efectividad en la formación de una película de inhibidor protectora sobre la superficie del cobre, en soluciones acuosas de los ácidos clorhídrico, sulfúrico y cítrico a las distintas concentraciones de Fucsina Ácida (FA), Fucsina Básica (FB), Fast Green (FG) y Benzotriazol (BTA).

## **.7 Bibliografía**



## 7 BIBLIOGRAFÍA

- [1] E. Cano, J. Simancas, J.L. Polo, C.L. Torres, J.M. Bastidas, J. Alcolea, "Early corrosion failure of copper tubing used in air-conditioning units", *Mater. Corros.*, **50** (1999) 103-110.
- [2] T. Notoya, "Localized corrosion on copper and the effect of anti-tarnishing pretreatment", *J. Mater. Sci. Lett.*, **10** (1991) 389-391.
- [3] J.C. Galván, J.M. Bastidas, S. Feliu, "A study of the corrosive effect of soldering fluxes on printed circuit boards", *Weld. J.*, **75** (1996) 366s-371s.
- [4] D. Wagner, W. Fischer, H.H. Paradies, "First results of a field experiment in a county hospital in Germany concerning the copper deterioration by microbial induced corrosion", en *Proc. 2nd European Federation of Corrosion Workshop on Microbial Corrosion*, pp. 243-261, C.A.C. Sequeira, K.K. Tiller (Editores), Sesimbra, Portugal, (1991), The Institute of Materials, Londres, (1992).
- [5] D. Wagner, W. Fischer, H.H. Paradies, "Copper deterioration in a water distribution system of a county hospital in Germany caused by microbially influenced corrosion II. Simulation of the corrosion process in two tests rigs installed in this hospital", *Werkst. Korros.*, **43** (1992) 496-502.
- [6] J.M. Bastidas, J. Simancas, "Characterization of corrosion products on a copper containing intrauterine device during storage at room temperature", *Biomaterials*, **18** (1997) 247-250.
- [7] J.M. Bastidas, E. Cano, N. Mora, "Copper corrosion-simulated uterine solutions", *Contraception*, **61** (2000) 395-399.
- [8] H.J. Mueller, A. Edahl, "The effect of exposure conditions upon the release of soluble copper and tin from dental amalgams", *Biomaterials*, **5** (1984) 194-200.

- [9] L. Lemaitre, M. Moors, A.P. Van Peteghem, "AC impedance measurements on high copper dental amalgams", *Biomaterials*, **6** (1985) 425-426.
- [10] E. Otero, J.M. Bastidas, W. López, J.L.G. Fierro, "Characterization of corrosion products on chalcographic copper plates after 200 years' exposure to indoor atmospheres", *Werkst. Korros.*, **45** (1994) 387-391.
- [11] J.M. Bastidas, M.P. Alonso, E.M. Mora, B. Chico, "Corrosion of bronze by acetic and formic vapours, sulphur dioxide and sodium chloride particles", *Mater. Corros.*, **46** (1995) 515-519.
- [12] A. López-Delgado, E. Cano, J.M. Bastidas, F.A. López, "A laboratory study of the effect of acetic acid vapor on atmospheric copper corrosion", *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998) 4140-4147.
- [13] F.H. Walters, "Design of corrosion inhibitors", *J. Chem. Educ.*, **68** (1991) 29-31.
- [14] S. Miguel, E.M. Mora, J.M. Bastidas, "Evaluation of fast green as copper corrosion inhibitor in an acid medium", en *Proc. 13th Int. Corrosion Congress*, Trabajo No. 344, Melbourne, Australia, (1996).
- [15] E.M. Mora, P. Pinilla, S. Miguel, J.L. Polo, J.M. Bastidas, "Inhibition of copper corrosion in a hydrochloric acid solution using fuchsin acid", en *Proc. 14th Int. Corrosion Congress*, Trabajo No. 21, Ciudad del Cabo, Suráfrica, (1999).
- [16] J.M. Bastidas, J.L. Polo, E. Cano, C.L. Torres, "Tributylamine as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid", *J. Mater. Sci.*, **35** (2000) 2637-2642.
- [17] J.M. Bastidas, J.L. Polo, E. Cano, "Substitutional inhibition mechanism of mild steel hydrochloric acid corrosion by hexylamine and dodecylamine", *J. Appl. Electrochem.*, **30** (2000) 1173-1177.
- [18] J.M. Bastidas, J. de Damborenea, A.J. Vázquez, "Butyl substituents in n-butylamine and their influence on mild steel corrosion inhibition in hydrochloric acid", *J. Appl. Electrochem.*, **27** (1997) 345-349.

- [19] J. de Damborenea, J.M. Bastidas, A.J. Vázquez, “Adsorption and inhibition properties of four primary aliphatic amines on mild steel in 2 M hydrochloric acid”, *Electrochim. Acta*, **42** (1997) 455-459.
- [20] A. Srhiri, M. Etman, F. Dabosi, “Electro and physicochemical study of corrosion inhibition of carbon steel in 3 % NaCl by alkylimidazoles”, *Electrochim. Acta*, **41** (1996) 429-437.
- [21] R.C. Ayers Jr., N. Hackerman, “Corrosion inhibition in HCl using methyl piridines”, *J. Electrochem. Soc.*, **110** (1963) 507-513.
- [22] P. Dupin, A. de Savignac, A. Lattes, “Free and Wilson correlation between the molecular structure of some imidazolines and their corrosion inhibiting properties”, *Werkst. Korros.*, **33** (1982) 203-206.
- [23] S. Ramachandran, V. Jovancevic, “Molecular modeling on the inhibition of mild steel carbon dioxide corrosion by imidazolines”, *Corrosion*, **55** (1999) 259-267.
- [24] F.B. Growcock, W.W. Frenier, P.A. Andreozzi, “Inhibition of steel corrosion in HCl by derivatives of cinnamaldehyde Part II. Structure—activity correlations”, *Corrosion*, **45** (1989) 1007-1015.
- [25] L.A. Bromley, A.M. Buckley, M. Chlad, R.J. Davey, S. Drewe, G.T. Finlan, “Interactions at the inorganic/organic interface: discriminatory binding of hydroxybenzenes by lepidocrocite surface”, *J. Colloid Interface. Sci.*, **164** (1994) 498-502.
- [26] A. Moreau, “Etude du mecanisme d’oxydo-reduction du cuivre dans les solutions chlorurees acides—II. Systemes  $\text{Cu—CuCl—CuCl}_2^-$  et  $\text{Cu—Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl—CuCl}^+\text{Cu}^{2+}$ ”, *Electrochim. Acta*, **26** (1981) 1609-1616.
- [27] A. Moreau, J.P. Frayret, F. Del Rey, R. Pointeau, “Etude des phenomenes electrochimiques et des transports de matiere d’un systeme metal electrolytique: Cas d’un disque tournant en cuivre dans des solutions aqueuses d’acide chlorhydrique”, *Electrochim. Acta*, **27** (1982) 1281-1291.



- [28] W.H. Smyrl, "Digital faradaic impedance measurements on corroding copper in acid solutions", en *Electrochemical Corrosion Testing, ASTM STP 727*, pp. 198-214, F. Manfeld, U. Bertocci (Editores), Filadelfia, (1981).
- [29] W.H. Smyrl, "Digital impedance for faradaic analysis I. Introduction to digital signal analysis and impedance measurements for electrochemical and corrosion systems", *J. Electrochem. Soc.*, **132** (1985) 1551-1555.
- [30] W.H. Smyrl, "Digital impedance for faradaic analysis II. Electrodeposition of Cu in HCl", *J. Electrochem. Soc.*, **132** (1985) 1555-1562.
- [31] W.H. Smyrl, "Digital impedance for faradaic analysis III. Copper corrosion in oxygenated 0.1 N HCl", *J. Electrochem. Soc.*, **132** (1985) 1563-1567.
- [32] H.P. Lee, K. Nobe, "Kinetics and mechanisms of Cu electrodeposition in chloride media", *J. Electrochem. Soc.*, **133** (1986) 2035-2043.
- [33] W.D. Bjorndahl, K. Nobe, "Copper corrosion in chloride media. Effect of oxygen", *Corrosion*, **40** (1984) 82-87.
- [34] H.P. Lee, K. Nobe, A.J. Peralstein, "Film formation and current oscillations in the electrodeposition of Cu in acidic chloride media", *J. Electrochem. Soc.*, **132** (1985) 1031-1037.
- [35] F.K. Crundwell, "The anodic dissolution of 90 % copper—10 % nickel alloy in hydrochloric acid solutions", *Electrochim. Acta*, **36** (1991) 2135-2141.
- [36] F.K. Crundwell, "The anodic dissolution of copper in hydrochloric acid solutions", *Electrochim. Acta*, **37** (1992) 2707-2714.
- [37] J.-P. Diard, J.-M. Le Canut, B. Le Gorrec, C. Montella, "Copper electrodeposition in 1 M HCl at low current densities. I. General steady-state study", *Electrochim. Acta*, **43** (1998) 2469-2483.
- [38] J.-P. Diard, J.-M. Le Canut, B. Le Gorrec, C. Montella, "Copper electrodeposition in 1 M HCl at low current densities. II. Electrochemical impedance spectroscopy study", *Electrochim. Acta*, **43** (1998) 2485-2501.

- [39] C. Deslouis, O.R. Mattos, M.M. Musiani, B. Tribollet, "Comments on mechanisms of copper electrodisolution in chloride media", *Electrochim. Acta*, **38** (1993) 2781-2783.
- [40] E. D'Elia, O.E. Barcia, O.R. Mattos, N. Pébère, B. Tribollet, "High-rate copper dissolution in hydrochloric acid solution", *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996) 961-967.
- [41] O.E. Barcia, O.R. Mattos, N. Pébère, B. Tribollet, "Mass-transport study for the electrodisolution of copper in 1 M hydrochloric acid solution by impedance", *J. Electrochem. Soc.*, **140** (1993) 2825-2832.
- [42] E. D'Elia, O.E. Barcia, O.R. Mattos, N. Pébère, B. Tribollet, "Dissolution of copper in 1 M hydrochloric acid at high anodic overvoltage", *Mater. Sci. Forum*, **192-194** (1995) 477-488.
- [43] MA. Quraishi, S. Ahmad, M.Q. Ansari, "Inhibition of steel corrosion by some new triazole derivatives in boiling hydrochloric acid", *Brit. Corros. J.*, **32** (1997) 297-300.
- [44] G. Quartarone, A. Zingales, T. Bellomi, D. Bortolato, G. Capobianco, "Study of inhibition mechanism and efficiency of indole-5-carboxylic acid on corrosion of copper in aerated 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>", *Brit. Corros. J.*, **35** (2000) 304-310.
- [45] G. Quartarone, A. Zingales, T. Bellomi, D. Bortolato, G. Capobianco, "Study of the mechanism and inhibiting efficiency of indole-5-carboxylic acid on copper corrosion in aerated 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>", en *Proc. 9th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, pp. 673-685, Ferrara, Italia, (2000).
- [46] Y.C. Wu, P. Zhang, H.W. Pickering, D.L. Allara, "Effect of KI on improving copper corrosion inhibition efficiency of benzotriazole in sulfuric acid electrolytes", *J. Electrochem. Soc.*, **140** (1993) 2791-2800.
- [47] D. Altura, K. Nobe, "Hydrogen evolution on copper in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> containing benzotriazole", *Corrosion*, **28** (1972) 345-347.

- [48] A.H. Moreira, A.V. Benedetti, P.L. Cabot, P.T.A. Sumodjo, "Electrochemical behaviour of copper electrode in concentrated sulfuric acid solutions", *Electrochim. Acta*, **38** (1993) 981-987.
- [49] M.L. Elias, "Pickling copper and its alloys with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mixtures", *Metal Progress*, **119** (1981) 36-38.
- [50] L. Bonou, M. Eyraud, J. Crousier, "Nucleation and growth of copper on glassy carbon and steel", *J. Appl. Electrochem.*, **24** (1994) 906-910.
- [51] D. Tromans, T. Ahmed, "Active/passive behavior of copper in strong sulfuric acid", *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998) 601-608.
- [52] C. Clerc, R. Alkire, "Effect of benzotriazole on surface processes during copper electrodisolution in sulfuric acid", *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1991) 25-33.
- [53] S. Sanchez, S. Cassaignon, J. Vedel, H. Gomez-Meier, "Copper diffusion in solid copper sulfide electrode", *Electrochim. Acta*, **41** (1996) 1331-1339.
- [54] Y. Feng, K.-S. Siow, W.-K. Teo, K.-L. Tan, A.-K. Hsieh, "Corrosion mechanisms and products of copper in aqueous solutions at various pH values", *Corrosion*, **53** (1997) 389-398.
- [55] R. Babic, M. Metikos-Hukovic, M. Loncar, "Impedance and photoelectrochemical study of surface layers on Cu and Cu-10Ni in acetate solution containing benzotriazole", *Electrochim. Acta*, **44** (1999) 2413-2421.
- [56] R.M. Paine, B. Srinivasan, "Cleaning and finishing of copper and copper alloys", en *Metals Handbook 9th Edition*, pp. 611-627, Volumen 5, American Society for Metals (ASM), Ohio, (1982).
- [57] E. Otero, J.M. Bastidas, "Cleaning of two hundred year-old copper works of art using citric acid with and without benzotriazole and 2-amino-5-mercapto-1, 3, 4-thiadiazole", *Mater. Corros.*, **47** (1996) 133-138.
- [58] J.M. Bastidas, E. Otero, "A comparative study of benzotriazole and 2-amino-5-mercapto-1, 3, 4-thiadiazole as copper corrosion inhibition in acid media", *Mater. Corros.*, **47** (1996) 333-337.

- [59] E. Otero, J.M. Bastidas, "Study of two new aqueous alkaline copper cleaning solutions and comparison with a conventional bath", *Mater. Corros.*, **47** (1996) 511-515.
- [60] M. Metikos-Hukovic, R. Babic, A. Marinovic, "Spectrochemical characterization of benzotriazole on copper", *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998) 4045-4051.
- [61] T. Aben, D. Tromans, "Anodic polarization behavior of copper in aqueous bromide and bromide/benzotriazole solutions", *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995) 398-404.
- [62] D. Tromans, "Aqueous potential-pH equilibria in copper-benzotriazole systems", *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998) L42-L45.
- [63] S. González, M.M. Laz, R.M. Souto, R.C. Salvarezza, A.J. Arvia, "Synergistic effects in the inhibition of copper corrosion", *Corrosion*, **49** (1993) 450-456.
- [64] A.G. Gad-Allah, M.W. Badawy, H.H. Rehan, M.M. Abou-Romia, "Inhibition of corrosion of  $\alpha$ -brass (Cu-Zn, 67/33) in acid chloride solutions by some amino pyrazole derivatives", *J. Appl. Electrochem.*, **19** (1989) 928-932.
- [65] R.J. Chin, D. Altura, K. Nobe, "Corrosion inhibition of iron and copper in chloride solutions by benzotriazole", *Corrosion*, **29** (1973) 185-187.
- [66] J.W. Schultze, K. Wippermann, "Inhibition of electrode processes on copper by AHT in acid solutions", *Electrochim. Acta*, **32** (1987) 823-831.
- [67] S. Thibault, "Comparaison des propriétés inhibitrices de composés azotés sur la corrosion du cuivre en milieu peu acide", *Corros. Sci.*, **17** (1977) 701-709.
- [68] M.N. Desai, S.S. Rana, M.H. Gandhi, "Corrosion inhibitors for copper", *Anti-Corros. Method M.*, **17** (1970) 17-21.
- [69] C.J. Korpics, "Aromatic triazoles inhibit corrosion of copper and copper alloys", *Mater. Performance*, **13** (1974) 36-38.

- [70] A. Shaban, J. Telegdi, E. Kalman, G. Singh, "New corrosion inhibitors for copper and brass", en *10th European Corrosion Materials and Method*, pp. 916-919, Barcelona, (1993).
- [71] L. Angely, M. Bonnemay, G. Bronoël, G. Peslerbe, "Etude de l'adsorption du benzotriazole sur le cuivre", *Metaux*, **46** (1971) 409-413.
- [72] F. Zucchi, G. Trabanelli, V. Grassi, "Fatty acids as inhibitors of copper corrosion in chloride solutions", en *Proc. 9th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, pp. 591-602, Ferrara, Italia, (2000).
- [73] G. Lewis, "The adsorption of benzotriazole onto cuprous oxide surface: An electrode impedance study", *Corrosion*, **34** (1978) 424-428.
- [74] R. Gasparac, C.R. Martin, E. Stupnisek-Lisac, "In situ studies of imidazole and its derivatives as copper inhibitors I. Activation energies and thermodynamics of adsorption", *J. Electrochem. Soc.*, **147** (2000) 548-551.
- [75] G. Petkova, P. Ivanov, E. Sokolova, S. Raicheva, "Inhibiting action of  $\alpha$ -pyrophthalone in copper corrosion", *Wersk. Korros.*, **44** (1993) 187-192.
- [76] M.R. Vogt, W. Polewska, O.M. Magnussen, R.J. Behm, "In situ STM study of (100) Cu electrodes in sulfuric acid solution in the presence of benzotriazole", *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997) L113-L116.
- [77] J.B. Cotton, "Control of surface reactions on copper by means of organic reagents", en *Proc. 2nd International Congress on Metallic Corrosion*, pp. 590-596, Nueva York, (1963).
- [78] I. Dugdale, J.B. Cotton, "An electrochemical investigation on the prevention of staining of copper by benzotriazole", *Corros. Sci.*, **3** (1963) 69-74.
- [79] J.B. Cotton, I.R. Scholes, "Benzotriazole and related compounds as corrosion inhibitors for copper", *Brit. Corros. J.*, **2** (1967) 1-5.
- [80] G. Lewis, "Adsorption isotherm for copper-benzotriazole system", *Brit. Corros. J.*, **16** (1981) 169-171.

- [81] F. Mansfeld, T. Smith, E.P. Parry, "Benzotriazole as corrosion inhibitor for copper", *Corrosion*, **27** (1971) 289-294.
- [82] D. Thierry, C. Leygraf, "Simultaneous Raman spectroscopy and electrochemical studies of corrosion inhibiting molecules on copper", *J. Electrochem. Soc.*, **132** (1985) 1009-1014.
- [83] G.W. Poling, "Reflection infra-red studies of films formed by benzotriazole on Cu", *Corros. Sci.*, **10** (1970) 359-370.
- [84] H.B. Madsen, "A preliminary note on the use of benzotriazole for stabilizing bronze objects", *Stud. Conserv.*, **12** (1967) 163-167.
- [85] M. Fleischmann, I.R. Hill, G. Mengoli, M.M. Musiani, "The synergetic effect of benzylamine on the corrosion inhibition of copper by benzotriazole", *Electrochim. Acta*, **28** (1983) 1325-1333.
- [86] D. Papapanayiotou, H. Deligianni, R.C. Alkire, "Effect of benzotriazole on the anisotropic electrolytic etching of copper", *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998) 3016-3024.
- [87] J. Rubim, I.G.R. Gutz, O. Sala, W.J. Orville-Thomas, "Surface enhanced Raman spectra of benzotriazole adsorbed on a copper electrode", *J. Mol. Struct.*, **100** (1983) 571-583.
- [88] M.E. Biggin, A.A. Gewirth, "Infrared studies of benzotriazole on copper electrode surfaces. Role of chloride in promoting reversibility", *J. Electrochem. Soc.*, **148** (2001) C339-C347.
- [89] T.Y. Becky-Leung, M. Kang, B.F. Corry, A.A. Gewirth, "Benzotriazole as an additive for copper electrodeposition influence of triazole ring substitution", *J. Electrochem. Soc.*, **147** (2000) 3326-3337.
- [90] R. Youda, H. Nishihara, K. Aramaki, "SERS and impedance study of the equilibrium between complex formation and adsorption of benzotriazole and 4-hydroxybenzotriazole on a copper electrode in sulphate solutions", *Electrochim. Acta*, **35** (1990) 1011-1017.

- [91] V. Brusic, M.A. Frisch, B.N. Eldridge, F.P. Novak, F.B. Kaufman, B.M. Rush, G.S. Frankel, "Copper corrosion with and without inhibitors", *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1991) 2253-2259.
- [92] R.R. Thomas, V.B. Brusic, B.M. Rush, "Correlation of surface wettability and corrosion rate for benzotriazole-treated copper", *J. Electrochem. Soc.*, **139** (1992) 678-685.
- [93] T.K. Ross, M.R. Berry, "Benzotriazole as an inhibitor of the corrosion of Cu in flowing H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>", *Corros. Sci.*, **11** (1971) 273-274.
- [94] O. Holander, R.C. May, "The chemistry of azole copper corrosion inhibitors in cooling water", *Corrosion*, **41** (1985) 39-45.
- [95] F.F.Y. Lu, S.H. Shim, "Evaluation of organic inhibitors on copper-studies by electrochemistry and surface analytical techniques", en *Corrosion/91*, Paper No. 291, Cincinnati, Ohio, (1991).
- [96] R. Walker, "Benzotriazole as a corrosion inhibitor for immersed copper", *Corrosion*, **7** (1973) 290-296.
- [97] R. Walker, "Triazole, benzotriazole and naphthotriazole as corrosion inhibitors for copper", *Corrosion*, **31** (1975) 97-100.
- [98] R. Walker, "Corrosion inhibition of copper by tolyltriazole", *Corrosion*, **32** (1976) 339-341.
- [99] D. Chadwick, T. Hashemi, "Adsorbed corrosion inhibitors studied by electron spectroscopy: benzotriazole on copper and copper alloys", *Corros. Sci.*, **18** (1978) 39-51.
- [100] A.M. Modestov, G.-D. Zhou, Y.-P. Wu, T. Notoya, D.P. Schweinsberg, "A study of the electrochemical formation of Cu(I)-BTA films on copper electrodes and the mechanisms of copper corrosion inhibition in aqueous chloride/benzotriazole solutions", *Corros. Sci.*, **36** (1994) 1931-1946.

- [101] N. Huynh, S.E. Bottle, T. Notoya, D.P. Schweinsberg, "A comparative study of the alkyl esters of carboxybenzotriazole as copper corrosion inhibitors", en *Proc. 9th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, pp. 603-616, Ferrara, Italia, (2000).
- [102] F. Mansfeld, T. Smith, "Benzotriazole as corrosion inhibitor for copper II. Acid NaCl solutions", *Corrosion*, **29** (1973) 105-107.
- [103] P.G. Fox, G. Lewis, P.J. Boden, "Some chemical aspects of the corrosion inhibition of copper by benzotriazole", *Corros. Sci.*, **19** (1979) 457-467.
- [104] W. Qafsaoui, Ch. Blanc, N. Pébère, A. Srhiri, G. Mankowski, "Comparative study of inhibitive efficiency of different triazole derivatives on the pitting corrosion of copper", en *Proc. 9th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, pp. 639-650, Ferrara, Italia, (2000).
- [105] L. Tommesani, G. Brunoro, A. Frignani, C. Monticelli, M. Dal-Colle, "On the protective action of 1,2,3-benzotriazole derivative films against copper corrosion", *Corros. Sci.*, **39** (1997) 1221-1237.
- [106] F. El-Taib Heakal, S. Haruyama, "Impedance studies of the inhibitive effect of benzotriazole on the corrosion of copper in sodium chloride medium", *Electrochim. Acta*, **20** (1980) 887-898.
- [107] A. Srhiri, B. Trachli, N. Hajjaji, M. Keddami, H. Takenouti, A. Frignani, F. Zucchi, "Corrosion inhibition of copper in chloride solution by triazoles derivatives", en *Proc. 9th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, pp. 627-637, Ferrara, Italia, (2000).
- [108] J.M. Bastidas, S. Feliu, M. Morcillo, "El método de la impedancia faradaica para el estudio de la corrosión. I parte. Fundamentos teóricos", *Rev. Metal. Madrid*, **22** (1986) 120-129.
- [109] J.M. Bastidas, S. Feliu, M. Morcillo, "El método de la impedancia faradaica para el estudio de la corrosión. II parte. Algunas aplicaciones prácticas", *Rev. Metal. Madrid*, **22** (1986) 178-184.



- [110] J.L. Polo, en *Modelado de diagramas de impedancia en procesos de corrosión*, Tesis Doctoral, Universidad Pontificia Comillas de Madrid, Madrid, (1999).
- [111] J.E.B. Randles, "Kinetics of rapid electrode reactions", *Disc. Faraday Soc.*, **1** (1947) 11-19.
- [112] J.H. Sluyters, "On the impedance of galvanic cells I. Theory", *Rec. Trav. Chim.*, **79** (1960) 1092-1100.
- [113] M. Stern, A.L. Geary, "Electrochemical polarization I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves", *J. Electrochem. Soc.*, **104** (1957) 56-63.
- [114] S.R. Taylor, E. Gileadi, "Physical interpretation of the Warburg impedance", *Corrosion*, **51** (1995) 664-671.
- [115] J.L. Polo, J.M. Bastidas, "Líneas de transmisión: su utilización en la interpretación de las medidas de impedancia en los estudios de corrosión", *Rev. Metal. Madrid*, **36** (2000) 357-365.
- [116] R.H. Cole, "On the analysis of dielectric relaxation measurements", *J. Chem. Phys.*, **23** (1955) 493-499.
- [117] M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, "On the impedance of galvanic cells-XVI the impedance of the dropping mercury electrode in aqueous 1 M KCl with  $K^+$  discharge", *Electrochim. Acta*, **11** (1966) 73-82.
- [118] R. de Levie, "On impedance measurements: The determination of the double layer capacitance in the presence of an electrode reaction", *Electrochim. Acta*, **10** (1965) 395-402.
- [119] D. Tromans, R.-H. Sun, "Anodic polarization behavior of copper in aqueous chloride/benzotriazole solutions", *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1991) 3235-3244.
- [120] B. Beverskog, I. Puigdomenech, "Revised Pourbaix diagrams for copper at 25 to 300°C", *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997) 3476-3483.
- [121] G.J. Brug, A.L.G. Van Den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, "The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element", *J. Electroanal. Chem.*, **176** (1984) 275-295.

- [122] E. Warburg, "On the behaviour of so-called impolarisable electrodes with respect to alternating current", *Ann. Phys. Chem.*, **67** (1899) 493-499.
- [123] M. Cai, S.-M. Park, "Oxidation of zinc in alkaline solutions studied by electrochemical impedance spectroscopy", *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996) 3895-3902.
- [124] D.D. Macdonald, "Some advantages and pitfalls on electrochemical impedance spectroscopy", *Corrosion*, **46** (1990) 229-242.
- [125] K. Jüttner, "Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of corrosion processes on inhomogeneous surfaces", *Electrochim. Acta*, **35** (1990) 1501-1508.
- [126] K. Jüttner, W.J. Lorenz, M.W. Kendig, F. Mansfeld, "Electrochemical impedance spectroscopy on 3-D inhomogeneous surfaces. Corrosion in neutral aerated solutions", *J. Electrochem. Soc.*, **135** (1988) 332-339.
- [127] I.D. Raistrick, J.R. Macdonald, D.R. Franceschetti, "Theory", en *Impedance Spectroscopy*, pp. 27-132, J.R. Macdonald, (Editor), John Wiley, Nueva York, (1987).
- [128] R.S. Cole, R.H. Cole, "Dispersion and absorption in dielectrics. I. Alternating current characteristics", *J. Chem. Phys.*, **9** (1941) 341-351.
- [129] J.L. Dawson, D.G. John, "Diffusion impedance. An extended general analysis", *J. Electroanal. Chem.*, **110** (1980) 37-47.
- [130] J. Llopis, F. Colom, "Study of the impedance of a platinum electrode acting as anode", en *Proc. 8th Meeting CITCE*, pp. 414-427, Madrid, (1956), Butterworths, Londres, (1958).
- [131] S.H. Liu, "Fractal model for the AC response of a rough interface", *Phys. Rev. Lett.*, **55** (1985) 529-532.
- [132] W.H. Mulder, J.H. Sluyters, "An explanation of depressed semi-circular arcs in impedance plots for irreversible electrode reactions", *Electrochim. Acta*, **33** (1988) 303-310.

- [133] L. Nyikos, T. Pajkossy, "Fractal dimension and fractional power frequency-dependent impedance of blocking electrodes", *Electrochim. Acta*, **30** (1985) 1533-1540.
- [134] A. Maritan, F. Toigo, "On skewed arc plots of impedance of electrodes with an irreversible electrode process", *Electrochim. Acta*, **35** (1990) 141-145.
- [135] Z. Lukács, "The numerical evaluation of the distortion of EIS data due to the distribution of parameters", *J. Electroanal. Chem.*, **432** (1997) 79-83.
- [136] J.R. Macdonald, L.D. Potter, Jr., "A flexible procedure for analyzing impedance spectroscopy results: Description and illustrations", *Solid State Ionics*, **23** (1987) 61-79.
- [137] R.D. Armstrong, K. Edmondson, "The impedance of cadmium in alkaline solution", *J. Electroanal. Chem.*, **53** (1974) 371-387.
- [138] J.M. Bastidas, E.M. Mora, S. Feliu, "The protective action of two vapour phase inhibitors on the corrosion of mild steel", *Werkst. Korros.*, **41** (1990) 343-347.
- [139] J.L. Polo, C.L. Torres, E. Cano, J.M. Bastidas, "Estudio de impedancia de la corrosión del acero inoxidable AISI 316L en las regiones pasiva y de picadura", *Rev. Metal. Madrid*, **35** (1999) 368-378.
- [140] D.D. Macdonald, E. Sikora, G. Engelhardt, "Characterizing electrochemical systems in the frequency domain", *Electrochim. Acta*, **43** (1998) 87-107.
- [141] B.A. Boukamp, "A linear Kronig-Kramers transform test for immittance data validation", *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995) 1885-1894.
- [142] M.E. Orazem, J.M. Esteban, O.C. Moghissi, "Practical applications of the Kramers-Kronig relations", *Corrosion*, **47** (1991) 248-259.
- [143] C. Gabrielli, M. Keddám, H. Takenouti, "Kramers-Kronig transformation in relation to the interface regulating device", en *Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation*, ASTM STP 1188, pp. 140-153, J.R. Scully, D.C. Silverman, M.W. Kendig (Editores), Filadelfia, (1993).

- [144] J.L. Polo, C.L. Torres, J.M. Bastidas, E.M. Mora, "Copper corrosion impedance data and its validation using Kramers-Kronig equations", *Res. Trend*, **6** (1998) 221-227.
- [145] J.M. Bastidas, J.L. Polo, C.L. Torres, E. Cano, "A study on the stability of AISI 316L stainless steel pitting corrosion through its transfer function", *Corros. Sci.*, **43** (2001) 269-281.
- [146] D.D. Macdonald, M. Urquidi-Macdonald, "Application of Kramers-Kronig transforms in the analysis of electrochemical systems I. Polarization resistance", *J. Electrochem. Soc.*, **132** (1985) 2316-2319.
- [147] H.A. Kramers, "Theory of dispersion in the X-ray region", *Physik. Z.*, **30** (1929) 522-523.
- [148] R.L. Kronig, "On the theory of dispersion of X-rays", *J. Opt. Soc. Am.*, **12** (1926) 547-558.
- [149] R.L. Van Meirhaeghe, E.C. Dutoit, F. Cardon, W.P. Gomes, "On the application of the Kramers-Kronig relations to problems concerning the frequency dependence of electrode impedance", *Electrochim. Acta*, **20** (1975) 995-999.
- [150] P. Agarwal, M.E. Orazem, L.H. Garcia-Rubio, "Application of the Kramers-Kronig relations in electrochemical impedance spectroscopy", en *Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation, ASTM STP 1188*, pp.115-139, J.R. Scully, D.C. Silverman, M.W. Kendig (Editores), Filadelfia, (1993).
- [151] M. Urquidi-Macdonald, S. Real, D.D. Macdonald, "Application of Kramers-Kronig transforms in the analysis of electrochemical impedance data II. Transformations in the complex plane", *J. Electrochem. Soc.*, **133** (1986) 2018-2024.
- [152] M. Urquidi-Macdonald, S. Real, D.D. Macdonald, "Applications of Kramers-Kronig transforms in the analysis of electrochemical impedance data-III. Stability and linearity", *Electrochim. Acta*, **35** (1990) 1559-1566.

- [153] J.M. Esteban, M.E. Orazem, "On the application of the Kramers-Kronig relations to evaluate the consistency of electrochemical impedance data", *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1991) 67-76.
- [154] J.M. Costa, en *Fundamentos de Electrólica. Cinética Electroquímica y sus Aplicaciones*, p. 63, Alhambra Universidad, Madrid, (1981).
- [155] P. Agarwal, M.E. Orazem, L.H. Garcia-Rubio, "Measurement models for electrochemical impedance spectroscopy I. Demonstration of applicability", *J. Electrochem. Soc.*, **139** (1992) 1917-1927.
- [156] J.O'M. Bockris, D. Drazic, "The kinetics of deposition and dissolution of iron: Effect of alloying impurities", *Electrochim. Acta*, **7** (1962) 293-313.
- [157] O.L. Riggs Jr., R.M. Hurd, "Temperature coefficient of corrosion inhibition", *Corrosion*, **23** (1967) 252-258.
- [158] T. Du, Ch. Cao, J. Yu, H. Lin, "Effects of dodecylamines on electrochemical impedance spectra of iron at corrosion potential in sulphuric solutions with and without addition of chloride", *Brit. Corros. J.*, **32** (1997) 301-303.
- [159] I. Langmuir, "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum", *J. Am. Chem. Soc.*, **40** (1918) 1361-1403.
- [160] A.N. Frumkin, "Die kapillarkurve der höheren fettsäuren und die zustandsgleichung der oberflächenschicht", *Z. Phys. Chem.*, **116** (1925) 466-484.
- [161] T.L. Hill, "Statistical thermodynamics of the transition region between two phases. II. One component system with a plane interface", *J. Chem. Phys.*, **20** (1952) 141-144.
- [162] J.H. de Boer, en *The Dynamical Character of Adsorption*, Oxford University Press, Oxford, (1953).
- [163] R. Parsons, "The description of adsorption at electrodes", *J. Electroanal. Chem.*, **7** (1964) 136-152.

- [164] R. Parsons, "The electrical variable and the form of the isotherm for adsorption of organic compounds at electrodes", *J. Electroanal. Chem.*, **8** (1964) 93-98.
- [165] B.B. Damaskin, O.A. Petrii, V.V. Batrakov, en *Adsorption of Organic Compounds on Electrodes*, pp. 86, 87, 94 y 247, Plenum Press, Nueva York, (1971).
- [166] J.O'M. Bockris, D.A.J. Swinkels, "Adsorption of n-decylamine on solid metal electrodes", *J. Electrochem. Soc.*, **111** (1964) 736-743.
- [167] B. Kastening, L. Holleck, "Die bedeutung der adsorption in der polarographie", *Talanta*, **12** (1965) 1259-1288.
- [168] E. Gileadi, en *Electrode Kinetics for Chemists, Chemical Engineers, and Materials Scientists*, pp. 261-348, VCH Publishers, Nueva York, (1993).
- [169] S. Muralidharan, K.L.N. Phani, S. Pitchumani, S. Ravichandran, S.V.K. Iyer, "Polyamino-benzoquinone polymers: A new class of corrosion inhibitors for mild steel", *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995) 1478-1483.
- [170] R. Zvauya, J.L. Dawson, "Inhibition studies in sweet corrosion systems by a quaternary ammonium compound", *J. Appl. Electrochem.*, **24** (1994) 943-947.
- [171] H.P. Dhar, B.E. Conway, K.M. Joshi, "On the form of adsorption isotherms for substitutional adsorption of molecules of different sizes", *Electrochim. Acta*, **18** (1973) 789-798.
- [172] D.C. Henry, "The cataphoresis of suspended particles. Part I. —The equation of cataphoresis", *Proc. Roy. Soc. London*, **A 133** (1931) 106-129.
- [173] H. Freundlich, en *Colloid and Capillary Chemistry*, Methuen Press, Londres, (1926).
- [174] M. Volmer, "Thermodynamische folgerungen aus der zustandsgleichung für adsorbite stoffe", *Z. Phys. Chem.*, **115** (1925) 253-260.
- [175] R. Parsons, "The specific adsorption of ions at the metal-electrolyte interphase", *Trans. Faraday Soc.*, **51** (1955) 1518-1529.

- [176] R. Parsons, "The relation between the capacity of the electrode double layer and the adsorption of surface-active material", *Trans. Faraday Soc.*, **55** (1959) 999-1006.
- [177] E. Helfand, H.L. Frisch, J.L. Lebowitz, "Theory of the two- and one-dimensional rigid sphere fluids", *J. Chem. Phys.*, **34** (1961) 1037-1042.
- [178] S.K. Rangarajan, "On the congruence problem of adsorption isotherms", *J. Electroanal. Chem.*, **45** (1973) 279-282.
- [179] S.K. Rangarajan, "Adsorption isotherms—A critique", *J. Electroanal. Chem.*, **45** (1973) 283-293.
- [180] N. Hackerman, E. McCafferty, "Adsorption and corrosion inhibition with flexible organic diamines", en *Proc. 5th Inter. Congress Metallic Corrosion*, pp. 542-548, Tokio, Japón, (1972), NACE, (1974).
- [181] A.N. Frumkin, B.B. Damaskin, en *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 3, p. 149, J.O'M. Bockris, B.E. Conway (Editores), Plenum Press, Nueva York, (1964).
- [182] I.A. Ammar, F.M. El-Khorafi, "Adsorbability of thiourea on iron cathodes", *Werkst. Korros.*, **24** (1973) 702-707.
- [183] R.S. Salter, P. Seto, A.J. Sukava, "The Bockris-Swinkels isotherm and low-coverage electrosorption of monocarboxylic acids on a copper cathode", *J. Electrochem. Soc.*, **119** (1972) 852-854.
- [184] R.J. Chin, K. Nobe, "Electrochemical characteristics of iron in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> containing benzotriazole", *J. Electrochem. Soc.*, **118** (1971) 545-548.
- [185] M.E. Nicholas, D.A. Joyner, B.M. Tessem, M.D. Olson, "The effect of various gases and vapors on the surface tension of mercury", *J. Phys. Chem.*, **65** (1961) 1373-1375.
- [186] V. Otieno-Olego, N. Huynh, T. Notoya, S.E. Bottle, D.P. Schweinsberg, "Inhibitive effect of 4- and 5-carboxybenzotriazole on copper corrosion in acidic sulphate and hydrogen sulphide solutions", *Corros. Sci.*, **41** (1999) 685-697.

- [187] P. Nikitas, "Comparison of different molecular models of adsorption at electrodes", *Electrochim. Acta*, **32** (1987) 205-219.
- [188] O. Ikeda, H. Jimbo, H. Tamura, "Adsorption of tetramethylthiourea at the mercury/water interface", *J. Electroanal. Chem.*, **137** (1982) 127-141.
- [189] P. Li, T.C. Tan, J.Y. Lee, "Grey relational analysis of amine inhibition of mild steel corrosion in acids", *Corrosion*, **53** (1997) 186-194.
- [190] B. Szeptycka, L. Kwiatkowski, "The application of quantum mechanics calculations to the interpretation of corrosion inhibition mechanism in concentrated acid mediums", en *Proc. 9th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, pp. 161-171, Ferrara, Italia, (2000).
- [191] P.G. Abdul-Ahad, S.H.F. Al-Madfai, "Elucidation of corrosion inhibition mechanism by means of calculated electronic indexes", *Corrosion*, **45** (1989) 978-980.
- [192] R.D. Braun, E.E. Lopez, D.P. Vollmer, "Low molecular weight straight-chain amines as corrosion inhibitors", *Corros. Sci.*, **34** (1993) 1251-1257.
- [193] F.B. Growcock, "Inhibition of steel corrosion in HCl by derivatives of cinnamaldehyde. Part I. Corrosion Inhibition Model", *Corrosion*, **45** (1989) 1003-1007.
- [194] V.S. Sastri, J.R. Perumareddi, "Selection of corrosion inhibitors for use in sour media", *Corrosion*, **50** (1994) 432-437.
- [195] S. Ege, en *Química Orgánica. Estructura y Reactividad*, Volúmenes 1 y 2, pp. 68-80, 738-746 y 1064-1082, Reverté, Barcelona, (2000).
- [196] A.R. Learch, en *Molecular Modelling: Principles and Applications*, pp. 1-10, 566-573, Prentice Hall, Harlow, (2001).
- [197] Internet: *Weblab ViewerPro 4.0*, de Molecular Simulations Inc.
- [198] R. Parsons, R. Peat, R.M. Reeves, "Adsorption of urea at the mercury-water interface", *J. Electroanal. Chem.*, **62** (1975) 151-161.



- 
- [199] B.G. Ateya, B.E. El-Anadouli, F.M. El-Nizamy, "The adsorption of thiourea on mild steel", *Corros. Sci.*, **24** (1984) 509-515.
- [200] R. Winston, en *Uhlig's Corrosion Handbook*, pp. 1095-1099, John Wiley, Nueva York, (2000).
- [201] J.O'M. Bockris, M.A. Habib, "Contributions of water dipoles to double layer properties: a three-state water model", *Electrochim. Acta*, **22** (1977) 41-46.

## **.Anexo A**



## ANEXO A

### PARÁMETROS UTILIZADOS EN EL PROCEDIMIENTO DE AJUSTE EN LA SIMULACIÓN DE LOS DATOS DE CORRIENTE ALTERNA

Tabla A-I. Parámetros utilizados en la simulación de los datos de impedancia del cobre sumergido en la solución desaireada de ácido clorhídrico 0,001 M, Figura 61.

Temperatura K	$R_s$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{p1}$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2 \text{ s}^{1-\alpha_1}$	$\alpha_1$	$R_{ct}$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{p2}$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2 \text{ s}^{1-\alpha_2}$	$\alpha_2$
298	1.254,0	22,0	0,77	8.183,0	47,6	0,50
308	1.110,0	89,4	0,91	12.968,0	21,9	0,50
318	950,0	63,5	0,69	26.497,0	27,1	0,50
328	1.028,0	57,4	0,68	93.650,0	55,6	0,50

Tabla A-II. Parámetros utilizados en la simulación de los datos de impedancia del cobre sumergido en la solución desaireada de ácido clorhídrico 0,005 M, Figura 62.

Temperatura K	$R_s$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{p1}$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2 \text{ s}^{1-\alpha_1}$	$\alpha_1$	$R_{ct}$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{p2}$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2 \text{ s}^{1-\alpha_2}$	$\alpha_2$
298	245,3	35,4	0,83	23.514,0	29,1	0,50
308	216,5	58,4	0,73	119.550,0	17,3	0,50
318	19,4	49,6	0,71	114.740,0	56,9	0,50
328	185,3	28,6	0,86	533,4	81,2	0,50

Tabla A-III. Parámetros utilizados en la simulación de los datos de impedancia del cobre sumergido en la solución desaireada de ácido clorhídrico 0,01 M, Figura 63.

Temperatura K	$R_s$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{p1}$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2 \text{ s}^{1-\alpha_1}$	$\alpha_1$	$R_{ct}$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{p2}$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2 \text{ s}^{1-\alpha_2}$	$\alpha_2$
298	78,9	0,3	0,80	354.840,0	1,4	0,50
308	108,8	41,6	0,81	7.291,0	29,9	0,50
318	56,6	35,3	0,84	4.825,0	39,6	0,50
328	122,5	84,6	0,76	13.389,0	65,4	0,50

Tabla A-IV. Parámetros utilizados en la simulación de los datos de impedancia del cobre sumergido en la solución desaireada de ácido clorhídrico 0,05 M, Figura 64.

Temperatura K	$R_s$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{p1}$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2 \text{ s}^{1-\alpha_1}$	$\alpha_1$	$R_{ct}$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{p2}$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2 \text{ s}^{1-\alpha_2}$	$\alpha_2$
298	24,3	27,7	0,87	1.431,0	41,7	0,50
308	21,3	9,9	0,99	639,7	26,8	0,50
318	14,2	28,0	0,88	9.082,0	85,2	0,50
328	17,5	39,3	0,84	6.391,0	50,5	0,50

Tabla A-V. Parámetros utilizados en la simulación de los datos de impedancia del cobre sumergido en la solución desaireada de ácido clorhídrico 0,1 M, Figura 65.

Temperatura K	$R_s$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{p1}$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2 \text{ s}^{1-\alpha_1}$	$\alpha_1$	$R_{ct}$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{p2}$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2 \text{ s}^{1-\alpha_2}$	$\alpha_2$	$R_{ad}$ $\Omega \text{ cm}^2$
298	12,9	21,8	0,90	1.429,0	35,3	0,50	-
308	8,7	18,1	0,86	30,2	76,8	0,66	4.276,0
318	8,5	15,2	0,95	57,3	26,0	0,50	-
328	8,9	31,8	0,89	52,3	139,8	0,11	22.746,0

Tabla A-VI. Parámetros utilizados en la simulación de los datos de impedancia del cobre sumergido en la solución desaireada de ácido clorhídrico 0,5 M, Figura 66.

Temperatura K	$R_s$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{p1}$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2 \text{ s}^{1-\alpha_1}$	$\alpha_1$	$R_{ct}$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{p2}$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2 \text{ s}^{1-\alpha_2}$	$\alpha_2$	$R_{ad}$ $\Omega \text{ cm}^2$
298	2,0	23,1	0,91	3.533,0	16,2	0,61	13.970,0
308	1,6	84,3	0,83	202,1	134,3	0,50	-
318	0,9	31,6	0,90	181,9	67,8	0,50	-
328	0,8	59,2	0,87	12,1	290,4	0,50	120,1

Tabla A-VII. Parámetros utilizados en la simulación de los datos de impedancia del cobre sumergido en la solución desaireada de ácido clorhídrico 1,0 M, Figura 67.

Temperatura K	$R_s$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{p1}$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2 \text{ s}^{1-\alpha_1}$	$\alpha_1$	$R_{ct}$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{p2}$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2 \text{ s}^{1-\alpha_2}$	$\alpha_2$	$R_{ad}$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{p3}$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2 \text{ s}^{1-\alpha_3}$	$\alpha_3$
298	0,8	23,5	0,90	27.069,0	167,0	0,50	-	-	-
308	0,9	29,9	0,96	29,3	116,4	0,92	124,1	403,3	0,67
318	0,3	60,9	0,84	19.274,0	52,1	0,98	22.105,0	-	-
328	7,2	303,7	0,68	91,5	76,8	0,97	128,4	-	-



Tabla A-VIII. Parámetros utilizados en la simulación de los datos de impedancia del cobre sumergido en solución desaireada de ácido clorhídrico 1,0 M durante distintos tiempos en ausencia de inhibidor; parámetros  $\sigma_p$  y  $\sigma_q$  ( $\Omega \text{ cm}^2/\text{s}^\alpha$ ),  $\alpha$  y  $\gamma$  (adimensionales) y  $\tau_{\text{DHF}}$  (segundos), Figura 68.

Tiempo, horas	Parámetros				
	$\sigma_p$	$\alpha$	$\sigma_q$	$\gamma$	$\tau_{\text{DHF}}$
12	458,1	0,41	90,4	0,44	0,40
24	512,6	0,41	37,6	0,52	0,47
48	418,0	0,42	11,1	0,57	0,27
96	188,6	0,44	6,5	0,46	0,10

Tabla A-IX. Parámetros utilizados en la simulación de los datos de impedancia del cobre sumergido en la solución desaireada de ácido clorhídrico 1,0 M en presencia de Fucsina Ácida (FA) 0,001 M, Figura 69.

Temperatura K	$R_s$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{p1}$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2 \text{ s}^{1-\alpha_1}$	$\alpha_1$	$R_{ct}$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{p2}$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2 \text{ s}^{1-\alpha_2}$	$\alpha_2$	$R_{ad}$ $\Omega \text{ cm}^2$
308	0,6	78,1	0,82	27,0	642,7	0,68	330,3
318	3,0	72,4	0,93	19,6	739,3	0,55	2.714,0

Tabla A-X. Parámetros utilizados en la simulación de los datos de impedancia del cobre sumergido en la solución desaireada de ácido clorhídrico 1,0 M en presencia de Fucsina Ácida (FA) 0,005 M, Figura 70.

Temperatura K	$R_s$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{p1}$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2 \text{ s}^{1-\alpha_1}$	$\alpha_1$	$R_{ct}$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{p2}$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2 \text{ s}^{1-\alpha_2}$	$\alpha_2$	$R_{ad}$ $\Omega \text{ cm}^2$
308	1,8	255,1	0,79	10,0	432,7	0,60	350,3
318	0,2	109,0	0,79	32,3	900,3	0,86	480,8

Tabla A-XI. Parámetros utilizados en la simulación de los datos de impedancia del cobre sumergido en la solución desaireada de ácido clorhídrico 0,001 M en presencia de Fast Green (FG) 0,005 M, Figura 71.

Temperatura K	$R_s$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{p1}$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2 \text{ s}^{1-\alpha_1}$	$\alpha_1$	$R_{ct}$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{p2}$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2 \text{ s}^{1-\alpha_2}$	$\alpha_2$
298	542,8	225,3	0,50	59.153,0	0,9	0,50
308	131,4	242,8	0,62	7.709,0	226,8	0,50
318	381,6	382,4	0,70	1.230,0	1.345,9	0,50
328	372,4	614,7	0,60	3.306,0	979,0	0,50

Tabla A-XII. Parámetros utilizados en la simulación de los datos de impedancia del cobre sumergido en la solución desaireada de ácido clorhídrico 0,01 M en presencia de Fast Green (FG) 0,005 M, Figura 72.

Temperatura K	$R_s$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{p1}$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2 \text{ s}^{1-\alpha_1}$	$\alpha_1$	$R_{ct}$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{p2}$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2 \text{ s}^{1-\alpha_2}$	$\alpha_2$
298	117,1	55,2	0,71	265,0	204,7	0,50
308	102,0	241,2	0,58	310,0	135,4	0,50
318	105,6	473,1	0,68	1.070,0	2.091,6	0,50
328	93,2	826,2	0,54	21.567,0	52,5	0,50

Tabla A-XIII. Parámetros utilizados en la simulación de los datos de impedancia del cobre sumergido en la solución desaireada de ácido clorhídrico 0,05 M en presencia de Fast Green (FG) 0,005 M, Figura 73.

Temperatura K	$R_s$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{p1}$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2 \text{ s}^{1-\alpha_1}$	$\alpha_1$	$R_{ct}$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{p2}$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2 \text{ s}^{1-\alpha_2}$	$\alpha_2$	$R_{ad}$ $\Omega \text{ cm}^2$
308	20,6	24,3	0,86	90,1	465,8	0,59	5.979,0
318	20,8	36,7	0,80	370,6	215,5	0,65	16.776,0
328	15,5	40,6	0,79	77,0	350,2	0,50	-

Tabla A-XIV. Parámetros utilizados en la simulación de los datos de impedancia del cobre sumergido en la solución desaireada de ácido clorhídrico 0,1 M en presencia de Fast Green (FG) y a 308 K, Figura 74.

Concentración M	$R_s$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{p1}$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2 \text{ s}^{1-\alpha_1}$	$\alpha_1$	$R_{ct}$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{p2}$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2 \text{ s}^{1-\alpha_2}$	$\alpha_2$
0,001	12,1	26,1	0,89	55,1	774,7	0,50
0,002	11,2	26,4	0,87	58,3	1.034,2	0,50
0,003	11,6	34,9	0,84	67,7	968,3	0,50
0,004	10,4	23,6	0,89	68,7	690,7	0,50

Tabla A-XV. Parámetros utilizados en la simulación de los datos de impedancia del cobre sumergido en la solución desaireada de ácido clorhídrico 0,1 M en presencia de Fast Green (FG) y a 308 K, Figura 75.

Concentración M	$R_s$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{p1}$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2 \text{ s}^{1-\alpha_1}$	$\alpha_1$	$R_{ct}$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{p2}$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2 \text{ s}^{1-\alpha_2}$	$\alpha_2$
0,005	12,0	13,6	0,93	168,6	323,0	0,50
0,006	12,1	25,8	0,90	133,1	419,3	0,50
0,007	12,6	10,1	0,96	64,4	569,6	0,50

Tabla A-XVI. Parámetros utilizados en la simulación de los datos de impedancia del cobre sumergido en la solución desaireada de ácido clorhídrico 0,1 M en presencia de Fast Green (FG) y a 308 K, Figura 76.

Concentración M	$R_s$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{p1}$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2 \text{ s}^{1-\alpha_1}$	$\alpha_1$	$R_{ct}$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{p2}$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2 \text{ s}^{1-\alpha_2}$	$\alpha_2$	$R_{ad}$ $\Omega \text{ cm}^2$
0,01	11,0	27,9	0,86	134,9	566,9	0,50	-
0,02	12,8	17,8	0,91	185,0	583,4	0,50	-
0,03	11,2	29,3	0,86	230,7	4.980,5	0,60	2.073,0

Tabla A-XVII. Parámetros utilizados en la simulación de los datos de impedancia del cobre sumergido en la solución desaireada de ácido clorhídrico 0,001 M en presencia de Benzotriazol (BTA) 0,001 M, Figura 77.

Temperatura K	$R_s$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{p1}$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2 \text{ s}^{1-\alpha_1}$	$\alpha_1$	$R_{ct}$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{p2}$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2 \text{ s}^{1-\alpha_2}$	$\alpha_2$
298	1.293,0	0,3	0,95	340.780,0	2,7	0,50
308	1.212,0	0,4	0,96	546.130,0	0,9	0,50
318	823,3	31,5	1,00	2.096,0	36,8	0,50
328	928,9	0,3	0,98	313.890,0	5,1	0,50

Tabla A-XVIII. Parámetros utilizados en la simulación de los datos de impedancia del cobre sumergido en la solución desaireada de ácido clorhídrico 0,001 M en presencia de Benzotriazol (BTA) 0,005 M, Figura 78.

Temperatura K	$R_s$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{p1}$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2 \text{ s}^{1-\alpha_1}$	$\alpha_1$	$R_{ct}$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{p2}$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2 \text{ s}^{1-\alpha_2}$	$\alpha_2$
298	1.284,0	0,3	0,97	256,7	0,3	0,50
308	1.174,0	0,4	0,97	325.000,0	0,8	0,50
318	948,6	0,4	0,97	29.753,0	13,8	0,50
328	947,5	39,6	0,77	92.442,0	44,2	0,50

Tabla A-XIX. Parámetros utilizados en la simulación de los datos de impedancia del cobre sumergido en la solución desaireada de ácido clorhídrico 0,005 M en presencia de Benzotriazol (BTA) 0,001 M, Figura 79.

Temperatura K	$R_s$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{p1}$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2 \text{ s}^{1-\alpha_1}$	$\alpha_1$	$R_{ct}$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{p2}$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2 \text{ s}^{1-\alpha_2}$	$\alpha_2$
298	260,7	0,5	0,94	248.490,0	22,0	0,50
328	201,5	0,3	0,94	11.769,0	63,5	0,50

Tabla A-XX. Parámetros utilizados en la simulación de los datos de impedancia del cobre sumergido en la solución desaireada de ácido clorhídrico 0,005 M en presencia de Benzotriazol (BTA) 0,005 M, Figura 80.

Temperatura K	$R_s$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{p1}$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2 \text{ s}^{1-\alpha_1}$	$\alpha_1$	$R_{ct}$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{p2}$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2 \text{ s}^{1-\alpha_2}$	$\alpha_2$
298	162,4	0,3	0,96	21.231,0	83,9	0,50
328	228,9	0,3	0,97	739.670,0	1,2	0,50

Tabla A-XXI. Parámetros utilizados en la simulación de los datos de impedancia del cobre sumergido en la solución desaireada de ácido clorhídrico 0,01 M en presencia de Benzotriazol (BTA) 0,001 M, Figura 81.

Temperatura K	$R_s$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{p1}$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2 \text{ s}^{1-\alpha_1}$	$\alpha_1$	$R_{ct}$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{p2}$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2 \text{ s}^{1-\alpha_2}$	$\alpha_2$	$R_{ad}$ $\Omega \text{ cm}^2$
298	123,0	4,3	0,89	16.620,0	19,1	0,68	248.610,0
308	104,0	0,5	0,95	3.822,0	89,5	0,50	-
318	116,6	1,5	0,97	4.824,0	17,0	0,50	-
328	89,5	2,7	0,97	1.937,0	16,1	0,56	15.093,0

Tabla A-XXII. Parámetros utilizados en la simulación de los datos de impedancia del cobre sumergido en la solución desaireada de ácido clorhídrico 0,01 M en presencia de Benzotriazol (BTA) 0,005 M, Figura 82.

Temperatura K	$R_s$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{p1}$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2 \text{ s}^{1-\alpha_1}$	$\alpha_1$	$R_{ct}$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{p2}$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2 \text{ s}^{1-\alpha_2}$	$\alpha_2$	$R_{ad}$ $\Omega \text{ cm}^2$
298	103,7	0,8	0,83	25.420,0	0,9	0,62	216.060,0
308	98,0	0,2	0,90	390.220,0	1,4	0,50	-
318	109,6	0,4	0,95	7.271,0	11,7	0,76	551.190,0
328	78,1	0,3	0,96	7.842,0	287,2	0,50	-

Tabla A-XXIII. Parámetros utilizados en la simulación de los datos de impedancia del cobre sumergido en la solución desaireada de ácido clorhídrico 0,05 M en presencia de Benzotriazol (BTA) 0,001 M, Figura 83.

Temperatura K	$R_s$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{p1}$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2 \text{ s}^{1-\alpha_1}$	$\alpha_1$	$R_{ct}$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{p2}$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2 \text{ s}^{1-\alpha_2}$	$\alpha_2$
298	23,6	24,4	0,86	625,5	101,0	0,50
328	17,6	985,7	0,52	3.305,0	238,9	0,50



Tabla A-XXIV. Parámetros utilizados en la simulación de los datos de impedancia del cobre sumergido en la solución desaireada de ácido clorhídrico 0,05 M en presencia de Benzotriazol (BTA) 0,005 M, Figura 84.

Temperatura K	$R_s$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{p1}$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2 \text{ s}^{1-\alpha_1}$	$\alpha_1$	$R_{ct}$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{p2}$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2 \text{ s}^{1-\alpha_2}$	$\alpha_2$	$R_{ad}$ $\Omega \text{ cm}^2$
298	26,3	8,9	0,87	2.496,0	24,5	0,50	262.330,0
328	15,3	32,1	0,82	520,9	141,6	0,49	34.607,0

Tabla A-XXV. Parámetros utilizados en la simulación de los datos de impedancia del cobre sumergido en la solución desaireada de ácido clorhídrico 0,1 M en presencia de Benzotriazol (BTA) 0,001 M, Figura 85.

Temperatura K	$R_s$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{p1}$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2 \text{ s}^{1-\alpha_1}$	$\alpha_1$	$R_{ct}$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{p2}$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2 \text{ s}^{1-\alpha_2}$	$\alpha_2$	$R_{ad}$ $\Omega \text{ cm}^2$
298	12,7	40,5	0,84	99,1	426,9	0,56	3.068,0
308	9,2	57,5	0,81	73,8	894,2	0,57	2.898,0
318	9,0	32,2	0,86	377,4	117,3	0,50	-
328	10,2	151,3	0,71	371,2	637,5	0,50	-

Tabla A-XXVI. Parámetros utilizados en la simulación de los datos de impedancia del cobre sumergido en la solución desaireada de ácido clorhídrico 0,1 M en presencia de Benzotriazol (BTA) 0,005 M, Figura 86.

Temperatura K	$R_s$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{p1}$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2 \text{ s}^{1-\alpha_1}$	$\alpha_1$	$R_{ct}$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{p2}$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2 \text{ s}^{1-\alpha_2}$	$\alpha_2$	$R_{ad}$ $\Omega \text{ cm}^2$
298	13,0	10,5	0,93	774,8	38,8	0,50	-
308	10,0	17,4	0,88	235,3	153,3	0,50	-
318	10,4	29,6	0,85	360,8	120,2	0,57	15.751,0
328	8,7	25,2	0,88	385,0	87,4	0,56	70.148,0

Tabla A-XXVII. Parámetros utilizados en la simulación de los datos de impedancia del cobre sumergido en la solución desaireada de ácido clorhídrico 0,5 M en presencia de Benzotriazol (BTA) 0,001 M, Figura 87.

Temperatura K	$R_s$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{p1}$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2 \text{ s}^{1-\alpha_1}$	$\alpha_1$	$R_{ct}$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{p2}$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2 \text{ s}^{1-\alpha_2}$	$\alpha_2$
298	2,9	15,9	0,92	2.288,0	103,1	0,50
328	2,3	37,7	0,88	71,6	741,8	0,50

Tabla A-XXVIII. Parámetros utilizados en la simulación de los datos de impedancia del cobre sumergido en la solución desaireada de ácido clorhídrico 0,5 M en presencia de Benzotriazol (BTA) 0,005 M, Figura 88.

Temperatura K	$R_s$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{p1}$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2 \text{ s}^{1-\alpha_1}$	$\alpha_1$	$R_{ct}$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{p2}$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2 \text{ s}^{1-\alpha_2}$	$\alpha_2$
298	2,9	12,1	0,96	28,6	44,5	0,50
328	1,9	16,4	0,95	15,4	364,3	0,50

Tabla A-XXIX. Parámetros utilizados en la simulación de los datos de impedancia del cobre sumergido en la solución desaireada de ácido clorhídrico 1,0 M en presencia de Benzotriazol (BTA) 0,001 M, Figura 89.

Temperatura K	$R_s$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{p1}$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2 \text{ s}^{1-\alpha_1}$	$\alpha_1$	$R_{ct}$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{p2}$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2 \text{ s}^{1-\alpha_2}$	$\alpha_2$	$R_{ad}$ $\Omega \text{ cm}^2$
298	0,9	14,7	0,95	315,4	51,1	0,51	564.440,0
308	0,7	24,8	0,90	387,6	49,7	0,56	159.230,0
318	0,4	181,7	0,78	2.752,0	369,9	0,50	-
328	1,0	16,3	0,98	15,1	761,9	0,50	9.018,0

Tabla A-XXX. Parámetros utilizados en la simulación de los datos de impedancia del cobre sumergido en la solución desaireada de ácido clorhídrico 1,0 M en presencia de Benzotriazol (BTA) 0,005 M, Figura 90.

Temperatura K	$R_s$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{p1}$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2 \text{ s}^{1-\alpha_1}$	$\alpha_1$	$R_{ct}$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{p2}$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2 \text{ s}^{1-\alpha_2}$	$\alpha_2$	$R_{ad}$ $\Omega \text{ cm}^2$
298	1,5	93,1	0,99	253,9	73,6	0,61	27.744,0
308	0,4	40,6	0,87	131,2	206,2	0,50	-
318	0,7	21,1	0,92	168,6	137,0	0,52	53.735,0
328	0,6	19,1	0,94	106,3	162,9	0,66	16.849,0

**.Anexo B**



## ANEXO B

### COMPARACIÓN DE MEDIDAS DE IMPEDANCIA OBTENIDAS EXPERIMENTALMENTE Y MEDIANTE CÁLCULO UTILIZANDO LAS RELACIONES DE *KRAMERS-KRONIG (K-K)*

#### B.1 ÁCIDO CLORHÍDRICO EN AUSENCIA DE INHIBIDOR

Las Figuras B-1—B-3 muestran los datos de las transformadas de *Kramers-Kronig (K-K)* del cobre en solución de ácido clorhídrico de concentraciones 0,05 M, 1,0 M (3 horas) y 1,0 M (96 horas) en ausencia de inhibidor y a la temperatura de 308 K.

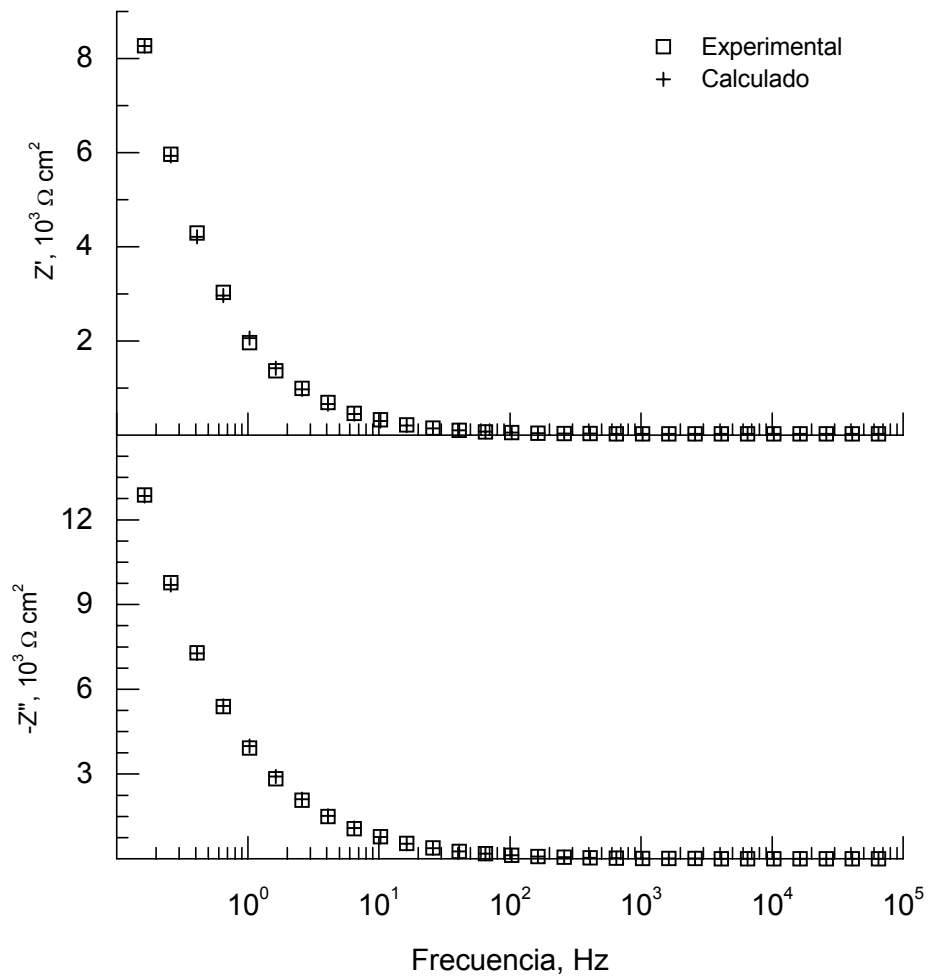


Figura B-1. Comparación entre los datos experimentales correspondientes a la Figura 64 y los resultados obtenidos utilizando las relaciones de *Kramers-Kronig* (*K-K*)



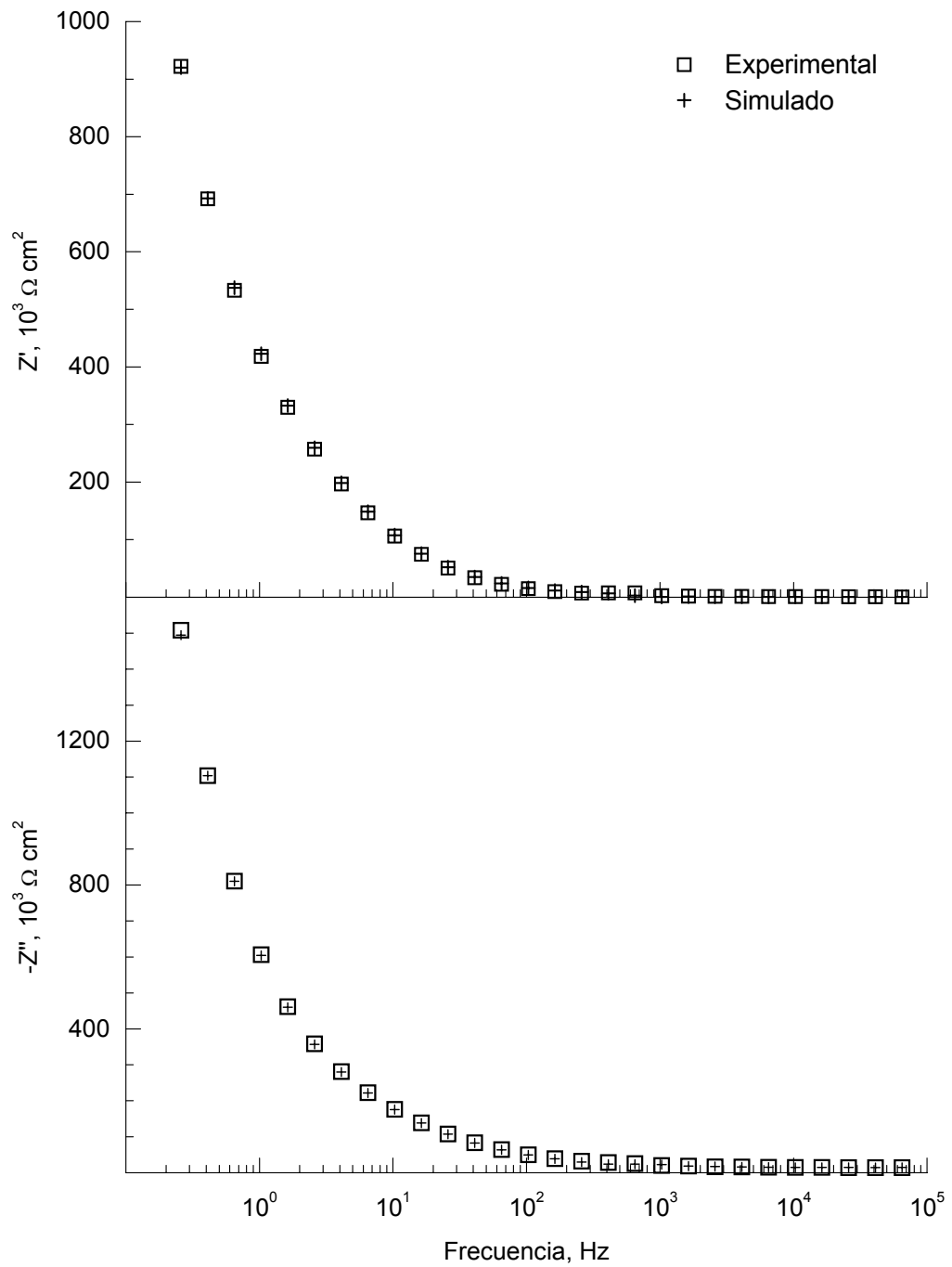


Figura B-2. Comparación entre los datos experimentales correspondientes a la Figura 67 y los resultados obtenidos utilizando las relaciones de *Kramers-Kronig* (K-K).

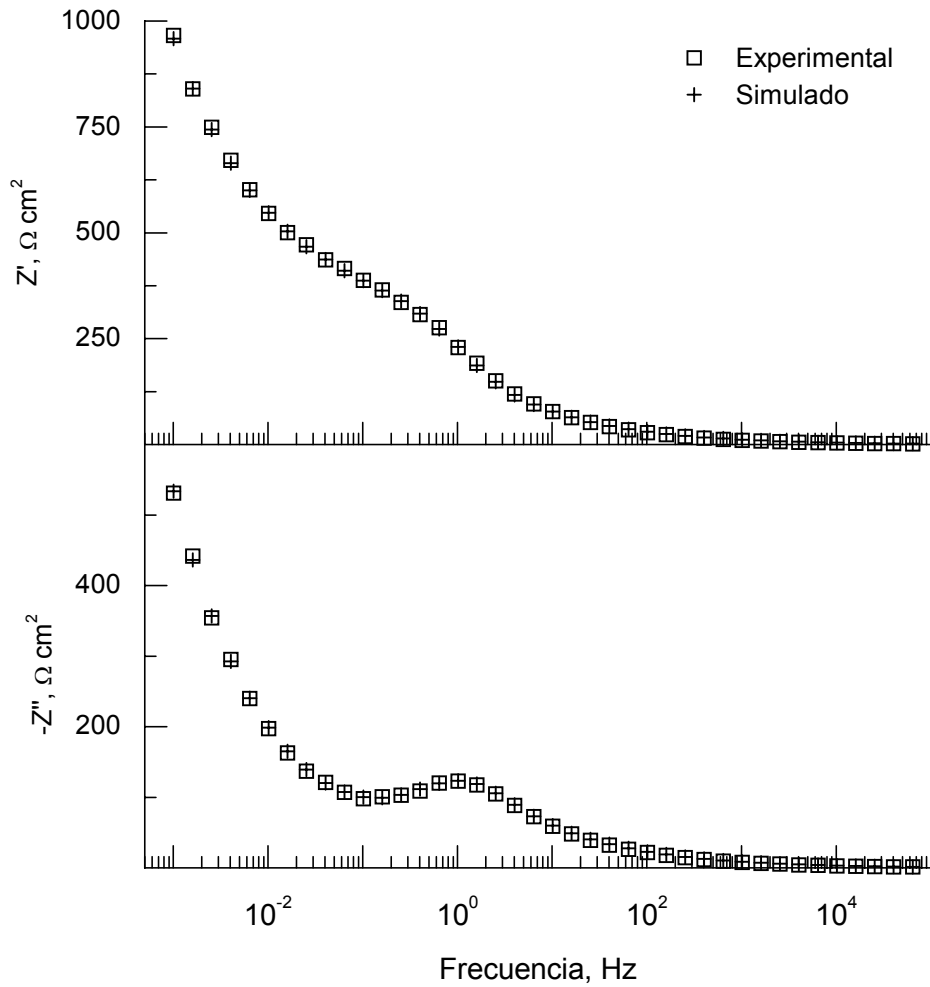


Figura B-3. Comparación entre los datos experimentales correspondientes a la Figura 68d y los resultados obtenidos utilizando las relaciones de *Kramers-Kronig* (K-K).

## B.2 ÁCIDO CLORHÍDRICO INHIBIDO CON FUCSINA ÁCIDA (FA)

La Figura B-4 muestra los datos de las transformadas de *Kramers-Kronig* (K-K) del cobre en solución de ácido clorhídrico de concentración 1,0 M, en presencia de Fucsina Ácida (FA) de concentración 0,001 M y a la temperatura de 308 K.

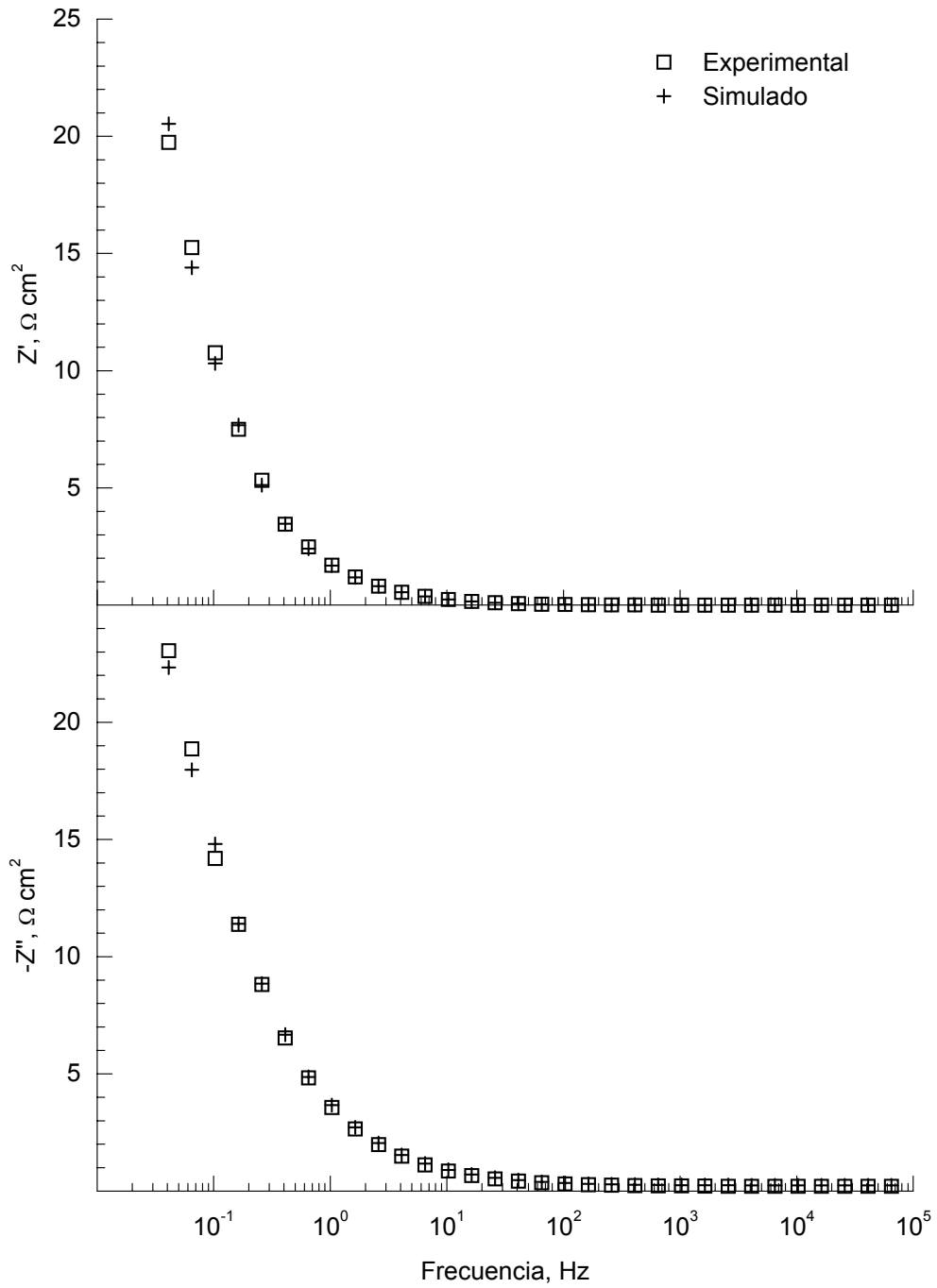


Figura B-4. Comparación entre los datos experimentales correspondientes a la Figura 69 y los resultados obtenidos utilizando las relaciones de *Kramers-Kronig* (K-K).

### B.3 ÁCIDO CLORHÍDRICO INHIBIDO CON BENZOTRIAZOL (BTA)

Las Figuras B-5 y B-6 muestran los datos de las transformadas de *Kramers-Kronig (K-K)* del cobre en solución de ácido clorhídrico de concentraciones 0,5 M y 1,0 M, en presencia de Benzotriazol (BTA) de concentraciones 0,001 M y 0,005 M y a la temperatura de 308 K.

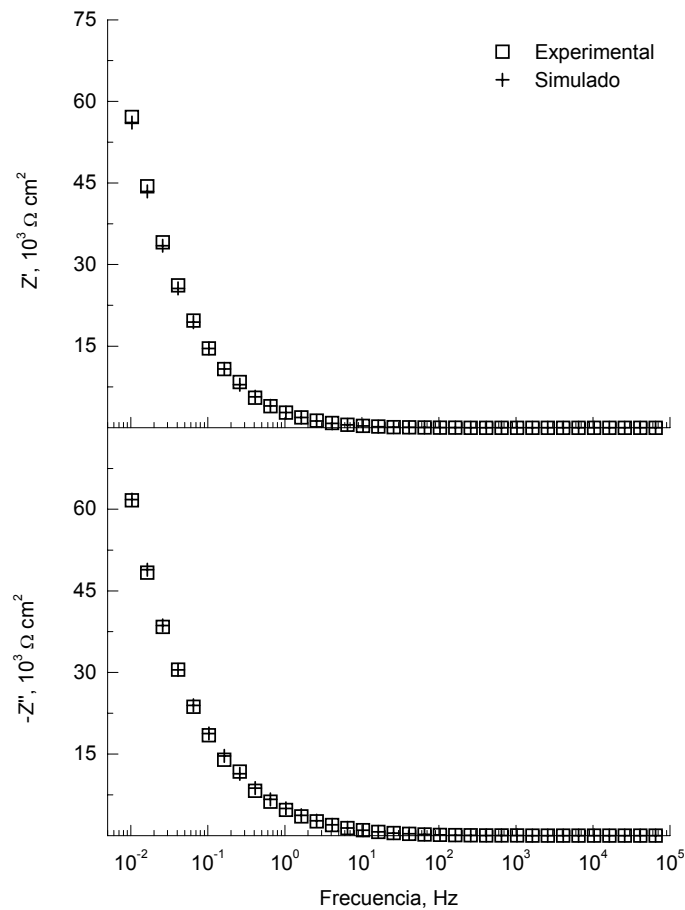


Figura B-5. Comparación entre los datos experimentales correspondientes a la Figura 88 y los resultados obtenidos utilizando las relaciones de *Kramers-Kronig (K-K)*.

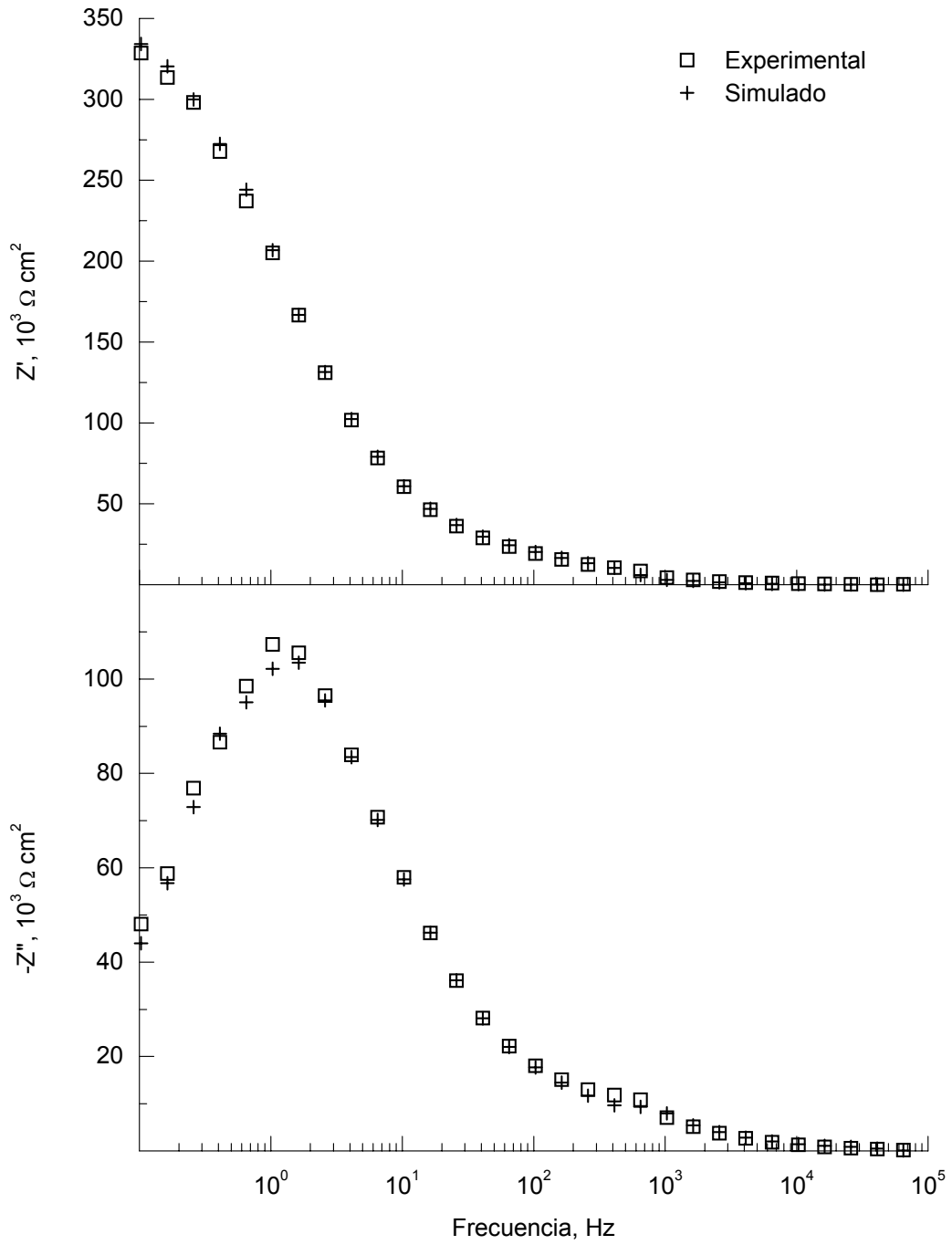


Figura B-6. Comparación entre los datos experimentales correspondientes a la Figura 89 y los resultados obtenidos utilizando las relaciones de *Kramers-Kronig* (K-K).

## **.Anexo C**



## ANEXO C

### ISOTERMA DE *FRUMKIN* OBTENIDA UTILIZANDO DATOS GRAVIMÉTRICOS

#### C.1 ÁCIDO CLORHÍDRICO

##### C.1.1 PODER DE RECUBRIMIENTO DE LA FUCSINA ÁCIDA (FA)

Las Figuras C-1—C-7 muestran el poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente al logaritmo de la concentración —isoterma de adsorción— de la Fucsina Ácida (FA) para las cuatro temperaturas ensayadas (298, 308, 318 y 328 K) y en solución de ácido clorhídrico. Las figuras incluyen los datos experimentales (■, ●, ▲, ▼) y los simulados (—, ---, ···, -·-). La simulación se realizó utilizando la ecuación de *Frumkin*.



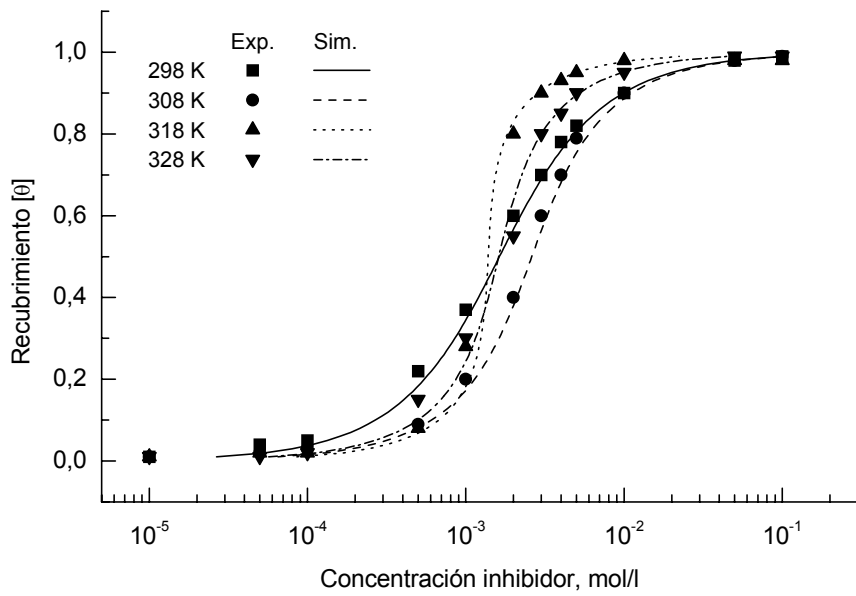


Figura C-1. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fucsina Ácida (FA) en solución de ácido clorhídrico 0,001 M.

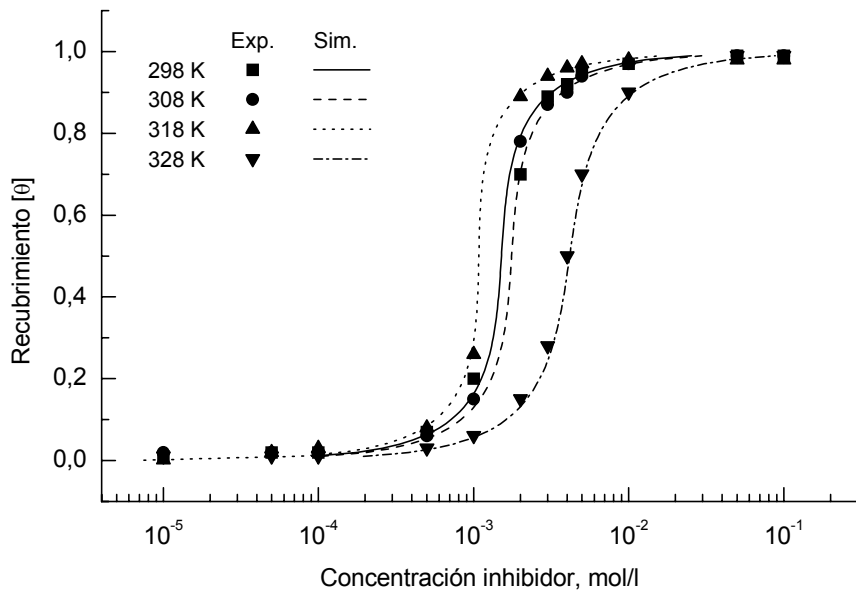


Figura C-2. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fucsina Ácida (FA) en solución de ácido clorhídrico 0,005 M.

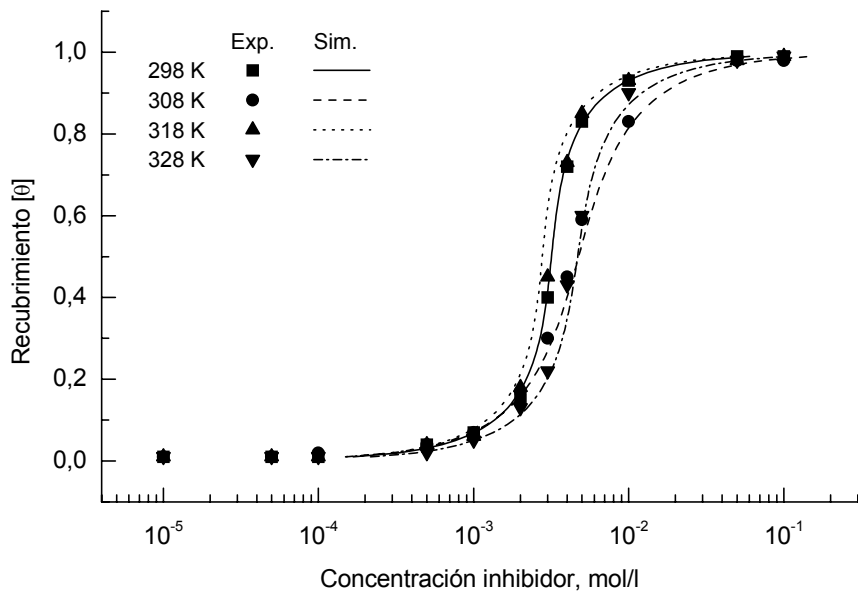


Figura C-3. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fucsina Ácida (FA) en solución de ácido clorhídrico 0,01 M.

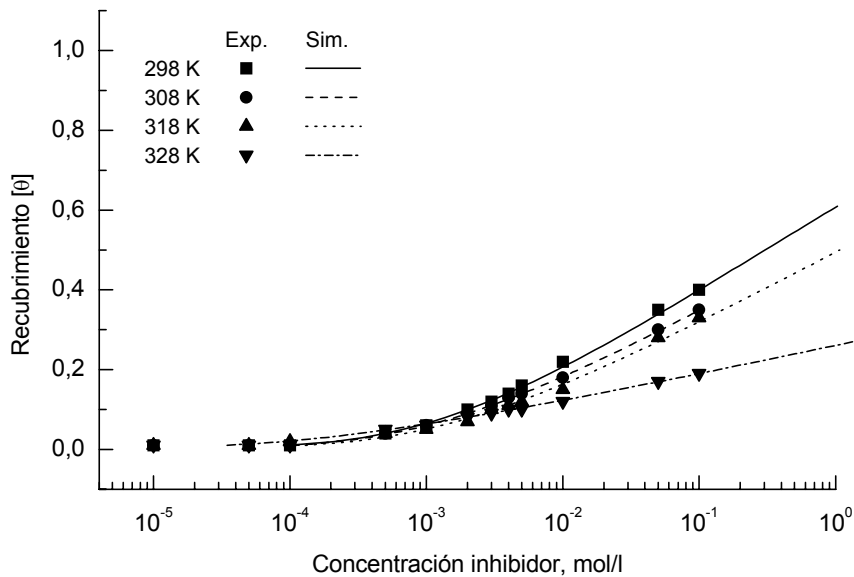


Figura C-4. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fucsina Ácida (FA) en solución de ácido clorhídrico 0,05 M.

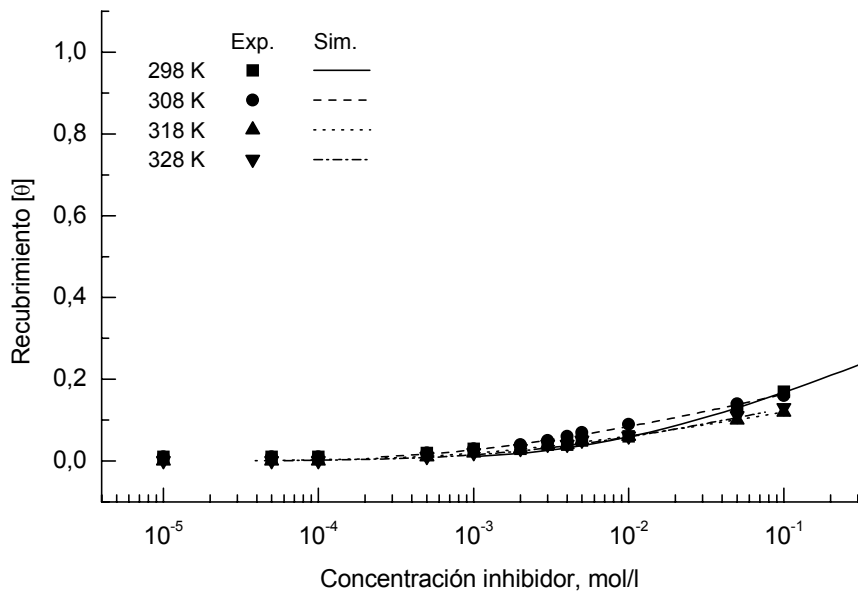


Figura C-5. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fucsina Ácida (FA) en solución de ácido clorhídrico 0,1 M.

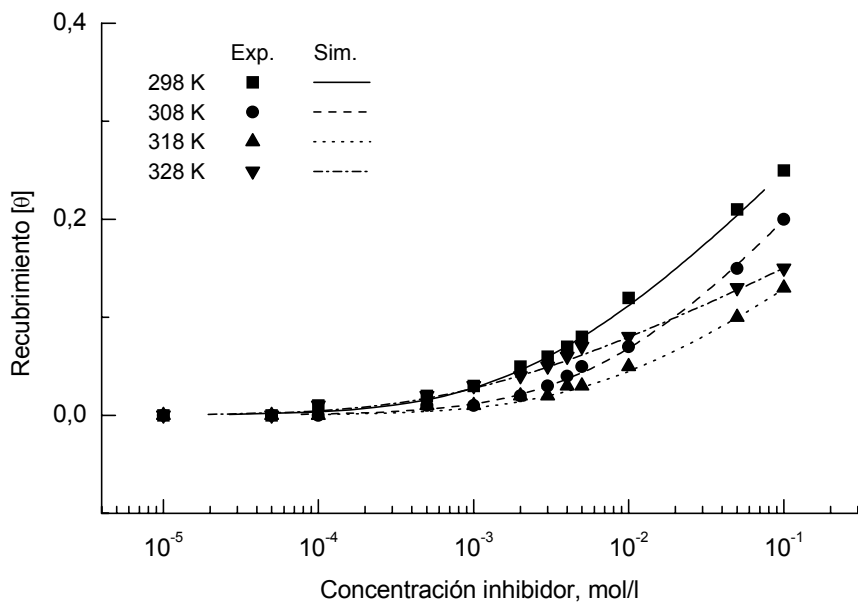


Figura C-6. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fucsina Ácida (FA) en solución de ácido clorhídrico 0,5 M.

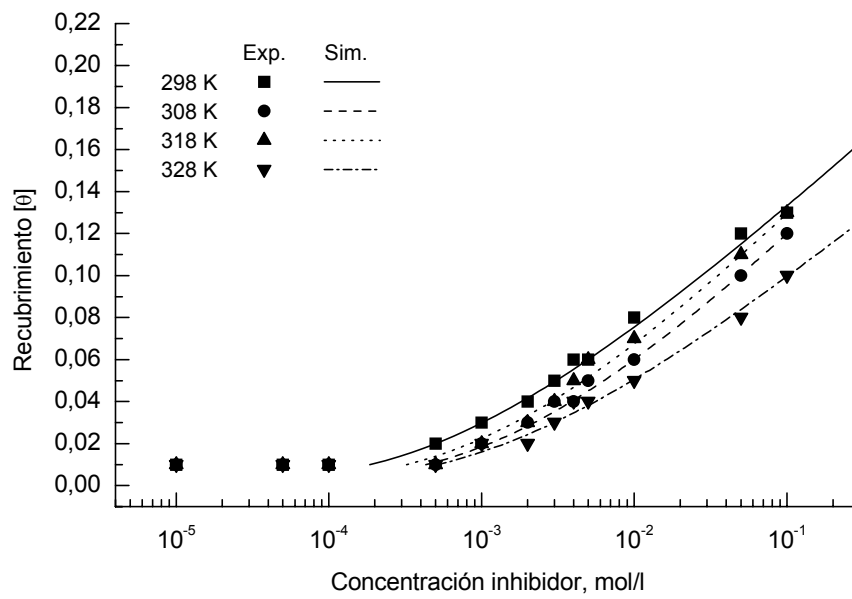


Figura C-7. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fucsina Ácida (FA) en solución de ácido clorhídrico 1,0 M.

### C.1.2 PODER DE RECUBRIMIENTO DE LA FUCSINA BÁSICA (FB)

Las Figuras C-8—C-14 muestran el poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente al logaritmo de la concentración —isoterma de adsorción— de la Fucsina Básica (FB) para las cuatro temperaturas ensayadas (298, 308, 318 y 328 K) y en solución de ácido clorhídrico. Las figuras incluyen los datos experimentales (■, ●, ▲, ▼) y los simulados (—, ---, ···, -·-). La simulación se realizó utilizando la ecuación de *Frumkin*.

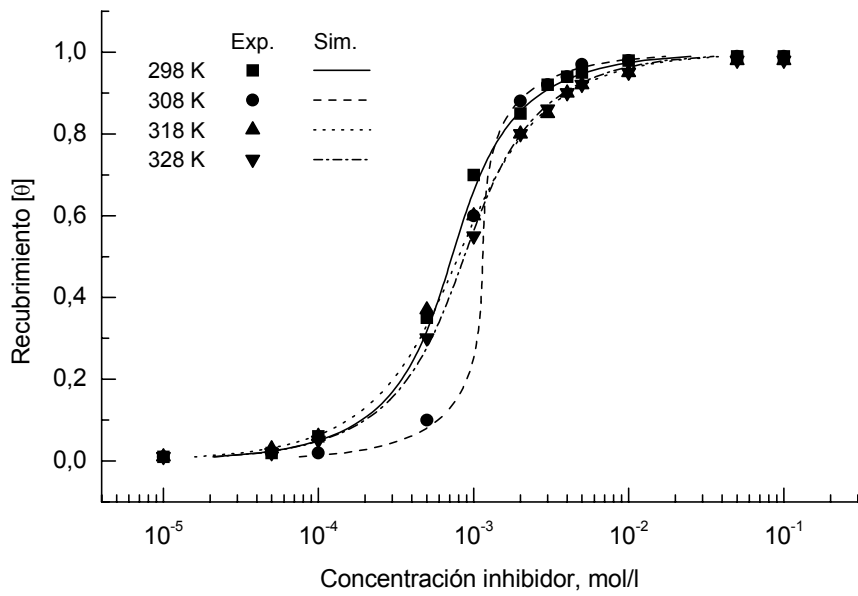


Figura C-8. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fucsina Básica (FB) en solución de ácido clorhídrico 0,001 M.

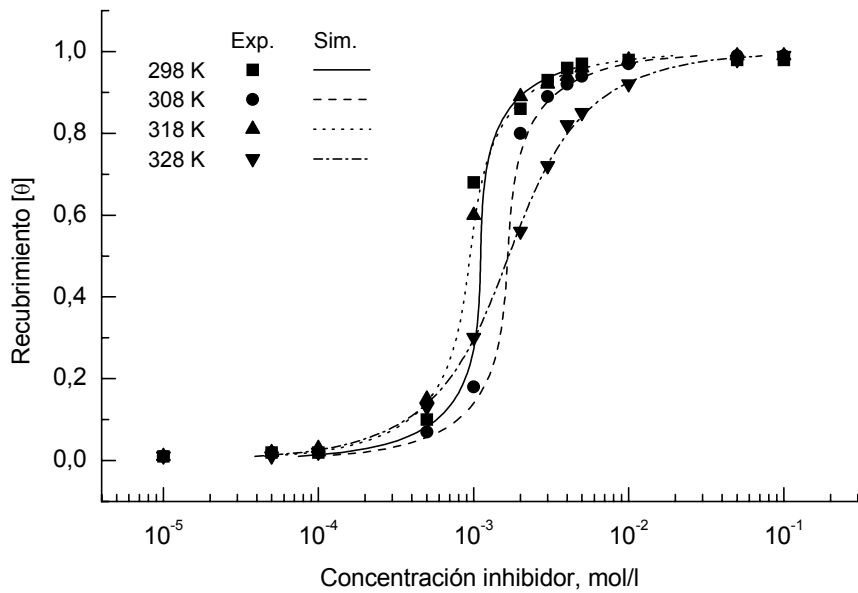


Figura C-9. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fucsina Básica (FB) en solución de ácido clorhídrico 0,005 M.

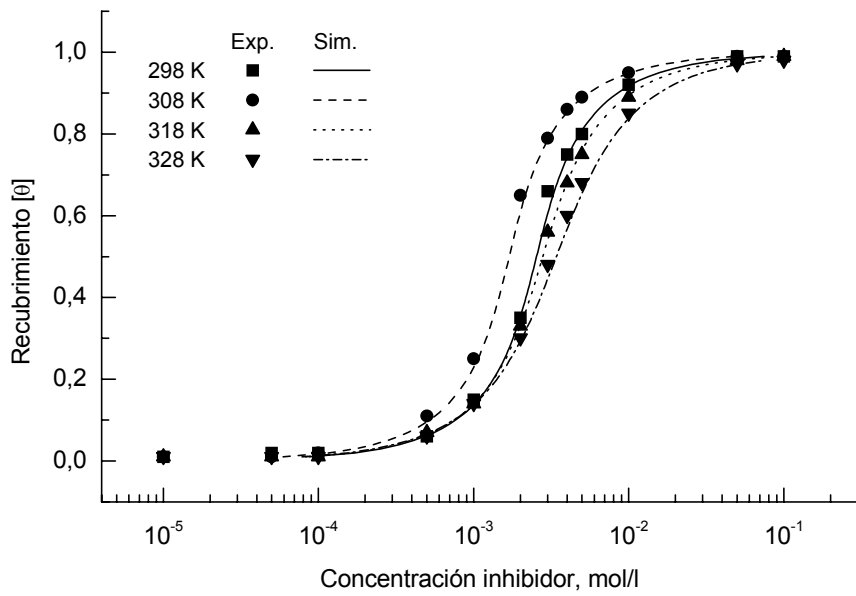


Figura C-10. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fucsina Básica (FB) en solución de ácido clorhídrico 0,01 M.

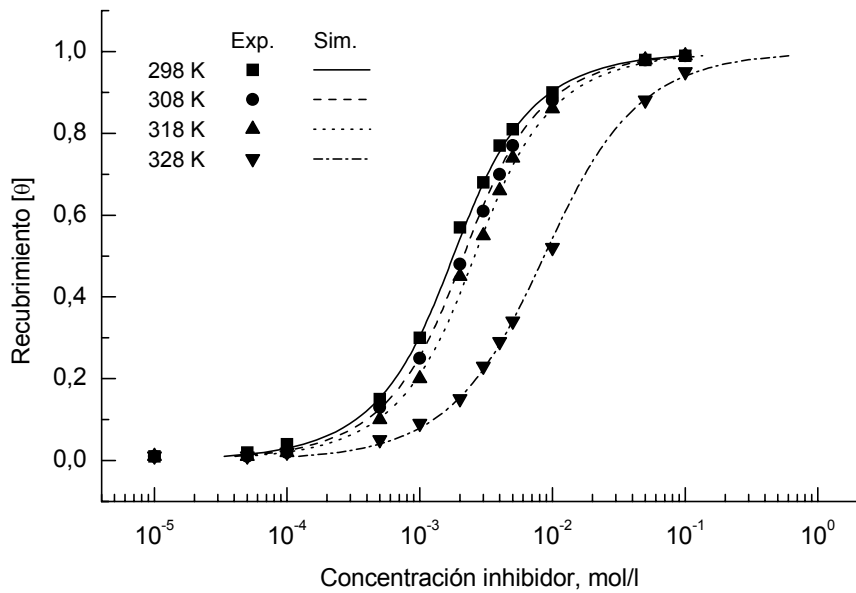


Figura C-11. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fucsina Básica (FB) en solución de ácido clorhídrico 0,05 M.

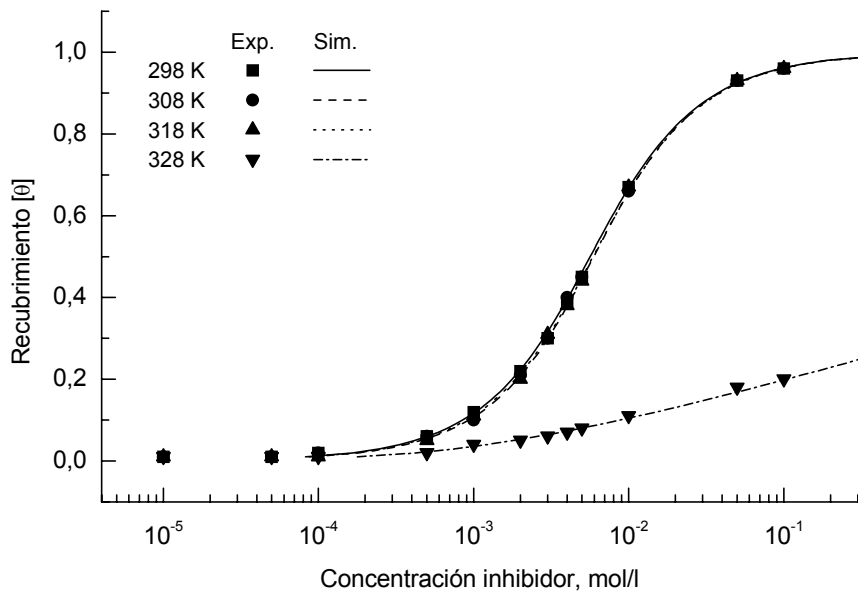


Figura C-12. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fucsina Básica (FB) en solución de ácido clorhídrico 0,1 M.

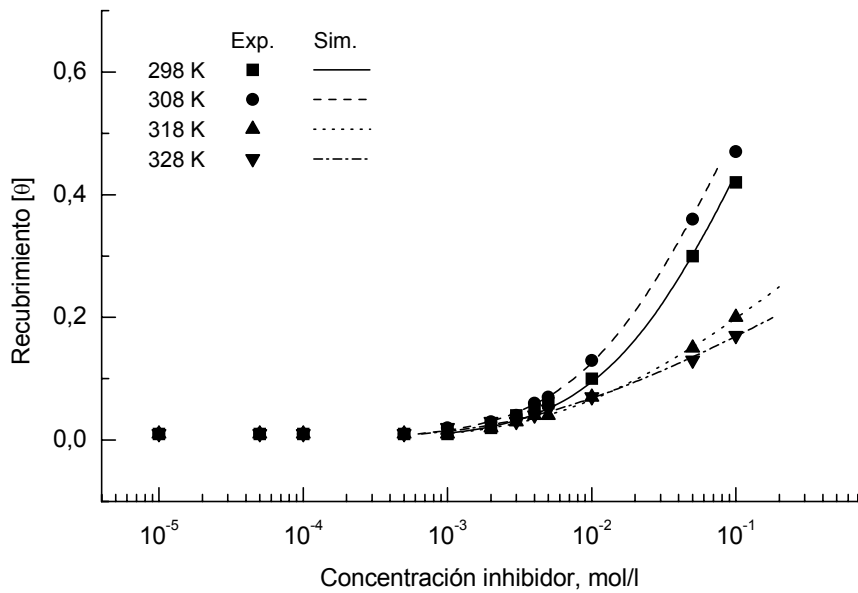


Figura C-13. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fucsina Básica (FB) en solución de ácido clorhídrico 0,5 M.



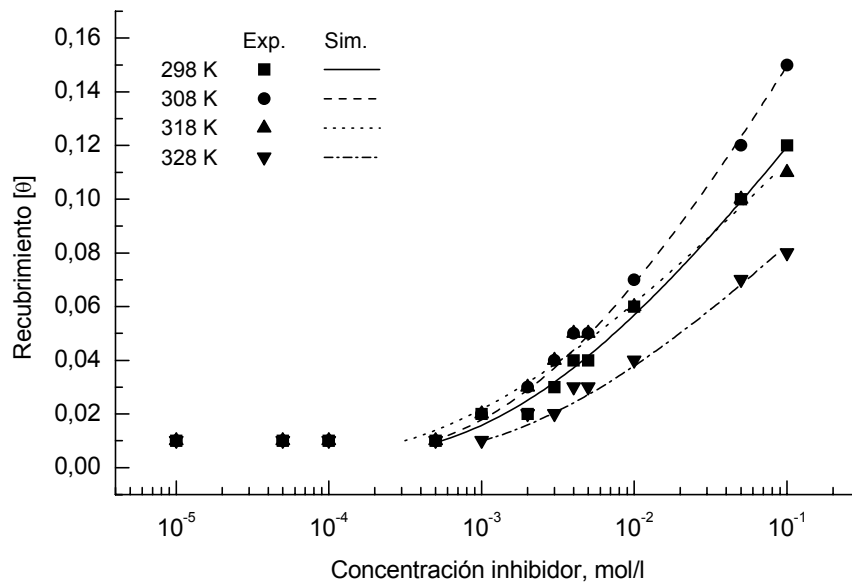


Figura C-14. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fucsina Básica (FB) en solución de ácido clorhídrico 1,0 M.

### C.1.3 PODER DE RECUBRIMIENTO DEL FAST GREEN (FG)

Las Figuras C-15—C-21 muestran el poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente al logaritmo de la concentración —isoterma de adsorción— del Fast Green (FG) para las cuatro temperaturas ensayadas (298, 308, 318 y 328 K) y en solución de ácido clorhídrico. Las figuras incluyen los datos experimentales (■, ●, ▲, ▼) y los simulados (—, ---, ···, -·-). La simulación se realizó utilizando la ecuación de *Frumkin*.

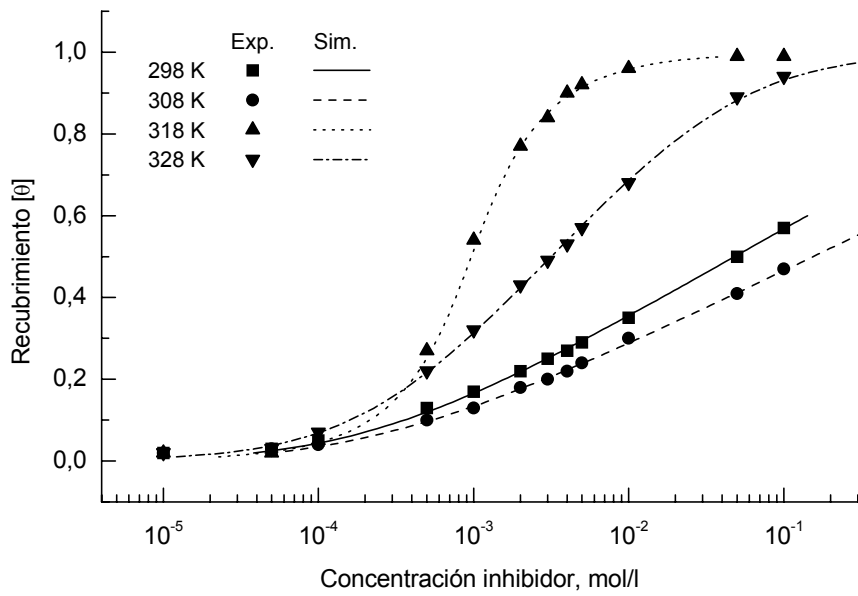


Figura C-15. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fast Green (FG) en solución de ácido clorhídrico 0,001 M.

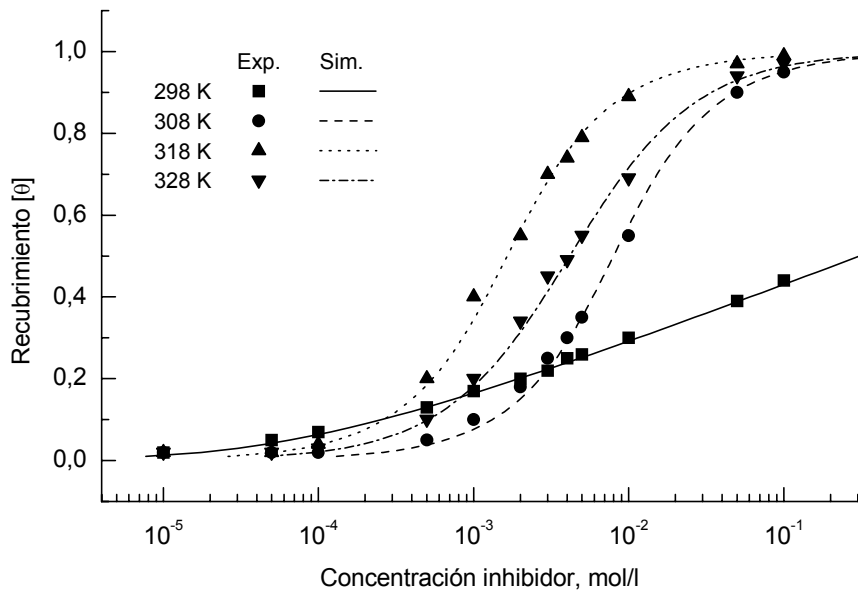


Figura C-16. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fast Green (FG) en solución de ácido clorhídrico 0,005 M.

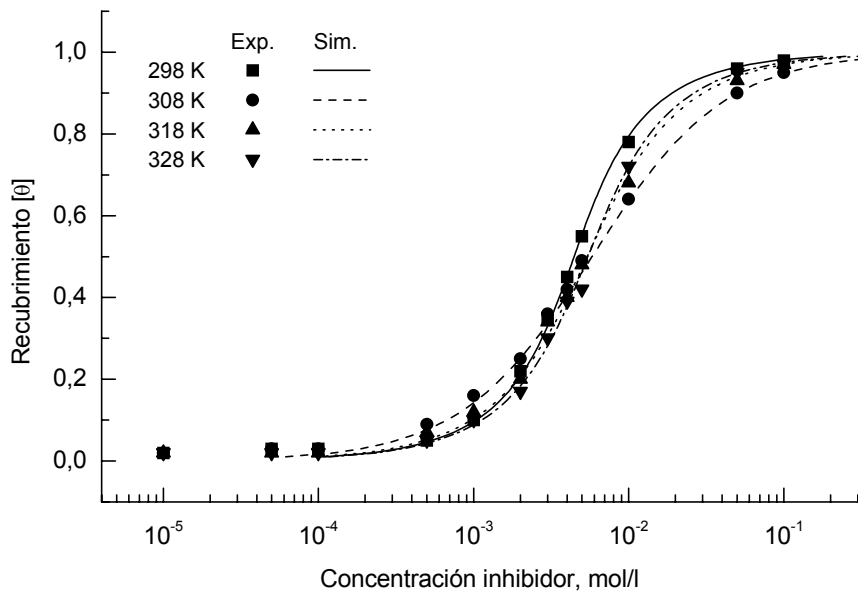


Figura C-17. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fast Green (FG) en solución de ácido clorhídrico 0,01 M.

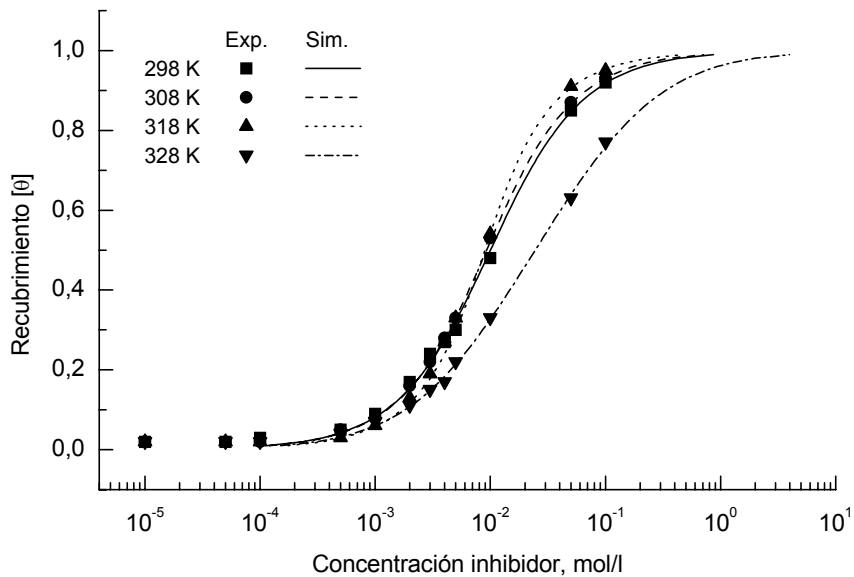


Figura C-18. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fast Green (FG) en solución de ácido clorhídrico 0,05 M.

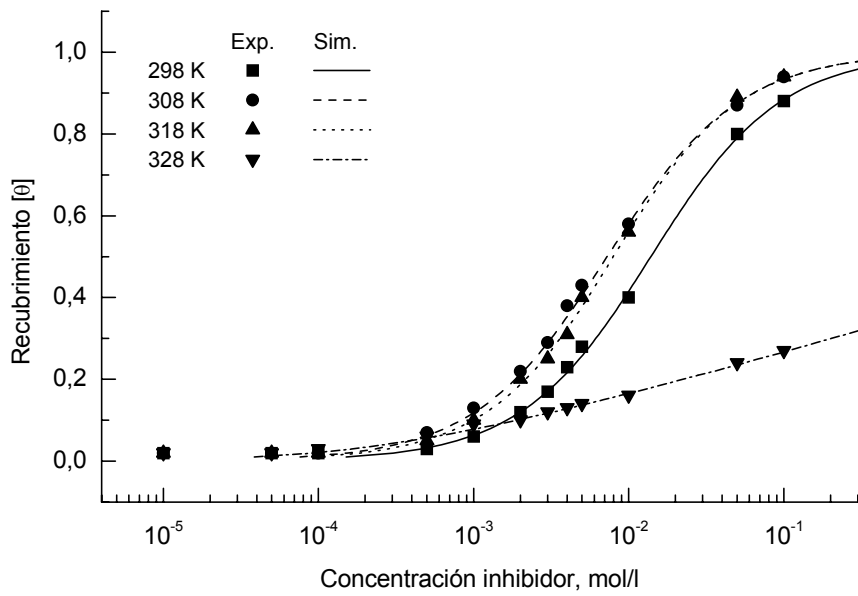


Figura C-19. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fast Green (FG) en solución de ácido clorhídrico 0,1 M.

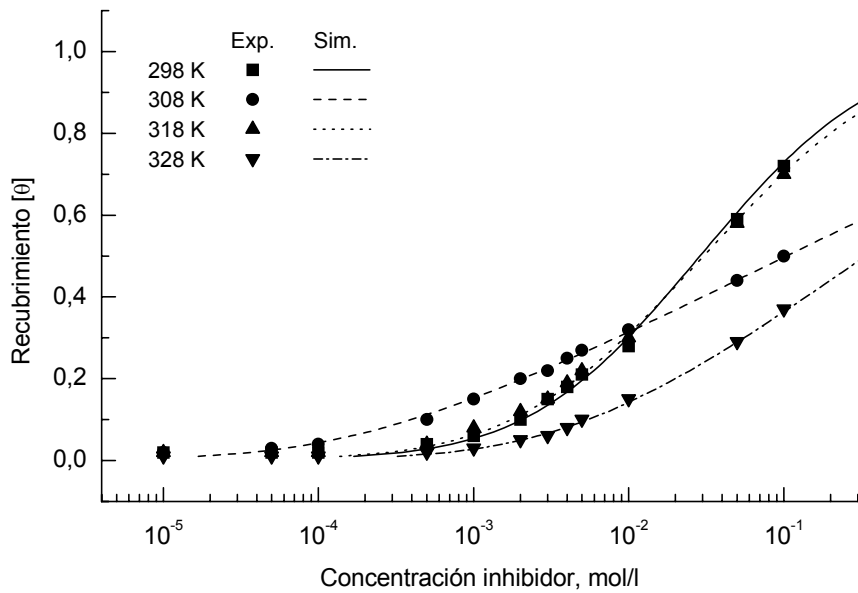


Figura C-20. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fast Green (FG) en solución de ácido clorhídrico 0,5 M.

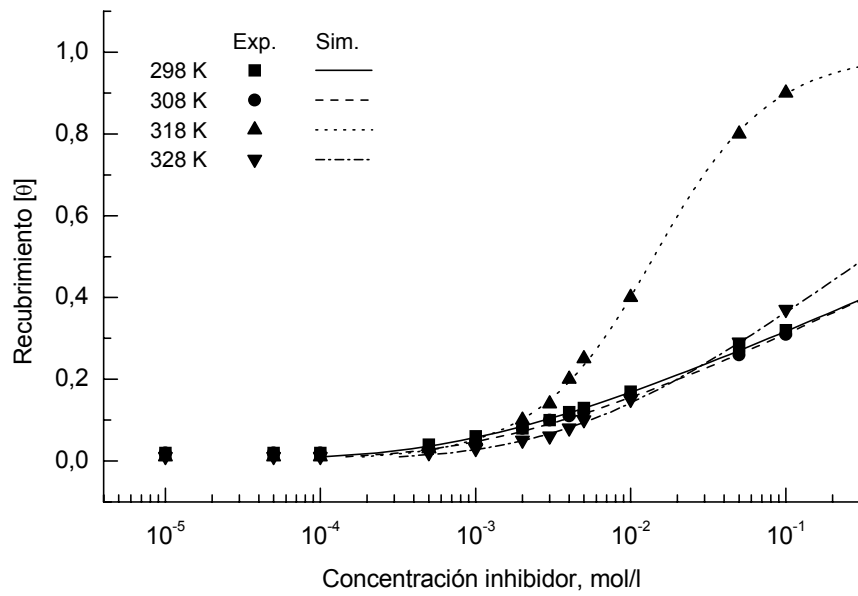


Figura C-21. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fast Green (FG) en solución de ácido clorhídrico 1,0 M.

#### C.1.4 PODER DE RECUBRIMIENTO DEL BENZOTRIAZOL (BTA)

Las Figuras C-22—C-28 muestran el poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente al logaritmo de la concentración —isoterma de adsorción— del Benzotriazol (BTA) para las cuatro temperaturas ensayadas (298, 308, 318 y 328 K) y en solución de ácido clorhídrico. Las figuras incluyen los datos experimentales (■, ●, ▲, ▼) y los simulados (—, ---, ···, -·-). La simulación se realizó utilizando la ecuación de *Frumkin*.

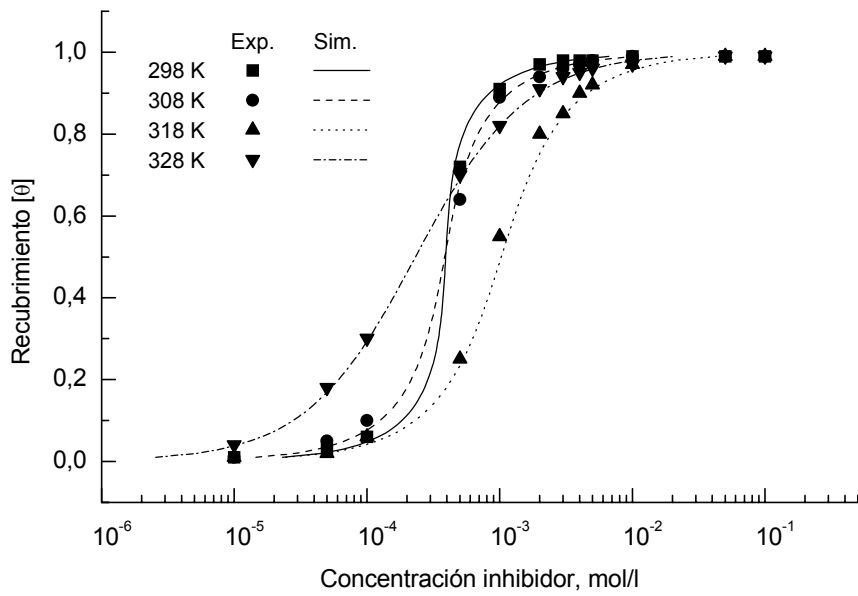


Figura C-22. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Benzotriazol (BTA) en solución de ácido clorhídrico 0,001 M.

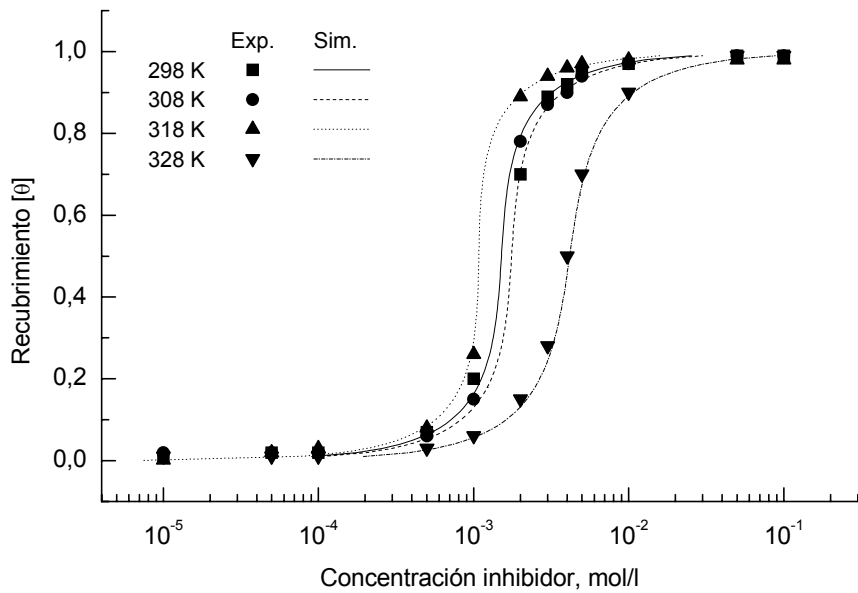


Figura C-23. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Benzotriazol (BTA) en solución de ácido clorhídrico 0,005 M.



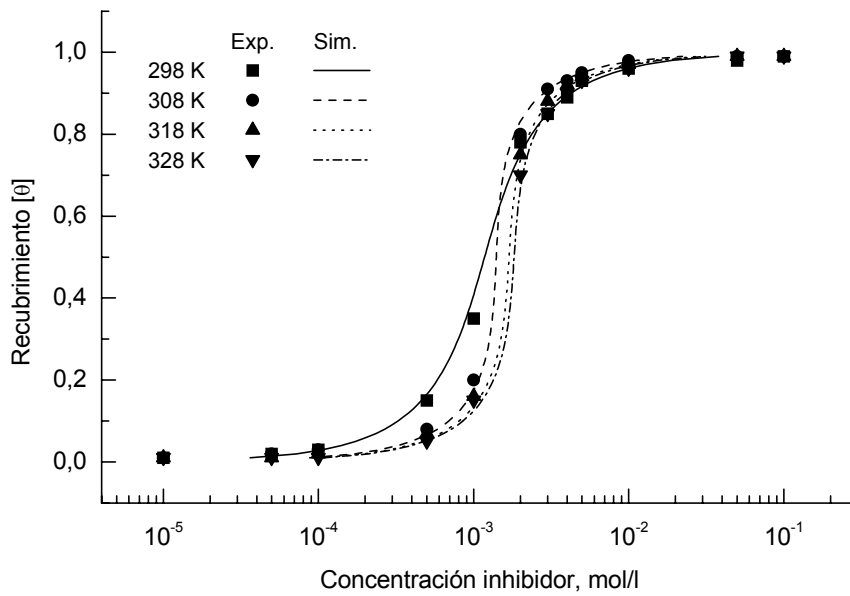


Figura C-24. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Benzotriazol (BTA) en solución de ácido clorhídrico 0,01 M.

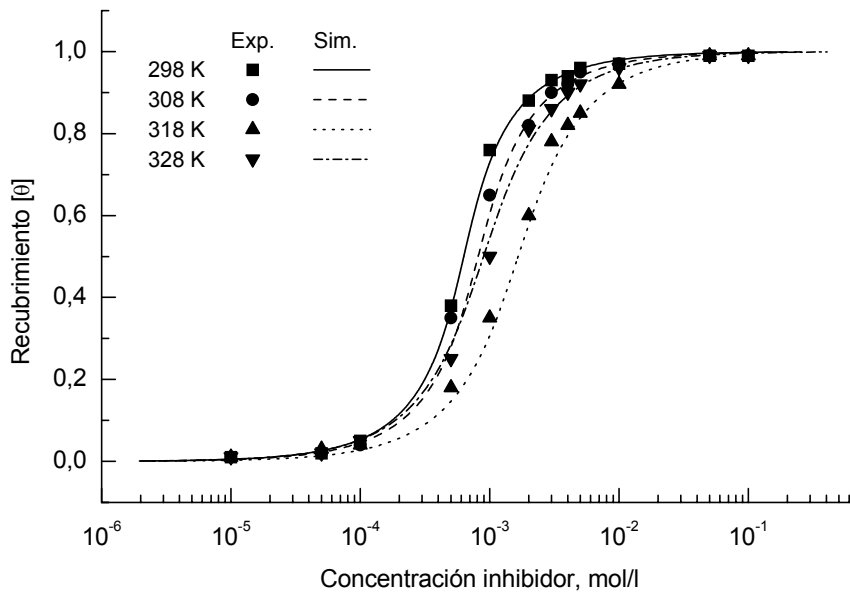


Figura C-25. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Benzotriazol (BTA) en solución de ácido clorhídrico 0,05 M.

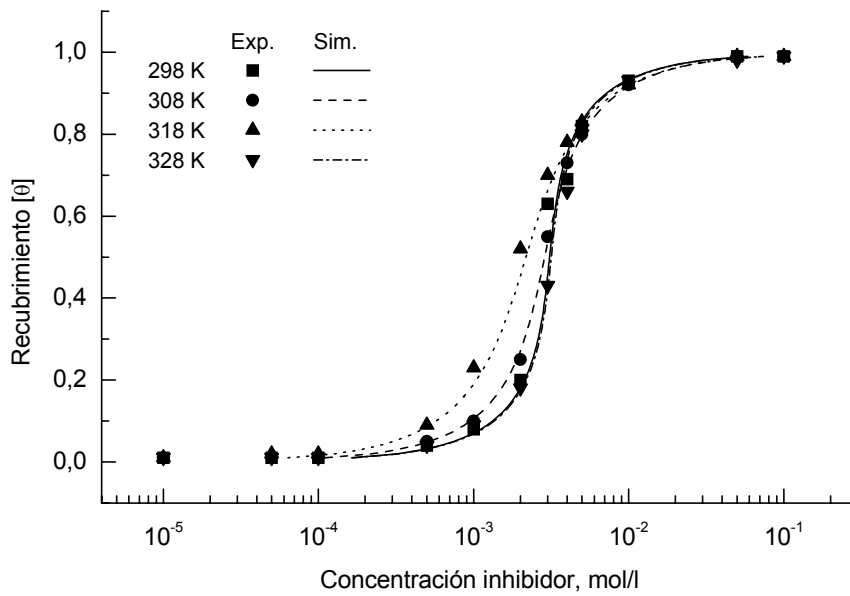


Figura C-26. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Benzotriazol (BTA) en solución de ácido clorhídrico 0,1 M.

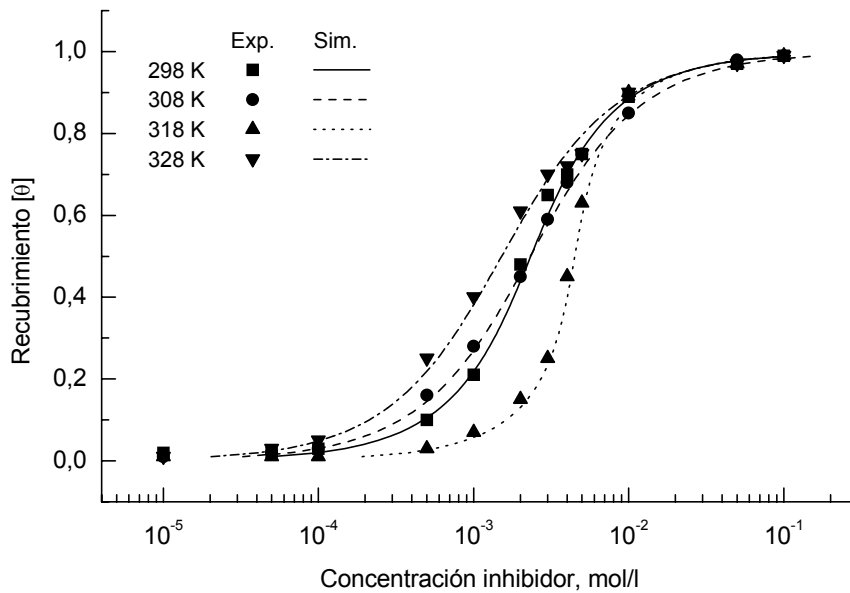


Figura C-27. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Benzotriazol (BTA) en solución de ácido clorhídrico 0,5 M.

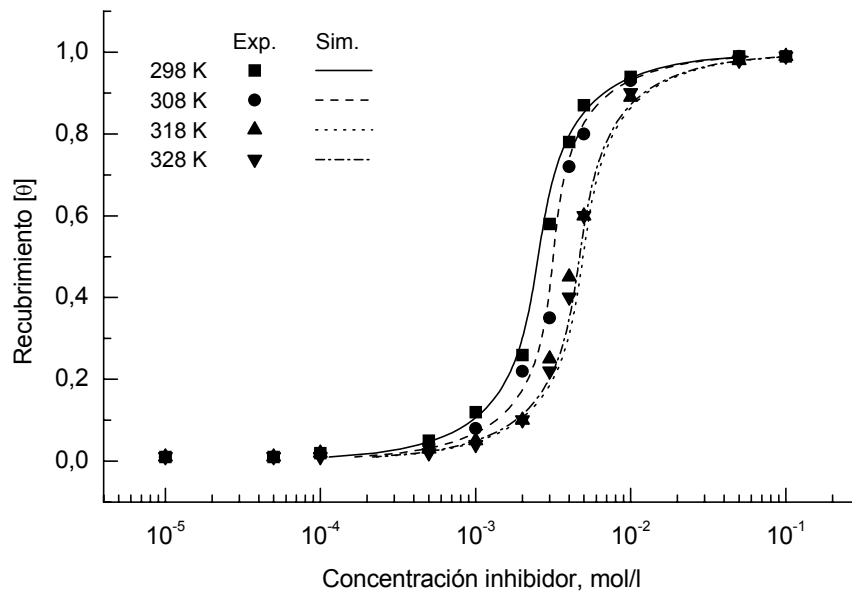


Figura C-28. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Benzotriazol (BTA) en solución de ácido clorhídrico 1,0 M.

## C.2 ÁCIDO SULFÚRICO

### C.2.1 PODER DE RECUBRIMIENTO DE LA FUCSINA ÁCIDA (FA)

Las Figuras C-29—C-35 muestran el poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente al logaritmo de la concentración —isoterma de adsorción— de la Fucsina Ácida (FA) para las cuatro temperaturas ensayadas (298, 308, 318 y 328 K) y en solución de ácido sulfúrico. Las figuras incluyen los datos experimentales (■, ●, ▲, ▼) y los simulados (—, ---, ···, -·-). La simulación se realizó utilizando la ecuación de *Frumkin*.

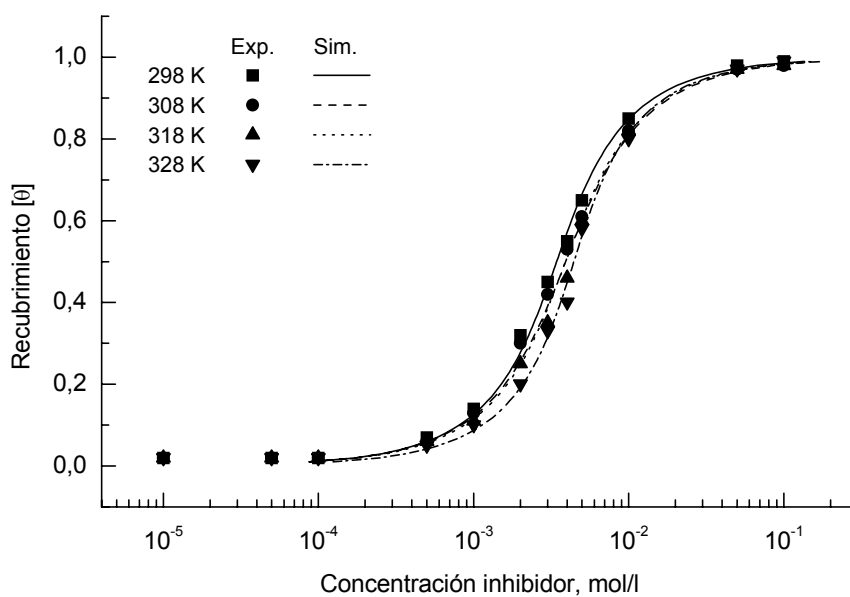


Figura C-29. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fucsina Ácida (FA) en solución de ácido sulfúrico 0,001 M.

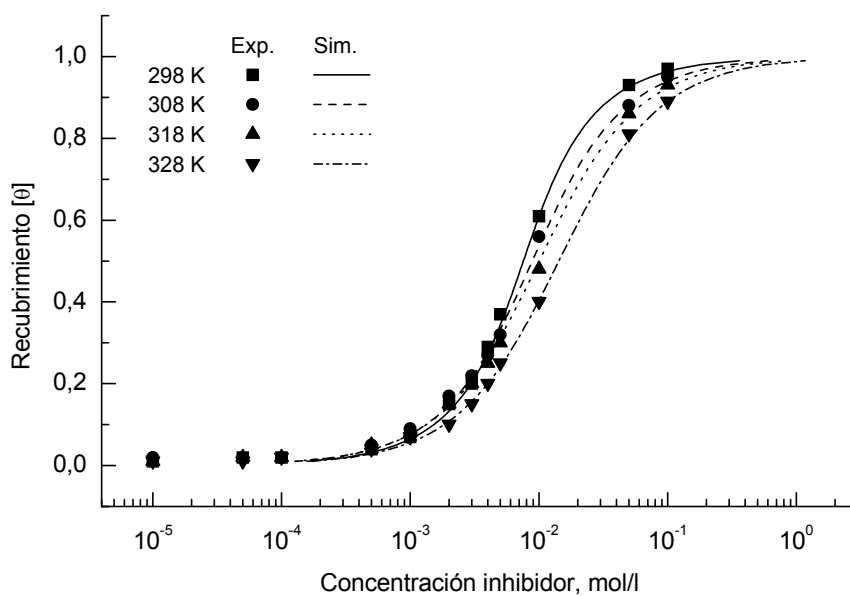


Figura C-30. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fucsina Ácida (FA) en solución de ácido sulfúrico 0,005 M.

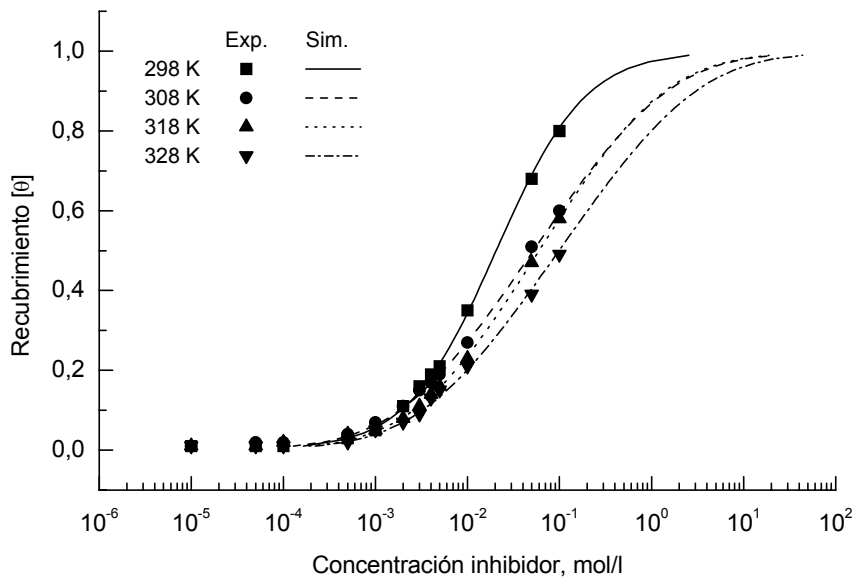


Figura C-31. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fucsina Ácida (FA) en solución de ácido sulfúrico 0,01 M.

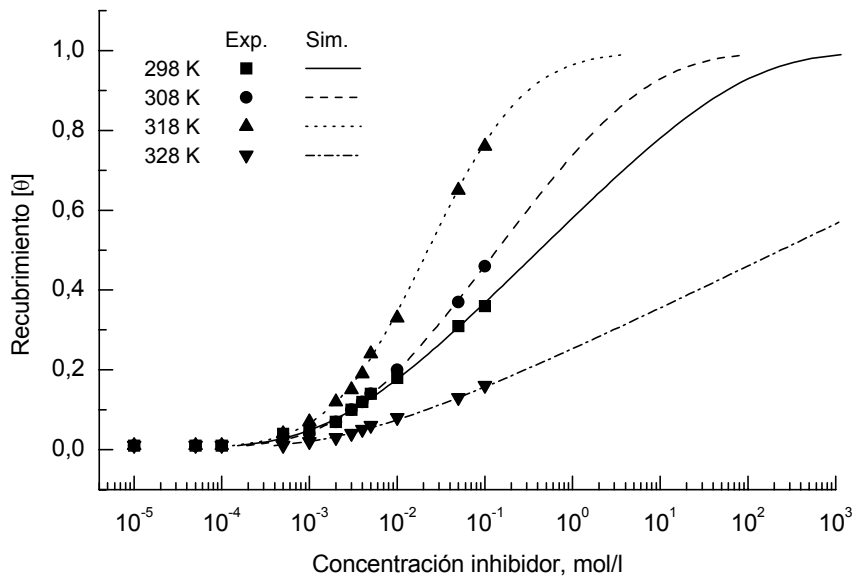


Figura C-32. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fucsina Ácida (FA) en solución de ácido sulfúrico 0,05 M.

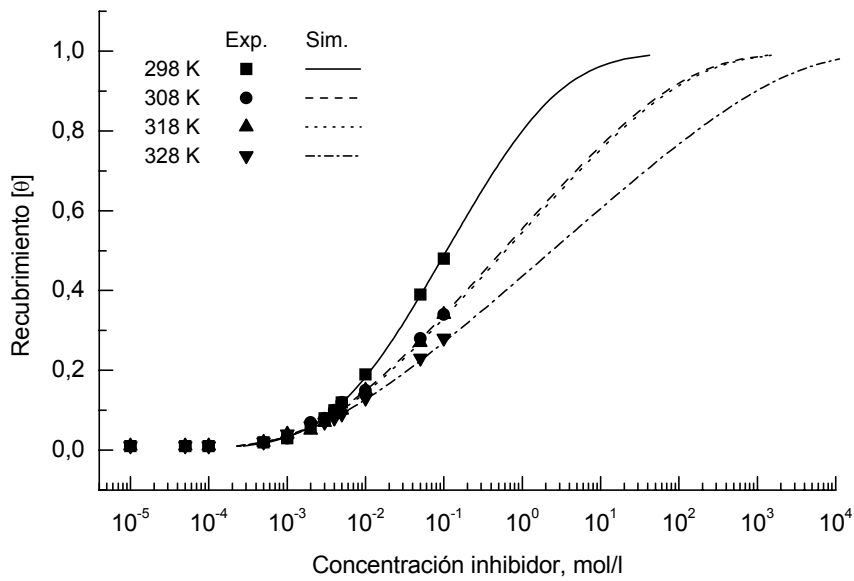


Figura C-33. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fucsina Ácida (FA) en solución de ácido sulfúrico 0,1 M.

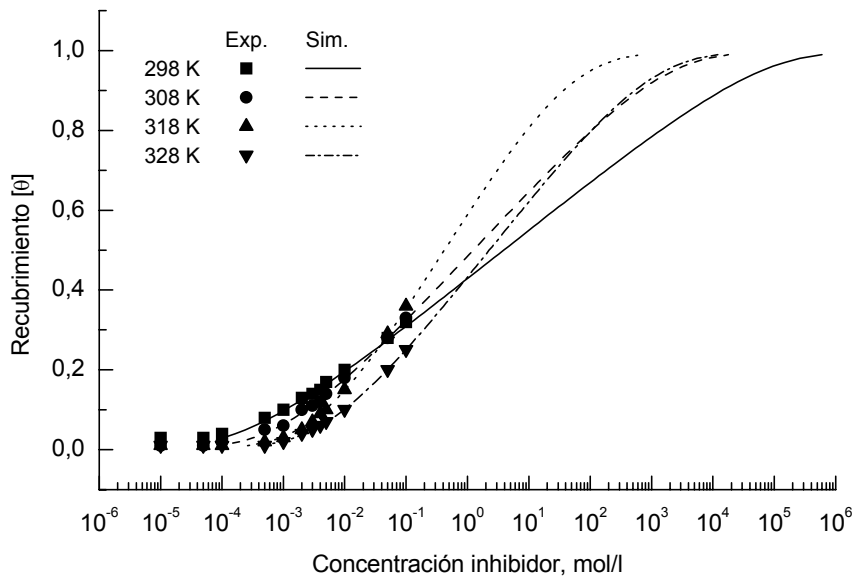


Figura C-34. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fucsina Ácida (FA) en solución de ácido sulfúrico 0,5 M.

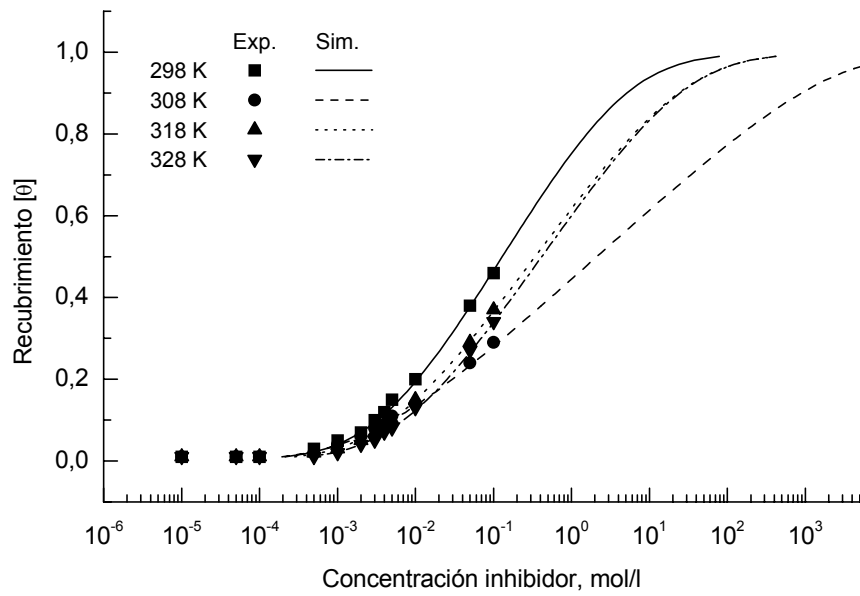


Figura C-35. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fucsina Ácida (FA) en solución de ácido sulfúrico 1,0 M.



### C.2.2 PODER DE RECUBRIMIENTO DE LA FUCSINA BÁSICA (FB)

Las Figuras C-36—C-42 muestran el poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente al logaritmo de la concentración —isoterma de adsorción— de la Fucsina Básica (FB) para las cuatro temperaturas ensayadas (298, 308, 318 y 328 K) y en solución de ácido sulfúrico. Las figuras incluyen los datos experimentales (■, ●, ▲, ▼) y los simulados (—, ---, ···, -·-). La simulación se realizó utilizando la ecuación de *Frumkin*.

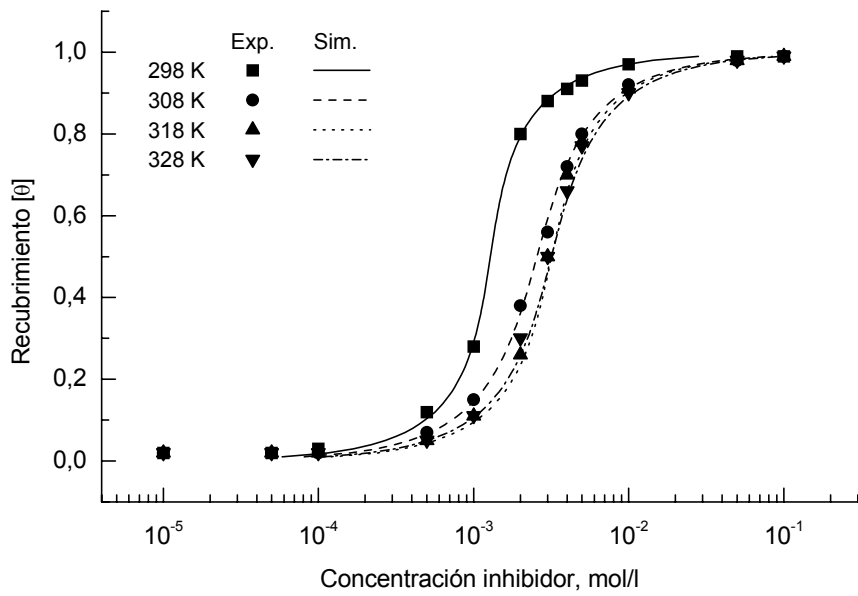


Figura C-36. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fucsina Básica (FB) en solución de ácido sulfúrico 0,001 M.

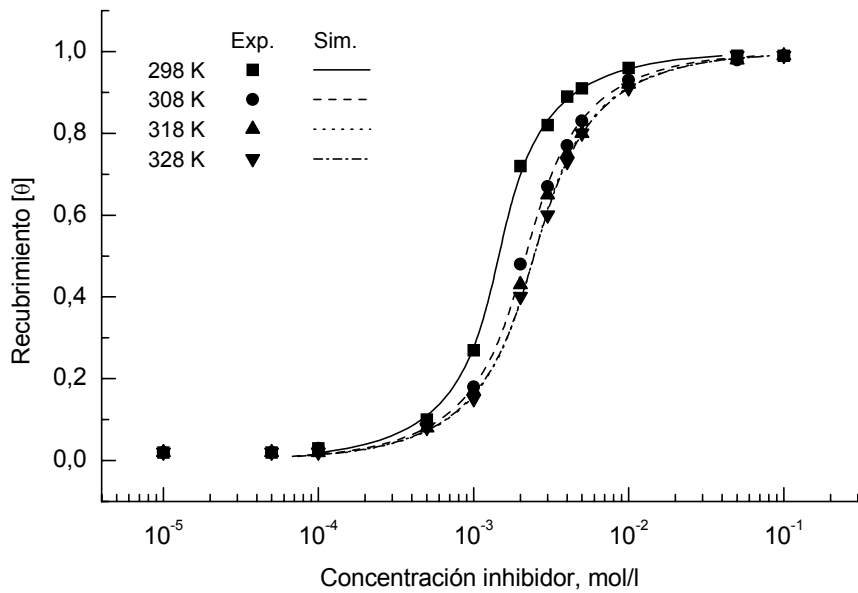


Figura C-37. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fucsina Básica (FB) en solución de ácido sulfúrico 0,005 M.

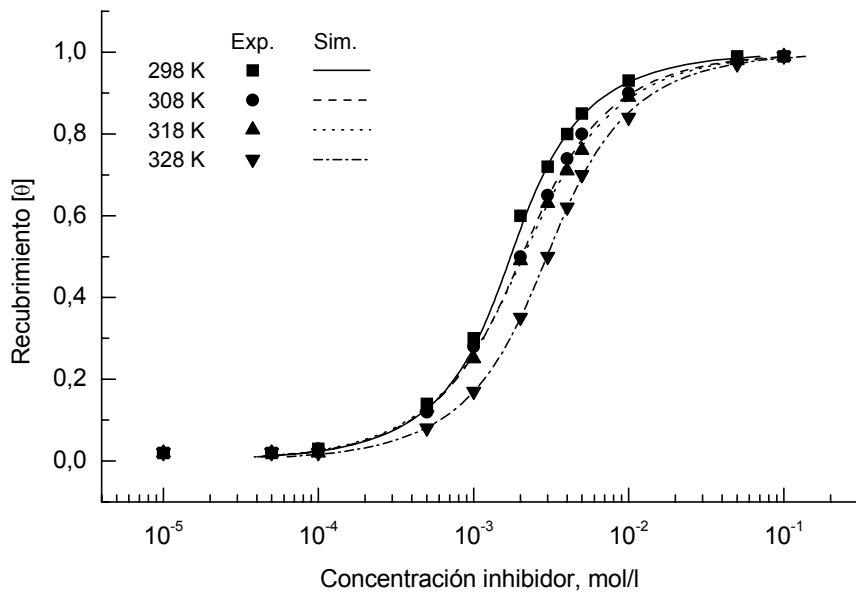


Figura C-38. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fucsina Básica (FB) en solución de ácido sulfúrico 0,01 M.

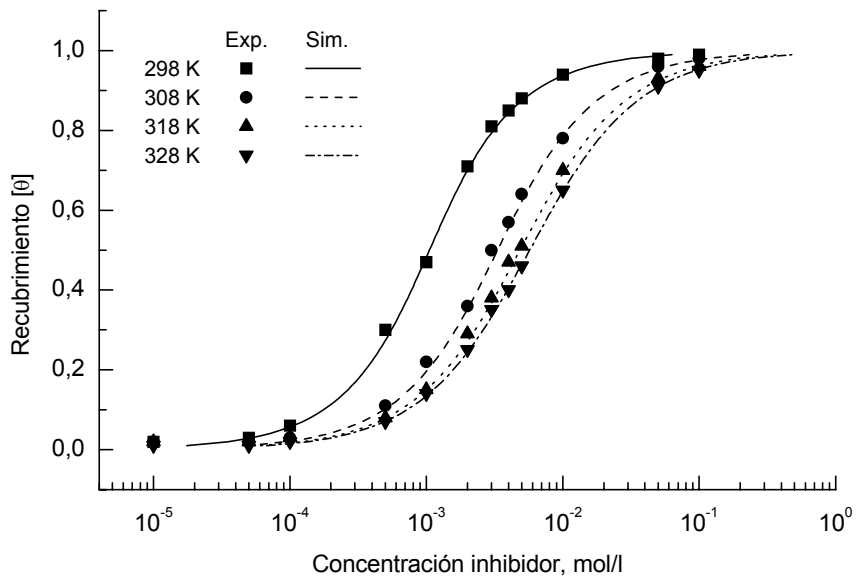


Figura C-39. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fucsina Básica (FB) en solución de ácido sulfúrico 0,05 M.

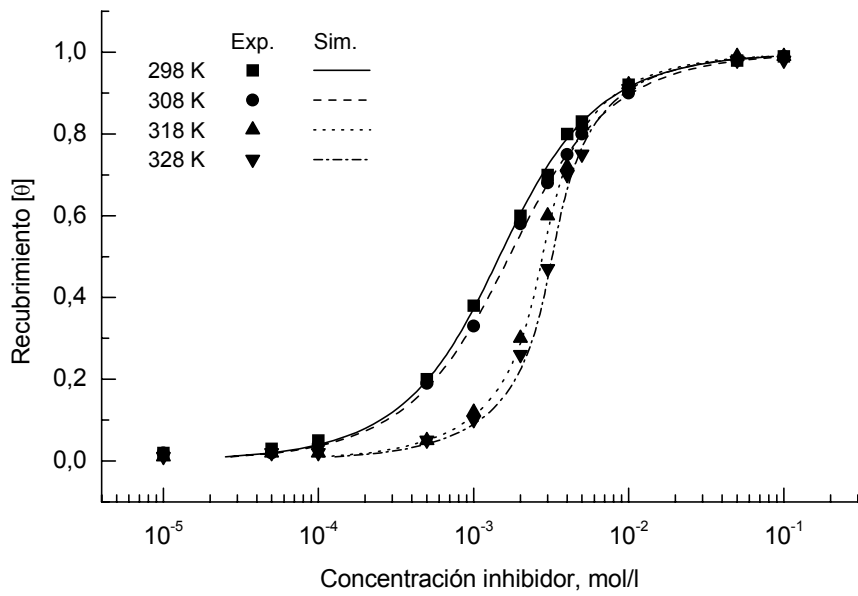


Figura C-40. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fucsina Básica (FB) en solución de ácido sulfúrico 0,1 M.

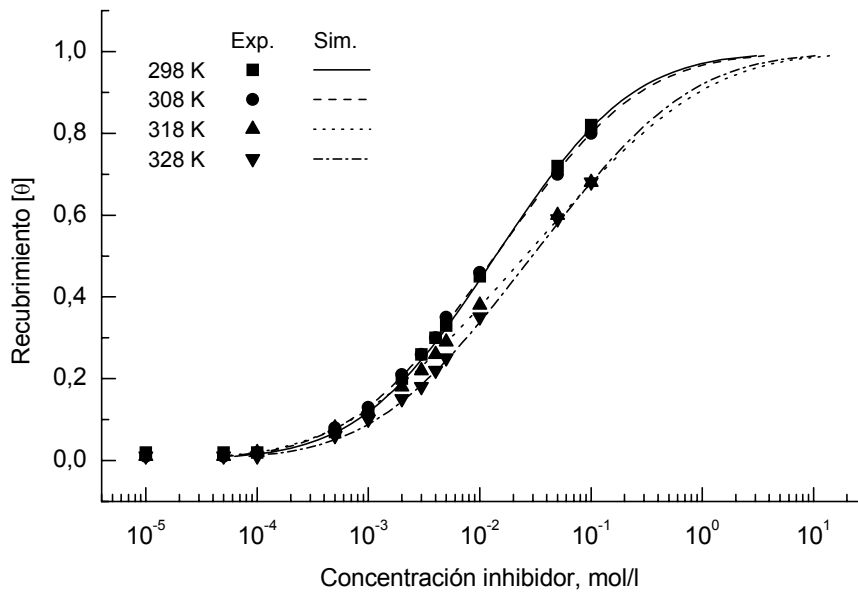


Figura C-41. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fucsina Básica (FB) en solución de ácido sulfúrico 0,5 M.

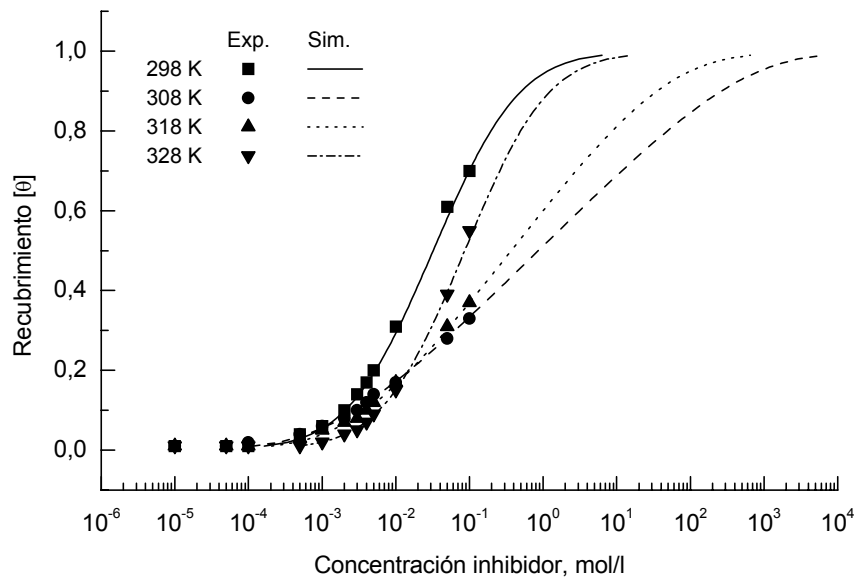


Figura C-42. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fucsina Básica (FB) en solución de ácido sulfúrico 1,0 M.

### C.2.3 PODER DE RECUBRIMIENTO DEL FAST GREEN (FG)

Las Figuras C-43—C-49 muestran el poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente al logaritmo de la concentración —isoterma de adsorción— del Fast Green (FG) para las cuatro temperaturas ensayadas (298, 308, 318 y 328 K) y en solución de ácido sulfúrico. Las figuras incluyen tanto los datos experimentales (■, ●, ▲, ▼) como los simulados (—, ---, ···, -·-). La simulación se realizó utilizando la ecuación de *Frumkin*.

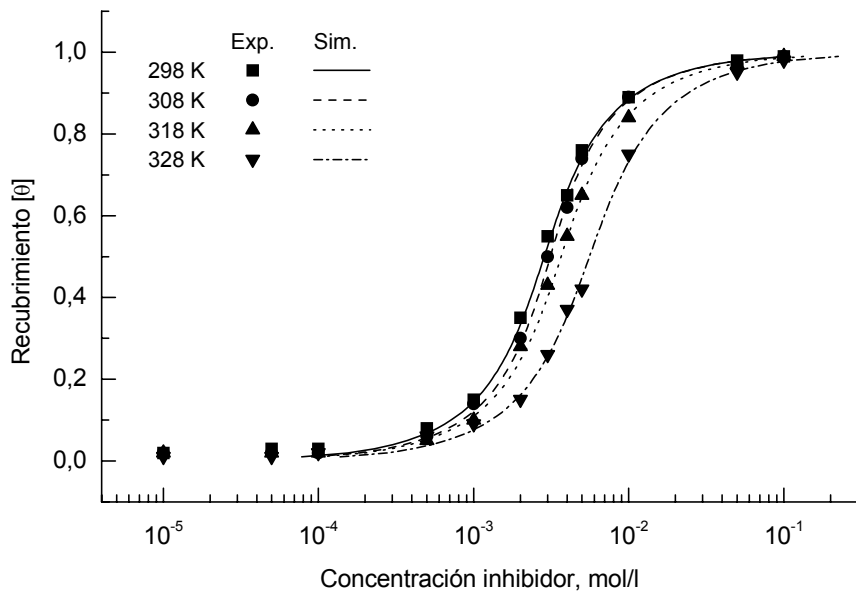


Figura C-43. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fast Green (FG) en solución de ácido sulfúrico 0,001 M.

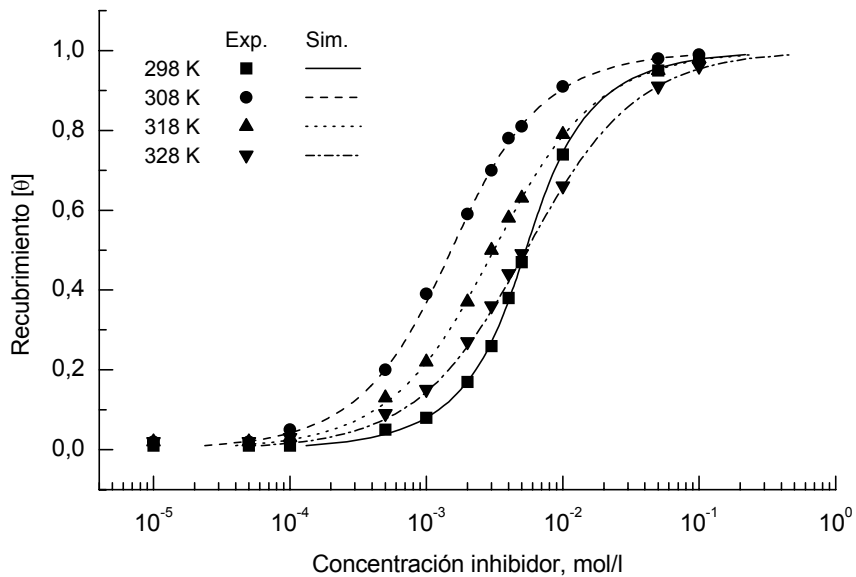


Figura C-44. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fast Green (FG) en solución de ácido sulfúrico 0,005 M.

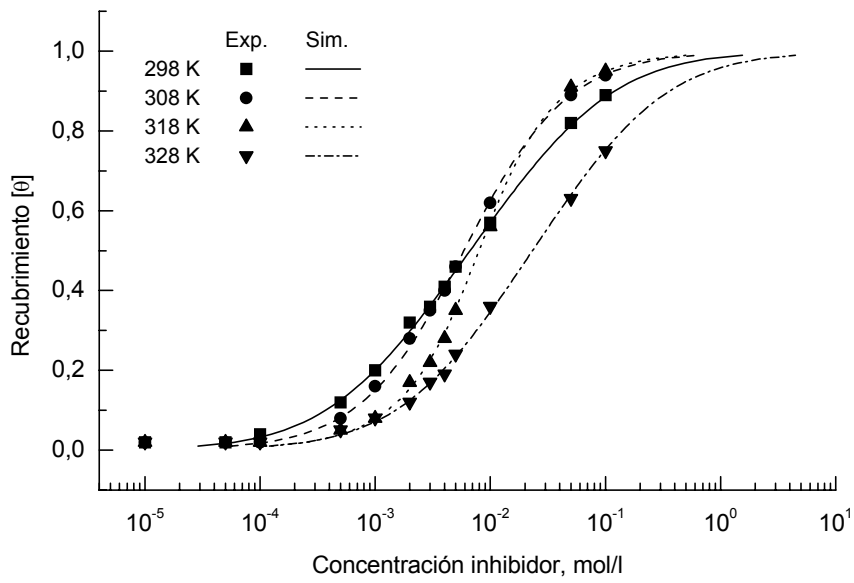


Figura C-45. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fast Green (FG) en solución de ácido sulfúrico 0,01 M.

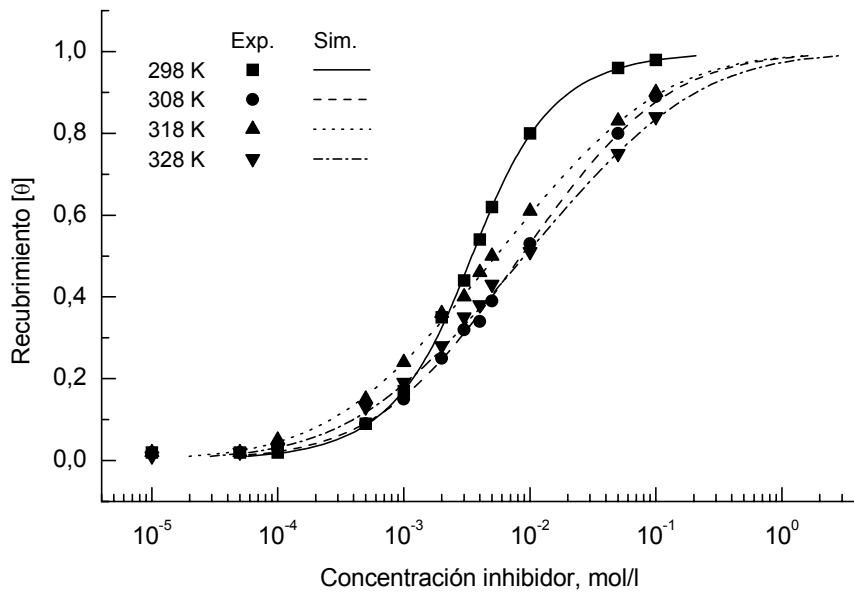


Figura C-46. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fast Green (FG) en solución de ácido sulfúrico 0,05 M.



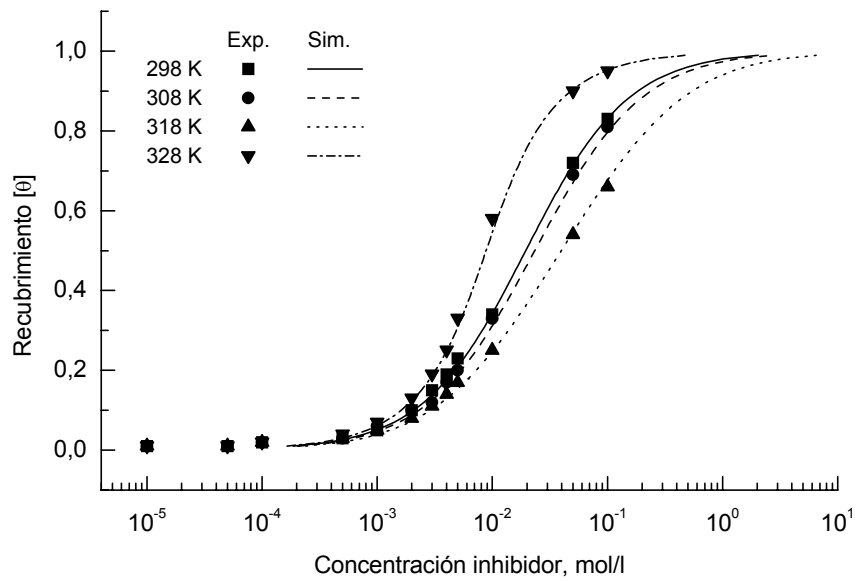


Figura C-47. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fast Green (FG) en solución de ácido sulfúrico 0,1 M.

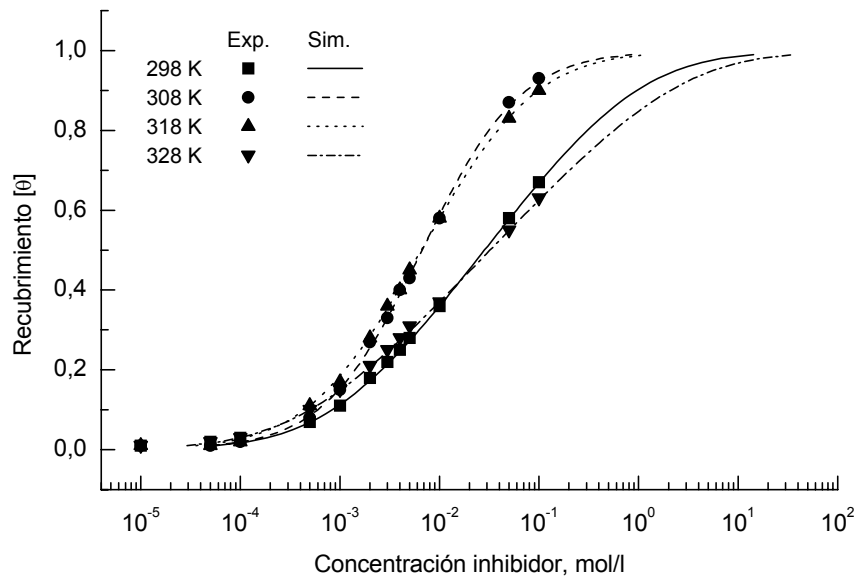


Figura C-48. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fast Green (FG) en solución de ácido sulfúrico 0,5 M.

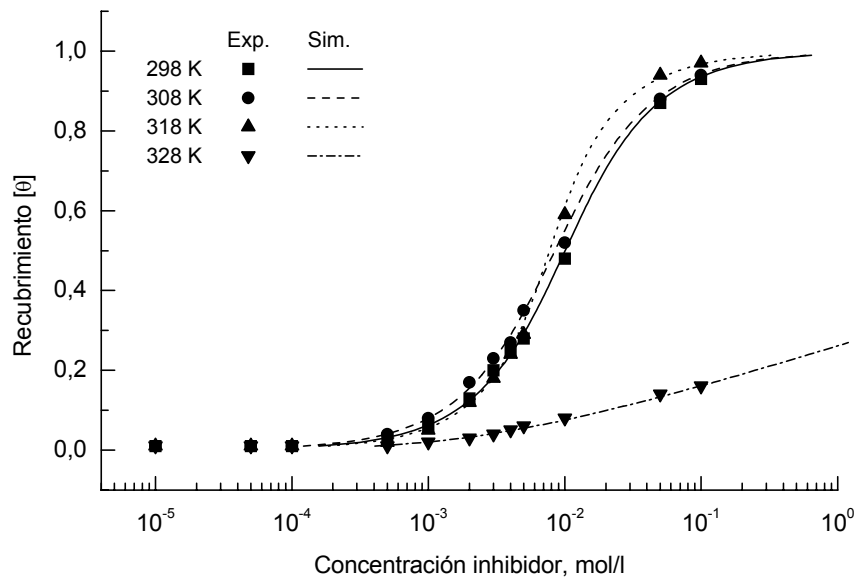


Figura C-49. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fast Green (FG) en solución de ácido sulfúrico 1,0 M.

#### C.2.4 PODER DE RECUBRIMIENTO DEL BENZOTRIAZOL (BTA)

Las Figuras C-50—C-56 muestran el poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente al logaritmo de la concentración —isoterma de adsorción— del Benzotriazol (BTA) para las cuatro temperaturas ensayadas (298, 308, 318 y 328 K) y en solución de ácido sulfúrico. Las figuras incluyen los datos experimentales (■, ●, ▲, ▼) y los simulados (—, ---, ⋯, - -). La simulación se realizó utilizando la ecuación de *Frumkin*.

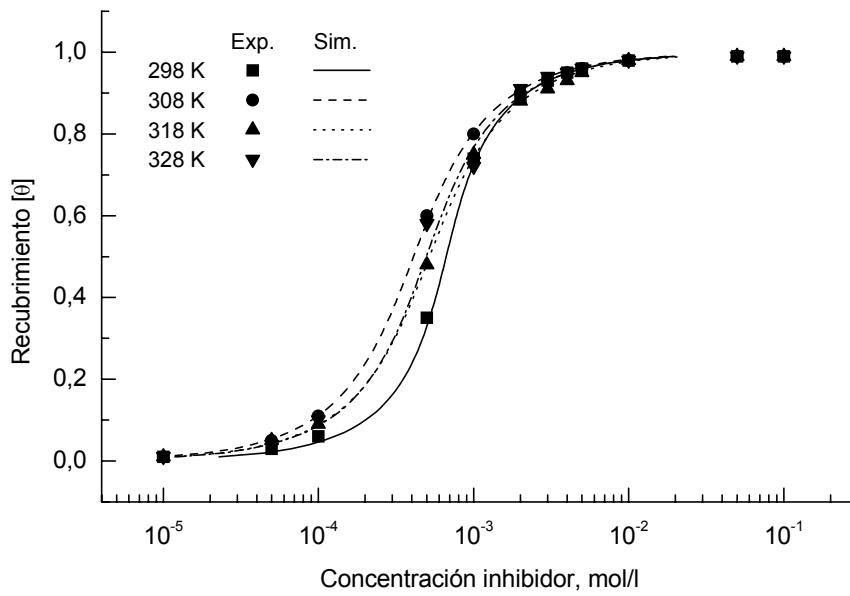


Figura C-50. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Benzotriazol (BTA) en solución de ácido sulfúrico 0,001 M.

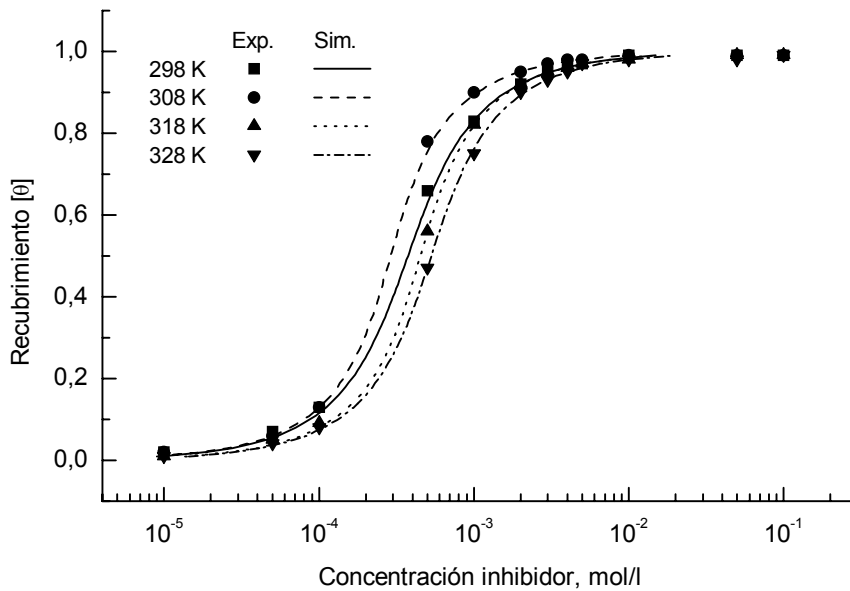


Figura C-51. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Benzotriazol (BTA) en solución de ácido sulfúrico 0,005 M.

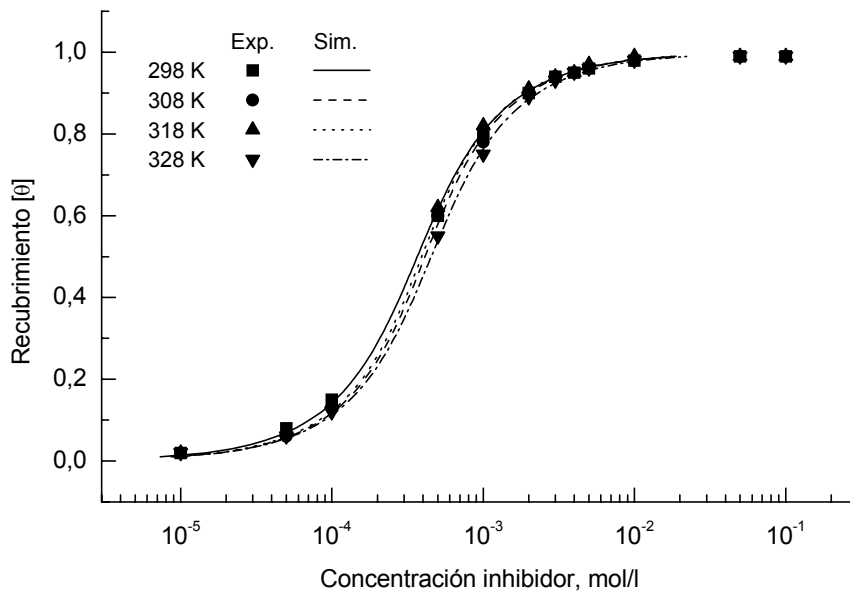


Figura C-52. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Benzotriazol (BTA) en solución de ácido sulfúrico 0,01 M.

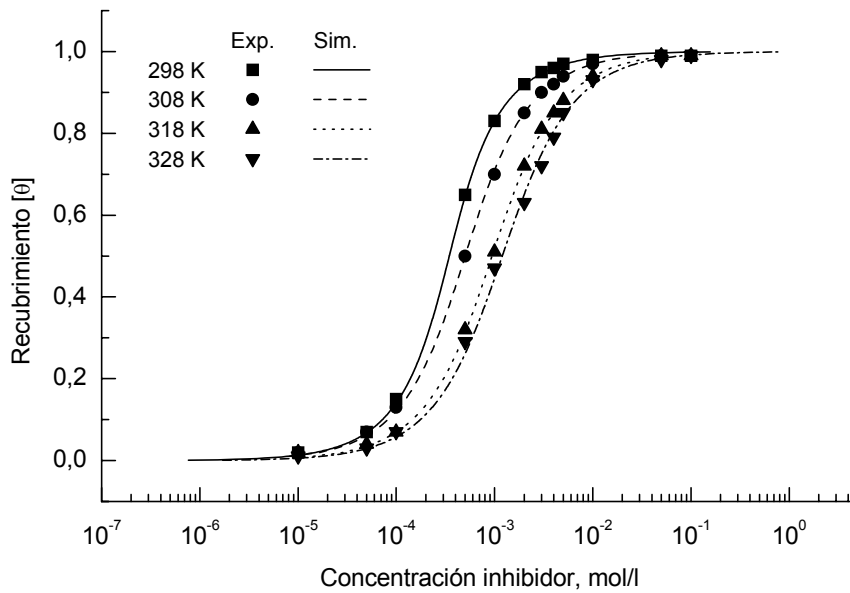


Figura C-53. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Benzotriazol (BTA) en solución de ácido sulfúrico 0,05 M.

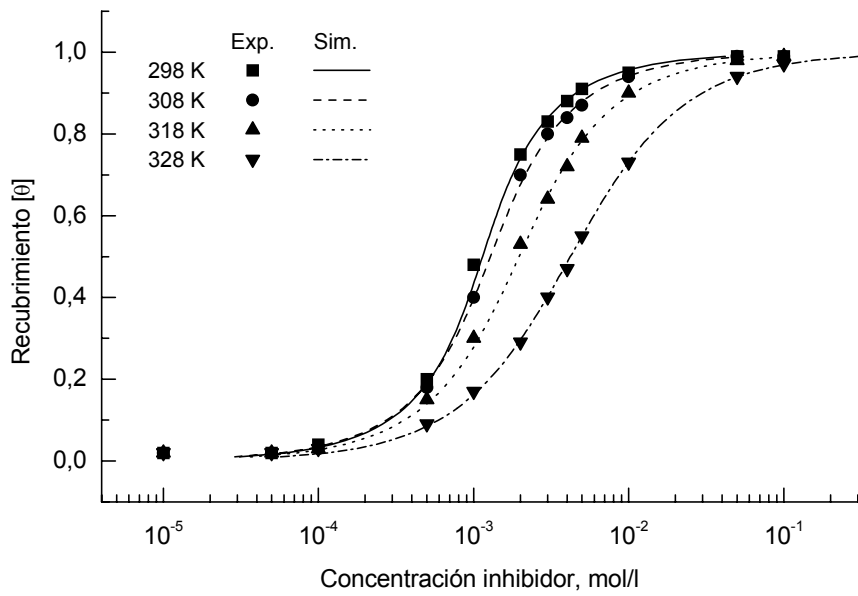


Figura C-54. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Benzotriazol (BTA) en solución de ácido sulfúrico 0,1 M.

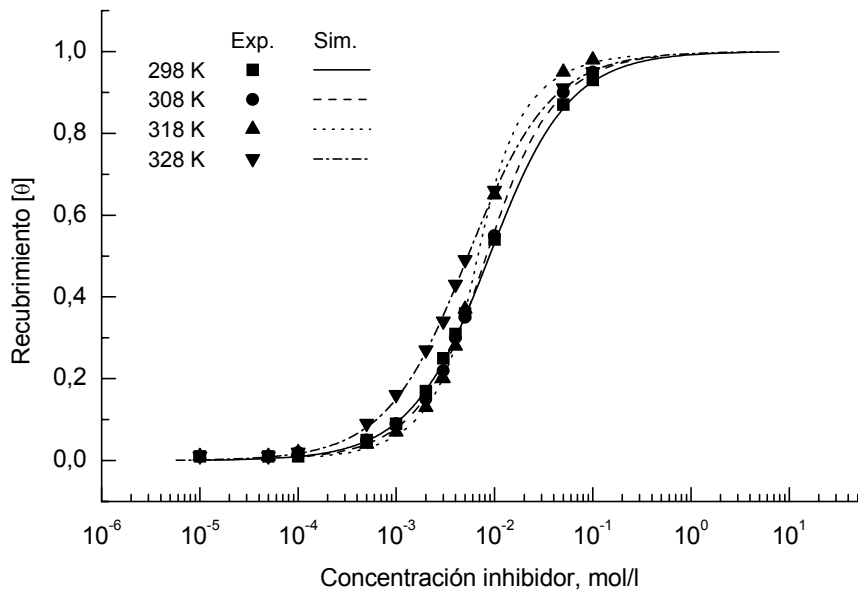


Figura C-55. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Benzotriazol (BTA) en solución de ácido sulfúrico 0,5 M.

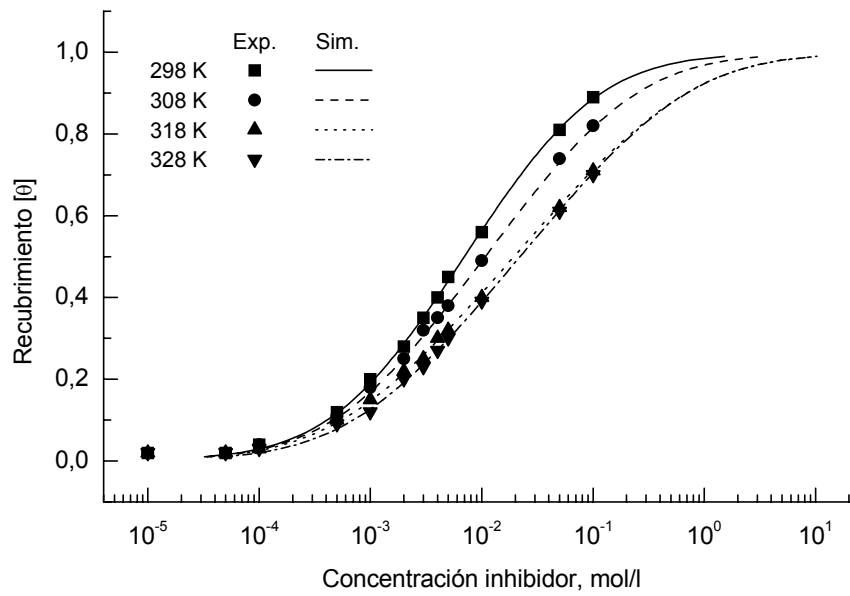


Figura C-56. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Benzotriazol (BTA) en solución de ácido sulfúrico 1,0 M.

### C.3 ÁCIDO CÍTRICO

#### C.3.1 PODER DE RECUBRIMIENTO DE LA FUCSINA ÁCIDA (FA)

Las Figuras C-57—C-63 muestran el poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente al logaritmo de la concentración —isoterma de adsorción— de la Fucsina Ácida (FA) para las cuatro temperaturas ensayadas (298, 308, 318 y 328 K) y en solución de ácido cítrico. Las figuras incluyen tanto los datos experimentales (■, ●, ▲, ▼) como los simulados (—, ---, ···, -·-). La simulación se realizó utilizando la ecuación de *Frumkin*.



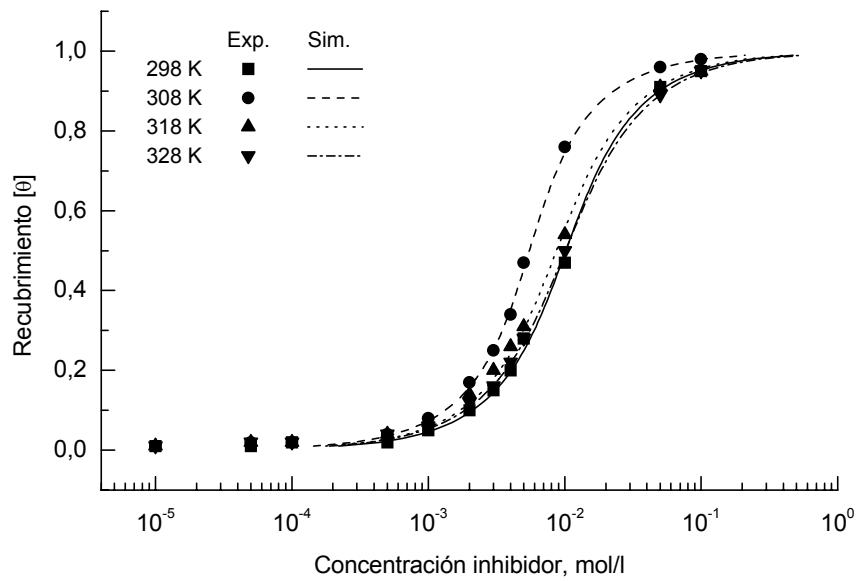


Figura C-57. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fucsina Ácida (FA) en solución de ácido cítrico 0,001 M.

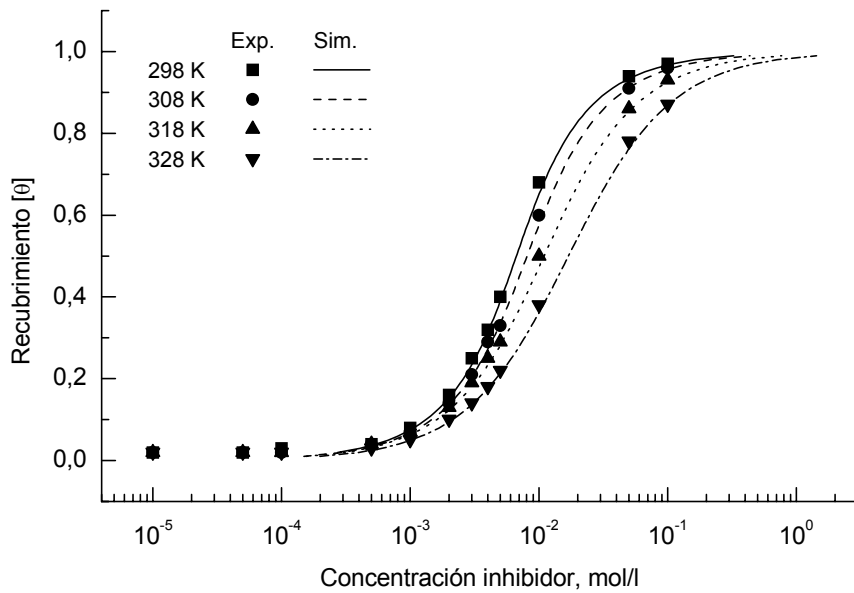


Figura C-58. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fucsina Ácida (FA) en solución de ácido cítrico 0,005 M.

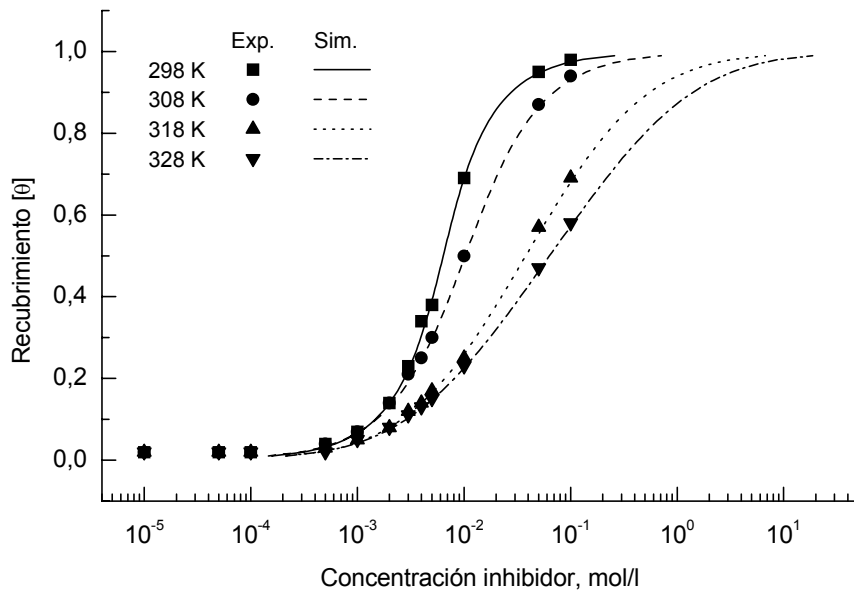


Figura C-59. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fucsina Ácida (FA) en solución de ácido cítrico 0,01 M.

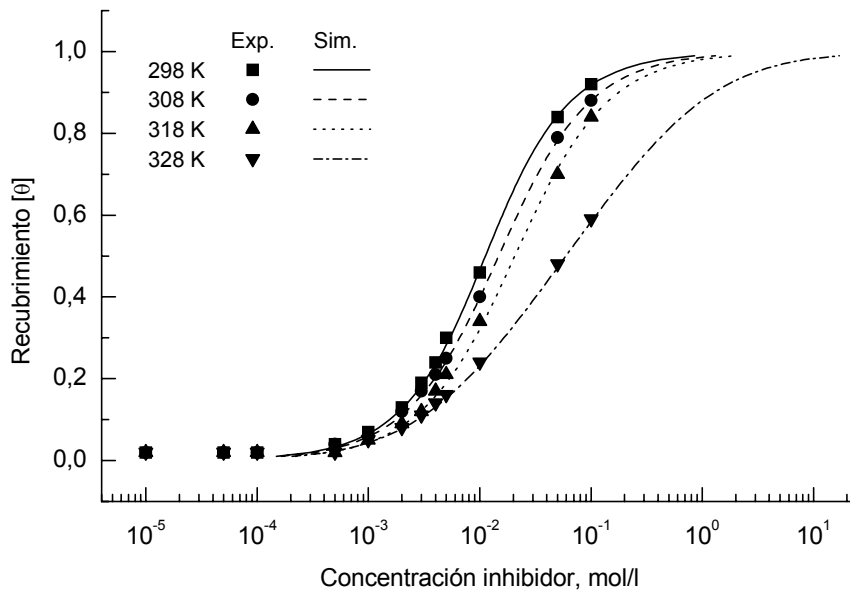


Figura C-60. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fucsina Ácida (FA) en solución de ácido cítrico 0,05 M.

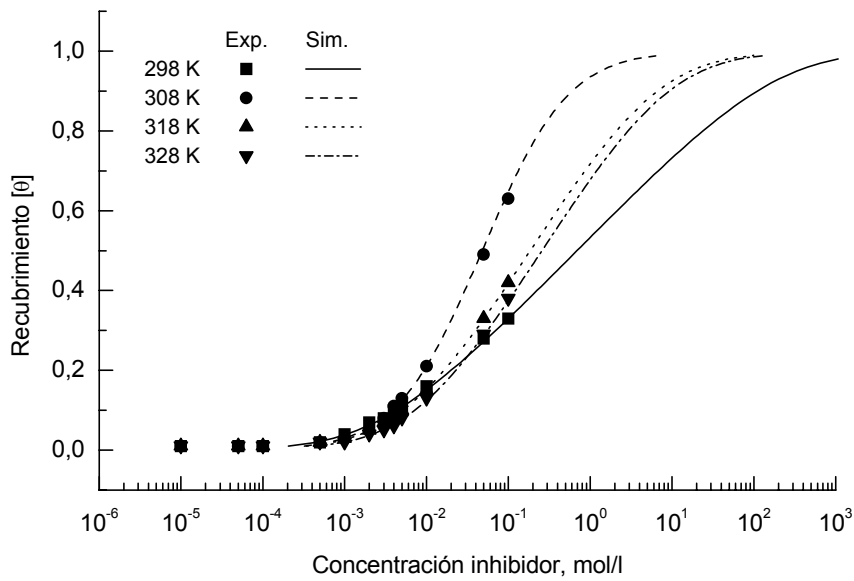


Figura C-61. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fucsina Ácida (FA) en solución de ácido cítrico 0,1 M.

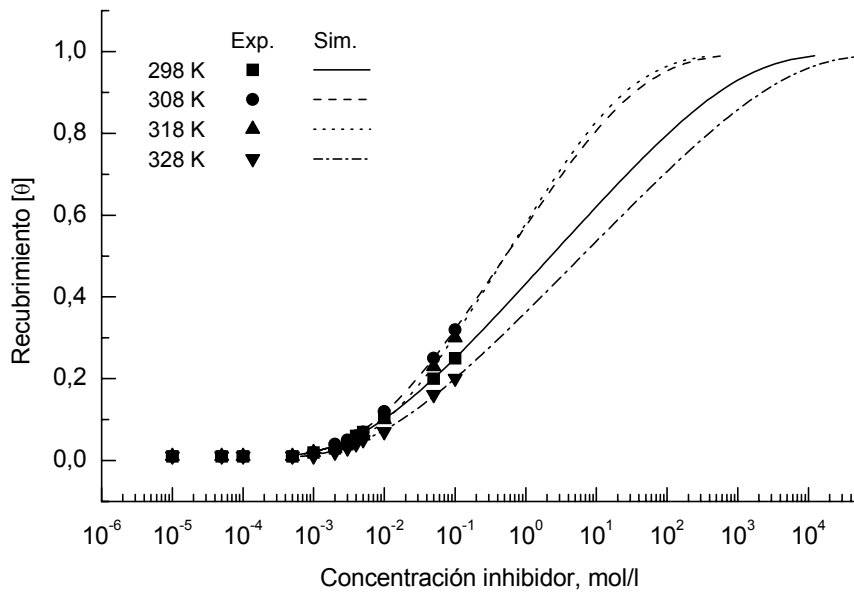


Figura C-62. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fucsina Ácida (FA) en solución de ácido cítrico 0,5 M.

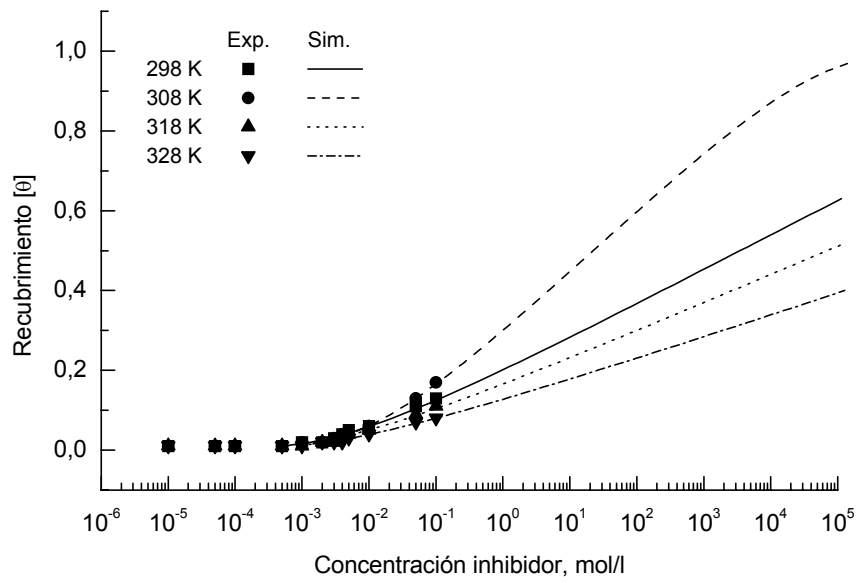


Figura C-63. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fucsina Ácida (FA) en solución de ácido cítrico 1,0 M.

### C.3.2 PODER DE RECUBRIMIENTO DE LA FUCSINA BÁSICA (FB)

Las Figuras C-64—C-70 muestran el poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente al logaritmo de la concentración —isoterma de adsorción— de la Fucsina Básica (FB) para las cuatro temperaturas ensayadas (298, 308, 318 y 328 K) y en solución de ácido cítrico. Las figuras incluyen tanto los datos experimentales (■, ●, ▲, ▼) como los simulados (—, ---, ···, -·-). La simulación se realizó utilizando la ecuación de *Frumkin*.

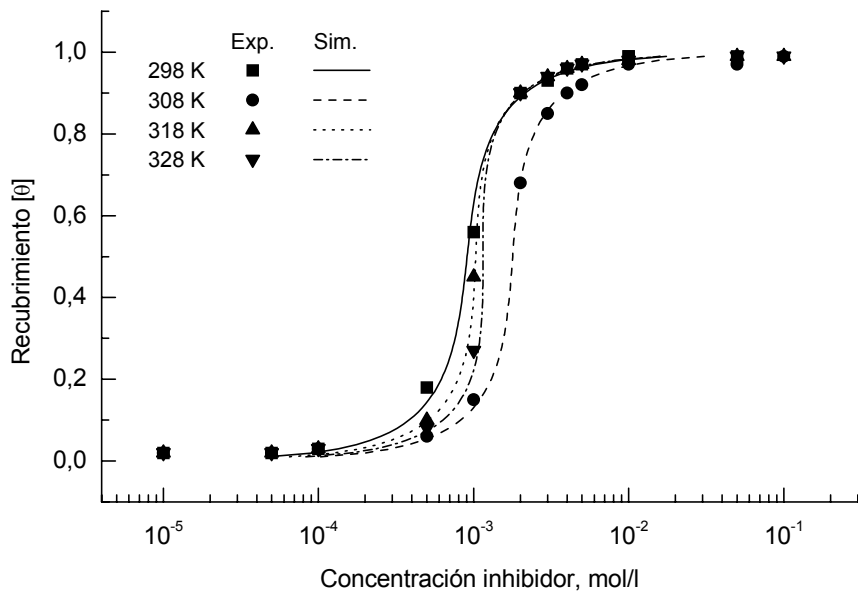


Figura C-64. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fucsina Básica (FB) en solución de ácido cítrico 0,001 M.

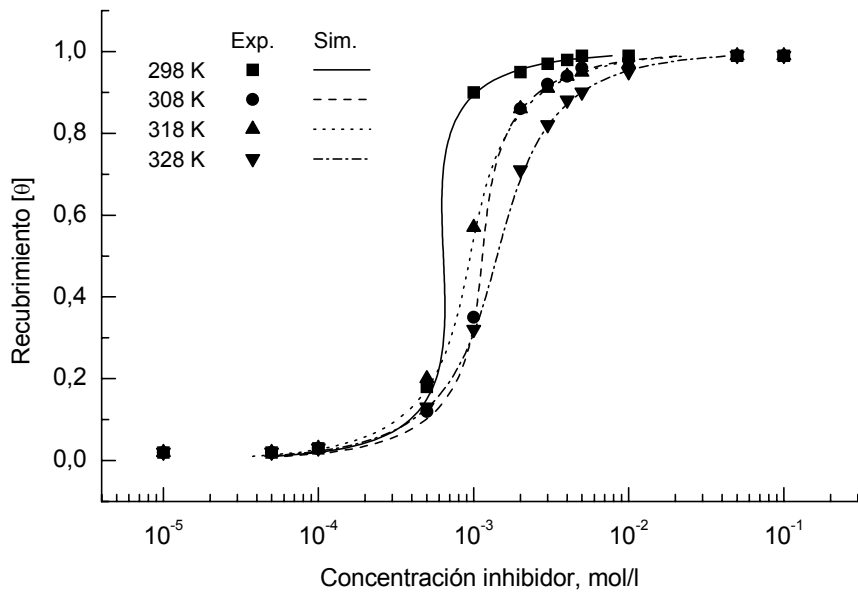


Figura C-65. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fucsina Básica (FB) en solución de ácido cítrico 0,005 M.

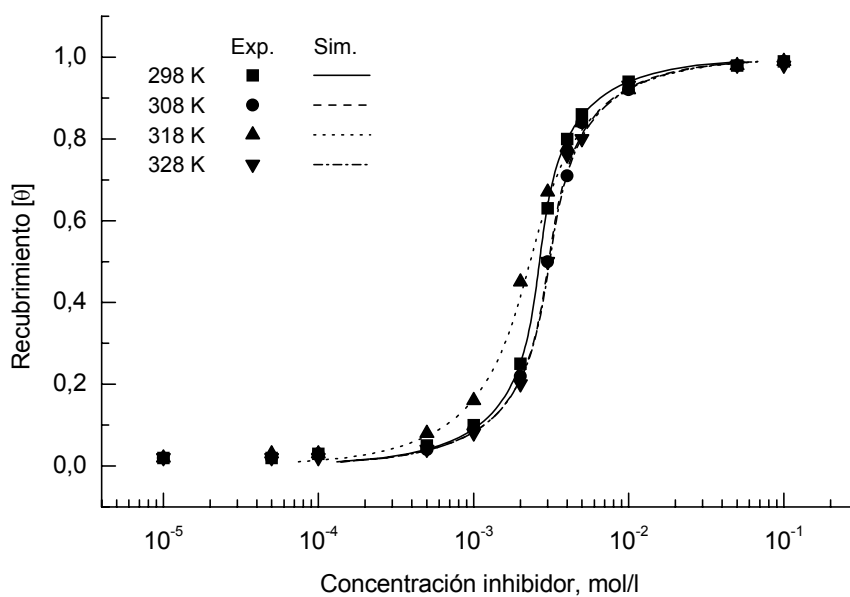


Figura C-66. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fucsina Básica (FB) en solución de ácido cítrico 0,01 M.

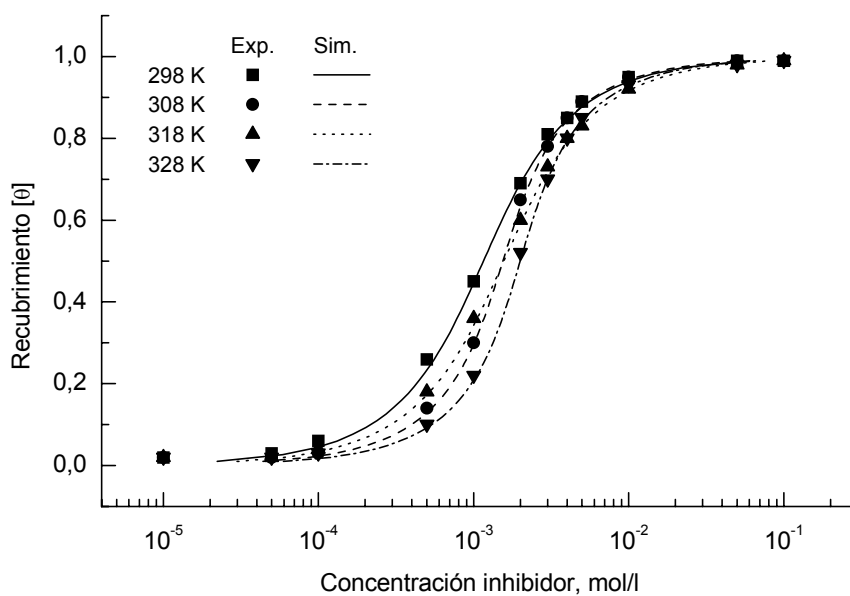


Figura C-67. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fucsina Básica (FB) en solución de ácido cítrico 0,05 M.

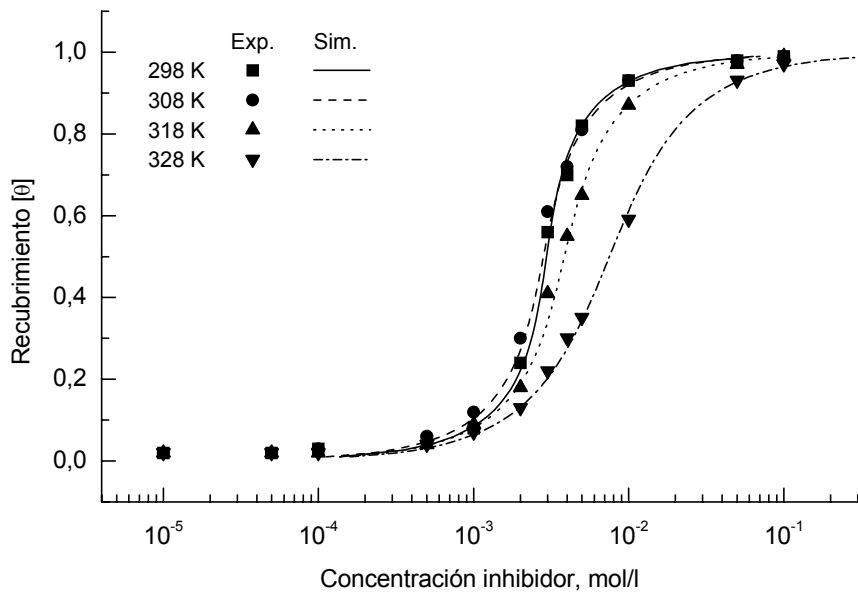


Figura C-68. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fucsina Básica (FB) en solución de ácido cítrico 0,1 M.

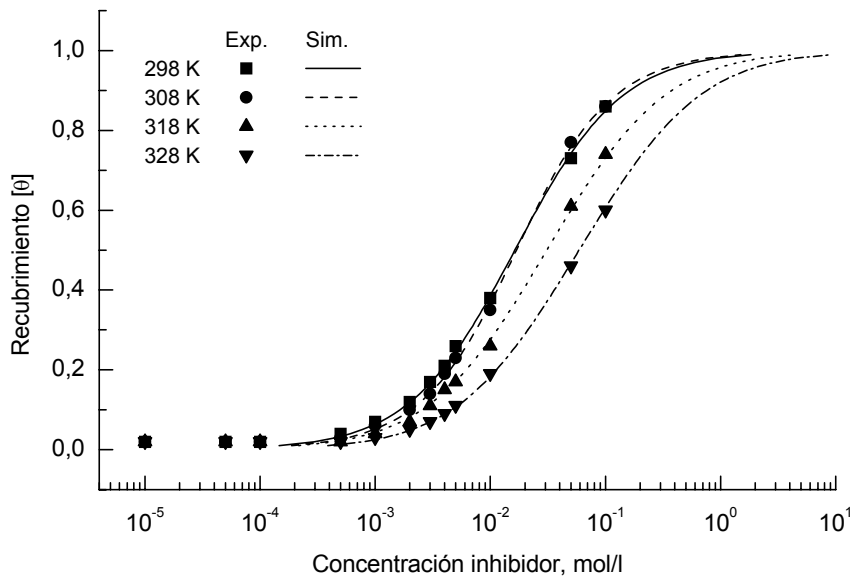


Figura C-69. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fucsina Básica (FB) en solución de ácido cítrico 0,5 M.



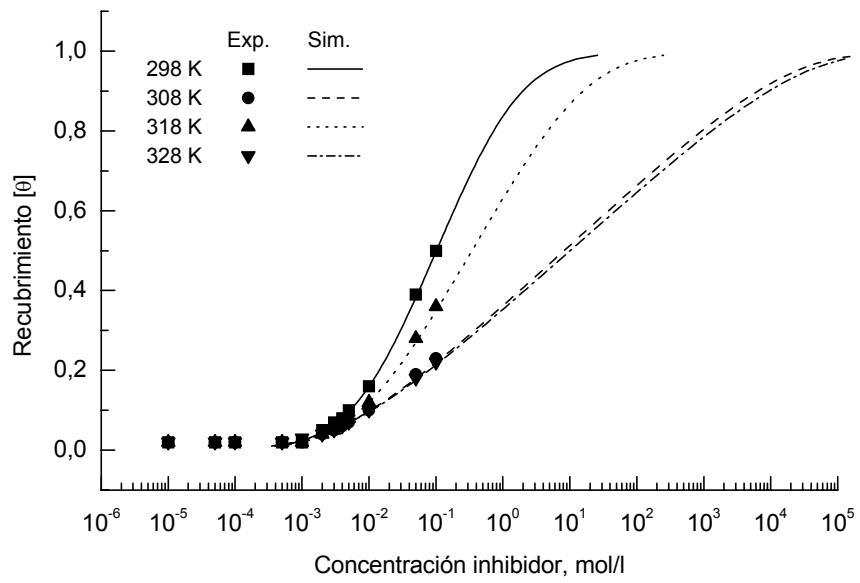


Figura C-70. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fucsina Básica (FB) en solución de ácido cítrico 1,0 M.

### C.3.3 PODER DE RECUBRIMIENTO DEL FAST GREEN (FG)

Las Figuras C-71—C-77 muestran el poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente al logaritmo de la concentración —isoterma de adsorción— del Fast Green (FG) para las cuatro temperaturas ensayadas (298, 308, 318 y 328 K) y en solución de ácido cítrico. Las figuras incluyen tanto los datos experimentales (■, ●, ▲, ▼) como los simulados (—, ---, ···, -·-). La simulación se realizó utilizando la ecuación de *Frumkin*.

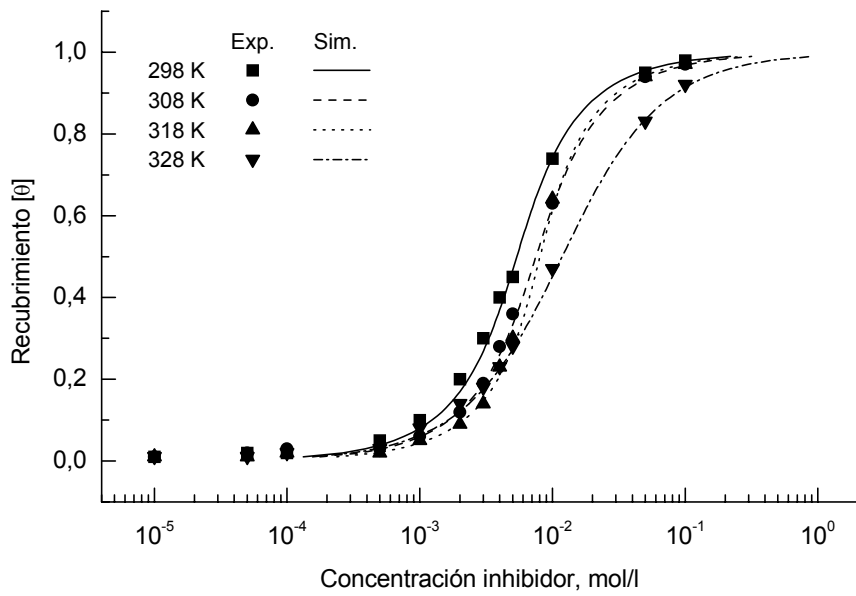


Figura C-71. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fast Green (FG) en solución de ácido cítrico 0,001 M.

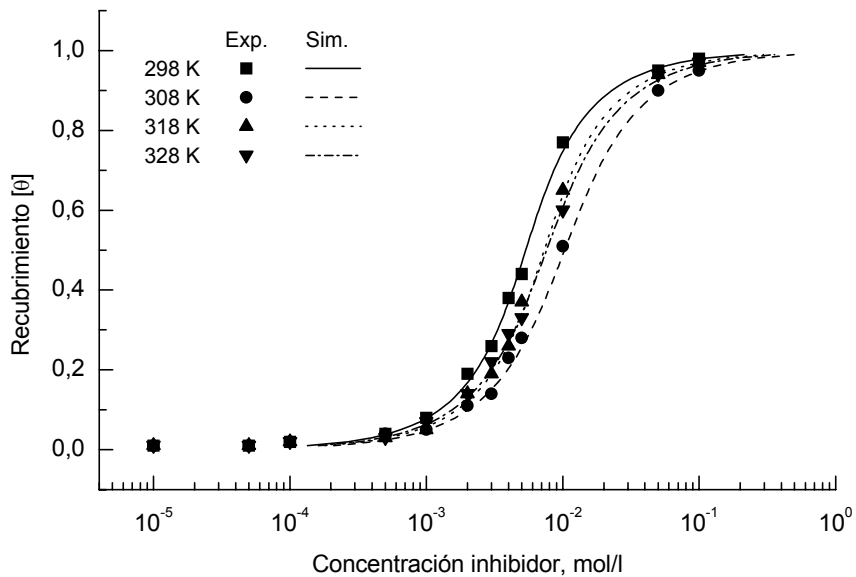


Figura C-72. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fast Green (FG) en solución de ácido cítrico 0,005 M.

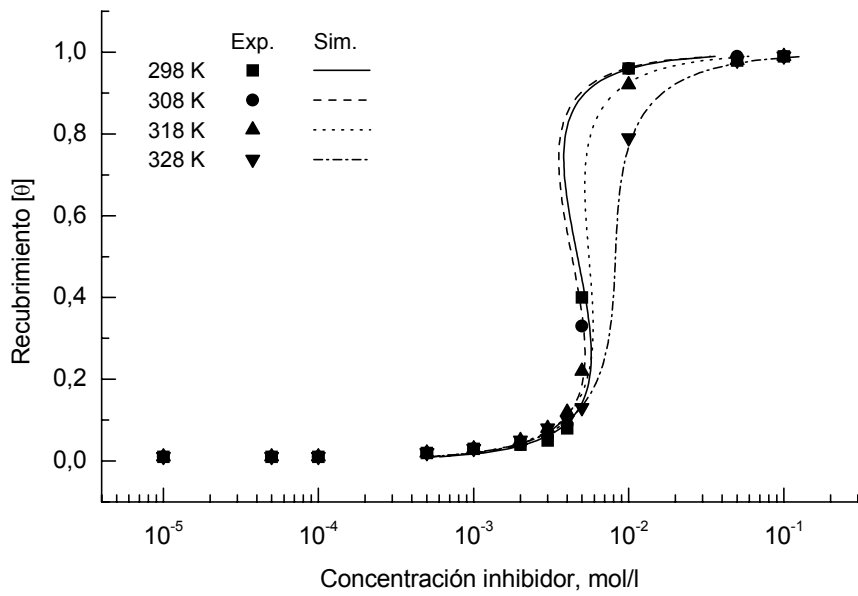


Figura C-73. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fast Green (FG) en solución de ácido cítrico 0,01 M.

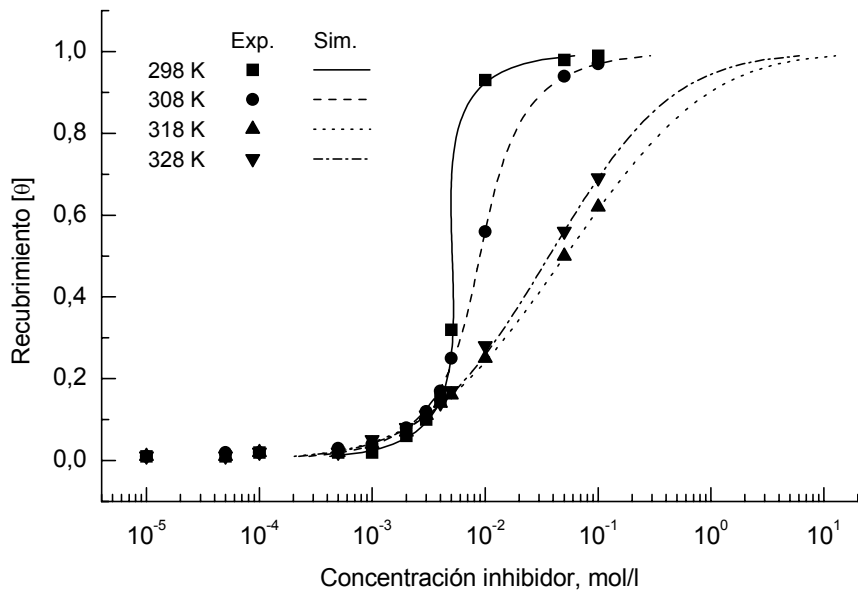


Figura C-74. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fast Green (FG) en solución de ácido cítrico 0,05 M.

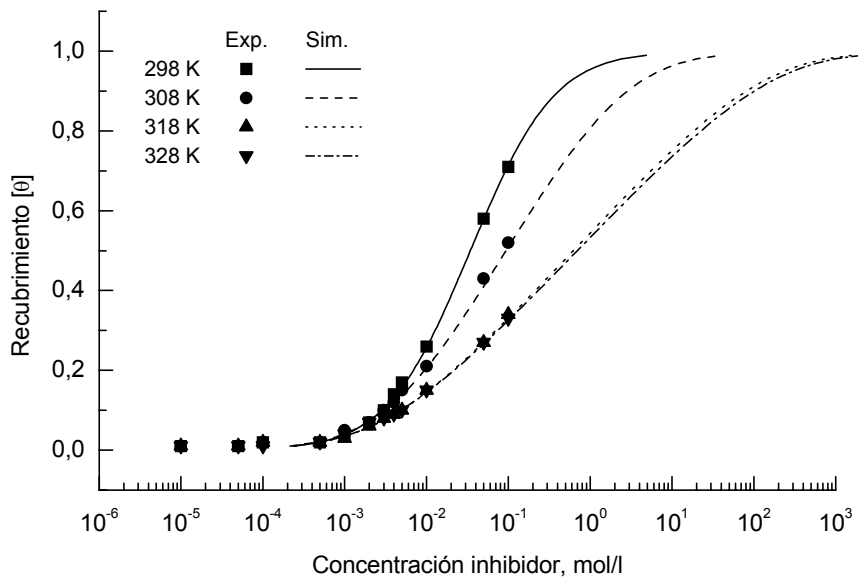


Figura C-75. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fast Green (FG) en solución de ácido cítrico 0,1 M.

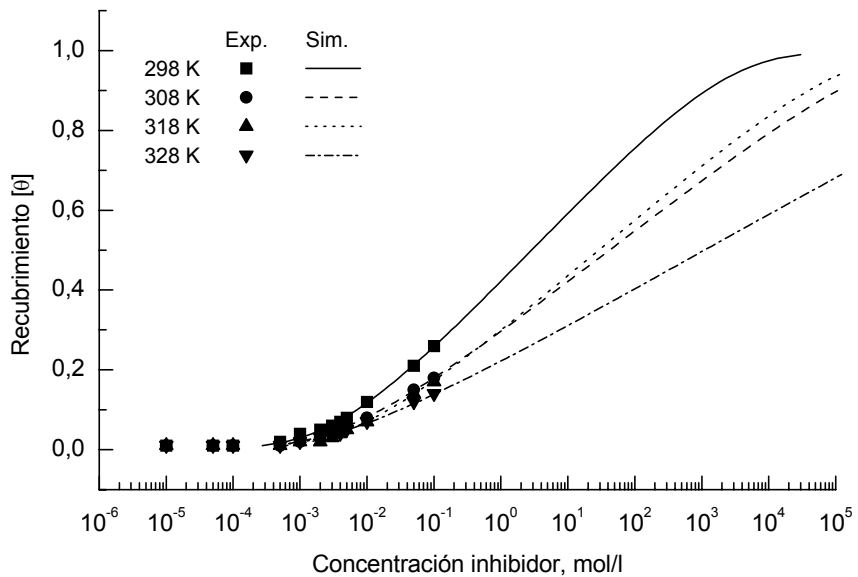


Figura C-76. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fast Green (FG) en solución de ácido cítrico 0,5 M.

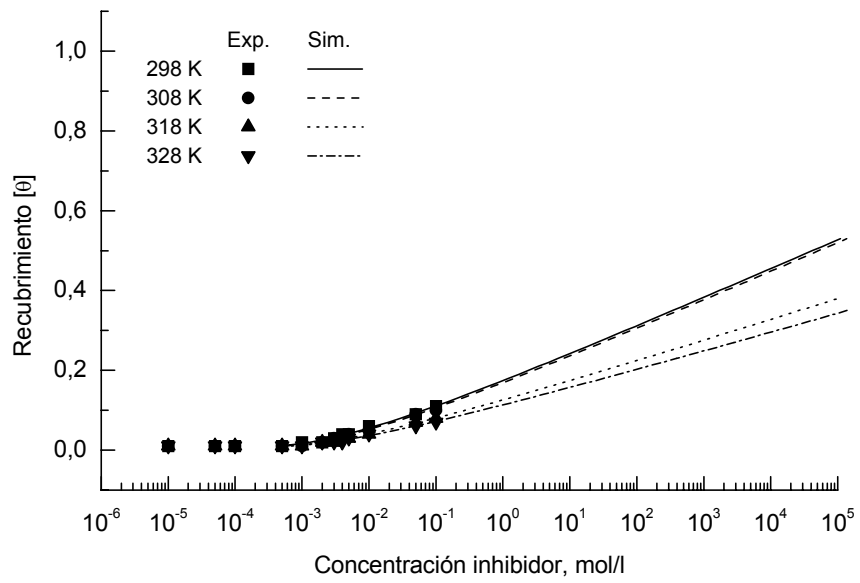


Figura C-77. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Fast Green (FG) en solución de ácido cítrico 1,0 M.

### C.3.4 PODER DE RECUBRIMIENTO DEL BENZOTRIAZOL (BTA)

Las Figuras C-78—C-84 muestran el poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente al logaritmo de la concentración —isoterma de adsorción— del Benzotriazol (BTA) para las cuatro temperaturas ensayadas (298, 308, 318 y 328 K) y en solución de ácido cítrico. Las figuras incluyen tanto los datos experimentales (■, ●, ▲, ▼) como los simulados (—, ---, ···, -·-). La simulación se realizó utilizando la ecuación de *Frumkin*.

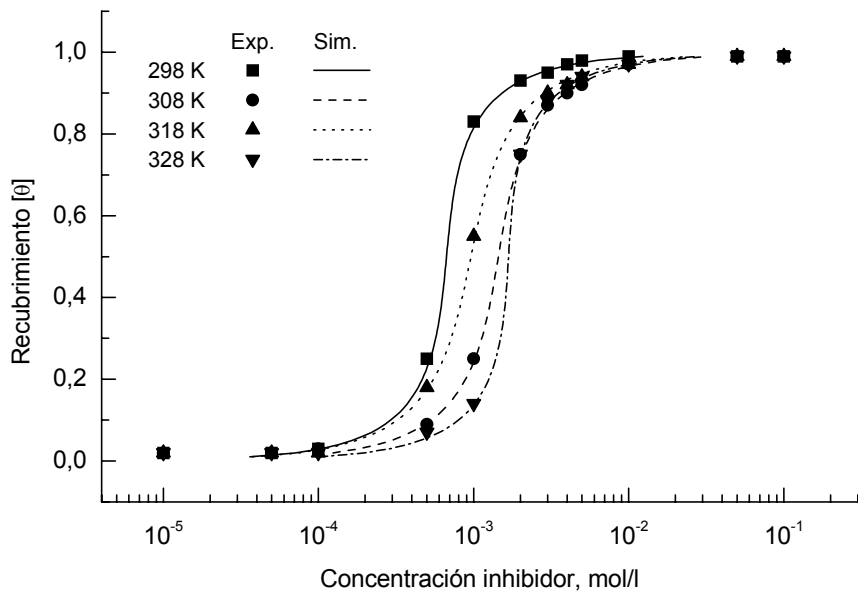


Figura C-78. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Benzotriazol (BTA) en solución de ácido cítrico 0,001 M.

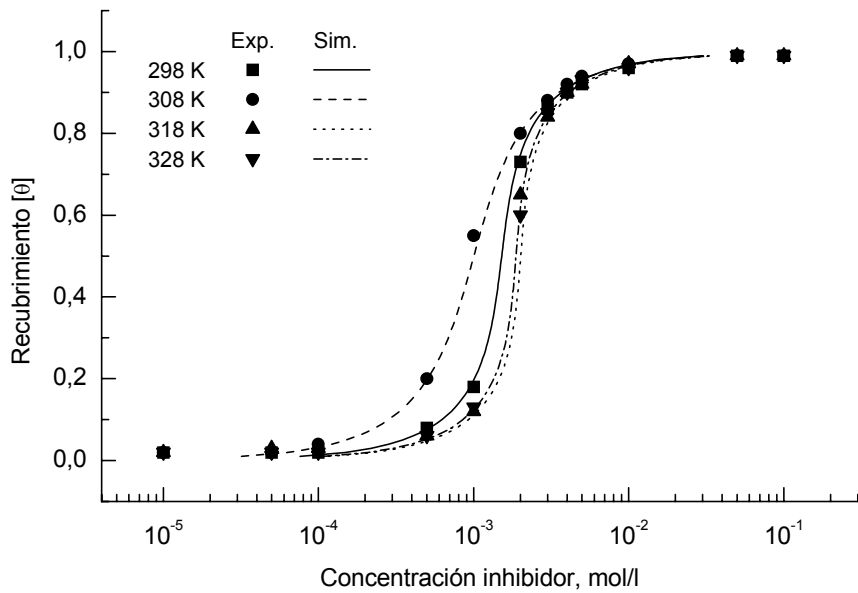


Figura C-79. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Benzotriazol (BTA) en solución de ácido cítrico 0,005 M.



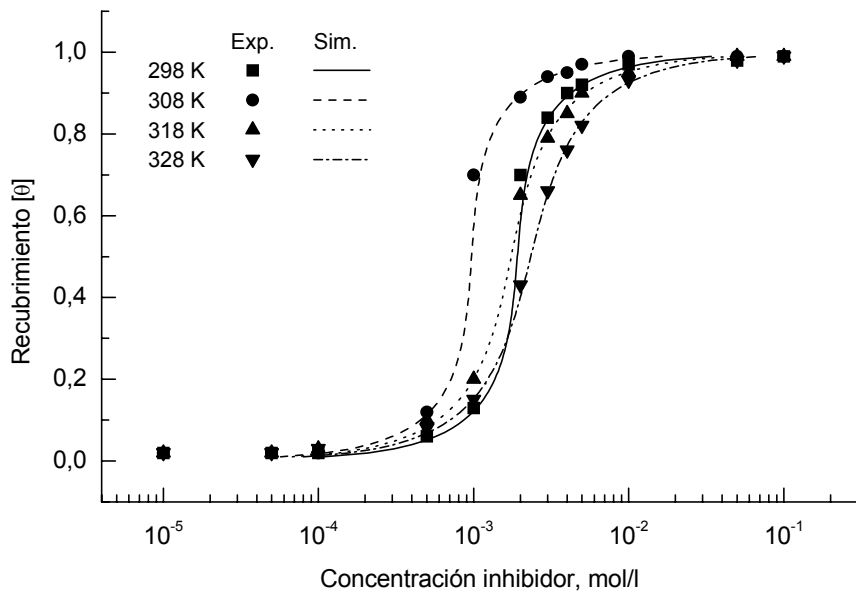


Figura C-80. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Benzotriazol (BTA) en solución de ácido cítrico 0,01 M.

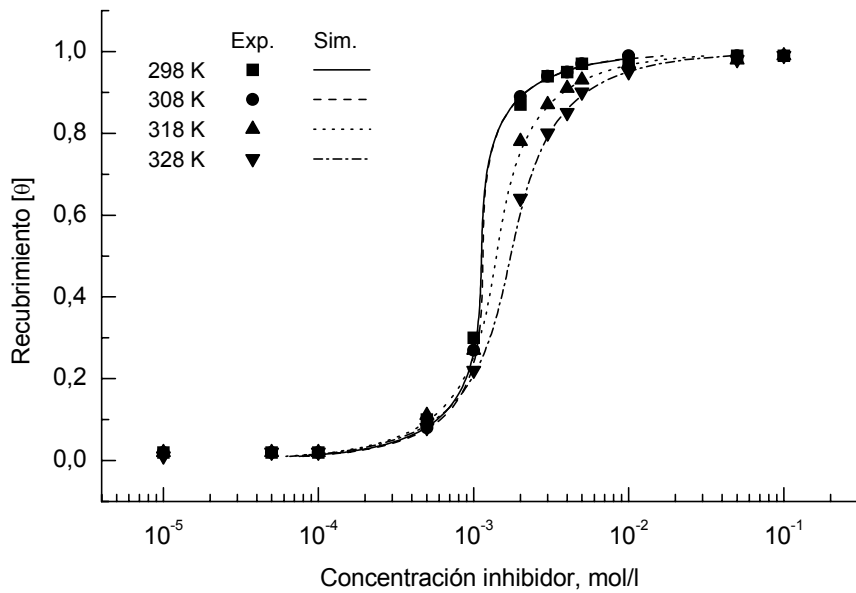


Figura C-81. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Benzotriazol (BTA) en solución de ácido cítrico 0,05 M.

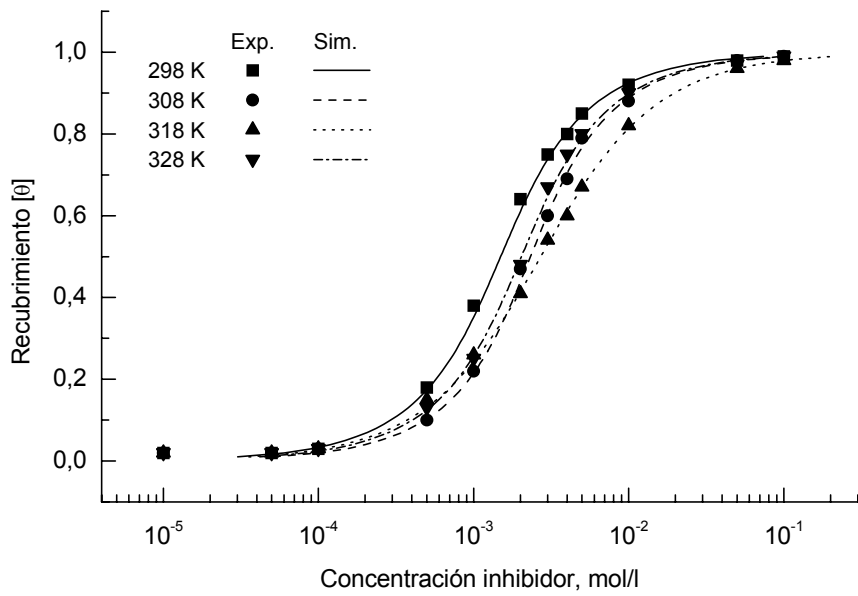


Figura C-82. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Benzotriazol (BTA) en solución de ácido cítrico 0,1 M.

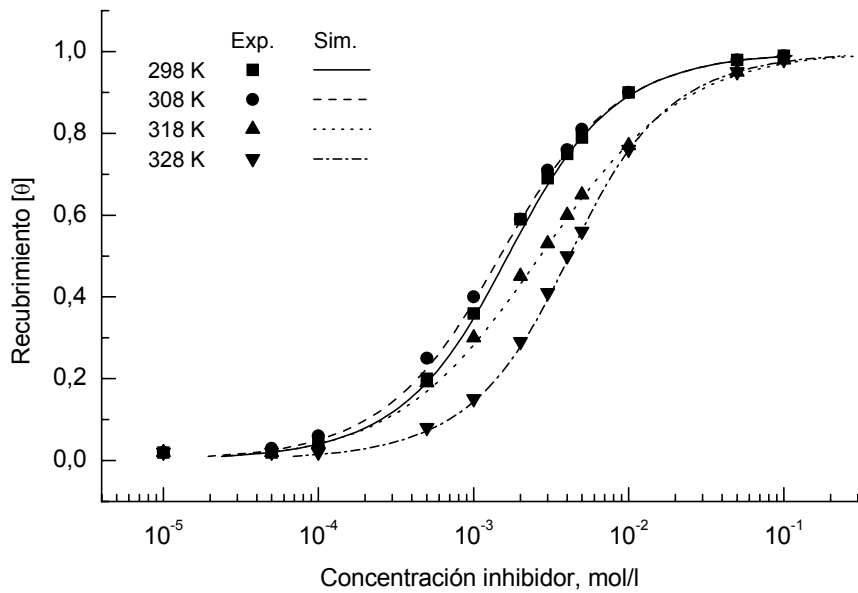


Figura C-83. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Benzotriazol (BTA) en solución de ácido cítrico 0,5 M.

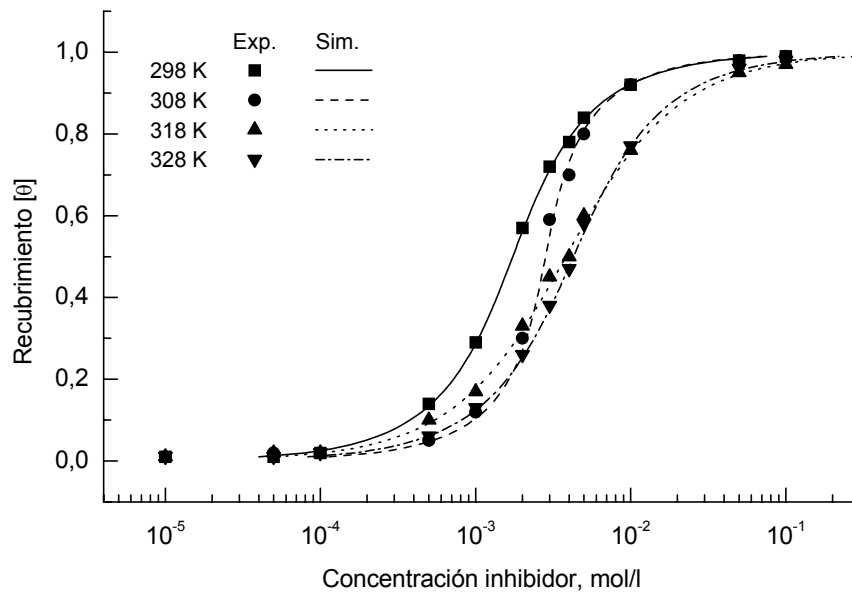


Figura C-84. Poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de Benzotriazol (BTA) en solución de ácido cítrico 1,0 M.

## **.Anexo D**



## ANEXO D

### DATOS TERMODINÁMICOS OBTENIDOS MEDIANTE LA ISOTERMA DE *FRUMKIN* UTILIZANDO RESULTADOS GRAVIMÉTRICOS

Las Tablas D-I—D-XXVIII muestran los valores termodinámicos de factor de interacción ( $f$ ), la energía de adsorción ( $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ ) y la constante de equilibrio de la reacción de adsorción ( $k$ ) de los inhibidores Fucsina Ácida (FA), Fucsina Básica (FB), Fast Green (FG) y Benzotriazol (BTA), obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin* y utilizando datos gravimétricos en solución de ácido clorhídrico.

Las Tablas D-XXIX—D-LVI muestran los valores termodinámicos de factor de interacción ( $f$ ), la energía de adsorción ( $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ ) y la constante de equilibrio de la reacción de adsorción ( $k$ ) de los inhibidores Fucsina Ácida (FA), Fucsina Básica (FB), Fast Green (FG) y Benzotriazol (BTA), obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin* y utilizando datos gravimétricos en solución de ácido sulfúrico.

Las Tablas D-LVII—D-LXXXIV muestran los valores termodinámicos de factor de interacción ( $f$ ), la energía de adsorción ( $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ ) y la constante de equilibrio de la reacción de adsorción ( $k$ ) de los inhibidores Fucsina Ácida (FA), Fucsina Básica (FB), Fast Green (FG) y Benzotriazol (BTA), obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin* y utilizando datos gravimétricos en solución de ácido cítrico.

Tabla D-I. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido clorhídrico 0,001 M, en presencia de Fucsina Ácida (FA).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	0,98	-24,64	375,36
308	1,85	-23,15	152,31
318	3,70	-23,13	113,75
328	2,55	-25,01	173,39

Tabla D-II. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido clorhídrico 0,005 M, en presencia de Fucsina Ácida (FA).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	3,63	-21,55	108,02
308	3,61	-21,90	93,48
318	3,88	-23,55	133,16
328	3,14	-21,63	50,10

Tabla D-III. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido clorhídrico 0,01 M, en presencia de Fucsina Ácida (FA).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	3,37	-20,02	58,30
308	2,32	-21,10	68,35
318	3,37	-21,38	58,60
328	3,11	-21,38	45,78

Tabla D-IV. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido clorhídrico 0,05 M, en presencia de Fucsina Ácida (FA).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	-7,05	-21,63	111,61
308	-8,54	-22,22	105,75
318	-9,04	-22,37	85,30
328	-26,77	-27,16	381,15



Tabla D-V. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido clorhídrico 0,1 M, en presencia de Fucsina Ácida (FA).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	-10,37	-16,02	11,57
308	-19,64	-20,21	48,19
318	-26,48	-19,81	32,39
328	-20,47	-19,24	20,86

Tabla D-VI. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido clorhídrico 0,5 M, en presencia de Fucsina Ácida (FA).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	-9,80	-18,96	37,91
308	-8,30	-16,86	13,02
318	-13,76	-16,35	8,75
328	-22,58	-21,76	52,63

Tabla D-VII. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido clorhídrico 1,0 M, en presencia de Fucsina Ácida (FA).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	-28,95	-20,57	72,75
308	-25,89	-19,02	30,33
318	-25,48	-20,40	40,39
328	-32,12	-19,95	27,09

Tabla D-VIII. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido clorhídrico 0,001 M, en presencia de Fucsina Básica (FB).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	2,14	-25,21	472,08
308	3,83	-22,72	128,72
318	1,40	-27,63	623,52
328	1,81	-27,70	464,78

Tabla D-IX. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido clorhídrico 0,005 M, en presencia de Fucsina Básica (FB).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	3,86	-22,03	130,98
308	3,64	-22,02	97,62
318	3,23	-24,75	209,86
328	1,70	-26,06	254,43

Tabla D-X. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido clorhídrico 0,01 M, en presencia de Fucsina Básica (FB).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	2,48	-21,67	113,52
308	2,53	-23,38	166,29
318	2,19	-23,27	119,82
328	1,68	-24,15	126,57

Tabla D-XI. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido clorhídrico 0,05 M, en presencia de Fucsina Básica (FB).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	1,26	-24,06	297,43
308	1,30	-24,38	245,38
318	1,30	-24,66	202,37
328	0,69	-22,96	81,83

Tabla D-XII. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido clorhídrico 0,1 M, en presencia de Fucsina Básica (FB).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	0,76	-21,84	121,32
308	0,84	-22,33	110,27
318	0,78	-23,16	114,98
328	-16,63	-22,41	66,90

Tabla D-XIII. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido clorhídrico 0,5 M, en presencia de Fucsina Básica (FB).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	-0,91	-15,98	11,38
308	-0,95	-17,43	16,29
318	-7,80	-17,12	11,69
328	-12,62	-18,72	17,27

Tabla D-XIV. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido clorhídrico 1,0 M, en presencia de Fucsina Básica (FB).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	-23,80	-17,76	23,36
308	-17,71	-18,51	24,88
318	-30,97	-20,60	43,61
328	-32,70	-18,07	13,62

Tabla D-XV. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido clorhídrico 0,001 M, en presencia de Fast Green (FG).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	-6,77	-25,85	612,59
308	-2,67	-26,17	493,84
318	1,73	-26,68	435,01
328	-1,97	-29,34	846,82

Tabla D-XVI. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido clorhídrico 0,005 M, en presencia de Fast Green (FG).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	-12,27	-28,04	1.484,22
308	0,99	-21,39	76,45
318	0,09	-26,35	383,68
328	0,24	-25,57	212,84

Tabla D-XVII. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido clorhídrico 0,01 M, en presencia de Fast Green (FG).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	1,85	-21,08	89,19
308	0,09	-23,35	164,25
318	1,18	-22,86	102,54
328	1,55	-23,05	84,57

Tabla D-XVIII. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido clorhídrico 0,05 M, en presencia de Fast Green (FG).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	0,27	-21,02	87,20
308	0,51	-21,62	83,65
318	1,34	-21,31	57,05
328	-1,02	-22,45	67,65

Tabla D-XIX. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido clorhídrico 0,1 M, en presencia de Fast Green (FG).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	0,15	-20,36	66,90
308	0,07	-22,80	132,85
318	0,28	-23,02	109,10
328	-16,62	-26,59	308,96

Tabla D-XX. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido clorhídrico 0,5 M, en presencia de Fast Green (FG).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	0,11	-20,12	60,50
308	-8,45	-26,88	652,67
318	-1,65	-22,03	74,83
328	-22,99	-20,10	28,61



Tabla D-XXI. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido clorhídrico 1,0 M, en presencia de Fast Green (FG).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	-9,91	-21,54	107,65
308	-9,07	-21,36	75,63
318	0,54	-21,17	54,08
328	-4,81	-20,48	32,87

Tabla D-XXII. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido clorhídrico 0,001 M, en presencia de Benzotriazol (BTA).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	3,60	-24,93	422,21
308	2,69	-26,97	676,13
318	1,75	-26,50	405,77
328	0,18	-33,53	3.944,63

Tabla D-XXIII. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido clorhídrico 0,005 M, en presencia de Benzotriazol (BTA).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	3,81	-21,85	121,90
308	3,73	-22,33	110,32
318	3,63	-22,68	95,74
328	3,63	-23,40	96,06

Tabla D-XXIV. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido clorhídrico 0,01 M, en presencia de Benzotriazol (BTA).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	2,28	-23,83	271,45
308	3,73	-22,33	110,57
318	3,63	-22,69	96,15
328	3,60	-23,25	90,87

Tabla D-XXV. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido clorhídrico 0,05 M, en presencia de Benzotriazol (BTA).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	2,31	-25,35	500,92
308	2,09	-25,83	433,30
318	1,60	-25,44	271,62
328	1,57	-27,95	509,88

Tabla D-XXVI. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido clorhídrico 0,1 M, en presencia de Benzotriazol (BTA).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	3,38	-20,09	59,77
308	2,74	-21,77	88,72
318	2,17	-23,96	155,53
328	3,37	-22,05	58,50

Tabla D-XXVII. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido clorhídrico 0,5 M, en presencia de Benzotriazol (BTA).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	1,51	-23,09	200,81
308	0,67	-24,96	308,10
318	2,94	-21,02	51,13
328	0,09	-28,41	602,24

Tabla D-XXVIII. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido clorhídrico 1,0 M, en presencia de Benzotriazol (BTA).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	3,05	-20,98	85,90
308	3,37	-20,71	58,59
318	3,13	-20,53	42,50
328	3,11	-21,34	45,13

Tabla D-XXIX. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido sulfúrico 0,001 M, en presencia de Fucsina Ácida (FA).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	1,87	-21,69	114,21
308	0,16	-22,40	113,54
318	1,73	-22,98	107,34
328	2,09	-22,88	79,42

Tabla D-XXX. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido sulfúrico 0,005 M, en presencia de Fucsina Ácida (FA).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	1,49	-20,21	62,85
308	0,74	-21,44	78,12
318	0,46	-22,18	79,21
328	0,36	-22,05	58,45

Tabla D-XXXI. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido sulfúrico 0,01 M, en presencia de Fucsina Ácida (FA).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	-0,46	-20,15	61,38
308	-2,87	-21,53	80,75
318	-2,37	-21,18	54,22
328	-3,06	-21,43	46,71

Tabla D-XXXII. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido sulfúrico 0,05 M, en presencia de Fucsina Ácida (FA).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	-6,79	-20,51	71,08
308	-4,01	-20,50	54,09
318	-1,08	-22,09	76,73
328	-17,78	-20,27	30,45

Tabla D-XXXIII. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido sulfúrico 0,1 M, en presencia de Fucsina Ácida (FA).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	-2,80	-18,93	37,48
308	-6,54	-20,15	47,02
318	-6,59	-20,61	43,73
328	-9,51	-21,55	48,65

Tabla D-XXXIV. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido sulfúrico 0,5 M, en presencia de Fucsina Ácida (FA).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	-14,99	-25,15	460,71
308	-14,17	-22,74	129,62
318	-5,68	-20,42	40,74
328	-8,15	-19,82	25,80

Tabla D-XXXV. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido sulfúrico 1,0 M, en presencia de Fucsina Ácida (FA).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	-3,71	-19,60	49,21
308	-9,62	-20,67	57,67
318	-5,10	-20,20	37,44
328	-4,71	-19,76	25,27

Tabla D-XXXVI. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido sulfúrico 0,001 M, en presencia de Fucsina Básica (FB).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	3,07	-22,64	167,80
308	2,34	-22,58	121,55
318	2,70	-22,25	81,46
328	2,45	-23,29	92,38



Tabla D-XXXVII. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido sulfúrico 0,005 M, en presencia de Fucsina Básica (FB).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	2,63	-22,89	185,20
308	2,31	-23,04	145,41
318	2,27	-23,52	131,55
328	2,22	-24,32	134,71

Tabla D-XXXVIII. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido sulfúrico 0,01 M, en presencia de Fucsina Básica (FB).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	0,18	-23,44	231,54
308	1,39	-24,37	244,83
318	1,24	-25,30	258,27
328	1,52	-24,75	157,77

Tabla D-XXXIX. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido sulfúrico 0,05 M, en presencia de Fucsina Básica (FB).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	1,02	-25,67	569,04
308	0,70	-24,00	211,86
318	0,44	-24,12	164,91
328	0,32	-24,60	149,21

Tabla D-XL. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido sulfúrico 0,1 M, en presencia de Fucsina Básica (FB).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	1,08	-24,78	397,73
308	0,95	-25,41	367,39
318	2,73	-22,58	92,20
328	2,80	-22,79	76,83

Tabla D-XLI. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido sulfúrico 0,5 M, en presencia de Fucsina Básica (FB).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	-1,63	-22,57	163,19
308	-1,98	-23,79	195,53
318	-3,48	-24,90	222,00
328	-2,57	-24,05	121,90

Tabla D-XLII. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido sulfúrico 1,0 M, en presencia de Fucsina Básica (FB).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	-1,40	-20,20	62,54
308	-8,82	-21,95	95,29
318	-5,91	-21,06	51,95
328	-1,22	-19,29	21,30

Tabla D-XLIII. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido sulfúrico 0,001 M, en presencia de Fast Green (FG).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	2,03	-21,95	126,95
308	2,21	-22,23	106,25
318	2,02	-22,77	99,27
328	1,83	-22,61	71,75

Tabla D-XLIV. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido sulfúrico 0,005 M, en presencia de Fast Green (FG).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	0,18	-20,66	75,36
308	0,89	-25,75	420,45
318	0,48	-25,23	250,85
328	0,25	-24,84	162,98

Tabla D-XLV. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido sulfúrico 0,01 M, en presencia de Fast Green (FG).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	-1,73	-24,51	356,38
308	-0,13	-23,60	180,89
318	0,92	-22,18	79,31
328	-1,36	-23,06	84,80

Tabla D-XLVI. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido sulfúrico 0,05 M, en presencia de Fast Green (FG).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	1,02	-22,72	172,89
308	-1,33	-24,19	228,24
318	-2,06	-27,15	519,16
328	-2,34	-26,96	354,82

Tabla D-XLVII. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido sulfúrico 0,1 M, en presencia de Fast Green (FG).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	-0,12	-19,85	54,38
308	-0,30	-20,28	49,62
318	-1,05	-20,54	42,66
328	1,25	-22,14	60,58

Tabla D-XLVIII. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido sulfúrico 0,5 M, en presencia de Fast Green (FG).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	-3,31	-22,88	184,48
308	-0,53	-23,80	195,61
318	-1,27	-25,58	286,45
328	-4,93	-27,04	364,64

Tabla D-XLIX. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido sulfúrico 1,0 M, en presencia de Fast Green (FG).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	0,89	-20,24	63,68
308	0,72	-21,58	82,34
318	1,76	-21,15	53,65
328	-16,90	-20,17	29,42

Tabla D-L. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido sulfúrico 0,001 M, en presencia de Benzotriazol (BTA).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	1,46	-27,39	1.139,42
308	1,46	-28,31	1.139,42
318	1,71	-28,98	1.038,19
328	1,83	-29,21	807,38

Tabla D-LI. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido sulfúrico 0,005 M, en presencia de Benzotriazol (BTA).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	1,85	-27,20	1.057,44
308	2,28	-28,23	1.105,42
318	2,23	-28,03	725,08
328	2,02	-28,77	686,93

Tabla D-LII. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido sulfúrico 0,01 M, en presencia de Benzotriazol (BTA).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	1,39	-27,83	1.360,77
308	1,57	-28,24	1.109,73
318	1,59	-29,25	1.149,62
328	1,43	-30,00	1.078,79



Tabla D-LIII. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido sulfúrico 0,05 M, en presencia de Benzotriazol (BTA).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	K
298	1,58	-27,74	1.310,83
308	0,98	-28,49	1.223,00
318	0,83	-27,95	702,24
328	0,70	-28,34	587,62

Tabla D-LIV. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido sulfúrico 0,1 M, en presencia de Benzotriazol (BTA).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	2,02	-24,24	319,28
308	0,16	-25,24	343,77
318	1,25	-25,45	273,22
328	0,60	-25,05	176,08

Tabla D-LV. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido sulfúrico 0,5 M, en presencia de Benzotriazol (BTA).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	0,25	-21,34	99,24
308	0,08	-21,52	80,58
318	1,87	-21,35	57,95
328	0,14	-25,02	173,97

Tabla D-LVI. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido sulfúrico 1,0 M, en presencia de Benzotriazol (BTA).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	-1,60	-24,24	319,28
308	-2,37	-24,92	303,95
318	-3,44	-25,58	286,67
328	-3,14	-25,63	217,81

Tabla D-LVII. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido cítrico 0,001 M, en presencia de Fucsina Ácida (FA).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	1,56	-19,39	45,07
308	1,94	-21,12	68,86
318	1,43	-21,28	56,38
328	1,25	-21,78	52,92

Tabla D-LVIII. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido cítrico 0,005 M, en presencia de Fucsina Ácida (FA).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	1,45	-20,57	72,57
308	1,23	-21,05	66,99
318	0,69	-21,64	64,64
328	0,31	-21,66	50,72

Tabla D-LIX. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido cítrico 0,01 M, en presencia de Fucsina Ácida (FA).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	1,83	-20,22	62,99
308	0,71	-21,12	68,68
318	-1,20	-20,86	48,08
328	-2,24	-21,53	48,31

Tabla D-LX. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido cítrico 0,05 M, en presencia de Fucsina Ácida (FA).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	0,55	-20,39	67,59
308	0,21	-20,81	61,04
318	0,12	-20,72	45,68
328	-2,18	-21,63	50,08

Tabla D-LXI. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido cítrico 0,1 M, en presencia de Fucsina Ácida (FA).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	-7,19	-19,78	52,84
308	-0,84	-19,15	31,82
318	-3,47	-19,67	30,66
328	-3,45	-19,36	21,80

Tabla D-LXII. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido cítrico 0,5 M, en presencia de Fucsina Ácida (FA).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	-8,15	-18,00	25,80
308	-4,99	-18,36	23,39
318	0,12	-20,72	45,68
328	-2,18	-21,63	50,08

Tabla D-LXIII. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido cítrico 1,0 M, en presencia de Fucsina Ácida (FA).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	-22,70	-17,87	24,40
308	-11,33	-16,84	12,93
318	-28,55	-18,87	22,67
328	-37,63	-18,80	17,77

Tabla D-LXIV. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido cítrico 0,001 M, en presencia de Fucsina Básica (FB).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	3,34	-23,17	207,37
308	3,56	-21,93	94,55
318	3,74	-23,86	149,52
328	4,01	-23,94	117,23

Tabla D-LXV. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido cítrico 0,005 M, en presencia de Fucsina Básica (FB).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	4,27	-22,90	185,78
308	3,40	-23,29	160,63
318	2,79	-25,32	260,34
328	2,36	-25,62	217,03

Tabla D-LXVI. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido cítrico 0,01 M, en presencia de Fucsina Básica (FB).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	3,24	-20,63	74,45
308	3,09	-21,16	70,00
318	2,37	-23,54	132,48
328	3,06	-22,55	70,23

Tabla D-LXVII. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido cítrico 0,05 M, en presencia de Fucsina Básica (FB).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	1,32	-25,07	447,60
308	2,11	-24,16	225,53
318	1,30	-25,98	333,21
328	2,21	-24,89	165,75

Tabla D-LXVIII. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido cítrico 0,1 M, en presencia de Fucsina Básica (FB).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	3,12	-20,52	71,16
308	2,81	-21,72	86,92
318	2,57	-21,91	71,71
328	1,53	-22,21	62,09



Tabla D-LXIX. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido cítrico 0,5 M, en presencia de Fucsina Básica (FB).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	-0,25	-20,45	69,30
308	0,21	-20,48	53,59
318	-0,75	-20,80	47,08
328	-0,89	-19,88	26,42

Tabla D-LXX. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido cítrico 1,0 M, en presencia de Fucsina Básica (FB).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	-1,94	-18,02	25,95
308	-11,17	-19,20	32,50
318	-4,07	-18,81	22,20
328	-11,59	-20,45	32,54

Tabla D-LXXI. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido cítrico 0,001 M, en presencia de Fast Green (FG).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	0,18	-20,65	75,08
308	1,73	-20,61	56,29
318	2,18	-20,48	41,75
328	0,05	-22,32	64,65

Tabla D-LXXII. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido cítrico 0,005 M, en presencia de Fast Green (FG).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	1,86	-20,61	73,75
308	1,43	-20,18	47,62
318	1,82	-21,22	55,06
328	1,51	-22,19	61,68

Tabla D-LXXIII. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido cítrico 0,01 M, en presencia de Fast Green (FG).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	5,21	-16,79	15,84
308	5,17	-17,62	17,53
318	4,53	-18,37	18,77
328	3,74	-18,95	18,79

Tabla D-LXXIV. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido cítrico 0,05 M, en presencia de Fast Green (FG).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	4,29	-17,72	23,02
308	2,27	-19,46	35,92
318	-1,88	-20,98	50,33
328	-1,04	-21,38	45,71

Tabla D-LXXV. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido cítrico 0,1 M, en presencia de Fast Green (FG).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	-0,72	-19,20	41,84
308	-3,03	-20,22	48,46
318	-6,67	-20,69	45,04
328	-6,96	-21,42	46,39

Tabla D-LXXVI. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido cítrico 0,5 M, en presencia de Fast Green (FG).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	-9,52	-19,13	40,61
308	-14,14	-18,82	28,03
318	-12,57	-18,34	18,55
328	-20,67	-20,05	28,06

Tabla D-LXXVII. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido cítrico 1,0 M, en presencia de Fast Green (FG).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	-27,94	-18,18	27,67
308	-28,05	-18,36	23,43
318	-39,64	-18,71	21,35
328	-44,03	-18,98	18,96

Tabla D-LXXVIII. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido cítrico 0,001 M, en presencia de Benzotriazol (BTA).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	3,43	-23,82	269,66
308	3,00	-23,19	154,48
318	2,76	-25,33	261,40
328	2,76	-26,13	261,40

Tabla D-LXXIX. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido cítrico 0,005 M, en presencia de Benzotriazol (BTA).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	3,27	-21,98	128,42
308	2,34	-24,97	309,80
318	3,55	-22,34	84,19
328	3,52	-23,27	91,56

Tabla D-LXXX. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido cítrico 0,01 M, en presencia de Benzotriazol (BTA).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	3,50	-21,12	90,59
308	3,60	-23,45	170,84
318	2,75	-23,77	144,63
328	2,49	-24,08	123,27

Tabla D-LXXXI. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido cítrico 0,05 M, en presencia de Benzotriazol (BTA).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	3,85	-22,01	129,75
308	3,92	-22,61	123,00
318	3,01	-24,01	158,31
328	2,69	-24,62	150,41

Tabla D-LXXXII. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido cítrico 0,1 M, en presencia de Benzotriazol (BTA).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	1,42	-24,32	329,67
308	1,58	-23,78	194,78
318	0,53	-25,54	282,59
328	1,45	-25,88	238,23

Tabla D-LXXXIII. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido cítrico 0,5 M, en presencia de Benzotriazol (BTA).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	0,78	-24,83	406,26
308	0,53	-26,28	516,13
318	-0,28	-26,63	427,10
328	1,02	-24,53	145,20

Tabla D-LXXXIV. Datos termodinámicos obtenidos mediante la isoterma de *Frumkin*, utilizando resultados gravimétricos en solución de ácido cítrico 1,0 M, en presencia de Benzotriazol (BTA).

Temperatura, K	f	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , kJ/mol	k
298	1,69	-23,61	248,08
308	2,82	-21,71	86,52
318	0,62	-24,52	192,04
328	1,33	-24,02	120,39



## **.Anexo E**



## ANEXO E

### ISOTERMAS DE DAMASKIN-PARSONS Y KASTENING-HOLLECK OBTENIDAS UTILIZANDO DATOS GRAVIMÉTRICOS

#### E.1 ÁCIDO CLORHÍDRICO

##### E.1.1 PODER DE RECUBRIMIENTO DE LA FUCSINA BÁSICA (FB)

Las Figuras E-1—E-4 muestran el poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente al logaritmo de la concentración —isoterma de adsorción— de la Fucsina Básica (FB) para las temperaturas de 298 y 328 K y en solución de ácido clorhídrico de concentración 0,1 M. Las figuras incluyen tanto los datos experimentales (■, ●, ▲, ▼, ◆, +) como los simulados (—, ---, ⋯, -·-, ···, ···). La simulación se realizó utilizando las ecuaciones de *Damaskin-Parsons* y *Kastening-Holleck*.

##### E.1.2 PODER DE RECUBRIMIENTO DEL FAST GREEN (FG)

Las Figuras E-5—E-8 muestran el poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente al logaritmo de la concentración —isoterma de adsorción— de Fast Green (FG) para las temperaturas de 298 y 328 K y en solución de ácido clorhídrico de concentración 1,0 M. Las figuras incluyen tanto los datos experimentales (■, ●, ▲, ▼, ◆, +) como los simulados (—, ---, ⋯, -·-, ···, ···). La simulación se realizó utilizando las ecuaciones de *Damaskin-Parsons* y *Kastening-Holleck*.

### E.1.3 PODER DE RECUBRIMIENTO DEL BENZOTRIAZOL (BTA)

Las Figuras E-9—E-12 muestran el poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente al logaritmo de la concentración —isoterma de adsorción— de Benzotriazol (BTA) para las temperaturas de 298 y 328 K y en solución de ácido clorhídrico de concentración 1,0 M. Las figuras incluyen los datos experimentales (■, ●, ▲, ▼, ◆, +) y los simulados (—, ---, ···, -·-, ···, ···). La simulación se realizó utilizando las ecuaciones de *Damaskin-Parsons* y *Kastening-Holleck*.

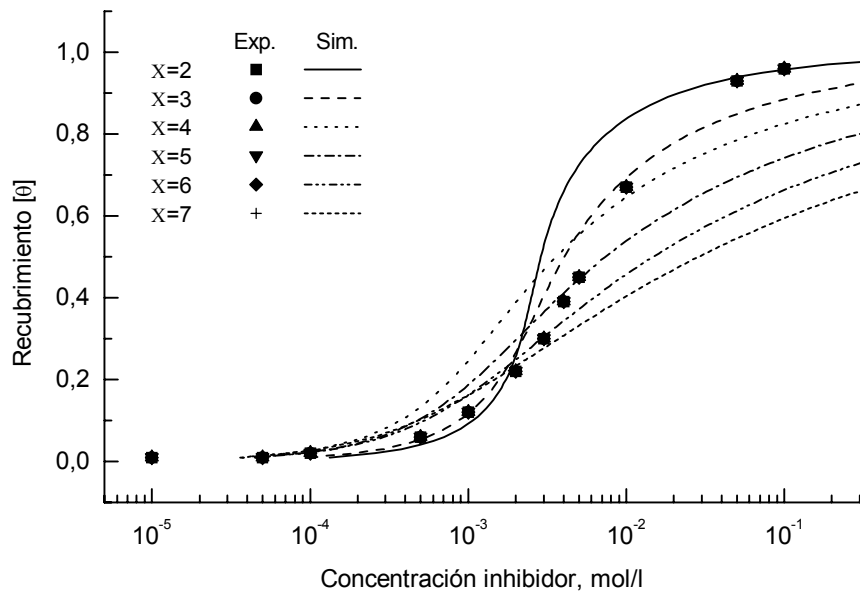


Figura E-1. Poder de recubrimiento  $[\theta]$  frente a la concentración de Fucsina Básica (FB) en ácido clorhídrico 0,1 M, 298 K y utilizando la ecuación de *Damaskin-Parsons*.

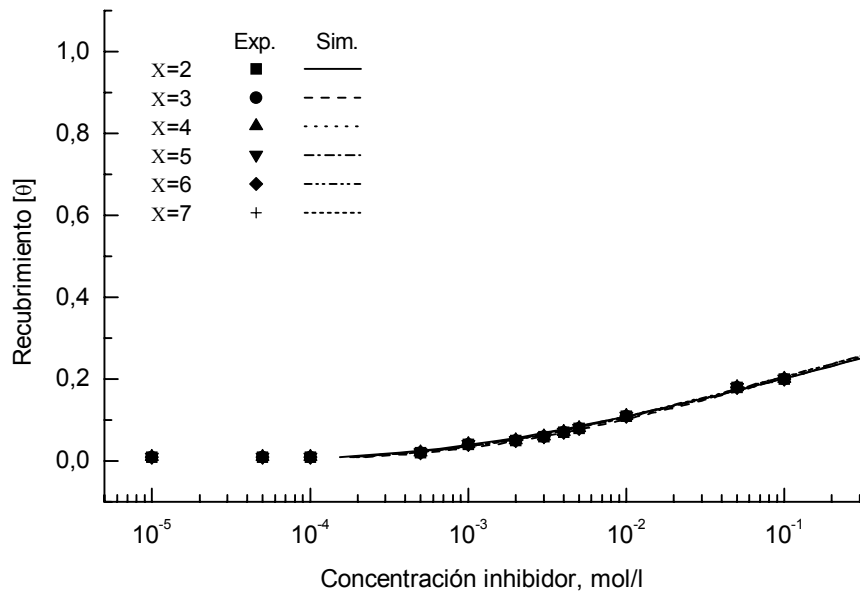


Figura E-2. Poder de recubrimiento  $[\theta]$  frente a la concentración de Fucsina Básica (FB) en ácido clorhídrico 0,1 M, 328 K y utilizando la ecuación de *Damaskin-Parsons*.

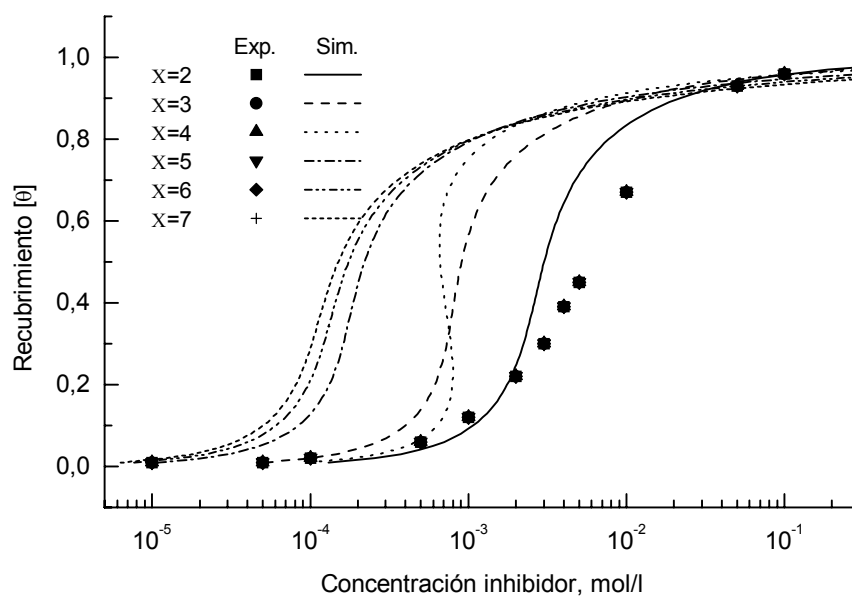


Figura E-3. Poder de recubrimiento  $[\theta]$  frente a la concentración de Fucsina Básica (FB) en ácido clorhídrico 0,1 M, 298 K y utilizando la ecuación de *Kastening-Holleck*.

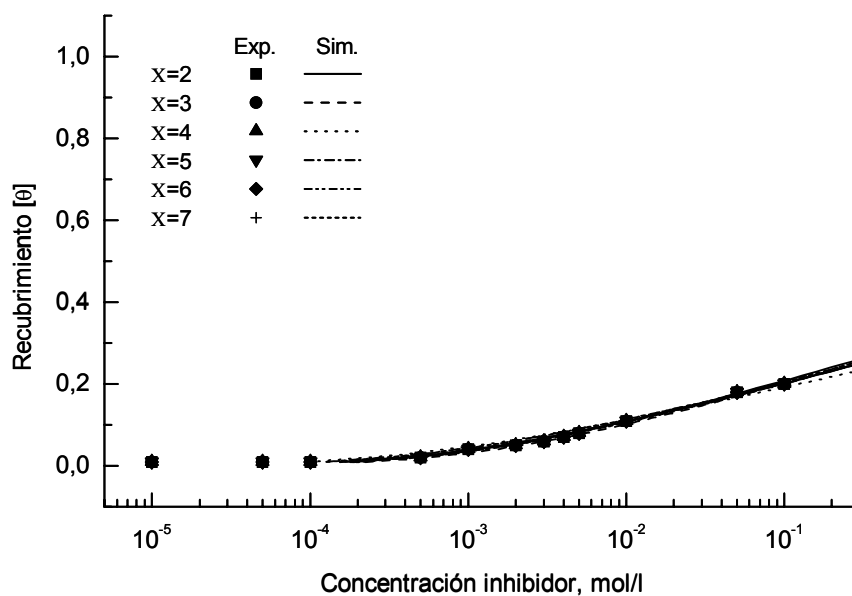


Figura E-4. Poder de recubrimiento  $[\theta]$  frente a la concentración de Fucsina Básica (FB) en ácido clorhídrico 0,1 M, 328 K y utilizando la ecuación de *Kastening-Holleck*.

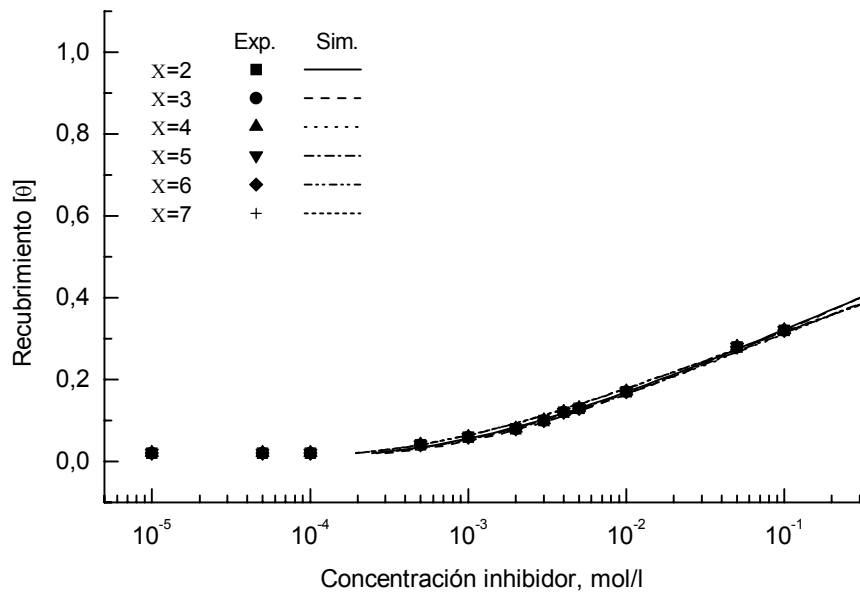


Figura E-5. Poder de recubrimiento [θ] frente a la concentración de Fast Green (FG) en ácido clorhídrico 1,0 M, 298 K y utilizando la ecuación de *Damaskin-Parsons*.

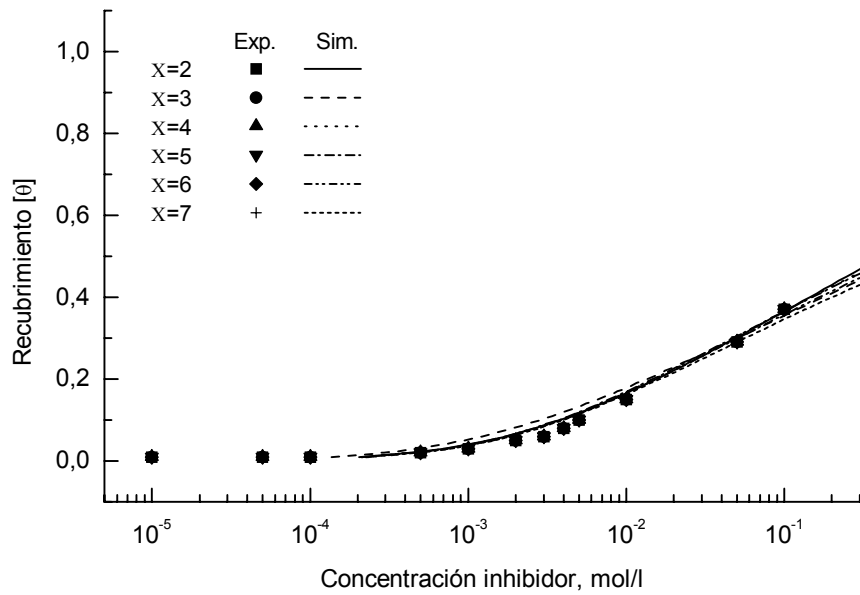


Figura E-6. Poder de recubrimiento [θ] frente a la concentración de Fast Green (FG) en ácido clorhídrico 1,0 M, 328 K y utilizando la ecuación de *Damaskin-Parsons*.

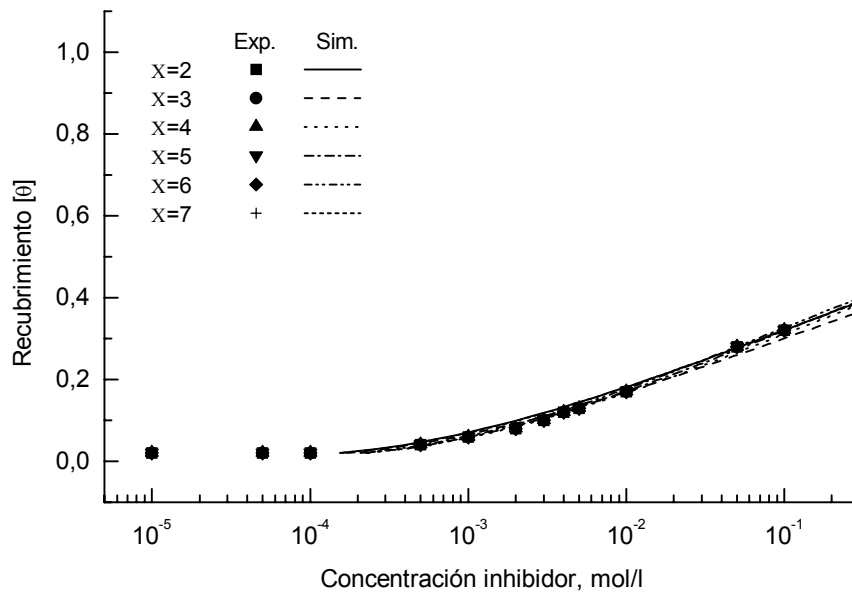


Figura E-7. Poder de recubrimiento  $[\theta]$  frente a la concentración de Fast Green (FG) en ácido clorhídrico 1,0 M, 298 K y utilizando la ecuación de *Kastening-Holleck*.

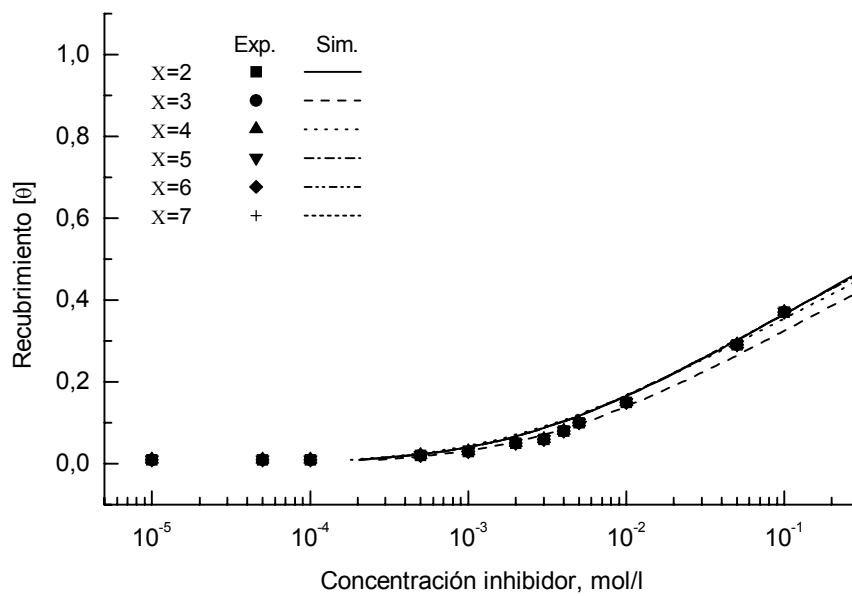


Figura E-8. Poder de recubrimiento  $[\theta]$  frente a la concentración de Fucsina Básica (FB) en ácido clorhídrico 1,0 M, 328 K y utilizando la ecuación de *Kastening-Holleck*.



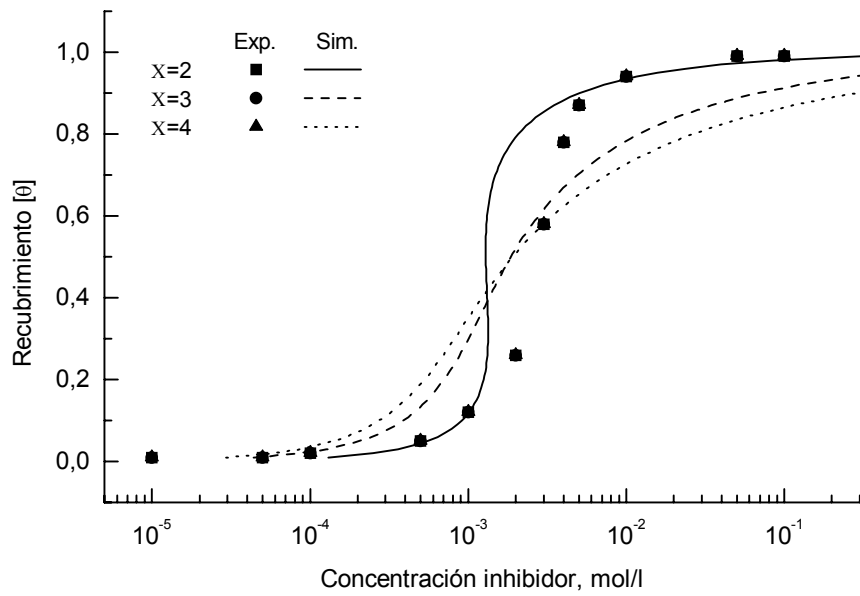


Figura E-9. Poder de recubrimiento  $[\theta]$  frente a la concentración de Benzotriazol (BTA) en ácido clorhídrico 1,0 M, 298 K y utilizando la ecuación de *Damaskin-Parsons*.

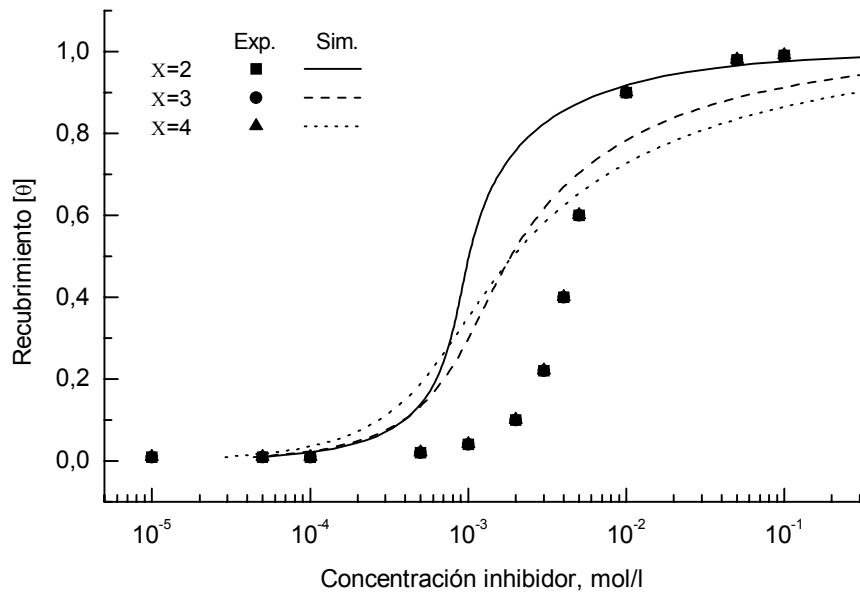


Figura E-10. Poder de recubrimiento  $[\theta]$  frente a la concentración de Benzotriazol (BTA) en ácido clorhídrico 1,0 M, 328 K y utilizando la ecuación de *Damaskin-Parsons*.

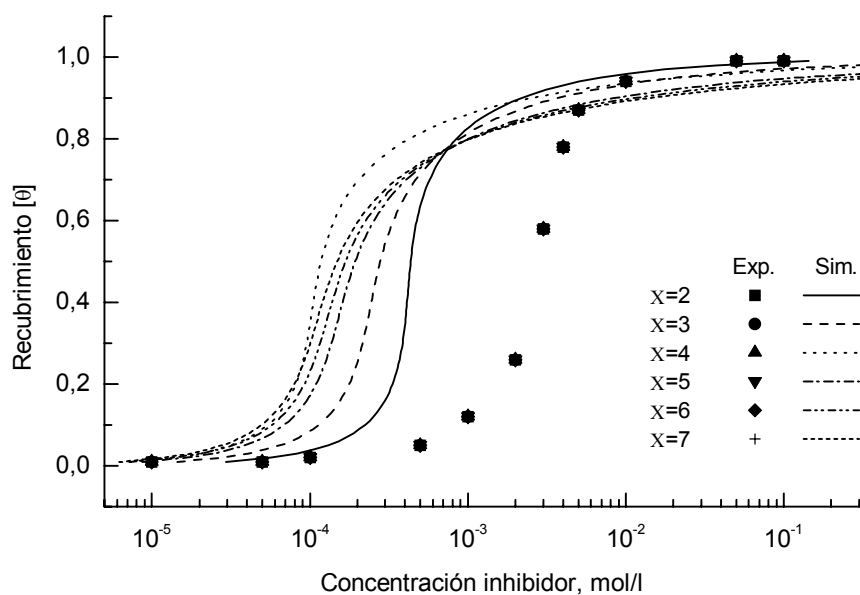


Figura E-11. Poder de recubrimiento  $[\theta]$  frente a la concentración de Benzotriazol (BTA) en ácido clorhídrico 1,0 M, 298 K y utilizando la ecuación de *Kastening-Holleck*.

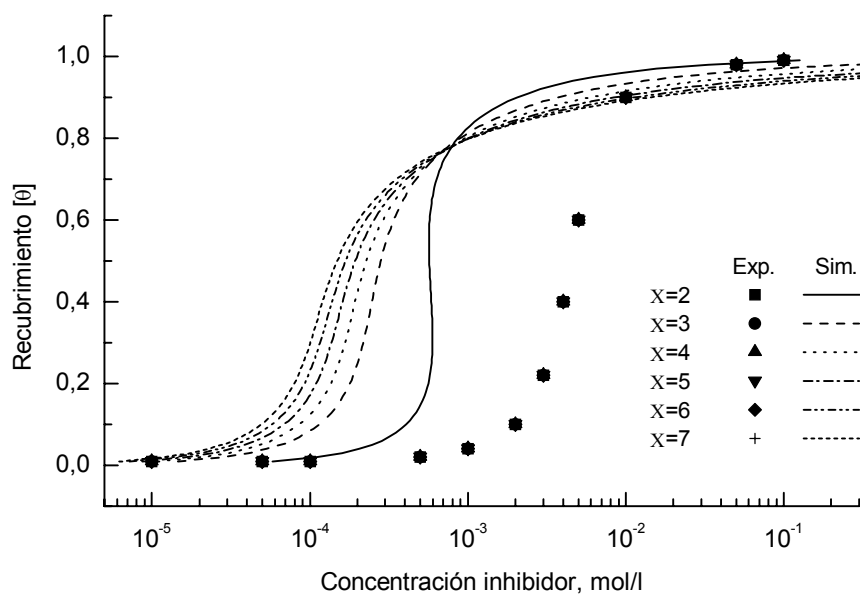


Figura E-12. Poder de recubrimiento  $[\theta]$  frente a la concentración de Benzotriazol (BTA) en ácido clorhídrico 1,0 M, 328 K y utilizando la ecuación de *Kastening-Holleck*.

## E.2 ÁCIDO SULFÚRICO

### E.2.1 PODER DE RECUBRIMIENTO DE LA FUCSINA ÁCIDA (FA)

Las Figuras E-13 y E-14 muestran el poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente al logaritmo de la concentración —isoterma de adsorción— de Fucsina Ácida (FA) para las temperaturas de 298 y 328 K y en solución de ácido sulfúrico de concentración 1,0 M. Las figuras incluyen los datos experimentales (■, ●, ▲, ▼, ◆, +) y los simulados (—, ---, ···, -·-, -··, ···). La simulación se realizó utilizando la ecuación de *Damaskin-Parsons*.

### E.2.2 PODER DE RECUBRIMIENTO DEL FAST GREEN (FG)

Las Figuras E-15 y E-16 muestran el poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente al logaritmo de la concentración —isoterma de adsorción— de Fast Green (FG) para las temperaturas de 298 y 328 K y en solución de ácido sulfúrico de concentración 1,0 M. Las figuras incluyen los datos experimentales (■, ●, ▲) y los simulados (—, ---, ···). La simulación se realizó utilizando la ecuación de *Damaskin-Parsons*.

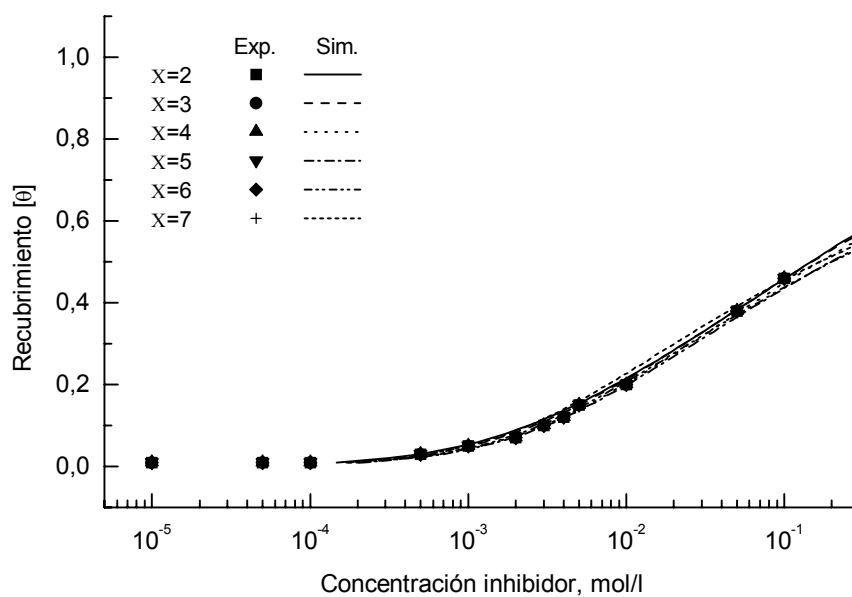


Figura E-13. Poder de recubrimiento  $[\theta]$  frente a la concentración de Fucsina Ácida (FA) en ácido sulfúrico 1,0 M, 298 K y utilizando la ecuación de *Damaskin-Parsons*.

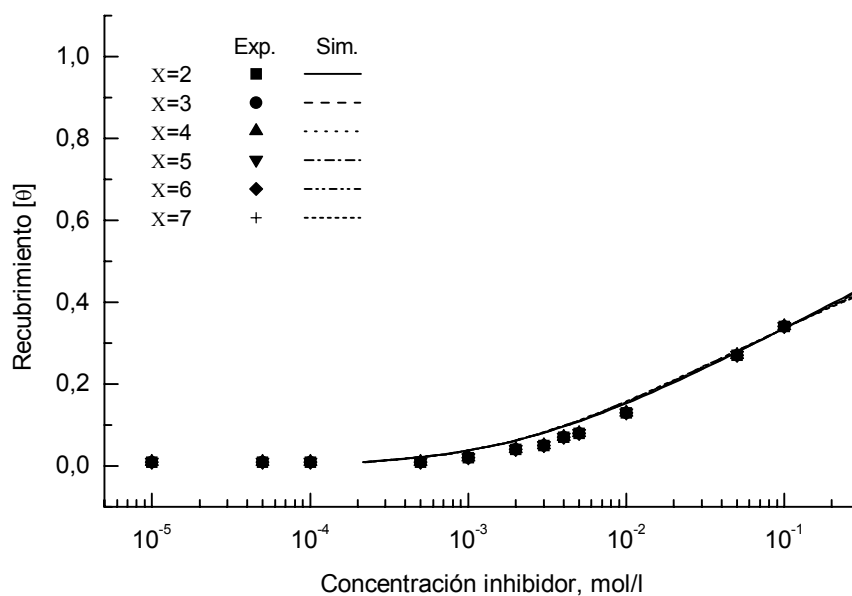


Figura E-14. Poder de recubrimiento  $[\theta]$  frente a la concentración de Fucsina Ácida (FA) en ácido sulfúrico 1,0 M, 328 K y utilizando la ecuación de *Damaskin-Parsons*.

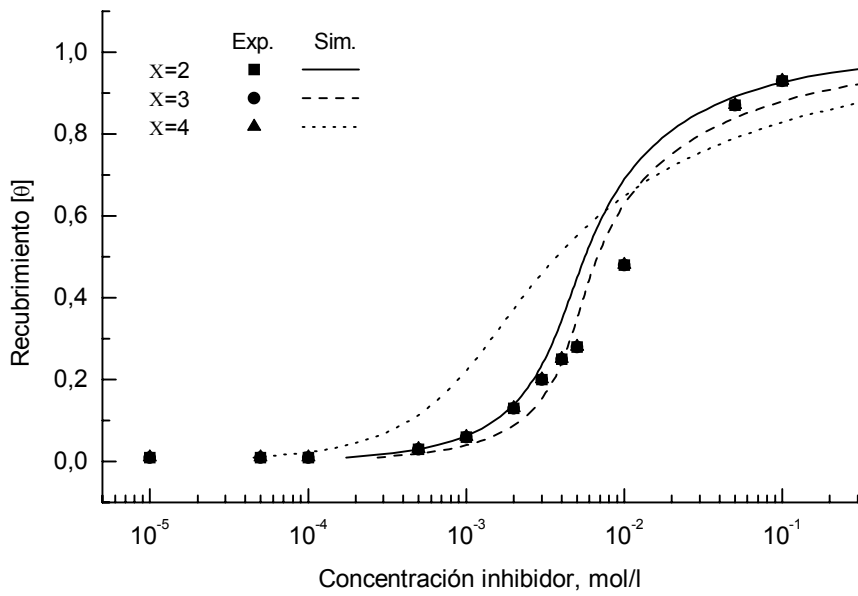


Figura E-15. Poder de recubrimiento  $[\theta]$  frente a la concentración de Fast Green (FG) en ácido sulfúrico 1,0 M, 298 K y utilizando la ecuación de *Damaskin-Parsons*.

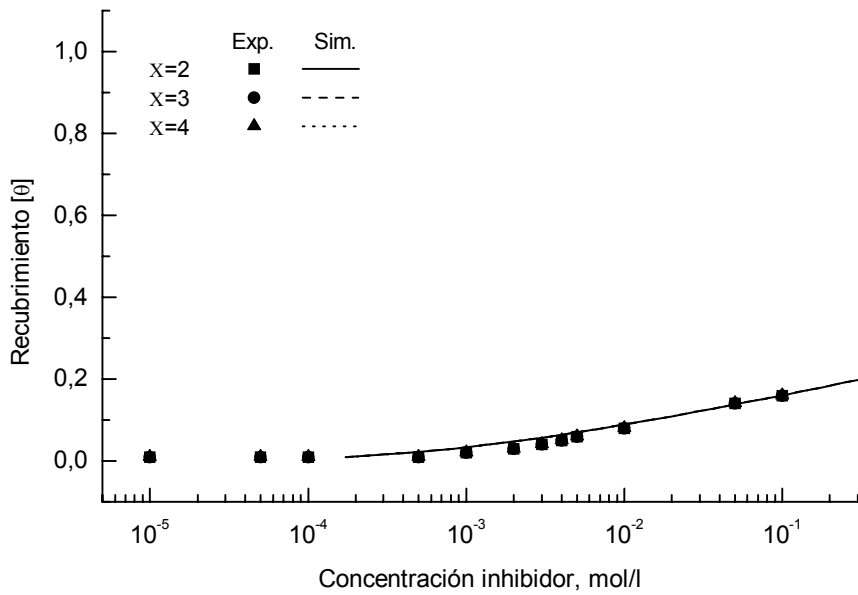


Figura E-16. Poder de recubrimiento  $[\theta]$  frente a la concentración de Fast Green (FG) en ácido sulfúrico 1,0 M, 328 K y utilizando la ecuación de *Damaskin-Parsons*.

### E.3 ÁCIDO CÍTRICO

#### E.3.1 PODER DE RECUBRIMIENTO DE LA FUCSINA ÁCIDA (FA)

Las Figuras E-17 y E-18 muestran el poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente al logaritmo de la concentración —isoterma de adsorción— de la Fucsina Ácida (FA) para las cuatro temperaturas ensayadas (298 y 328 K) y en solución de ácido cítrico de concentración 1,0 M. Las figuras incluyen los datos experimentales (■, ●, ▲) y los simulados (—, ---, ⋯). La simulación se realizó utilizando la ecuación de *Damaskin-Parsons*.

#### E.3.2 PODER DE RECUBRIMIENTO DE LA FUCSINA BÁSICA (FB)

Las Figuras E-19 y E-20 muestran el poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente al logaritmo de la concentración —isoterma de adsorción— de la Fucsina Básica (FB) para las cuatro temperaturas ensayadas (298 y 328 K) y en solución de ácido cítrico de concentración 0,1 M. Las figuras incluyen los datos experimentales (■, ●, ▲) y los simulados (—, ---, ⋯). La simulación se realizó utilizando la ecuación de *Damaskin-Parsons*.

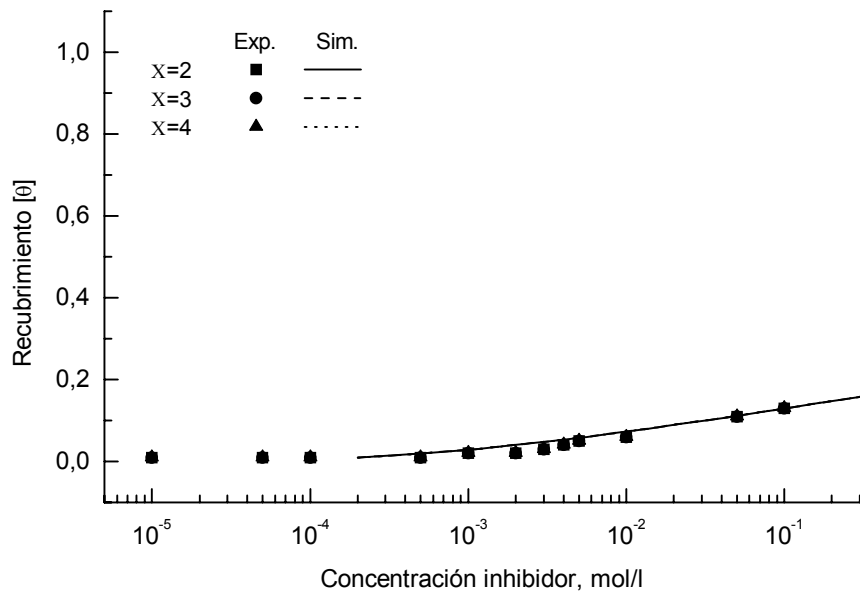


Figura E-17. Poder de recubrimiento  $[\theta]$  frente a la concentración de Fucsina Ácida (FA) en ácido cítrico 1,0 M, 298 K y utilizando la ecuación de *Damaskin-Parsons*.

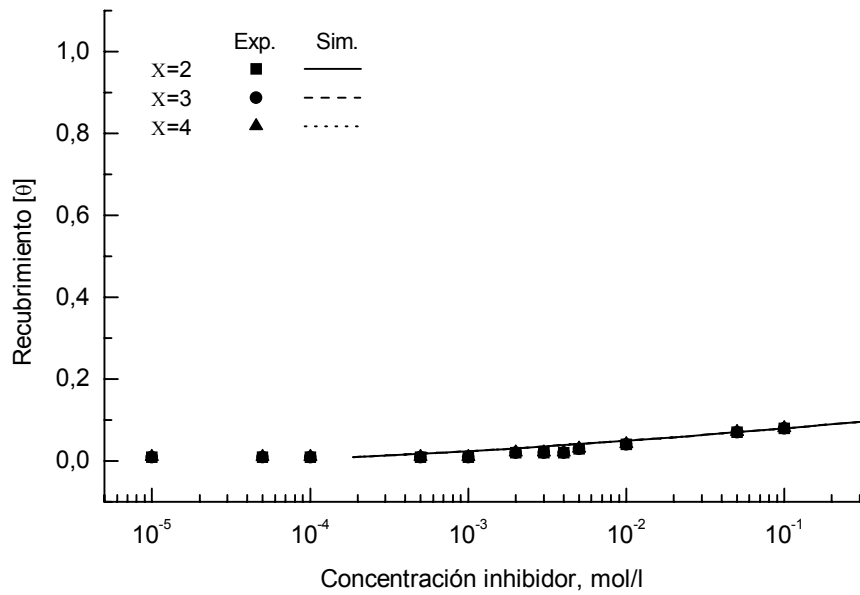


Figura E-18. Poder de recubrimiento  $[\theta]$  frente a la concentración de Fucsina Ácida (FA) en ácido cítrico 1,0 M, 328 K y utilizando la ecuación de *Damaskin-Parsons*.

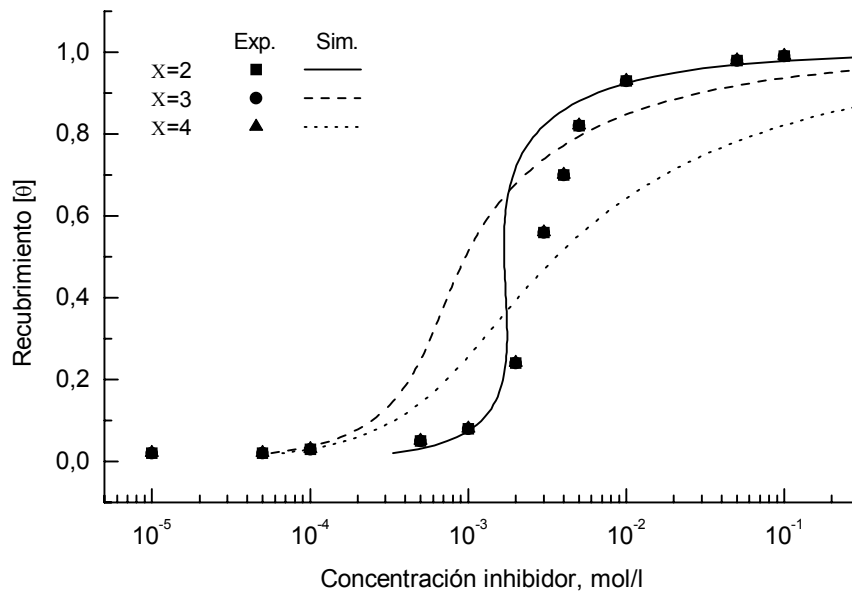


Figura E-19. Poder de recubrimiento  $[\theta]$  frente a la concentración de Fucsina Básica (FB) en ácido cítrico 0,1 M, 298 K y utilizando la ecuación de *Damaskin-Parsons*.

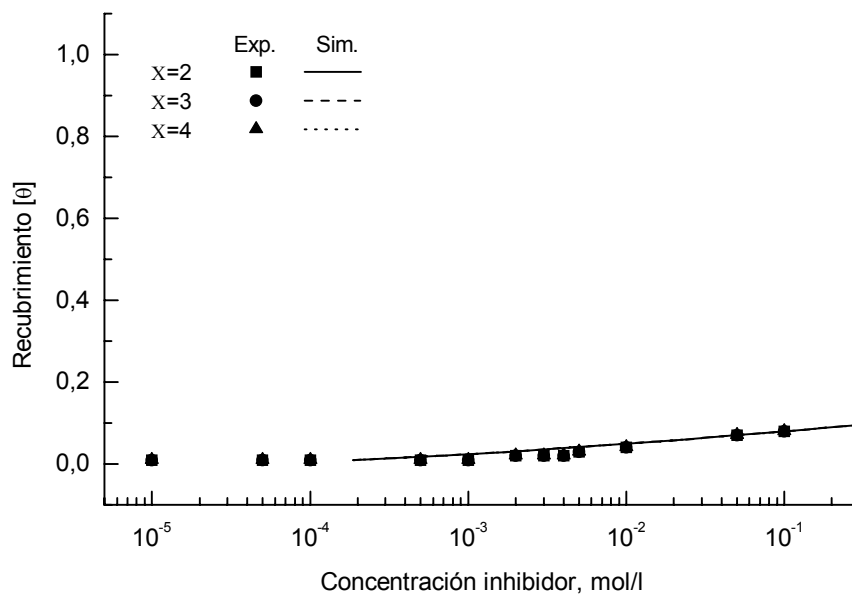


Figura E-20. Poder de recubrimiento  $[\theta]$  frente a la concentración de Fucsina Básica (FB) en ácido cítrico 0,1 M, 328 K y utilizando la ecuación de *Damaskin-Parsons*.



**.Anexo F**



## ANEXO F

### DATOS TERMODINÁMICOS OBTENIDOS MEDIANTE LAS ISOTERMAS DE *FLORY-HUGGINS*, *DHAR-FLORY-HUGGINS* Y *BOCKRIS-SWINKELS* UTILIZANDO RESULTADOS GRAVIMÉTRICOS

Las Tablas F-I—F-XXXIV muestran los valores obtenidos de la pendiente, ordenada en el origen  $[\log(k)]$  y coeficiente de correlación  $(cc)^2$  de las isothermas de *Flory-Huggins*, *Dhar-Flory-Huggins* y *Bockris-Swinkels* utilizando datos gravimétricos en solución de ácido clorhídrico.

Las Tablas F-XXXV—F-XLVIII muestran los valores obtenidos de la pendiente, ordenada en el origen  $[\log(k)]$  y coeficiente de correlación  $(cc)^2$  de las isothermas de *Flory-Huggins*, *Dhar-Flory-Huggins* y *Bockris-Swinkels* utilizando datos gravimétricos en solución de ácido sulfúrico.

Las Tablas F-XLIX—F-LXII muestran los valores obtenidos de la pendiente, ordenada en el origen  $[\log(k)]$  y coeficiente de correlación  $(cc)^2$  de las isothermas de *Flory-Huggins*, *Dhar-Flory-Huggins* y *Bockris-Swinkels* utilizando datos gravimétricos en solución de ácido cítrico.

Tabla F-I. Ácido clorhídrico 0,001 M en presencia de Fucsina Ácida (FA) a 298 K.

$\chi$	Flory-Huggins			Dhar-Flory-Huggins			Bockris-Swinkels		
	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>
1	1,03	2,98	0,99	1,03	2,98	0,99	1,03	2,98	0,99
2	1,53	4,71	0,96	1,53	4,57	0,96	1,44	4,30	0,96
3	2,03	6,56	0,93	2,03	6,17	0,93	1,75	5,31	0,92
4	2,53	8,46	0,91	2,53	7,76	0,91	2,00	6,14	0,89
5	3,04	10,40	0,89	3,04	9,36	0,89	2,22	6,87	0,86
6	3,54	12,35	0,88	3,54	10,95	0,88	2,42	7,51	0,84
7	4,04	14,31	0,87	4,04	12,55	0,87	2,59	8,09	0,82

Tabla F-II. Ácido clorhídrico 0,001 M en presencia de Fucsina Ácida (FA) a 328 K.

$\chi$	Flory-Huggins			Dhar-Flory-Huggins			Bockris-Swinkels		
	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>
1	1,19	3,44	0,96	1,19	3,44	0,96	1,19	3,44	0,96
2	1,76	5,44	0,94	1,76	5,30	0,94	1,66	5,01	0,94
3	2,33	7,56	0,92	2,33	7,17	0,92	2,03	6,24	0,92
4	2,90	9,74	0,90	2,90	9,04	0,90	2,33	7,27	0,90
5	3,46	11,94	0,89	3,46	10,90	0,89	2,59	8,18	0,88
6	4,03	14,16	0,88	4,03	12,77	0,88	2,83	8,99	0,86
7	4,60	16,39	0,87	4,60	14,63	0,87	3,04	9,72	0,85

Tabla F-III. Ácido clorhídrico 0,05 M en presencia de Fucsina Ácida (FA) a 298 K.

$\chi$	Flory-Huggins			Dhar-Flory-Huggins			Bockris-Swinkels		
	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>
1	0,54	0,44	0,96	0,54	0,44	0,96	0,54	0,44	0,96
2	0,59	0,36	0,96	0,59	0,23	0,96	0,57	0,26	0,96
3	0,64	0,40	0,96	0,64	0,01	0,96	0,58	0,13	0,96
4	0,70	0,50	0,96	0,70	-0,20	0,96	0,58	0,03	0,96
5	0,75	0,62	0,96	0,75	-0,42	0,96	0,59	-0,05	0,96
6	0,81	0,76	0,95	0,81	-0,63	0,95	0,59	-0,12	0,96
7	0,86	0,91	0,95	0,86	-0,85	0,95	0,59	-0,18	0,96

Tabla F-IV. Ácido clorhídrico 0,05 M en presencia de Fucsina Ácida (FA) a 328 K.

$\chi$	Flory-Huggins			Dhar-Flory-Huggins			Bockris-Swinkels		
	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>
1	0,41	-0,07	0,92	0,41	-0,07	0,92	0,41	-0,07	0,92
2	0,43	-0,27	0,93	0,43	-0,40	0,93	0,42	-0,32	0,93
3	0,45	-0,34	0,94	0,45	-0,73	0,94	0,42	-0,48	0,93
4	0,48	-0,36	0,94	0,48	-1,06	0,94	0,43	-0,59	0,93
5	0,50	-0,36	0,95	0,50	-1,39	0,95	0,43	-0,68	0,93
6	0,52	-0,33	0,95	0,52	-1,73	0,95	0,43	-0,68	0,93
7	0,55	-0,30	0,95	0,55	-2,06	0,95	0,43	-0,82	0,93

Tabla F-V. Ácido clorhídrico 0,1 M en presencia de Fucsina Ácida (FA) a 298 K.

$\chi$	Flory-Huggins			Dhar-Flory-Huggins			Bockris-Swinkels		
	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>
1	0,35	-0,46	0,94	0,35	-0,46	0,94	0,35	-0,46	0,94
2	0,37	-0,69	0,94	0,37	-0,82	0,94	0,36	-0,73	0,94
3	0,39	-0,80	0,93	0,39	-1,19	0,93	0,36	-0,89	0,94
4	0,40	-0,85	0,93	0,40	-1,55	0,93	0,37	-1,01	0,94
5	0,42	-0,88	0,92	0,42	-1,19	0,92	0,37	-1,10	0,94
6	0,44	-0,89	0,91	0,44	-2,28	0,91	0,37	-1,18	0,94
7	0,45	-0,88	0,91	0,45	-2,65	0,91	0,37	-1,24	0,94

Tabla F-VI. Ácido clorhídrico 0,1 M en presencia de Fucsina Ácida (FA) a 328 K.

$\chi$	Flory-Huggins			Dhar-Flory-Huggins			Bockris-Swinkels		
	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>
1	0,34	-0,55	0,90	0,34	-0,55	0,90	0,34	-0,55	0,90
2	0,35	-0,80	0,89	0,35	-0,93	0,89	0,35	-0,83	0,89
3	0,37	-0,92	0,89	0,37	-1,31	0,89	0,35	-0,99	0,89
4	0,38	-0,98	0,89	0,38	-1,68	0,89	0,35	-1,11	0,89
5	0,39	-1,02	0,89	0,39	-2,06	0,89	0,35	-1,21	0,89
6	0,41	-1,04	0,89	0,41	-2,44	0,89	0,35	-1,28	0,89
7	0,42	-1,05	0,89	0,42	-2,81	0,89	0,35	-1,35	0,89

Tabla F-VII. Ácido clorhídrico 0,5 M en presencia de Fucsina Ácida (FA) a 298 K.

$\chi$	Flory-Huggins			Dhar-Flory-Huggins			Bockris-Swinkels		
	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>
1	0,44	-0,08	0,95	0,44	-0,08	0,95	0,44	-0,08	0,95
2	0,47	-0,26	0,95	0,47	-0,39	0,95	0,45	-0,32	0,95
3	0,50	-0,32	0,94	0,50	-0,71	0,94	0,46	-0,47	0,95
4	0,53	-0,33	0,94	0,53	-1,03	0,93	0,46	-0,58	0,95
5	0,55	-0,31	0,93	0,55	-1,35	0,93	0,46	-0,67	0,95
6	0,58	-0,27	0,93	0,58	-1,66	0,93	0,47	-0,75	0,95
7	0,61	-0,22	0,92	0,61	-1,98	0,92	0,47	-0,81	0,95

Tabla F-VIII. Ácido clorhídrico 0,5 M en presencia de Fucsina Ácida (FA) a 328 K.

$\chi$	Flory-Huggins			Dhar-Flory-Huggins			Bockris-Swinkels		
	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>
1	0,33	-0,38	0,65	0,31	-0,38	0,65	0,33	-0,38	0,65
2	0,35	-0,61	0,63	0,35	-0,74	0,63	0,34	-0,64	0,64
3	0,36	-0,71	0,62	0,36	-1,10	0,61	0,34	-0,80	0,64
4	0,37	-0,76	0,60	0,37	-1,46	0,60	0,34	-0,92	0,63
5	0,39	-0,79	0,59	0,39	-1,83	0,59	0,34	-1,01	0,63
6	0,40	-0,80	0,58	0,40	-2,19	0,58	0,34	-1,09	0,63
7	0,42	-0,79	0,57	0,42	-2,55	0,57	0,34	-1,16	0,63

Tabla F-IX. Ácido clorhídrico 1,0 M en presencia de Fucsina Ácida (FA) a 298 K.

$\chi$	Flory-Huggins			Dhar-Flory-Huggins			Bockris-Swinkels		
	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>
1	0,35	-0,43	0,95	0,35	-0,43	0,95	0,35	-0,43	0,95
2	0,37	-0,66	0,95	0,37	-0,80	0,95	0,35	-0,70	0,95
3	0,38	-0,77	0,95	0,38	-1,17	0,95	0,36	-0,86	0,95
4	0,40	-0,83	0,95	0,40	-1,53	0,95	0,36	-0,98	0,95
5	0,41	-0,87	0,95	0,41	-1,90	0,95	0,36	-1,07	0,95
6	0,42	-0,88	0,95	0,42	-2,27	0,95	0,36	-1,15	0,95
7	0,44	-0,88	0,95	0,44	-2,64	0,95	0,36	-1,21	0,95

Tabla F-X. Ácido clorhídrico 1,0 M en presencia de Fucsina Ácida (FA) a 328 K.

$\chi$	Flory-Huggins			Dhar-Flory-Huggins			Bockris-Swinkels		
	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>
1	0,30	-0,74	0,88	0,30	-0,74	0,88	0,30	-0,74	0,88
2	0,31	-0,99	0,88	0,31	-1,13	0,88	0,30	-1,02	0,88
3	0,32	-1,13	0,88	0,32	-1,52	0,88	0,30	-1,18	0,88
4	0,33	-1,21	0,88	0,33	-1,91	0,88	0,31	-1,31	0,88
5	0,34	-1,26	0,88	0,34	-2,30	0,88	0,31	-1,40	0,88
6	0,35	-1,30	0,88	0,35	-2,69	0,88	0,31	-1,48	0,88
7	0,36	-1,32	0,88	0,36	-3,08	0,88	0,31	-1,54	0,88



Tabla F-XI. Ácido clorhídrico 0,1 M en presencia de Fucsina Básica (FB) a 298 K.

$\chi$	Flory-Huggins			Dhar-Flory-Huggins			Bockris-Swinkels		
	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>
1	0,92	2,08	0,96	0,92	2,08	0,96	0,92	2,08	0,96
2	1,24	3,00	0,91	1,24	2,87	0,91	1,16	2,70	0,91
3	1,56	4,05	0,86	1,56	3,66	0,86	1,33	3,12	0,87
4	1,88	5,14	0,83	1,88	4,44	0,83	1,45	3,45	0,85
5	2,20	6,27	0,80	2,20	5,23	0,80	1,55	3,71	0,82
6	2,51	7,41	0,78	2,51	6,02	0,78	1,63	3,93	0,81
7	2,83	8,56	0,77	2,83	6,80	0,77	1,70	4,12	0,79

Tabla F-XII. Ácido clorhídrico 0,1 M en presencia de Fucsina Básica (FB) a 328 K.

$\chi$	Flory-Huggins			Dhar-Flory-Huggins			Bockris-Swinkels		
	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>
1	0,41	-0,16	0,95	0,41	-0,16	0,95	0,41	-0,16	0,95
2	0,44	-0,36	0,95	0,44	-0,50	0,95	0,42	-0,41	0,95
3	0,46	-0,44	0,95	0,46	-0,83	0,95	0,43	-0,57	0,95
4	0,48	-0,47	0,95	0,48	-1,17	0,95	0,43	-0,68	0,95
5	0,51	-0,47	0,95	0,51	-1,50	0,95	0,43	-0,78	0,95
6	0,53	-0,45	0,95	0,53	-1,84	0,95	0,43	-0,85	0,95
7	0,55	-0,41	0,94	0,55	-2,18	0,94	0,43	-0,92	0,95

Tabla F-XIII. Ácido clorhídrico 0,5 M en presencia de Fucsina Básica (FB) a 298 K.

$\chi$	Flory-Huggins			Dhar-Flory-Huggins			Bockris-Swinkels		
	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>
1	0,49	-0,02	0,79	0,49	-0,02	0,79	0,49	-0,02	0,79
2	0,54	-0,15	0,78	0,54	-0,28	0,78	0,52	-0,23	0,78
3	0,59	-0,15	0,77	0,59	-0,54	0,77	0,53	-0,37	0,78
4	0,63	-0,10	0,75	0,63	-0,80	0,75	0,53	-0,47	0,78
5	0,68	-0,03	0,74	0,68	-1,06	0,74	0,54	-0,56	0,78
6	0,72	0,07	0,73	0,72	-1,32	0,73	0,54	-0,63	0,78
7	0,77	0,18	0,72	0,77	-1,59	0,72	0,54	-0,69	0,78

Tabla F-XIV. Ácido clorhídrico 0,5 M en presencia de Fucsina Básica (FB) a 328 K.

$\chi$	Flory-Huggins			Dhar-Flory-Huggins			Bockris-Swinkels		
	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>
1	0,37	-0,47	0,88	0,37	-0,47	0,88	0,37	-0,47	0,88
2	0,38	-0,70	0,88	0,38	-0,83	0,88	0,37	-0,73	0,88
3	0,40	-0,81	0,87	0,40	-1,20	0,87	0,38	-0,90	0,88
4	0,42	-0,86	0,87	0,42	-1,56	0,87	0,38	-1,02	0,88
5	0,43	-0,89	0,87	0,43	-1,92	0,87	0,38	-1,11	0,88
6	0,45	-0,90	0,86	0,45	-2,29	0,86	0,38	-1,18	0,88
7	0,47	-0,89	0,86	0,47	-2,65	0,86	0,38	-1,25	0,88

Tabla F-XV. Ácido clorhídrico 1,0 M en presencia de Fucsina Básica (FB) a 298 K.

$\chi$	Flory-Huggins			Dhar-Flory-Huggins			Bockris-Swinkels		
	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>
1	0,37	-0,47	0,88	0,37	-0,47	0,88	0,37	-0,47	0,88
2	0,38	-0,70	0,88	0,38	-0,83	0,88	0,37	-0,73	0,88
3	0,40	-0,81	0,87	0,40	-1,20	0,87	0,38	-0,90	0,88
4	0,42	-0,86	0,87	0,42	-1,56	0,87	0,38	-1,02	0,88
5	0,43	-0,89	0,87	0,43	-1,29	0,87	0,38	-1,11	0,88
6	0,45	-0,90	0,86	0,45	-2,29	0,86	0,38	-1,18	0,88
7	0,47	-0,89	0,86	0,47	-2,65	0,86	0,38	-1,25	0,88

Tabla F-XVI. Ácido clorhídrico 1,0 M en presencia de Fucsina Básica (FB) a 328 K.

$\chi$	Flory-Huggins			Dhar-Flory-Huggins			Bockris-Swinkels		
	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>
1	0,27	-0,91	0,82	0,27	-0,91	0,82	0,27	-0,91	0,82
2	0,27	-1,18	0,82	0,27	-1,31	0,82	0,27	-1,20	0,82
3	0,28	-1,32	0,82	0,28	-1,71	0,82	0,27	-1,37	0,82
4	0,29	-1,41	0,82	0,29	-2,11	0,82	0,27	-1,49	0,82
5	0,30	-1,47	0,81	0,30	-2,51	0,81	0,27	-1,58	0,82
6	0,31	-1,51	0,81	0,31	-2,91	0,81	0,27	-1,66	0,82
7	0,31	-1,55	0,81	0,31	-3,31	0,81	0,27	-1,73	0,82

Tabla F-XVII. Ácido clorhídrico 0,1 M en presencia de Fast Green (FG) a 298 K.

$\chi$	Flory-Huggins			Dhar-Flory-Huggins			Bockris-Swinkels		
	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>
1	0,69	1,19	0,88	0,69	1,19	0,88	0,69	1,19	0,88
2	0,90	1,63	0,83	0,89	1,50	0,83	0,83	1,40	0,84
3	1,08	2,20	0,80	1,08	1,81	0,80	0,91	1,51	0,82
4	1,28	2,81	0,77	1,28	2,11	0,77	0,96	1,57	0,80
5	1,47	3,45	0,73	1,47	2,42	0,74	1,00	1,61	0,79
6	1,67	4,11	0,73	1,67	2,72	0,73	1,03	1,64	0,78
7	1,86	4,79	0,71	1,86	3,03	0,71	1,05	1,66	0,78

Tabla F-XVIII. Ácido clorhídrico 0,1 M en presencia de Fast Green (FG) a 328 K.

$\chi$	Flory-Huggins			Dhar-Flory-Huggins			Bockris-Swinkels		
	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>
1	0,35	-0,02	0,97	0,35	-0,02	0,97	0,35	-0,02	0,97
2	0,39	-0,17	0,98	0,39	-0,30	0,98	0,37	-0,24	0,98
3	0,42	-0,20	0,98	0,42	-0,59	0,98	0,38	-0,39	0,98
4	0,45	-0,18	0,98	0,45	-0,88	0,98	0,38	-0,50	0,98
5	0,49	-0,13	0,98	0,49	-1,17	0,98	0,38	-0,58	0,98
6	0,52	-0,06	0,98	0,52	-1,45	0,98	0,39	-0,66	0,98
7	0,55	0,02	0,98	0,55	-1,74	0,98	0,39	-0,72	0,98

Tabla F-XIX. Ácido clorhídrico 1,0 M en presencia de Fast Green (FG) a 298 K.

$\chi$	Flory-Huggins			Dhar-Flory-Huggins			Bockris-Swinkels		
	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>
1	0,39	0,05	0,96	0,39	0,05	0,96	0,39	0,05	0,96
2	0,43	-0,09	0,95	0,43	-0,22	0,95	0,42	-0,17	0,95
3	0,47	-0,10	0,95	0,47	-0,49	0,95	0,42	-0,31	0,95
4	0,51	-0,06	0,94	0,51	-0,76	0,94	0,43	-0,42	0,95
5	0,55	0,01	0,93	0,55	-1,03	0,93	0,43	-0,50	0,95
6	0,59	0,09	0,93	0,59	-1,30	0,93	0,43	-0,58	0,95
7	0,63	0,19	0,92	0,63	-1,57	0,92	0,43	-0,64	0,95

Tabla F-XX. Ácido clorhídrico 1,0 M en presencia de Fast Green (FG) a 328 K.

$\chi$	Flory-Huggins			Dhar-Flory-Huggins			Bockris-Swinkels		
	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>
1	0,50	0,15	0,94	0,50	0,15	0,94	0,50	0,15	0,94
2	0,54	0,02	0,93	0,54	-0,11	0,93	0,52	-0,06	0,93
3	0,58	0,01	0,92	0,58	-0,38	0,92	0,53	-0,20	0,93
4	0,63	0,06	0,91	0,63	-0,64	0,91	0,54	-0,31	0,93
5	0,67	0,13	0,89	0,67	-1,43	0,89	0,54	-0,39	0,93
6	0,71	0,23	0,88	0,71	-0,90	0,88	0,54	-0,46	0,93
7	0,76	0,33	0,87	0,76	-1,17	0,87	0,54	-0,53	0,93

Tabla F-XXI. Ácido clorhídrico 0,001 M en presencia de Benzotriazol (BTA) a 298 K.

$\chi$	Flory-Huggins			Dhar-Flory-Huggins			Bockris-Swinkels		
	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>
1	1,18	4,09	0,87	1,18	4,09	0,87	1,18	4,09	0,87
2	1,83	6,82	0,89	1,83	6,68	0,89	1,74	6,34	0,89
3	2,48	9,67	0,89	2,48	9,28	0,89	2,18	8,16	0,90
4	3,13	12,57	0,89	3,13	11,87	0,89	2,56	9,73	0,91
5	3,79	15,49	0,89	3,79	14,46	0,89	2,90	11,13	0,91
6	4,44	18,45	0,89	4,44	17,05	0,89	3,21	12,39	0,91
7	5,09	21,41	0,89	5,09	19,65	0,89	3,49	13,54	0,91

Tabla F-XXII. Ácido clorhídrico 0,001 M en presencia de Benzotriazol (BTA) a 328 K.

$\chi$	Flory-Huggins			Dhar-Flory-Huggins			Bockris-Swinkels		
	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>
1	0,89	3,26	0,98	0,89	3,26	0,98	0,89	3,26	0,98
2	1,47	5,59	0,99	1,47	5,46	0,99	1,38	5,14	0,99
3	2,05	8,05	0,98	2,05	7,65	0,98	1,78	6,63	0,98
4	2,63	10,55	0,98	2,63	9,85	0,98	2,11	7,89	0,98
5	3,21	13,09	0,98	3,21	12,05	0,98	2,40	9,00	0,97
6	3,78	15,64	0,98	3,78	14,25	0,98	2,66	9,98	0,96
7	4,36	18,21	0,98	4,36	16,45	0,98	2,90	10,87	0,96

Tabla F-XXIII. Ácido clorhídrico 0,005 M en presencia de Benzotriazol (BTA) a 298 K.

$\chi$	Flory-Huggins			Dhar-Flory-Huggins			Bockris-Swinkels		
	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>
1	1,15	3,71	0,89	1,15	3,71	0,89	1,15	3,71	0,89
2	1,79	6,13	0,89	1,79	6,00	0,89	1,69	5,68	0,89
3	2,42	8,68	0,88	2,42	8,29	0,88	2,12	7,26	0,88
4	3,06	11,28	0,87	3,06	10,58	0,87	2,48	8,61	0,87
5	3,69	13,91	0,87	3,69	12,87	0,87	2,80	9,80	0,87
6	4,32	16,55	0,86	4,32	15,16	0,86	3,08	10,88	0,86
7	4,96	19,21	0,86	4,96	17,45	0,86	3,35	11,86	0,85

Tabla F-XXIV. Ácido clorhídrico 0,005 M en presencia de Benzotriazol (BTA) a 328 K.

$\chi$	Flory-Huggins			Dhar-Flory-Huggins			Bockris-Swinkels		
	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>
1	1,26	3,71	0,91	1,26	3,71	0,91	1,26	3,71	0,91
2	1,88	5,95	0,90	1,88	5,82	0,90	1,77	5,51	0,90
3	2,49	8,33	0,88	2,49	7,93	0,88	2,17	6,93	0,90
4	3,11	10,75	0,88	3,11	10,05	0,88	2,51	8,13	0,88
5	3,72	13,20	0,87	3,72	12,16	0,87	2,80	9,19	0,87
6	4,34	15,67	0,86	4,34	14,28	0,86	3,06	10,14	0,87
7	4,95	18,15	0,86	4,95	16,39	0,86	3,30	11,00	0,86

Tabla F-XXV. Ácido clorhídrico 0,01 M en presencia de Benzotriazol (BTA) a 298 K.

$\chi$	Flory-Huggins			Dhar-Flory-Huggins			Bockris-Swinkels		
	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>
1	1,14	3,40	0,96	1,14	3,40	0,96	1,14	3,40	0,96
2	1,70	5,41	0,95	1,70	5,28	0,95	1,60	4,97	0,95
3	2,25	7,55	0,93	2,25	7,16	0,93	1,95	6,18	0,94
4	2,81	9,74	0,92	2,81	9,04	0,92	2,23	7,18	0,93
5	3,36	11,95	0,92	3,36	10,92	0,92	2,48	8,04	0,92
6	3,92	14,19	0,91	3,92	12,80	0,91	2,70	8,81	0,91
7	4,47	16,44	0,90	4,47	14,67	0,90	2,89	9,49	0,90

Tabla F-XXVI. Ácido clorhídrico 0,01 M en presencia de Benzotriazol (BTA) a 328 K.

$\chi$	Flory-Huggins			Dhar-Flory-Huggins			Bockris-Swinkels		
	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>
1	1,26	3,60	0,91	1,26	3,60	0,91	1,26	3,60	0,91
2	1,85	5,71	0,91	1,85	5,57	0,91	1,75	5,27	0,91
3	2,44	7,94	0,89	2,44	7,55	0,89	2,12	6,57	0,90
4	3,03	10,23	0,88	3,03	9,53	0,88	2,44	7,67	0,89
5	3,62	12,54	0,88	3,62	11,50	0,88	2,71	8,64	0,88
6	4,21	14,87	0,87	4,21	13,48	0,87	2,96	9,50	0,87
7	4,79	17,22	0,87	4,79	15,46	0,87	3,18	10,28	0,86



Tabla F-XXVII. Ácido clorhídrico 0,05 M en presencia de Benzotriazol (BTA) a 298 K.

$\chi$	Flory-Huggins			Dhar-Flory-Huggins			Bockris-Swinkels		
	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>
1	1,16	3,72	0,95	1,16	3,72	0,95	1,16	3,72	0,95
2	1,77	6,05	0,96	1,77	5,92	0,96	1,67	5,59	0,97
3	2,37	8,50	0,96	2,37	8,11	0,96	2,07	7,05	0,97
4	2,98	11,01	0,96	2,98	10,31	0,96	2,40	8,29	0,96
5	3,58	13,54	0,95	3,58	12,50	0,95	2,69	9,37	0,96
6	4,19	16,09	0,95	4,19	14,70	0,95	2,95	10,34	0,95
7	4,79	18,65	0,95	4,79	16,89	0,95	3,19	11,21	0,94

Tabla F-XXVIII. Ácido clorhídrico 0,05 M en presencia de Benzotriazol (BTA) a 328 K.

$\chi$	Flory-Huggins			Dhar-Flory-Huggins			Bockris-Swinkels		
	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>
1	1,14	3,50	0,97	1,14	3,50	0,97	1,14	3,50	0,97
2	1,72	5,63	0,97	1,72	5,50	0,97	1,63	5,19	0,97
3	2,31	7,89	0,96	2,31	7,50	0,96	2,01	6,50	0,96
4	2,89	10,20	0,94	2,89	9,50	0,94	2,31	7,61	0,94
5	3,47	12,54	0,93	3,47	11,50	0,93	2,59	8,57	0,92
6	4,05	14,89	0,93	4,05	13,50	0,93	2,83	9,43	0,91
7	4,63	17,26	0,92	4,63	15,50	0,92	3,05	10,21	0,90

Tabla F-XXIX. Ácido clorhídrico 0,1 M en presencia de Benzotriazol (BTA) a 298 K.

$\chi$	Flory-Huggins			Dhar-Flory-Huggins			Bockris-Swinkels		
	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>
1	1,20	3,17	0,91	1,20	3,17	0,91	1,20	3,17	0,91
2	1,74	4,97	0,87	1,74	4,84	0,87	1,65	4,58	0,87
3	2,28	6,90	0,84	2,28	6,51	0,84	1,99	5,69	0,84
4	2,82	8,87	0,82	2,82	8,17	0,82	2,28	6,63	0,82
5	3,36	10,87	0,81	3,36	9,84	0,81	2,53	7,46	0,80
6	3,90	12,90	0,79	3,90	11,51	0,79	2,75	8,21	0,78
7	4,44	14,94	0,78	4,44	13,77	0,78	2,95	8,90	0,76

Tabla F-XXX. Ácido clorhídrico 0,1 M en presencia de Benzotriazol (BTA) a 328 K.

$\chi$	Flory-Huggins			Dhar-Flory-Huggins			Bockris-Swinkels		
	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>
1	1,16	2,99	0,91	1,16	2,99	0,91	1,16	2,99	0,91
2	1,67	4,64	0,87	1,67	4,51	0,87	1,57	4,26	0,87
3	2,17	6,42	0,84	2,17	6,02	0,84	1,88	5,25	0,84
4	2,67	8,24	0,81	2,67	7,54	0,81	2,14	6,08	0,82
5	3,17	10,10	0,80	3,17	9,06	0,80	2,36	6,81	0,80
6	3,68	11,97	0,79	3,68	10,58	0,79	2,56	7,45	0,78
7	4,18	13,86	0,78	4,18	12,10	0,78	2,74	8,04	0,77

Tabla F-XXXI. Ácido clorhídrico 0,5 M en presencia de Benzotriazol (BTA) a 298 K.

$\chi$	Flory-Huggins			Dhar-Flory-Huggins			Bockris-Swinkels		
	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>
1	1,02	2,78	0,95	1,02	2,78	0,95	1,02	2,78	0,95
2	1,49	4,37	0,92	1,49	4,23	0,92	1,40	3,98	0,91
3	2,00	6,08	0,88	2,00	5,68	0,88	1,69	4,88	0,88
4	2,44	7,84	0,86	2,44	7,13	0,86	1,92	5,63	0,84
5	2,92	9,63	0,85	2,92	8,58	0,85	2,12	6,28	0,82
6	3,39	11,43	0,83	3,39	10,04	0,83	2,30	6,85	0,80
7	3,87	13,25	0,82	3,87	11,49	0,82	2,46	7,37	0,78

Tabla F-XXXII. Ácido clorhídrico 0,5 M en presencia de Benzotriazol (BTA) a 328 K.

$\chi$	Flory-Huggins			Dhar-Flory-Huggins			Bockris-Swinkels		
	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>
1	1,01	2,89	0,99	1,01	2,89	0,99	1,01	2,89	0,99
2	1,49	4,51	0,96	1,49	4,38	0,96	1,40	4,12	0,96
3	1,96	6,26	0,93	1,96	5,87	0,93	1,69	5,04	0,92
4	2,44	8,07	0,91	2,44	7,36	0,91	1,92	5,80	0,89
5	2,92	9,89	0,89	2,92	8,86	0,89	2,12	6,46	0,86
6	3,39	11,74	0,88	3,39	10,35	0,88	2,30	7,04	0,83
7	3,87	13,60	0,87	3,87	11,84	0,87	2,46	7,57	0,81

Tabla F-XXXIII. Ácido clorhídrico 1,0 M en presencia de Benzotriazol (BTA) a 298 K.

$\chi$	Flory-Huggins			Dhar-Flory-Huggins			Bockris-Swinkels		
	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>
1	1,19	3,22	0,92	1,19	3,22	0,92	1,19	3,22	0,92
2	1,74	5,09	0,89	1,74	4,96	0,89	1,65	4,69	0,89
3	2,29	7,08	0,86	2,29	6,69	0,86	1,99	5,84	0,86
4	2,84	9,12	0,85	2,84	8,42	0,85	2,29	6,82	0,83
5	3,39	11,19	0,82	3,39	10,15	0,82	2,54	7,68	0,81
6	3,94	13,28	0,81	3,94	11,88	0,81	2,77	8,45	0,80
7	4,49	15,38	0,80	4,49	13,62	0,80	2,98	9,15	0,78

Tabla F-XXXIV. Ácido clorhídrico 1,0 M en presencia de Benzotriazol (BTA) a 328 K.

$\chi$	Flory-Huggins			Dhar-Flory-Huggins			Bockris-Swinkels		
	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>
1	1,13	2,69	0,86	1,13	2,69	0,86	1,13	2,69	0,86
2	1,61	4,19	0,81	1,61	4,06	0,81	1,52	3,85	0,81
3	2,08	5,81	0,77	2,08	5,42	0,77	1,81	4,76	0,78
4	2,56	7,49	0,75	2,56	6,79	0,75	2,06	5,54	0,75
5	3,03	9,19	0,73	3,03	8,15	0,73	2,27	6,22	0,73
6	3,51	10,91	0,71	3,51	9,52	0,71	2,46	6,83	0,71
7	3,98	12,64	0,70	3,98	10,88	0,70	2,63	7,39	0,70

Tabla F-XXXV. Ácido sulfúrico 0,001 M en presencia de Benzotriazol (BTA) a 298 K.

$\chi$	Flory-Huggins			Dhar-Flory-Huggins			Bockris-Swinkels		
	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>
1	1,08	3,64	0,96	1,08	3,64	0,96	1,08	3,64	0,96
2	1,69	6,03	0,97	1,69	5,90	0,97	1,59	5,57	0,98
3	2,29	8,55	0,97	2,29	8,16	0,97	2,00	7,10	0,98
4	2,90	11,12	0,97	2,90	10,42	0,97	2,34	8,39	0,97
5	3,51	13,71	0,97	3,51	12,67	0,97	2,64	9,53	0,97
6	4,11	16,33	0,96	4,11	14,93	0,96	2,91	10,54	0,96
7	4,72	18,90	0,96	4,72	17,19	0,96	3,15	11,46	0,95

Tabla F-XXXVI. Ácido sulfúrico 0,001 M en presencia de Benzotriazol (BTA) a 328 K.

$\chi$	Flory-Huggins			Dhar-Flory-Huggins			Bockris-Swinkels		
	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>
1	1,11	3,69	0,95	1,11	3,69	0,95	1,11	3,69	0,95
2	1,72	6,09	0,97	1,72	5,96	0,97	1,63	5,63	0,97
3	2,33	8,61	0,96	2,33	8,22	0,96	2,03	7,16	0,97
4	2,95	11,18	0,96	2,95	10,48	0,96	2,38	8,45	0,96
5	3,56	13,78	0,96	3,56	12,74	0,96	2,68	9,59	0,96
6	4,17	16,40	0,95	4,17	15,00	0,95	2,95	10,61	0,95
7	4,78	19,03	0,95	4,78	17,27	0,95	3,20	11,53	0,95

Tabla F-XXXVII. Ácido sulfúrico 0,005 M en presencia de Benzotriazol (BTA) a 298 K.

$\chi$	Flory-Huggins			Dhar-Flory-Huggins			Bockris-Swinkels		
	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>
1	1,05	3,69	0,94	1,05	3,69	0,94	1,05	3,69	0,94
2	1,69	6,24	0,94	1,69	6,10	0,94	1,59	5,77	0,95
3	2,32	8,91	0,94	2,32	8,52	0,94	2,02	7,44	0,94
4	2,95	11,63	0,94	2,95	10,93	0,94	2,39	8,87	0,94
5	3,58	14,38	0,93	3,58	13,34	0,93	2,71	10,13	0,93
6	4,21	17,14	0,93	4,21	15,75	0,93	3,01	11,26	0,92
7	4,84	19,92	0,93	4,84	18,16	0,93	3,27	12,30	0,92

Tabla F-XXXVIII. Ácido sulfúrico 0,005 M en presencia de Benzotriazol (BTA) a 328 K.

$\chi$	Flory-Huggins			Dhar-Flory-Huggins			Bockris-Swinkels		
	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>
1	1,10	3,61	0,94	1,10	3,61	0,94	1,10	3,61	0,94
2	1,68	5,91	0,95	1,68	5,78	0,95	1,59	5,45	0,95
3	2,27	8,33	0,94	2,27	7,94	0,94	1,97	6,88	0,95
4	2,86	10,81	0,94	2,86	10,11	0,94	2,29	8,09	0,95
5	3,45	13,31	0,94	3,45	12,27	0,94	2,57	9,14	0,94
6	4,04	15,38	0,93	4,04	14,44	0,93	2,82	10,07	0,94
7	4,63	18,37	0,93	4,63	16,61	0,93	3,04	10,91	0,93

Tabla F-XXXIX. Ácido sulfúrico 0,01 M en presencia de Benzotriazol (BTA) a 298 K.

$\chi$	Flory-Huggins			Dhar-Flory-Huggins			Bockris-Swinkels		
	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>
1	1,02	3,52	0,96	1,02	3,52	0,96	1,02	3,52	0,96
2	1,62	5,91	0,97	1,62	5,77	0,97	1,53	5,45	0,98
3	2,23	8,42	0,97	2,23	8,03	0,97	1,93	6,97	0,97
4	2,83	10,99	0,97	2,83	10,29	0,97	2,28	8,27	0,97
5	3,44	13,58	0,96	3,44	12,54	0,96	2,58	9,41	0,96
6	4,04	16,19	0,96	4,04	14,80	0,96	2,85	10,42	0,95
7	4,65	18,81	0,96	4,65	17,05	0,96	3,94	11,35	0,95

Tabla F-XL. Ácido sulfúrico 0,01 M en presencia de Benzotriazol (BTA) a 328 K.

$\chi$	Flory-Huggins			Dhar-Flory-Huggins			Bockris-Swinkels		
	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>
1	1,04	3,53	0,96	1,04	3,53	0,96	1,04	3,53	0,96
2	1,65	5,91	0,97	1,65	5,78	0,97	1,56	5,45	0,97
3	2,26	8,41	0,96	2,26	8,02	0,96	1,96	6,97	0,97
4	2,87	10,96	0,96	2,87	10,26	0,96	2,30	8,25	0,96
5	3,47	13,54	0,95	3,47	12,50	0,95	2,60	9,38	0,95
6	4,08	16,14	0,95	4,08	14,75	0,95	2,87	10,39	0,94
7	4,69	18,75	0,95	4,69	16,99	0,95	3,12	11,30	0,94

Tabla F-XLI. Ácido sulfúrico 0,05 M en presencia de Benzotriazol (BTA) a 298 K.

$\chi$	Flory-Huggins			Dhar-Flory-Huggins			Bockris-Swinkels		
	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>
1	1,03	3,59	0,95	1,03	3,59	0,95	1,03	3,59	0,95
2	1,64	6,05	0,96	1,64	5,91	0,96	1,55	5,58	0,97
3	2,25	8,62	0,96	2,25	8,23	0,96	1,96	7,16	0,97
4	2,86	11,25	0,96	2,86	10,55	0,96	2,31	8,51	0,97
5	3,48	13,91	0,96	3,48	12,87	0,96	2,62	9,69	0,96
6	4,09	16,58	0,96	4,09	15,19	0,96	2,89	10,75	0,96
7	4,70	19,27	0,95	4,70	17,51	0,95	3,14	11,71	0,95

Tabla F-XLII. Ácido sulfúrico 0,05 M en presencia de Benzotriazol (BTA) a 328 K.

$\chi$	Flory-Huggins			Dhar-Flory-Huggins			Bockris-Swinkels		
	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>
1	1,04	3,06	1,00	1,04	3,06	1,00	1,04	3,06	1,00
2	1,55	4,86	0,97	1,55	4,72	0,97	1,46	4,44	0,97
3	2,06	6,77	0,95	2,06	6,38	0,95	1,77	5,49	0,94
4	2,57	8,74	0,93	2,57	8,04	0,93	2,03	6,36	0,91
5	3,08	10,74	0,91	3,08	9,69	0,91	2,26	7,12	0,89
6	3,59	12,75	0,90	3,59	11,36	0,90	2,46	7,79	0,86
7	4,11	14,78	0,90	4,11	13,02	0,90	2,64	8,39	0,85



Tabla F-XLIII. Ácido sulfúrico 0,1 M en presencia de Benzotriazol (BTA) a 298 K.

$\chi$	Flory-Huggins			Dhar-Flory-Huggins			Bockris-Swinkels		
	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>
1	1,10	3,34	0,96	1,10	3,34	0,96	1,10	3,34	0,96
2	1,67	5,40	0,95	1,67	5,27	0,95	1,57	4,96	0,95
3	2,24	7,59	0,94	2,24	7,20	0,94	1,94	6,23	0,93
4	2,81	9,83	0,93	2,81	9,13	0,93	2,24	7,29	0,91
5	3,38	12,09	0,92	3,38	11,06	0,92	2,51	8,21	0,90
6	3,95	14,38	0,91	3,95	12,99	0,91	2,75	9,04	0,88
7	4,52	16,67	0,90	4,52	14,91	0,90	2,96	9,79	0,86

Tabla F-XLIV. Ácido sulfúrico 0,1 M en presencia de Benzotriazol (BTA) a 328 K.

$\chi$	Flory-Huggins			Dhar-Flory-Huggins			Bockris-Swinkels		
	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>
1	0,87	2,12	0,95	0,87	2,12	0,95	0,87	2,12	0,95
2	1,22	3,17	0,90	1,22	3,04	0,90	1,14	2,84	0,90
3	1,57	4,35	0,86	1,57	3,96	0,86	1,32	3,36	0,86
4	1,92	5,58	0,83	1,92	4,88	0,83	1,47	3,76	0,83
5	2,26	6,84	0,80	2,26	5,80	0,80	1,58	4,09	0,80
6	2,61	8,11	0,79	2,61	6,72	0,79	1,68	4,37	0,79
7	2,96	9,40	0,78	2,96	7,64	0,78	1,77	4,61	0,77

Tabla F-XLV. Ácido sulfúrico 0,5 M en presencia de Benzotriazol (BTA) a 298 K.

$\chi$	Flory-Huggins			Dhar-Flory-Huggins			Bockris-Swinkels		
	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>
1	0,86	1,76	0,95	0,86	1,76	0,95	0,86	1,76	0,95
2	1,11	2,42	0,91	1,11	2,29	0,91	1,05	2,15	0,92
3	1,37	3,21	0,87	1,37	2,82	0,87	1,16	2,39	0,89
4	1,62	4,05	0,83	1,62	3,35	0,83	1,24	2,57	0,86
5	1,87	4,91	0,81	1,87	3,88	0,81	1,30	2,70	0,85
6	2,12	5,80	0,79	2,12	4,40	0,79	1,35	2,80	0,83
7	2,38	6,69	0,77	2,38	4,93	0,77	1,39	2,88	0,82

Tabla F-XLVI. Ácido sulfúrico 0,5 M en presencia de Benzotriazol (BTA) a 328 K.

$\chi$	Flory-Huggins			Dhar-Flory-Huggins			Bockris-Swinkels		
	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>
1	0,89	2,05	0,98	0,89	2,05	0,98	0,89	2,05	0,98
2	1,19	2,90	0,94	1,19	2,77	0,94	1,12	2,59	0,94
3	1,49	3,88	0,90	1,49	3,49	0,90	1,26	2,95	0,91
4	1,79	4,91	0,87	1,79	4,21	0,87	1,37	3,22	0,89
5	2,09	5,97	0,84	2,09	4,94	0,84	1,45	3,43	0,86
6	2,38	7,05	0,82	2,38	5,66	0,82	1,52	3,61	0,85
7	2,68	8,14	0,81	2,68	6,38	0,81	1,58	3,75	0,83

Tabla F-XLVII. Ácido sulfúrico 1,0 M en presencia de Benzotriazol (BTA) a 298 K.

$\chi$	Flory-Huggins			Dhar-Flory-Huggins			Bockris-Swinkels		
	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>
1	0,70	1,51	0,98	0,70	1,51	0,98	0,70	1,51	0,98
2	0,91	2,07	0,95	0,91	1,94	0,95	0,85	1,80	0,96
3	1,13	2,75	0,92	1,13	2,36	0,92	0,94	1,95	0,94
4	1,35	3,49	0,90	1,35	2,79	0,90	0,99	2,04	0,92
5	1,56	4,26	0,88	1,56	3,22	0,88	1,04	2,10	0,91
6	1,78	5,04	0,86	1,78	3,64	0,86	1,07	2,14	0,90
7	1,99	5,83	0,85	1,99	4,07	0,85	1,09	2,17	0,89

Tabla F-XLVIII. Ácido sulfúrico 1,0 M en presencia de Benzotriazol (BTA) a 328 K.

$\chi$	Flory-Huggins			Dhar-Flory-Huggins			Bockris-Swinkels		
	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>
1	0,57	0,92	0,98	0,57	0,92	0,57	0,57	0,92	0,98
2	0,69	1,10	0,97	0,69	0,97	0,69	0,65	0,91	0,97
3	0,81	1,41	0,95	0,81	1,02	0,81	0,68	0,87	0,97
4	0,93	1,77	0,93	0,93	1,07	0,93	0,70	0,82	0,96
5	1,05	2,16	0,92	1,05	1,12	1,05	0,71	0,78	0,96
6	1,17	2,57	0,91	1,17	1,18	1,17	0,72	0,74	0,96
7	1,29	2,99	0,89	1,29	1,23	1,29	0,73	0,70	0,96

Tabla F-XLIX. Ácido cítrico 0,001 M en presencia de Benzotriazol (BTA) a 298 K.

$\chi$	Flory-Huggins			Dhar-Flory-Huggins			Bockris-Swinkels		
	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>
1	1,19	3,93	0,89	1,19	3,93	0,89	1,19	3,93	0,89
2	1,85	6,53	0,89	1,85	6,40	0,89	1,75	6,05	0,90
3	2,50	9,25	0,89	2,50	8,85	0,89	2,19	7,76	0,90
4	3,15	12,02	0,89	3,15	11,31	0,89	2,56	9,22	0,90
5	3,81	14,81	0,89	3,81	13,77	0,89	2,89	10,51	0,89
6	4,46	17,63	0,89	4,46	16,23	0,89	3,19	11,67	0,89
7	5,12	20,46	0,88	5,12	18,70	0,88	3,46	12,74	0,89

Tabla F-L. Ácido cítrico 0,001 M en presencia de Benzotriazol (BTA) a 328 K.

$\chi$	Flory-Huggins			Dhar-Flory-Huggins			Bockris-Swinkels		
	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>
1	1,16	3,63	0,93	1,16	3,63	0,93	1,16	3,63	0,93
2	1,77	5,94	0,93	1,77	5,81	0,93	1,67	5,48	0,93
3	2,39	8,38	0,92	2,39	7,98	0,92	2,08	6,95	0,93
4	3,00	10,86	0,91	3,00	10,16	0,91	2,41	8,19	0,96
5	3,62	13,38	0,91	3,62	12,34	0,91	2,71	9,27	0,91
6	4,24	15,91	0,90	4,24	14,52	0,90	2,98	10,25	0,90
7	4,85	18,46	0,90	4,85	16,70	0,90	3,22	11,13	0,89

Tabla F-LI. Ácido cítrico 0,005 M en presencia de Benzotriazol (BTA) a 298 K.

$\chi$	Flory-Huggins			Dhar-Flory-Huggins			Bockris-Swinkels		
	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>
1	1,15	3,41	0,91	1,16	3,41	0,91	1,16	3,41	0,91
2	1,74	5,51	0,90	1,74	5,38	0,90	1,64	5,08	0,91
3	2,33	7,75	0,89	2,33	7,35	0,89	2,02	6,38	0,90
4	2,91	10,03	0,88	2,91	9,33	0,88	2,33	7,47	0,88
5	3,50	12,34	0,88	3,50	11,30	0,88	2,60	8,43	0,87
6	4,09	14,67	0,87	4,09	13,27	0,87	2,85	9,29	0,86
7	4,67	17,01	0,87	4,67	15,25	0,87	3,07	10,07	0,85

Tabla F-LII. Ácido cítrico 0,005 M en presencia de Benzotriazol (BTA) a 328 K.

$\chi$	Flory-Huggins			Dhar-Flory-Huggins			Bockris-Swinkels		
	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>
1	1,16	3,38	0,90	1,16	3,38	0,90	1,16	3,38	0,90
2	1,75	5,47	0,89	1,75	5,34	0,89	1,64	5,04	0,89
3	2,33	7,69	0,87	2,33	7,30	0,87	2,02	6,34	0,88
4	2,92	9,96	0,86	2,92	9,26	0,86	2,34	7,43	0,86
5	3,51	12,26	0,86	3,51	11,22	0,86	2,61	8,39	0,85
6	4,09	14,57	0,85	4,09	13,18	0,85	2,86	9,25	0,84
7	4,68	16,90	0,85	4,68	15,14	0,85	3,08	10,03	0,83

Tabla F-LIII. Ácido cítrico 0,01 M en presencia de Benzotriazol (BTA) a 298 K.

$\chi$	Flory-Huggins			Dhar-Flory-Huggins			Bockris-Swinkels		
	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>
1	1,14	3,30	0,89	1,14	3,30	0,89	1,14	3,30	0,89
2	1,70	5,32	0,88	1,70	5,18	0,88	1,60	4,88	0,89
3	2,26	7,45	0,87	2,26	7,06	0,87	1,95	6,10	0,88
4	2,82	9,64	0,87	2,82	8,94	0,87	2,24	7,11	0,87
5	3,39	11,86	0,86	3,39	10,82	0,86	2,49	7,99	0,86
6	3,95	14,10	0,86	3,95	12,70	0,86	2,71	8,77	0,85
7	4,51	19,34	0,85	4,51	14,58	0,85	2,91	9,47	0,85

Tabla F-LIV. Ácido cítrico 0,01 M en presencia de Benzotriazol (BTA) a 328 K.

$\chi$	Flory-Huggins			Dhar-Flory-Huggins			Bockris-Swinkels		
	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>
1	1,06	2,94	0,93	1,06	2,94	0,93	1,06	2,94	0,93
2	1,57	4,67	0,90	1,57	4,53	0,90	1,48	4,27	0,90
3	2,08	6,52	0,87	2,08	6,13	0,87	1,79	5,29	0,87
4	2,59	8,43	0,85	2,59	7,73	0,85	2,05	6,14	0,85
5	3,10	10,36	0,84	3,10	9,32	0,84	2,28	6,88	0,82
6	3,62	12,31	0,83	3,62	10,92	0,83	2,47	7,54	0,81
7	4,13	14,28	0,82	4,13	12,51	0,82	2,65	8,13	0,79

Tabla F-LV. Ácido cítrico 0,05 M en presencia de Benzotriazol (BTA) a 298 K.

$\chi$	Flory-Huggins			Dhar-Flory-Huggins			Bockris-Swinkels		
	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>
1	1,20	3,72	0,89	2,00	3,72	0,89	2,00	3,72	0,89
2	1,83	6,11	0,88	1,83	5,98	0,88	1,73	5,65	0,89
3	2,47	8,62	0,88	2,47	8,23	0,88	2,15	7,18	0,89
4	3,10	11,19	0,87	3,10	10,49	0,87	2,50	8,49	0,88
5	3,73	13,78	0,87	3,73	12,74	0,87	2,80	9,63	0,88
6	4,36	16,39	0,86	4,36	15,00	0,86	3,08	10,65	0,88
7	5,00	19,01	0,86	5,00	17,25	0,86	3,33	11,59	0,87

Tabla F-LVI. Ácido cítrico 0,05 M en presencia de Benzotriazol (BTA) a 328 K.

$\chi$	Flory-Huggins			Dhar-Flory-Huggins			Bockris-Swinkels		
	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>
1	1,15	3,28	0,95	1,15	3,28	0,95	1,15	3,28	0,95
2	1,69	5,18	0,93	1,69	5,04	0,93	1,59	4,75	0,94
3	2,23	7,20	0,91	2,23	6,81	0,91	1,92	5,88	0,92
4	2,77	9,27	0,90	2,77	8,57	0,90	2,20	6,81	0,90
5	3,31	11,38	0,89	3,31	10,34	0,89	2,43	7,62	0,89
6	3,85	13,50	0,88	3,85	12,10	0,88	2,64	8,34	0,34
7	4,39	15,63	0,88	4,39	13,87	0,88	2,83	8,98	0,86

Tabla F-LVII. Ácido cítrico 0,1 M en presencia de Benzotriazol (BTA) a 298 K.

$\chi$	Flory-Huggins			Dhar-Flory-Huggins			Bockris-Swinkels		
	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>
1	1,05	3,05	0,97	1,05	3,05	0,97	1,05	3,05	0,97
2	1,56	4,84	0,95	1,56	4,70	0,95	1,47	4,42	0,95
3	2,08	6,75	0,93	2,08	6,36	0,93	1,79	5,46	0,92
4	2,59	8,71	0,91	2,59	8,01	0,91	2,05	6,33	0,90
5	3,11	10,71	0,90	3,11	9,67	0,90	2,27	7,08	0,87
6	3,62	12,72	0,89	3,62	11,32	0,89	2,47	7,08	0,85
7	4,16	14,74	0,88	4,16	12,98	0,88	2,65	8,34	0,84

Tabla F-LVIII. Ácido cítrico 0,1 M en presencia de Benzotriazol (BTA) a 328 K.

$\chi$	Flory-Huggins			Dhar-Flory-Huggins			Bockris-Swinkels		
	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>
1	1,02	2,84	0,96	1,02	2,84	0,96	1,02	2,84	0,96
2	1,50	4,47	0,93	1,50	4,34	0,93	1,41	4,08	0,93
3	1,99	6,22	0,90	1,99	5,83	0,90	1,70	5,01	0,89
4	2,47	8,03	0,88	2,47	7,33	0,88	1,94	5,77	0,86
5	2,95	9,86	0,86	2,95	8,82	0,86	2,14	6,43	0,84
6	3,44	11,71	0,85	3,44	10,32	0,85	2,32	7,02	0,81
7	3,92	13,57	0,84	3,92	11,81	0,84	2,48	7,55	0,80



Tabla F-LIX. Ácido cítrico 0,5 M en presencia de Benzotriazol (BTA) a 298 K.

$\chi$	Flory-Huggins			Dhar-Flory-Huggins			Bockris-Swinkels		
	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>
1	1,01	2,91	0,98	1,01	2,91	0,98	1,01	2,91	0,98
2	1,51	4,61	0,94	1,51	4,48	0,94	1,42	4,21	0,94
3	2,01	6,44	0,91	2,01	6,05	0,91	1,73	5,20	0,90
4	2,51	8,32	0,89	2,51	7,62	0,89	1,98	6,03	0,87
5	3,01	10,23	0,88	3,01	9,19	0,88	2,20	6,75	0,84
6	3,50	12,16	0,87	3,50	10,76	0,87	2,39	7,39	0,82
7	4,00	14,09	0,86	4,00	12,33	0,86	2,56	7,96	0,80

Tabla F-LX. Ácido cítrico 0,5 M en presencia de Benzotriazol (BTA) a 328 K.

$\chi$	Flory-Huggins			Dhar-Flory-Huggins			Bockris-Swinkels		
	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>
1	0,92	2,27	0,94	0,92	2,27	0,94	0,92	2,27	0,94
2	1,30	3,45	0,88	1,30	3,32	0,88	1,22	3,11	0,88
3	1,68	4,75	0,84	1,68	4,36	0,84	1,43	3,73	0,84
4	2,07	6,10	0,81	2,07	5,40	0,81	1,60	4,22	0,81
5	2,45	7,48	0,79	2,45	6,44	0,79	1,74	4,64	0,78
6	2,83	8,87	0,77	2,83	7,48	0,77	1,87	5,00	0,76
7	3,21	10,28	0,76	3,21	8,52	0,76	1,97	5,32	0,74

Tabla F-LXI. Ácido cítrico 1,0 M en presencia de Benzotriazol (BTA) a 298 K.

$\chi$	Flory-Huggins			Dhar-Flory-Huggins			Bockris-Swinkels		
	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>
1	1,14	3,18	0,97	1,14	3,18	0,97	1,14	3,18	0,97
2	1,65	4,94	0,95	1,65	4,81	0,95	1,56	4,53	0,95
3	2,16	6,83	0,93	2,16	6,44	0,93	1,87	5,56	0,93
4	2,68	8,77	0,91	2,68	8,07	0,91	2,13	6,42	0,90
5	3,19	10,73	0,89	3,19	9,69	0,89	2,35	7,16	0,88
6	3,70	12,72	0,88	3,70	11,32	0,88	2,55	7,82	0,86
7	4,22	14,41	0,87	4,22	12,95	0,87	2,73	8,41	0,84

Tabla F-LXII. Ácido cítrico 1,0 M en presencia de Benzotriazol (BTA) a 328 K.

$\chi$	Flory-Huggins			Dhar-Flory-Huggins			Bockris-Swinkels		
	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>	Pendiente	log(k)	(cc) <sup>2</sup>
1	1,01	2,45	0,96	1,01	2,45	0,96	1,01	2,45	0,96
2	1,40	3,66	0,90	1,40	3,53	0,90	1,32	3,32	0,90
3	1,79	4,99	0,86	1,79	4,60	0,86	1,54	3,97	0,86
4	2,19	6,38	0,82	2,19	5,68	0,82	1,72	4,49	0,83
5	2,58	7,79	0,80	2,58	6,76	0,80	1,87	4,94	0,80
6	2,97	9,23	0,78	2,97	7,83	0,78	1,99	5,32	0,78
7	3,37	10,67	0,77	3,37	8,91	0,77	2,11	5,67	0,76

## **.Anexo G**



## ANEXO G

### ISOTERMA DE *FRUMKIN* OBTENIDA UTILIZANDO DATOS ELECTROQUÍMICOS

#### G.1 CORRIENTE CONTINUA EN SOLUCIÓN DE ÁCIDO CLORHÍDRICO

##### G.1.1 PODER DE RECUBRIMIENTO DEL FAST GREEN (FG)

La Figura G-1 muestra el poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente al logaritmo de la concentración —isoterma de adsorción— del Fast Green (FG) (Figuras 39 y 40) para la temperatura de 308 K y en solución de ácido clorhídrico de concentración 0,1 M (Figura 30). La figura incluye los datos experimentales y los simulados. La simulación se realizó utilizando la ecuación de *Frumkin*.

##### G.1.2 PODER DE RECUBRIMIENTO DEL BENZOTRIAZOL (BTA)

Las Figuras G-2—G-4 muestran el poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente al logaritmo de la concentración —isoterma de adsorción— del Benzotriazol (BTA) (Figuras 45—52 y 57—60) para las cuatro temperaturas ensayadas (298, 308, 318 y 328 K) y en solución de ácido clorhídrico de concentración 0,01 M (Figura 28), 0,05 M (Figura 29) y 1,0 M (Figura 32). Las figuras incluyen tanto los datos experimentales obtenidos (■, ●, ▲, ▼) como los simulados (—, ---, ···, -·-). La simulación se realizó utilizando la ecuación de *Frumkin*.

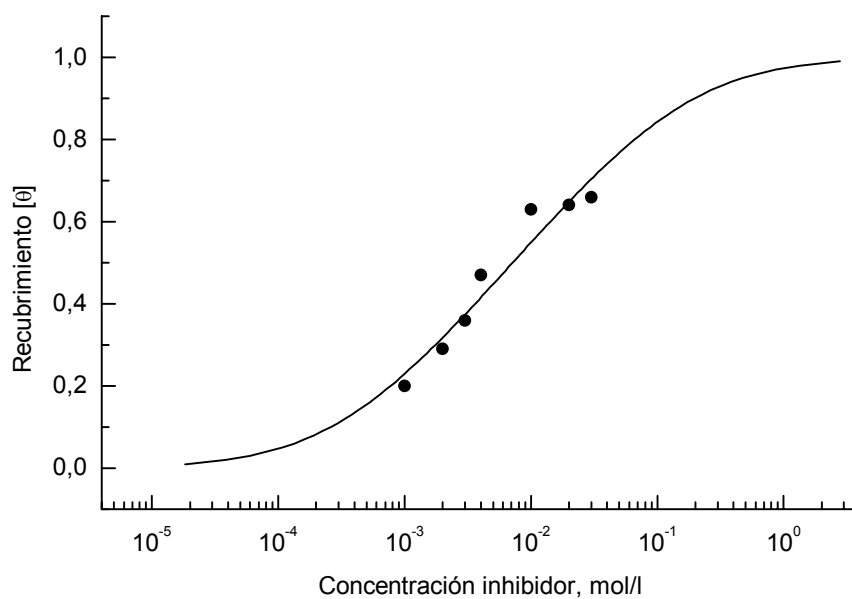


Figura G-1. Poder de recubrimiento [θ] frente a la concentración de Fast Green (FG) en solución de ácido clorhídrico 0,1 M. Potencial  $-100 \text{ mV}_{\text{ESC}}$

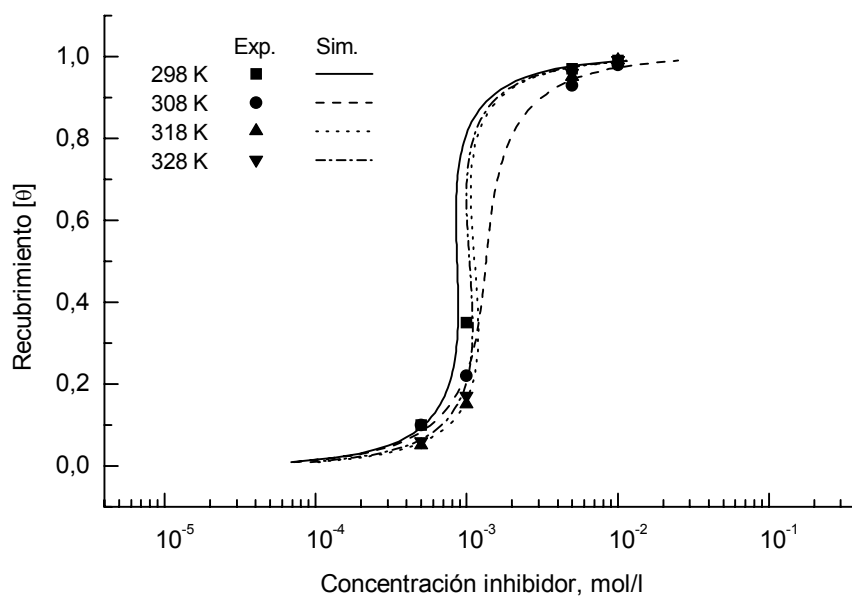


Figura G-2. Poder de recubrimiento [θ] frente a la concentración de Benzotriazol (BTA) en solución de ácido clorhídrico 0,01 M. Potencial  $+100 \text{ mV}_{\text{ESC}}$

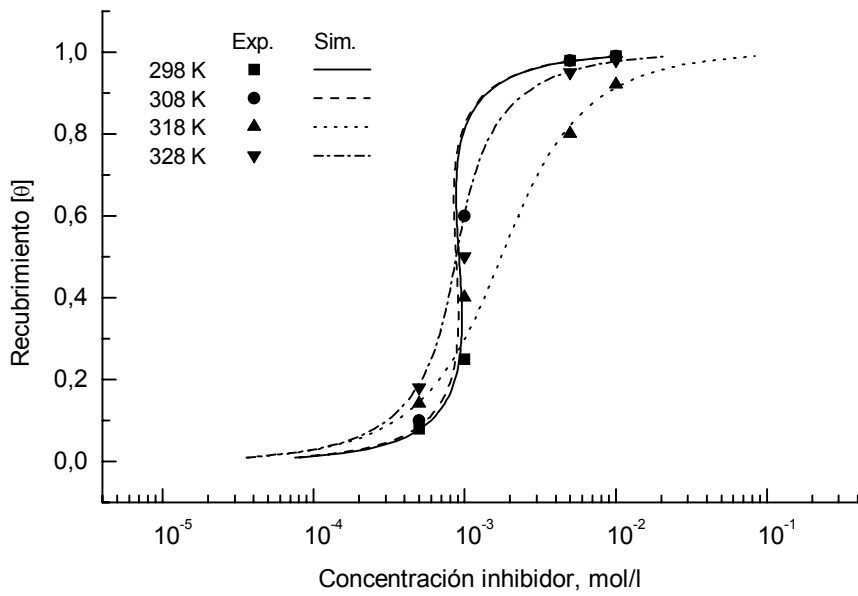


Figura G-3. Poder de recubrimiento  $[\theta]$  frente a la concentración de Benzotriazol (BTA) en solución de ácido clorhídrico 0,05 M. Potencial  $+100 \text{ mV}_{\text{ESC}}$

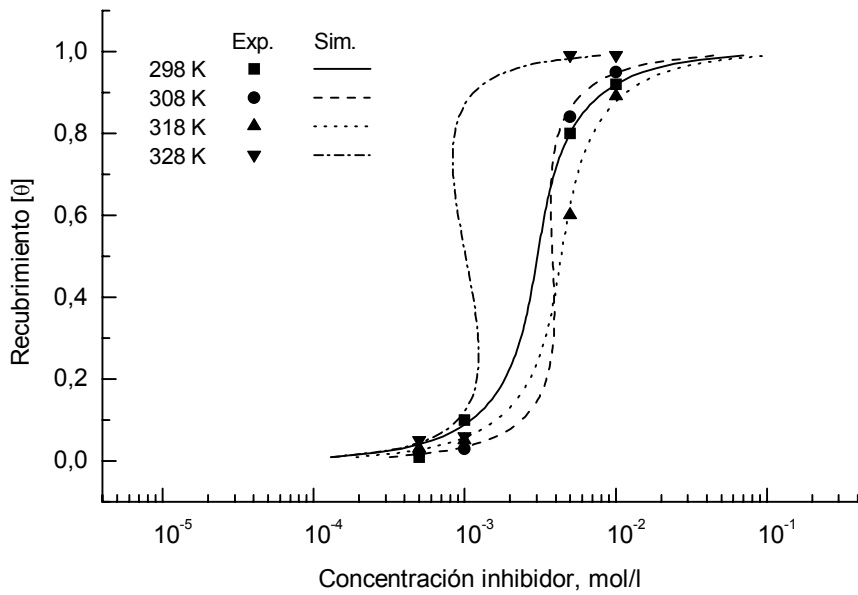


Figura G-4. Poder de recubrimiento  $[\theta]$  frente a la concentración de Benzotriazol (BTA) en solución de ácido clorhídrico 1,0 M. Potencial  $-100 \text{ mV}_{\text{ESC}}$

## G.2 CORRIENTE ALTERNA EN SOLUCIÓN DE ÁCIDO CLORHÍDRICO

### G.2.1 PODER DE RECUBRIMIENTO DEL FAST GREEN (FG)

La Figura G-5 muestra el poder de recubrimiento ( $\theta$ ) frente al logaritmo de la concentración —isoterma de adsorción— del Fast Green (FG) para la temperatura de 308 K y en solución de ácido clorhídrico de concentración 0,1 M. La figura incluye los datos experimentales (●) y los simulados (—). La simulación se realizó utilizando la ecuación de *Frumkin*.

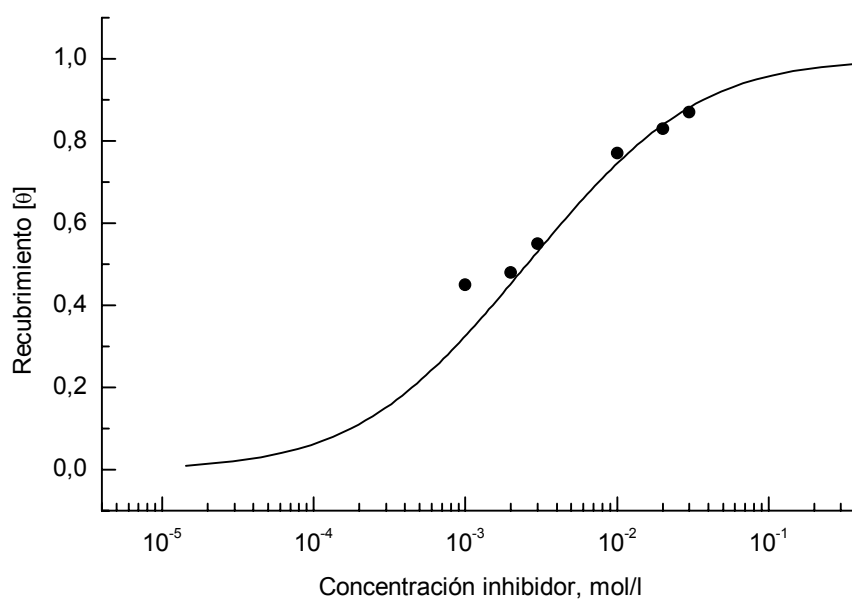


Figura G-5. Poder de recubrimiento  $[\theta]$  frente a la concentración de Fast Green (FG) en solución de ácido clorhídrico 0,1 M.



**.Anexo H**



## ANEXO H

### ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN, UTILIZANDO LOS RESULTADOS DE LA PRESENTE INVESTIGACIÓN

Habitualmente, la comparación de los datos experimentales de adsorción ( $\theta_{\text{exp}}$  vs  $c_{\text{exp}}$ ) con los cálculos de adsorción ( $\theta_{\text{exp}}$  vs  $c_{\text{cal}}$ ) obtenidos utilizando las ecuaciones teóricas, se utiliza como criterio para analizar las posibilidades que tienen las diferentes isotermas en describir el equilibrio de adsorción. El valor de  $c_{\text{cal}}$  se obtiene de la evaluación teórica de la isoterma para  $\theta_{\text{exp}}$  y proponiendo valores para los parámetros  $k$ ,  $f$  y/o  $\chi$ , dependiendo de la isoterma utilizada (ver Tabla VII). En general, la concentración se expresa en forma logarítmica en la gráfica ( $\theta$  vs  $c$ ) para facilitar la comparación entre  $c_{\text{exp}}$  y  $c_{\text{cal}}$  en el amplio intervalo de concentraciones ensayado —entre 0,00001 mol/l y 0,1 mol/l en la presente investigación, utilizando datos gravimétricos—.

Los valores de los parámetros de una determinada isoterma se estiman de forma que las diferencias entre los valores experimentales de concentración ( $c_{\text{exp}}$ ) del inhibidor y los valores calculados ( $c_{\text{cal}}$ ) sean las menores posibles. La *Función Objetivo (FO)* que cuantifica dichas diferencias se puede definir de la forma siguiente:

$$FO = \sum_{i=1}^p w_i [c_{\text{exp}_i} - c_{\text{cal}_i}(k, f, \chi)]^2 \quad (\text{h.1})$$

donde el subíndice  $i$  es un valor en un conjunto de  $p$  concentraciones de un inhibidor ( $1 \leq i \leq p$ ) y  $w_i$  es el valor del peso asociado con el  $i$ -ésimo dato experimental. El siguiente paso lógico es realizar una correcta elección de los parámetros  $k$ ,  $f$  y/o  $\chi$  de forma que se asegure que la *Función Objetivo (FO)*, Ecuación (h.1), adquiera el valor mínimo.

Como la *Función Objetivo*, Ecuación (h.1), no es lineal en los parámetros a determinar, es necesario recurrir a métodos iterativos. El inconveniente que presentan dichos métodos es que, en determinadas condiciones, pueden no converger o converger a un mínimo local. El comienzo de las iteraciones exige proporcionar unos valores iniciales de los parámetros a estimar. Si se toman dos o más conjuntos de parámetros iniciales muy dispares y el método iterativo converge siempre al mismo conjunto de parámetros finales, es razonable suponer que dicho conjunto de parámetros finales constituye una solución. Un número excesivo de iteraciones no mejora, en principio, la calidad del ajuste sino que posiblemente indica un modelo inadecuado o unos valores iniciales lejanos de los óptimos.

En un ajuste por mínimos cuadrados lo deseable es que el peso correspondiente a cada dato esté determinado por el inverso de la varianza asociada con el valor de ese dato. Ello requiere una repetición múltiple de una medida, lo cual no es factible en los estudios de corrosión. Por otro lado, la utilización de pesos unitarios ( $w_i = 1$ ) cuando los datos obtenidos experimentalmente cubren un intervalo amplio de valores no es adecuado, ya que los datos de valor alto tendrán más influencia en el ajuste.

Para evitar esta deficiencia en el ajuste, es posible elegir los pesos suponiendo que el error aleatorio en la medida es proporcional al valor del dato experimental. Para ello si  $c_{\text{exp}_i}$  es el dato  $i$ -ésimo experimental, es posible elegir los pesos de forma que:

$$w_i = \frac{1}{(c_{\text{exp}_i})^2} \quad (\text{h. 2})$$

Para la minimización de la *Función Objetivo (FO)* se ha utilizado el algoritmo de *Levenberg-Marquardt*. Dicho algoritmo es robusto, converge en múltiples situaciones, es muy rápido en cuanto a tiempo de computación y constituye un compromiso entre el método de *Gauss-Newton* y el método del *gradiente conjugado*.

La Figura H-1 muestra un diagrama semilogarítmico de  $\theta_{\text{exp}}$  vs  $c_{\text{exp}}$ . También se muestra la isoterma de *Frumkin* con los parámetros  $f = 3,05$  y  $k = 85,90$ . Dichos parámetros se han obtenido utilizando el procedimiento descrito anteriormente. La Figura H-1 muestra, asimismo, la isoterma de *Frumkin* con los parámetros  $f = 1,99$  y  $k = 190,81$ . Dichos parámetros se han obtenido utilizando regresión lineal.

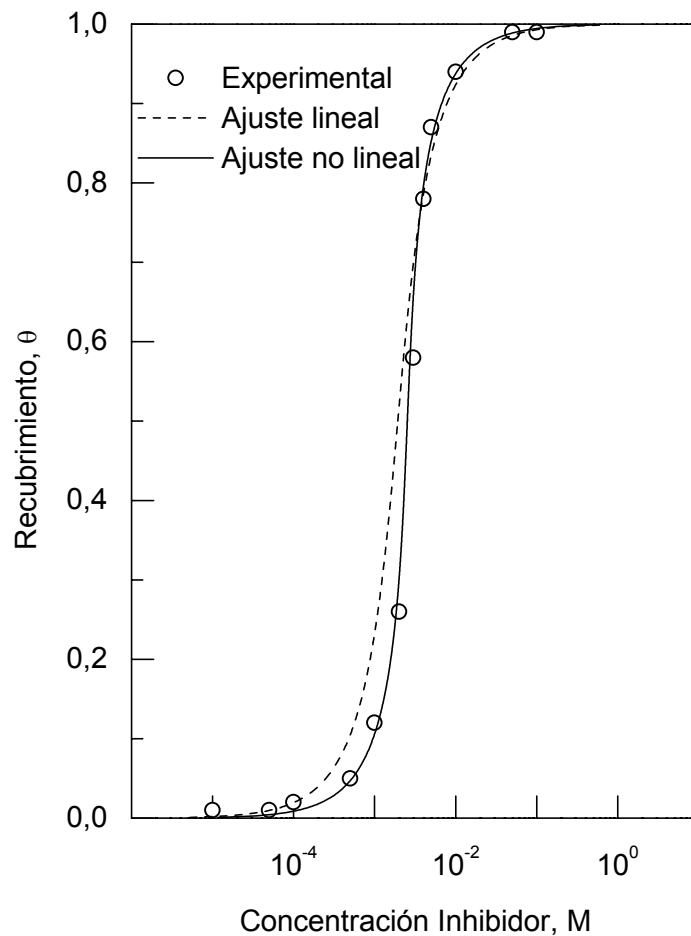


Figura H-1. Grado de recubrimiento ( $\theta$ ) frente al logaritmo de la concentración de inhibidor [ $\log(c)$ ] —dependencia entre  $\theta$  y  $\log(c)$ —. Datos gravimétricos del cobre en solución de ácido clorhídrico 1,0 M en presencia de Benzotriazol (BTA) y a la temperatura de 298 K. Tiempo de ensayo 3 horas.

El objetivo de la regresión lineal consiste en encontrar la recta que más se aproxime a una serie de puntos. Si el comportamiento de los datos experimentales que se muestran en la Figura H-1 está descrito por la isoterma de *Frumkin*, es evidente que los datos no se pueden ajustar a una recta. Sin embargo, es posible hacer transformaciones matemáticas en los datos experimentales de forma que se les obligue a describir una recta.

Considérese, por ejemplo, la isoterma de *Frumkin* (ver Tabla VII). Si se toman logaritmos neperianos a ambos lados de dicha expresión y se utilizan las propiedades de éstos, es posible obtener la Ecuación (h.3) que es la ecuación de una recta de ordenada en el origen  $\ln(k)$  y pendiente  $f$ .

$$\ln\left(\frac{\theta}{c(1-\theta)}\right) = \ln(k) + f\theta \quad (\text{h. 3})$$

La Figura H-2 representa  $\ln\left[\frac{\theta}{(1-\theta)c}\right]$  vs  $\theta$ , con los datos de la Figura H-1. La Figura H-2 muestra, también, la recta obtenida mediante un análisis de regresión lineal. De esta forma se han obtenido los parámetros de la isoterma de *Frumkin* que se muestran en la Figura H-1.

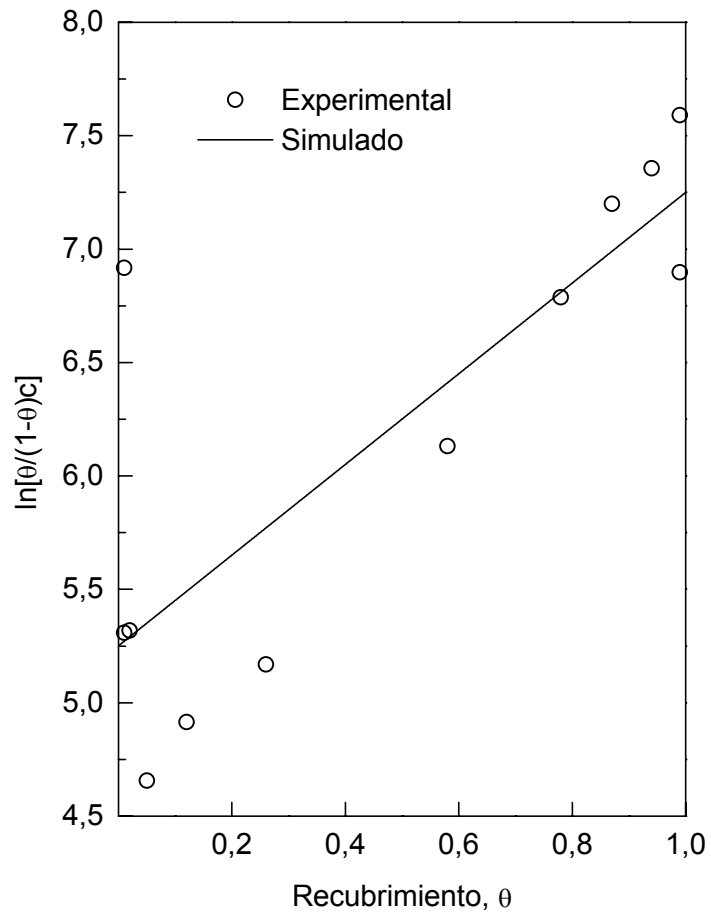


Figura H-2. Representación de  $\ln[\theta/(1-\theta)c]$  frente al grado de recubrimiento ( $\theta$ ) —dependencia entre  $\ln[\theta/(1-\theta)c]$  y  $\theta$ —. Datos gravimétricos del cobre en solución de ácido clorhídrico 1,0 M en presencia de Benzotriazol (BTA) y a la temperatura de 298 K. Tiempo de ensayo 3 horas.

Parece, en principio, que los dos procedimientos anteriores deberían proporcionar idénticos resultados y, sin embargo, como se observa en la Figura H-1, la regresión no lineal es más adecuada para analizar el comportamiento de los datos experimentales obtenidos. La explicación es que las transformaciones matemáticas en los datos experimentales distorsionan el error experimental. La regresión lineal supone que la dispersión en los datos experimentales sigue una distribución *Gaussiana* y que la desviación estándar es la misma para cada dato. Estas hipótesis, en general, no se mantienen después de las transformaciones matemáticas en los datos experimentales. Por tanto, los valores de la ordenada en el origen y de la pendiente obtenidos de la Figura H-2 no parecen ser el procedimiento más seguro para determinar los parámetros de la isoterma.

El ajuste visual de una isoterma de adsorción a los datos experimentales constituye una cuestión importante y se puede basar en consideraciones de las propiedades de las ecuaciones. Así, el análisis de su forma, la tendencia de la pendiente junto con la curva y la existencia de puntos de inflexión son propiedades que diferencian a una isoterma de otra. El análisis de estas propiedades es el objeto del presente Anexo H.

Habitualmente, los datos experimentales de adsorción se representan de forma que realcen su naturaleza y las propiedades de la ecuación que los describe. De esta forma, cuando se conoce que una determinada especie se adsorbe de acuerdo con la isoterma de *Langmuir*, se prefiere utilizar la representación de:  $\theta/(1-\theta)$  vs  $c$ . En esta representación se obtiene una relación lineal con una pendiente de valor  $k$ . Sin embargo, cuando un sistema no presenta este comportamiento, es habitual la representación de  $\theta$  vs  $c$ . Estas representaciones permiten clasificar las gráficas por su forma en tipo “logarítmico” y en tipo “S” (sigmoideal). En estas representaciones, una isoterma de *Langmuir* ( $f = 0$  en la Figura H-3) sigue una tendencia logarítmica. Desviación de esta tendencia, tal como la del tipo con forma de *S* ( $f = 2$  en la Figura H-3), se interpreta mediante un comportamiento *no-Langmuiriano*, en el que existen fuerzas de atracción—interacción entre las especies adsorbidas. Otros tipos de desviaciones son más difíciles de identificar a primera vista, dado que ellos parecen similares a la *ecuación de Langmuir*; la Figura H-3 ( $f = -2$ )



muestra un ejemplo en el que se han considerado las interacciones repulsivas entre los adsorbatos.

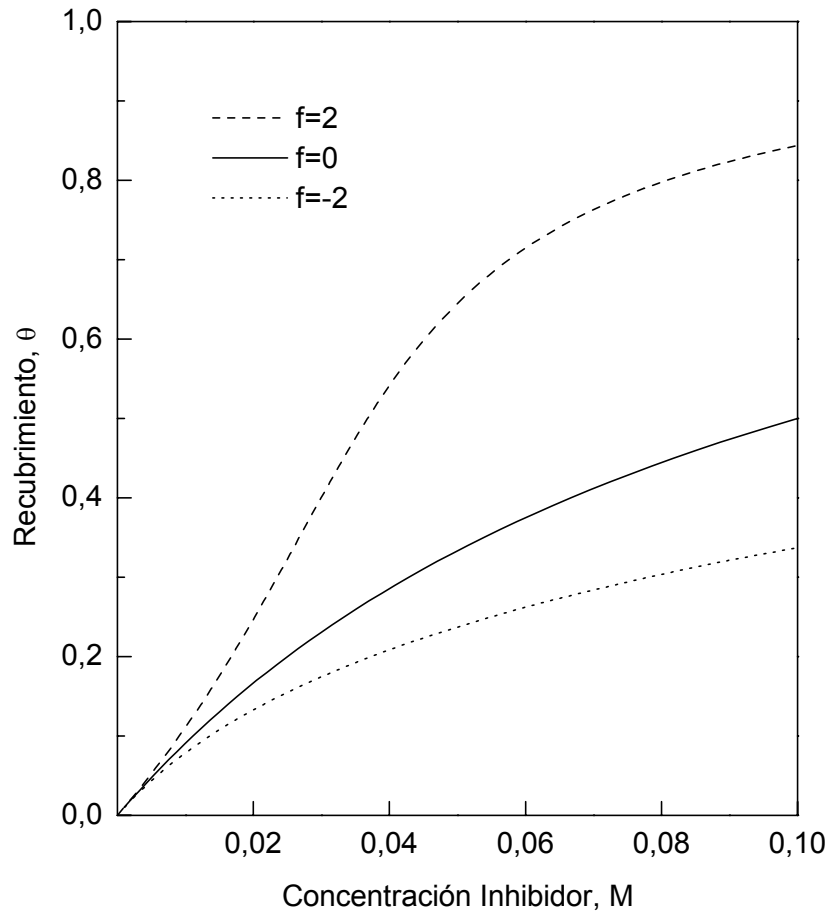


Figura H-3. Grado de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de inhibidor ( $c$ ) —dependencia entre  $\theta$  y  $c$ — de las isothermas de *Langmuir* y *Frumkin*, para  $k = 10$  y distintos valores de  $f$ .

Debido a la variedad de formas que las representaciones pueden adoptar cuando se modifica el parámetro  $k$ , hace que en ocasiones el parecido entre curvas *Langmuirianas* y

*no-Langmuirianas* no sea evidente. En este sentido, la Figura H-4 muestra una familia de curvas con forma logarítmica obtenida utilizando la isoterma de *Langmuir*. El cálculo de una propiedad de esta isoterma, tal como su pendiente ( $d\theta/dc$ ), ayuda a ilustrar su dependencia con el valor de  $k$  como sigue:

$$\frac{d\theta}{dc} = \frac{d}{dc} \left( \frac{kc}{kc+1} \right) = \frac{k}{(kc+1)^2} = k \left( \frac{1+kc}{1+kc} - \frac{kc}{1+kc} \right)^2 = k(1-\theta)^2 \quad (\text{h.4})$$

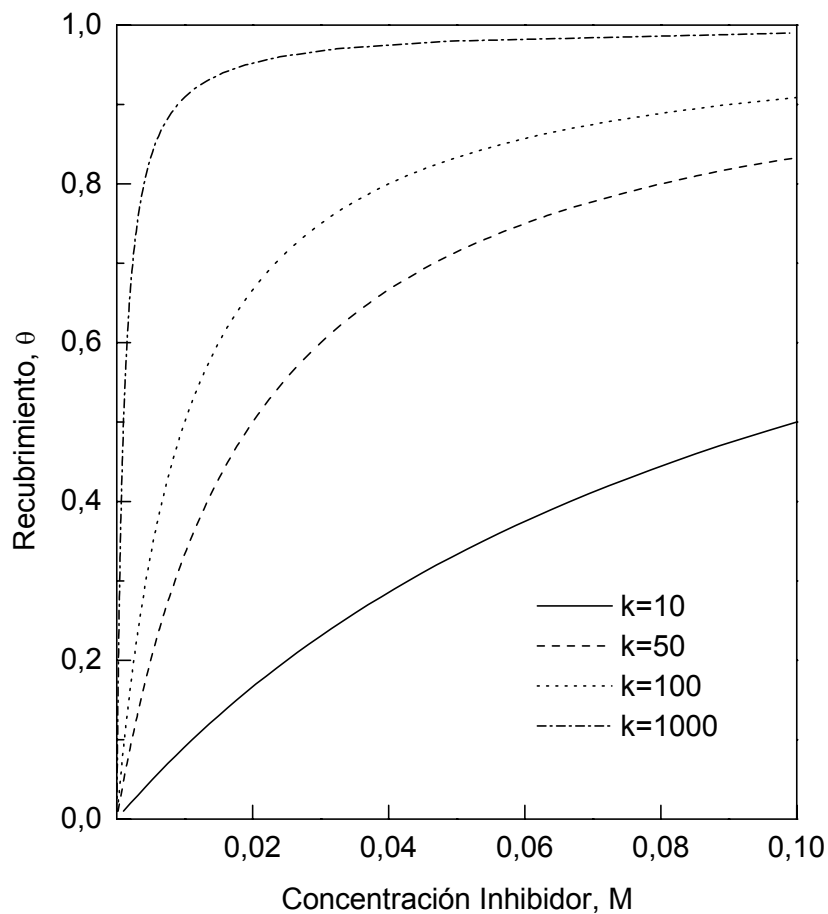


Figura H-4. Grado de recubrimiento ( $\theta$ ) frente a la concentración de inhibidor ( $c$ ) —dependencia entre la isoterma de *Langmuir* y  $k$ —, para distintos valores de la constante de equilibrio ( $k$ ).

De acuerdo con la Ecuación (h.4), para un valor dado de recubrimiento ( $\theta$ ), la pendiente de la isoterma de *Langmuir* llega a ser abrupta a medida que aumenta el valor de  $k$ . Adicionalmente, para una sola isoterma ( $k$  es constante), la pendiente tiene un valor decreciente a medida que aumenta  $\theta$ . Estas observaciones están de acuerdo con las curvas de la Figura H-3. Así, a menos que los datos de adsorción tengan una forma acentuada de *S*, la representación de  $\theta$  vs  $c$  no permite una fácil y racional interpretación de las desviaciones de un comportamiento *Langmuiriano*.

En el presente Anexo H se eligió una representación semilogarítmica para analizar los datos experimentales de adsorción. En esta representación la isoterma de *Langmuir* tiene forma de *S* (Figura H-5). En esta figura, la característica distintiva es una aparente independencia de la forma de las curvas con el valor de  $k$ . Las curvas sólo se desplazan de forma paralela hacia las bajas concentraciones a medida que aumenta el valor de  $k$ . El cálculo de la pendiente [ $d\theta/d\log(c)$ ] ilustra esta propiedad:

$$\frac{d\theta}{d\log(c)} = \frac{d\theta}{dc} \frac{1}{\frac{d\log(c)}{dc}} = \ln(10)kc(1-\theta)^2 = \ln(10)(1-\theta)\theta \quad (\text{h.5})$$

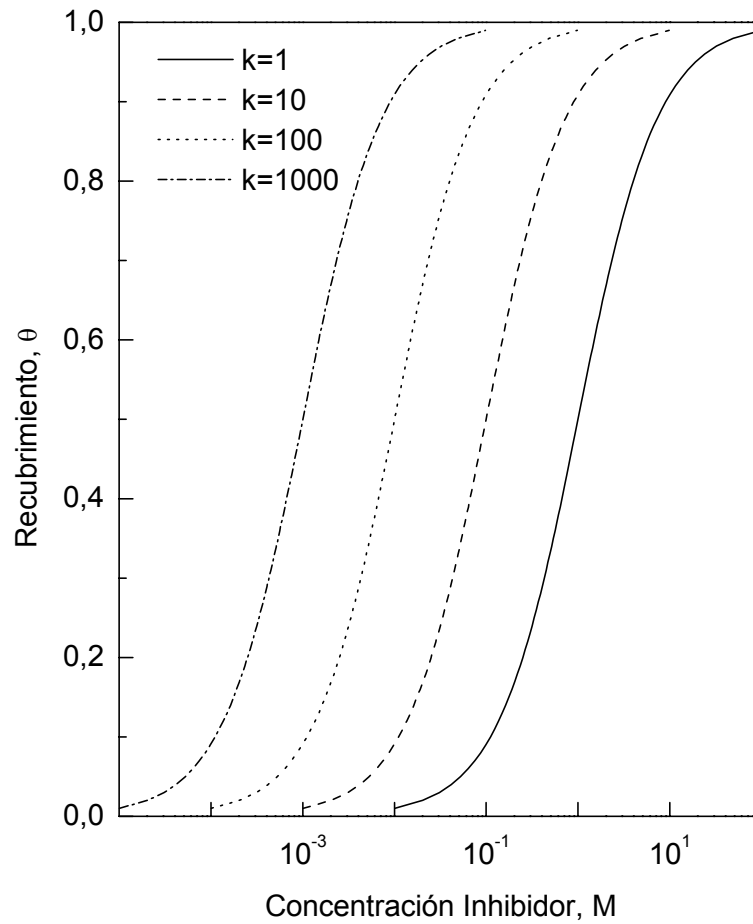


Figura H-5. Grado de recubrimiento ( $\theta$ ) frente al logaritmo de la concentración de inhibidor [ $\log(c)$ ] —dependencia entre la isoterma de *Langmuir* y  $k$ — a distintos valores de la constante de equilibrio ( $k$ ). Para  $\theta = 0,50$  el valor de la pendiente es 0,58.

La Ecuación (h.5) muestra que para un determinado valor de  $\theta$ , la pendiente adquiere un valor constante, independiente de  $k$ . El término  $(1-\theta)\theta$  es una función parabólica con un máximo en el punto  $\theta = 0,50$ , en el que aparece la inflexión  $-\theta_{pi}$ . Por tanto, el criterio para identificar un comportamiento *Langmuiriano* en una representación semilogarítmica  $-\theta$  vs  $\log(c)$ — está en las pendientes características de la curva; es decir, para un recubrimiento intermedio  $\theta = 0,50$  y  $d\theta/d\log(c) \sim 0,58$  (Figura H-5).

Las curvas de la isoterma de *Frumkin* —la que mejor describe la adsorción de los compuestos cíclicos nitrogenados de la presente investigación, como se discutió en la Sección 5.7— de la Figura H-3 se muestran ahora en la Figura H-6, utilizando una representación semilogarítmica:  $\theta$  vs  $\log(c)$ .

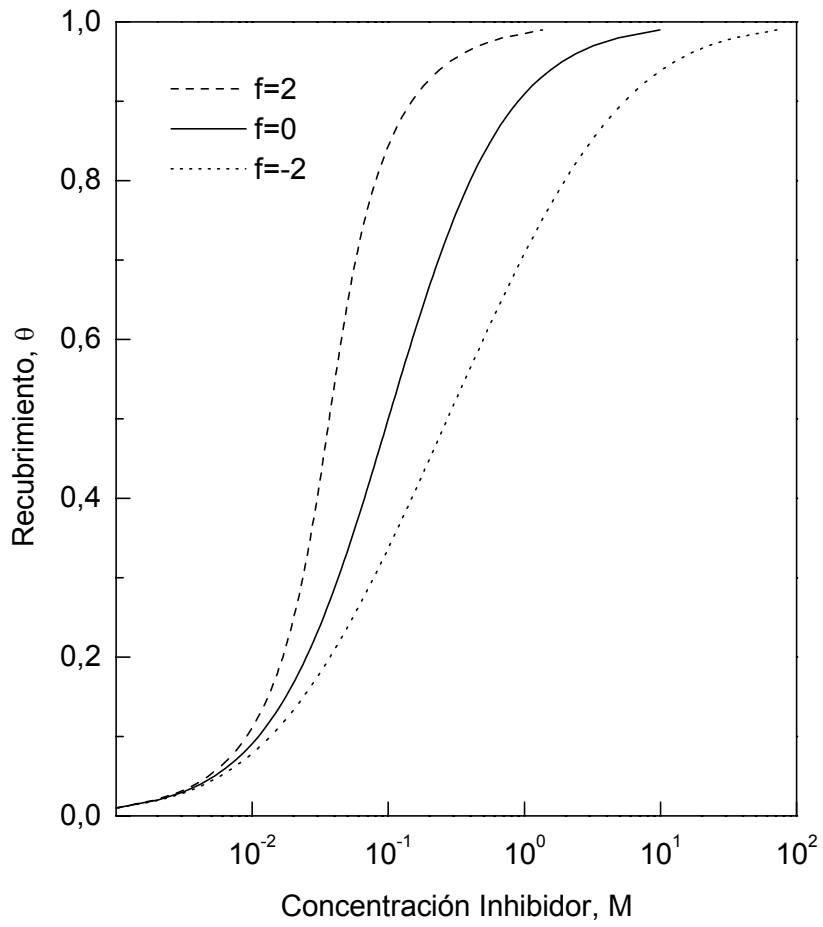


Figura H-6. Grado de recubrimiento ( $\theta$ ) frente al logaritmo de la concentración de inhibidor [ $\log(c)$ ] —dependencia entre  $\theta$  y  $\log(c)$ — de la isoterma de *Frumkin*, para  $k = 10$  y distintos valores de  $f$ .

El caso de que la fuerza de repulsión entre adsorbato—adsorbato aumente ( $f < 0$ ) se puede identificar fácilmente observando la pendiente a valores intermedios de recubrimiento. La pendiente de la isoterma de *Frumkin* es menos pronunciada que la de *Langmuir*. Para fuerzas de atracción ( $f > 0$ ), la pendiente de la isoterma de *Frumkin* es más pronunciada que la isoterma de *Langmuir* y la desviación se debe a un valor positivo de  $f$ . El cálculo de la pendiente de la isoterma de *Frumkin* en coordenadas semilogarítmicas es de la forma siguiente:

$$kc = \left( \frac{\theta}{1-\theta} \right) \exp(-f\theta), \text{ Tabla VII, se puede escribir como } c = \frac{1}{k} \left( \frac{\theta}{1-\theta} \right) \exp(-f\theta),$$

entonces:

$$\log(c) = -\log(k) + \log\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) + \log[\exp(-f\theta)], \text{ y}$$

$$\frac{d\log(c)}{d\theta} = \frac{1}{\ln(10)} \left[ \frac{1}{(1-\theta)\theta} - f \right] \quad (\text{h.6})$$

y, finalmente, invirtiendo la derivada, se obtiene:

$$\frac{d\theta}{d\log(c)} = \frac{\ln(10)}{\frac{1}{(1-\theta)\theta} - f} \quad (\text{h.7})$$

Se puede apreciar para el caso en que  $f = 0$ , la Ecuación (h.7) se simplifica a la Ecuación (h.5). Esto indica que comparando la isoterma de *Langmuir* con la de *Frumkin*, la pendiente se modifica en una constante de valor  $f$ . Este efecto se describe en la Figura H-7 donde la pendiente ( $d\log(c)/d\theta$ ) —pendiente de las curvas en la Figura H-6 vistas desde el eje de concentraciones— se representa frente al recubrimiento ( $\theta$ ). Este tipo de representación permite analizar término a término la pendiente de la Ecuación (h.6). La curva correspondiente a la isoterma de *Langmuir* ( $f = 0$ ) muestra un valor mínimo de la

pendiente (punto de inflexión,  $\theta_{pi}$ ) para recubrimientos intermedios. En la isoterma de *Frumkin*, el valor de la pendiente (vista desde el eje de concentraciones) está determinado por el término:  $\frac{1}{(1-\theta)\theta}$  siempre que  $\frac{1}{(1-\theta)\theta} \gg f$ , lo cual tiene lugar con elevados y bajos valores de recubrimiento ( $\theta$ ). Así, el parámetro  $f$  modifica la pendiente en los valores intermedios de recubrimiento (cuando el término  $\frac{1}{(1-\theta)\theta}$  es del mismo orden que  $f$ ) mediante un desplazamiento vertical de valor  $f$  de la curva correspondiente a la *ecuación de Langmuir*. Dicho desplazamiento puede ser positivo (hacia arriba) cuando  $f < 0$  o bien negativo (hacia abajo) cuando  $f > 0$  (ver Figura H-7). Este efecto no es exclusivo de la isoterma de *Frumkin*, sino que se puede extender a cualquier otra isoterma que contenga el término  $\exp(-f\theta)$ , por ejemplo, las *ecuaciones de Hill-de Boer, Parsons, Damaskin-Parsons y Kastening-Holleck* (ver Tabla VII).

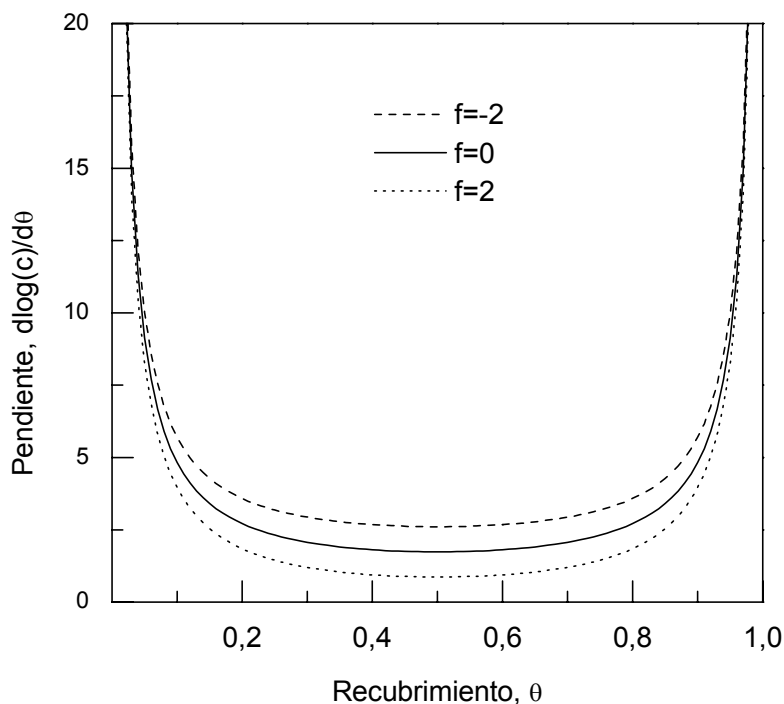


Figura H-7. Variación de la pendiente ( $d \log(c) / d\theta$ ) frente al grado de recubrimiento ( $\theta$ ) de la *ecuación de Frumkin*, para distintos valores de  $f$ .



Se podría indicar que  $\theta$  es proporcional a  $\log(c)$ ; esta es también una propiedad de la isoterma de *Tenkin*. Contrariamente, en la isoterma de *Langmuir*  $\theta$  es proporcional a una función lineal de la concentración.

Por tanto, en una representación de  $\theta$  vs  $\log(c)$  las pendientes de las isotermas de *Frumkin* y de *Langmuir* coinciden siempre que  $\frac{1}{(1-\theta)\theta} \gg f$ , que, en general, ocurre con elevados y bajos valores de recubrimiento ( $\theta$ ).

Las isotermas de adsorción que contienen el parámetro  $\chi$  —número de moléculas de agua desplazadas por el inhibidor—, tienen un efecto intermedio de aplanamiento de la curva de adsorción. Este efecto se muestra en la Figura H-8 para la isoterma de *Damaskin-Parsons*, y en la Figura H-9 para la isoterma de *Kastening-Holleck*. Se debe indicar que debido a la similitud entre las isotermas de *Kastening-Holleck* y *Bockris-Swinkels*, ésta última sigue una forma similar a la de la Figura H-9.

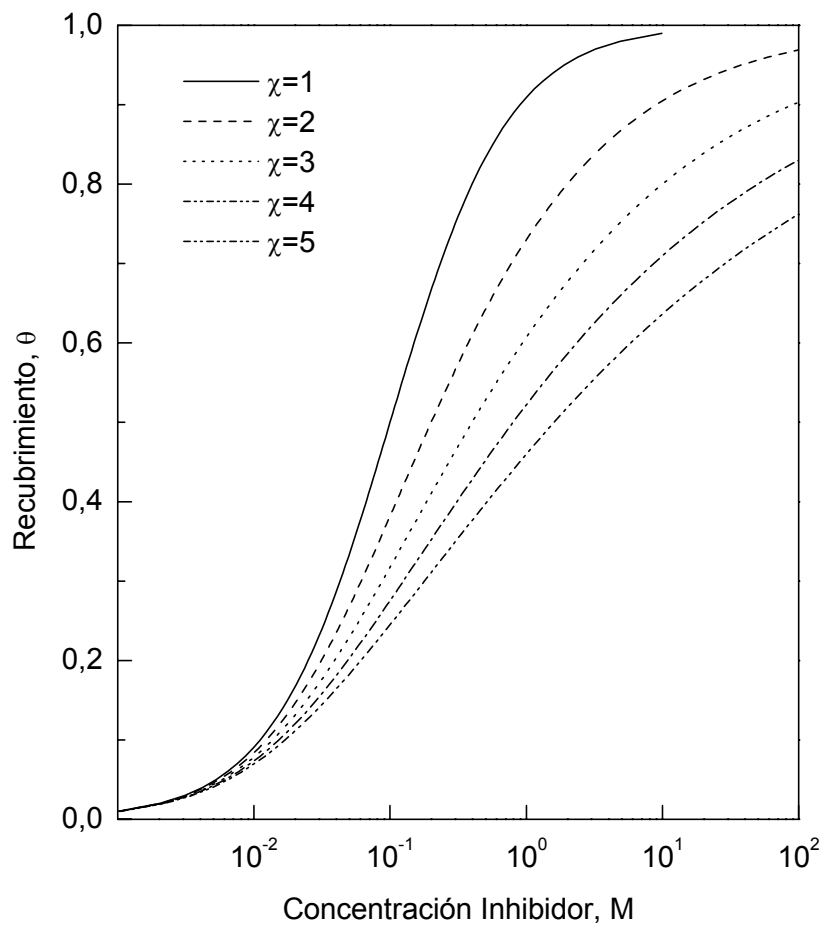


Figura H-8. Grado de recubrimiento ( $\theta$ ) frente al logaritmo de la concentración de inhibidor [ $\log(c)$ ] —dependencia entre  $\theta$  y  $\log(c)$ — de la isoterma de *Damaskin-Parsons*, para  $k = 10$ ,  $f = 0$  y distintas moléculas de agua ( $\chi$ ) desplazadas.

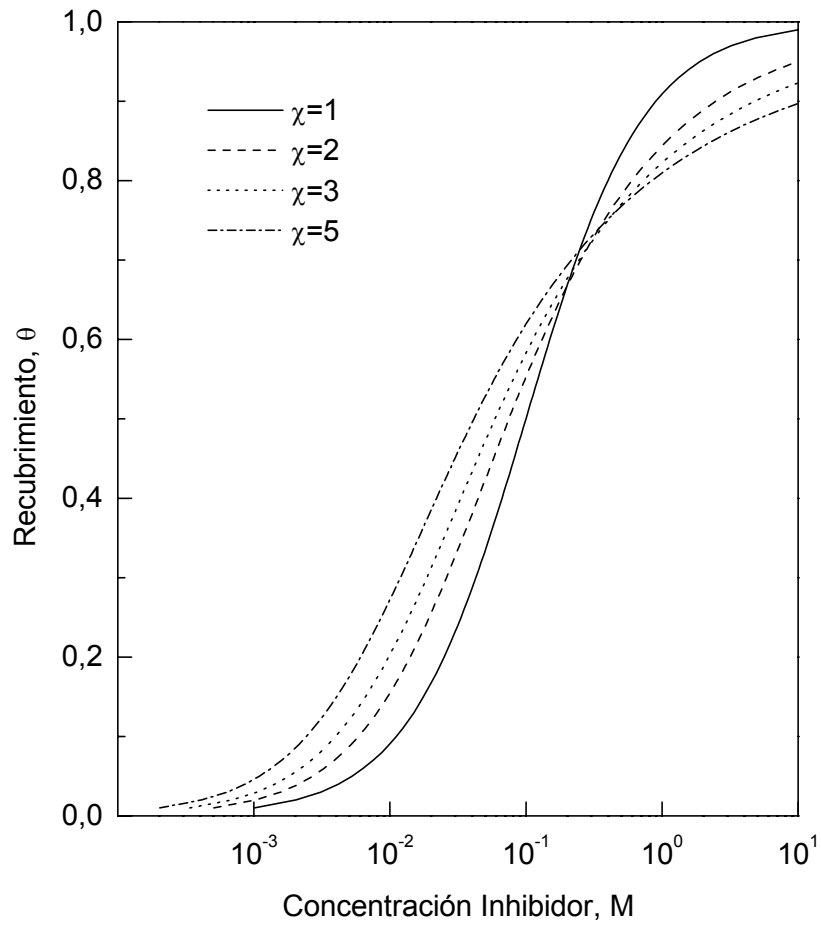


Figura H-9. Grado de recubrimiento ( $\theta$ ) frente al logaritmo de la concentración de inhibidor [ $\log(c)$ ] —dependencia entre  $\theta$  y  $\log(c)$ — de la isoterma de *Kasting-Holleck*, para  $k = 10$ ,  $f = 0$  y distintas moléculas de agua ( $\chi$ ) desplazadas.

La derivada de la isoterma de *Damaskin-Parsons* tiene la forma siguiente:

$$\frac{d \log(c)}{d\theta} = \frac{1}{\ln(10)} \left[ \frac{1}{(1-\theta)\theta} + \frac{\chi-1}{1-\theta} - f \right] \quad (\text{h.8})$$

La Ecuación (h.8) es idéntica a la pendiente de la isoterma de *Frumkin*, Ecuación (h.6), excepto que incluye el término:  $\frac{\chi-1}{1-\theta}$ . Este término aumenta a medida que lo hace  $\theta$  y es el responsable del aplanamiento promedio de la curva de adsorción, como se muestra en la Figura H-10.

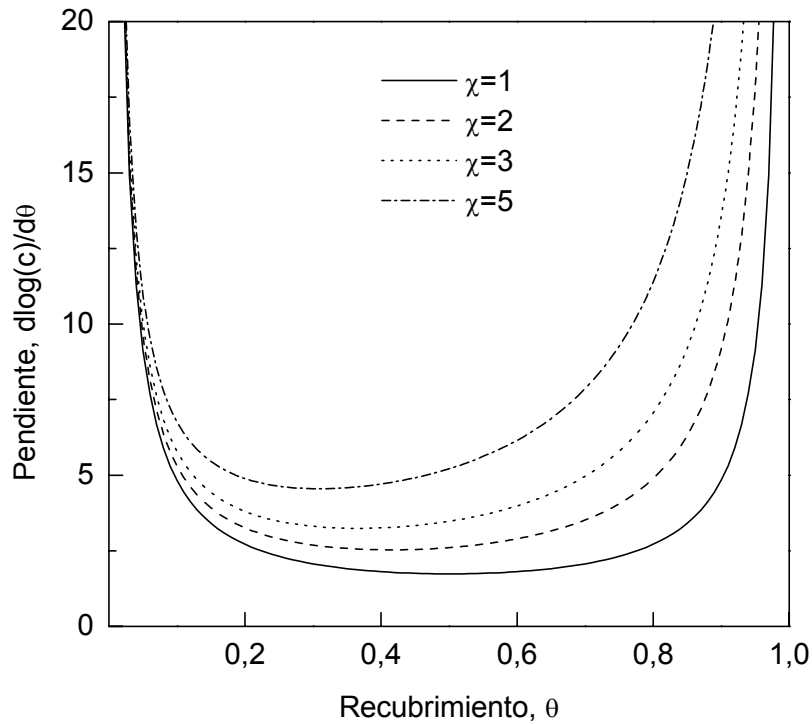


Figura H-10. Variación de la pendiente ( $d \log(c)/d\theta$ ) frente al grado de recubrimiento ( $\theta$ ) —dependencia entre ( $d \log(c)/d\theta$ ) y  $\theta$ — de la isoterma de *Damaskin-Parsons*, para  $f=0$  y distintas moléculas de agua ( $\chi$ ) desplazadas.

La derivada de la isoterma de *Kastening-Holleck* tiene la forma siguiente:

$$\frac{d \log(c)}{d\theta} = \frac{1}{\ln(10)} \left[ \frac{1}{(1-\theta)\theta} + \frac{\chi-1}{1-\theta} - \frac{(\chi-1)^2}{\chi} \left(1-\theta + \frac{\theta}{\chi}\right)^{-1} - f \right] \quad (\text{h.9})$$

La Ecuación (h.9) es idéntica a la pendiente de *Damaskin-Parsons*, Ecuación (h.8), excepto que incluye el término:  $-\frac{(\chi-1)^2}{\chi} \left(1-\theta + \frac{\theta}{\chi}\right)^{-1}$ . Dicho término es el menos importante y afecta a la región de bajo recubrimiento. El mínimo valor que adquiere la pendiente se puede utilizar como criterio para reconocer especies que se adsorben de acuerdo con el parámetro  $\chi$  de aquéllas otras como las de *Frumkin* y *Langmuir* que presentan un punto de inflexión ( $\theta_{pi}$ ) constante a  $\theta_{pi} \sim 0,50$ .

La Figura H-11 pretende resumir el efecto de modificar los parámetros  $k$ ,  $f$  y  $\chi$  en la forma de las curvas de adsorción. Todas las isothermas de adsorción tienen forma de *S*. Para un desplazamiento hacia bajas concentraciones  $k$  aumenta. A valores intermedios de recubrimiento, una pendiente mayor corresponde a valores de  $f$  más positivos. A medida que aumenta el valor de  $\chi$  se produce un aplanamiento promedio de las curvas hacia bajos valores de recubrimiento.

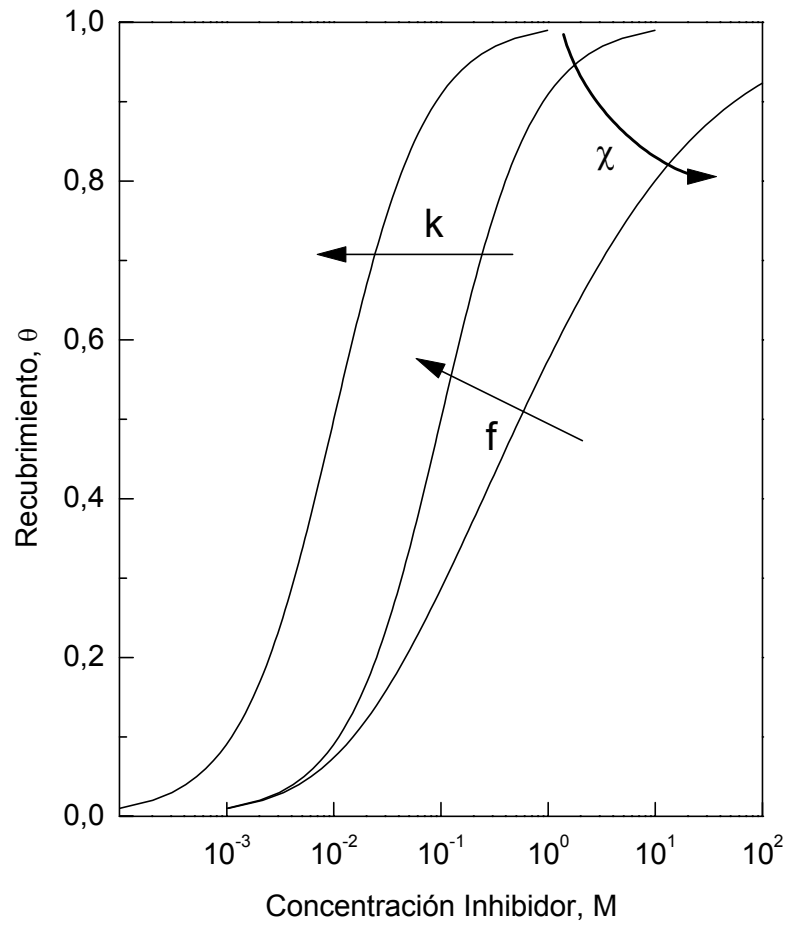


Figura H-11. Grado de recubrimiento ( $\theta$ ) frente al logaritmo de la concentración de inhibidor [ $\log(c)$ ]. El sentido de las flechas indica valores crecientes de los parámetros  $k$ ,  $f$  y  $\chi$ .

Las isothermas de *Hill-de Boer* y *Parsons* con dos parámetros ( $k$  y  $f$ ) (ver Tabla VII) son similares a la isoterma de *Frumkin*, tienen forma de  $S$  con distintos puntos de inflexión a  $\theta_{pi} \sim 0,31$  para la isoterma de *Hill-de Boer* y a  $\theta \sim 0,22$  para la isoterma de *Parsons* (Figura H-12). Esta característica se puede apreciar en la derivada de las isothermas, para la *ecuación de Hill-de Boer*:

$$\frac{d \log(c)}{d\theta} = \frac{1}{\ln(10)} \left[ \frac{1}{(1-\theta)\theta} + \frac{1}{(1-\theta)^2} - f \right] \quad (\text{h.10})$$

y, para la *ecuación de Parsons*:

$$\frac{d \log(c)}{d\theta} = \frac{1}{\ln(10)} \left[ \frac{1}{(1-\theta)\theta} + \frac{\theta^2 - 4\theta + 3}{(1-\theta)^4} - f \right] \quad (\text{h.11})$$

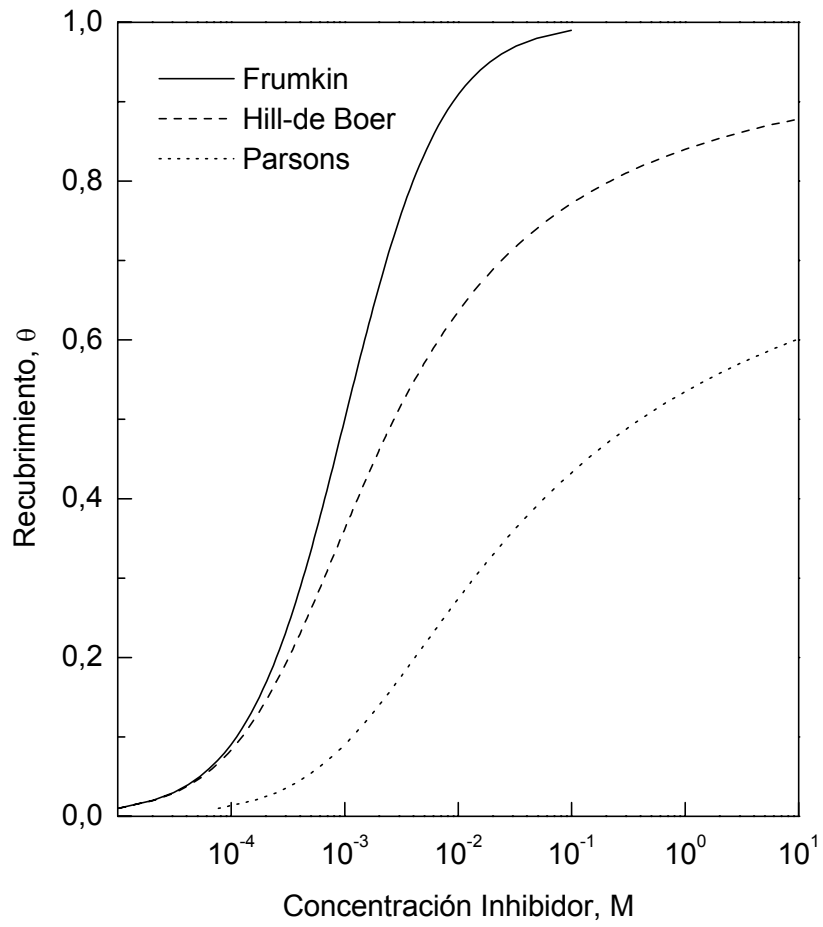


Figura H-12. Grado de recubrimiento ( $\theta$ ) frente al logaritmo de la concentración de inhibidor [ $\log(c)$ ] —dependencia entre  $\theta$  y  $\log(c)$ — de las isothermas de *Frumkin*, *Hill-de Boer* y *Parsons*, para  $k = 1000$  y  $f = 0$ .



En la Figura H-13 se muestran las pendientes de las isothermas de *Hill-de Boer* y *Parsons* en función del recubrimiento ( $\theta$ ). El mínimo corresponde al punto de inflexión de la pendiente y es característico de cada ecuación e independiente de los parámetros  $k$  y  $f$ . Por último, en las isothermas de *Hill-de Boer* y *Parsons* las curvas están aplanadas (ver Figura H-13) y las pendientes están influenciadas por los cambios de  $f$  para valores de recubrimiento en torno a  $\theta = \theta_{pi}$ .

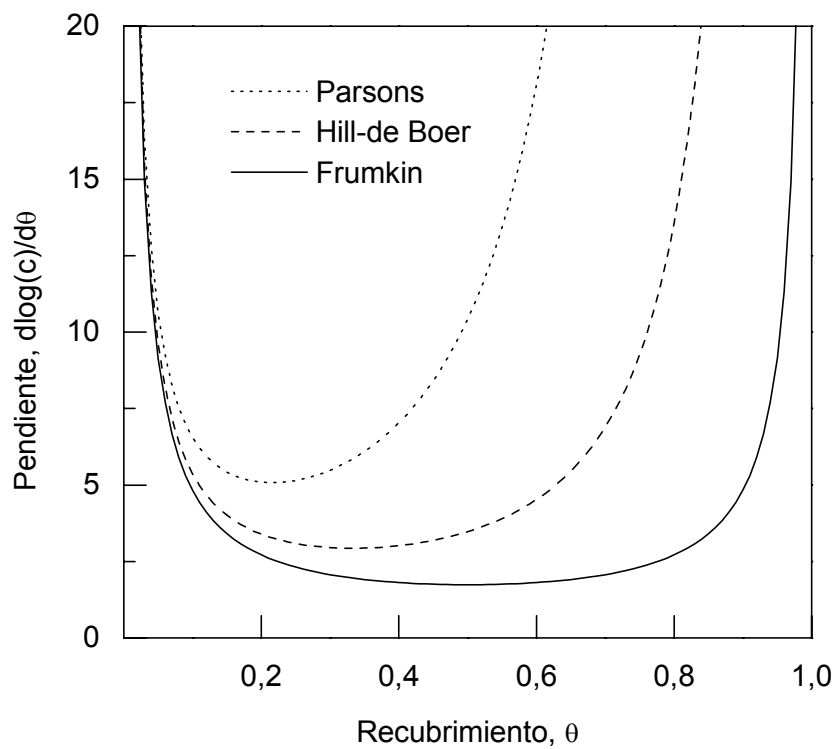


Figura H-13. Variación de la pendiente ( $d\log(c)/d\theta$ ) frente al grado de recubrimiento ( $\theta$ ) de las ecuaciones de *Frumkin*, *Hill-de Boer* y *Parsons*, para  $f = 0$ .