



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE
ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO
POLITÉCNICO NACIONAL
Unidad Mérida**

DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA

**Estudios experimentales de los inhibidores orgánicos de
corrosión 2-mercaptobenzotiazol y 3-amino-1,2,4-triazol en Cu,
Au y Ag**

TESIS

Que presenta

M.C. Jorge Alberto Ramírez Cano

Para obtener el grado de

Doctor en Ciencias

en la especialidad de

Fisicoquímica

Director de Tesis:

Dra. Lucien Veleva Muleshkova

DEDICATORIA

Dentro de las vivencias del día a día podemos escuchar que las mejores cosas y momentos en la vida son aquellos que no se planean, esas situaciones que son producto de decisiones no tomadas conscientemente. Esto aplica también para nuestros hijos, cuando estos no fueron exactamente planeados por sus padres.

Pero la ausencia de una decisión consciente no implica el rechazo a ellos, por el contrario aquellos que lo hemos experimentado sabemos que nuestros hijos se vuelven ese motor que nos impulsa a esforzarnos y superarnos cada día, a tratar de ser la mejor persona posible para estar a la altura de las expectativas de nuestros hijos. Así, de algo que parece un error de juicio o una imprudencia, adquirimos el arma más poderosa para lograr nuestras metas y objetivos en la vida, el amor por nuestros hijos. Es por esto que dedico este trabajo a mi hijo Gabriel quien es mi motivación, mi inspiración y el motor que me impulsa todos los días.

DEDICATED TO

Within the everyday experiences we can hear that the best moments and things in life are those that are not planned, those situations that are the product of choices not consciously taken. This also applies to our sons, when they are not exactly planned by their fathers.

But the absence of a conscious decision does not imply rejection to them, on the contrary those who have experienced it know that our sons become the engine that drives us to strive and improve ourselves each and every day, to try to be the best possible person to live up to the expectations of our children. Thus, from something that might seem like lack of judgement or imprudence, we acquire the most powerful weapon to achieve our goals and objectives in life, the love for our children. This is why I dedicate this work to my son Gabriel who is my motivation, my inspiration and the engine that drives me every day.

Agradecimientos

En primer lugar me gustaría agradecer al CONACYT por el apoyo económico brindado para la realización de mis estudios de posgrado.

Agradezco al CINVESTAV, por haberme dado la oportunidad de formarme en una institución de tan alto prestigio y calidad.

Agradezco a mi asesor de tesis, la Dra. Lucien Veleva cuyos conocimientos, experiencia, filosofía de trabajo y paciencia fueron fundamentales para desarrollar esta investigación. De corazón muchas gracias por todo su apoyo.

Agradezco al Dr. Ricardo Manuel Souto Suárez, quien me recibió en su laboratorio para la realización de mi estancia en Tenerife, España y también por el tiempo dedicado a la discusión de los resultados y en general por todas las aportaciones realizadas a este trabajo de investigación.

Agradezco a mis sinodales Dr. Máximo Antonio Pech Canul, Dr. Luis Felipe de Jesús Díaz Ballote, Dr. Miguel Angel Ruiz Gómez y Dr. Daniel Arcángel López Sauri, por las valiosas contribuciones que hicieron a este trabajo y por el tiempo que dedicaron para revisarlo, aún a pesar de tantas actividades que los ocupan.

Agradezco a la M.I.Q. Bibiana María Fernández Pérez, por brindarme su amistad y sus conocimientos que me permitieron operar los equipos de SVET y SECM.

Agradezco a mi madre Alma Miriam Cano Vazquez, quien me enseñó a trabajar con disciplina y dedicación para alcanzar mi metas, gracias mamá sin ti nada de esto hubiese sido posible.

Agradezco a mi esposa Gabriela Lizbeth Jiménez López, quien ha sido mi soporte y mi guía en buenos y malos momentos, por todo lo que hemos vivido y lo que nos queda por vivir, te amo.

Agradezco a mi hijo Gabriel Ramírez Jiménez, quien además de ser mi hijo es mi mejor amigo, la persona que más quiero en este mundo, tu eres mi motivación.

Agradezco a mi hermana Jackeline Ramírez Cano, una persona a quien estimo mucho y que ha estado para apoyarme cuando lo he necesitado, muchas gracias.

Agradezco a mi familia, quienes han creído en mi y me han apoyado en innumerables ocasiones.

Agradezco a mis compañeros de laboratorio Gloria, Marenny, Emanuel, Angel, Leonardo y Montse por la convivencia, las discusiones y todas las experiencias que hemos compartido.

Agradezco también a mi amigo Michel, con quien he compartido la totalidad de mis estudios de posgrado y a quien aprecio mucho.

Índice general

Índice de figuras	VII
Índice de tablas	IX
Resumen	XI
Abstract	XIII
Introducción	XV
Objetivos	XVII
1. Aspectos Teóricos	1
1.1. Corrosión	1
1.2. Métodos Anticorrosión	3
1.3. Inhibidores de Corrosión	4
1.3.1. Tiazoles	7
1.3.2. Triazoles	8
1.4. Adsorción	9
1.4.1. Isotermas de adsorción	9
1.4.2. Isotermas de adsorción para inhibidores orgánicos en Cu	10
1.5. Balanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo (EQCM)	11
1.5.1. Ecuación de Sauerbrey	12
1.5.2. Cristales de cuarzo	13
1.6. Microscopio electroquímico de barrido (SECM)	13
1.6.1. Principios de mapeo con SECM	13
1.7. Técnica de Barrido del Electrodo Vibrante (SVET)	14
1.7.1. Principios de mapeo con SVET	15
2. Estudios experimentales	17
2.1. Cinética de adsorción de 2MBT en superficies microcristalinas de oro y plata	17
2.1.1. Abstract	17
2.1.2. Resumen	17
2.1.3. Introducción	17
2.1.4. Parte experimental	19
2.1.5. Resultados y discusión	20
2.1.6. Conclusiones	23
2.2. Medición directa de la cinética de adsorción de 2MBT en una superficie microcristalina de Cu	24

2.2.1.	Abstract	24
2.2.2.	Resumen	24
2.2.3.	Introducción	24
2.2.4.	Parte experimental	25
2.2.5.	Resultados y discusión	26
2.2.6.	Conclusiones	32
2.3.	Estudio por SECM de la distribución de pH sobre muestras de Cu tratadas con 2MBT en solución de NaCl	33
2.3.1.	Abstract	33
2.3.2.	Resumen	33
2.3.3.	Introducción	33
2.3.4.	Parte experimental	34
2.3.5.	Resultados y discusión	35
2.3.6.	Conclusiones	37
2.4.	Estudio de la interacción del inhibidor de corrosión 2MBT con Au, Cu y el par galvánico Au-Cu utilizando la técnica de SVET	38
2.4.1.	Abstract	38
2.4.2.	Resumen	38
2.4.3.	Introducción	38
2.4.4.	Parte experimental	39
2.4.5.	Resultados y discusión	40
2.4.6.	Conclusiones	48
2.5.	Investigando la interacción metal-inhibidor con EQCM y SVET: 3-amino-1,2,4-triazole sobre Au, Cu y el par galvánico Au-Cu	49
2.5.1.	Abstract	49
2.5.2.	Resumen	49
2.5.3.	Introducción	49
2.5.4.	Parte experimental	51
2.5.5.	Resultados y discusión	52
2.5.6.	Conclusiones	59
3.	Conclusiones generales	61
4.	Anexo 1: Fabricación y calibración de puntas de Sb	63
4.1.	Fabricación del UME de antimonio	63
4.2.	Calibración del UME de Sb	64
5.	Anexo 2: Platinización de la punta de la sonda vibratoria de SVET	65
5.1.	Procedimiento de platinización	66
5.2.	Comprobación de la capacitancia del depósito formado	68
6.	Lista de publicaciones	69
	Bibliografía	71

Índice de figuras

1.1. Estructura molecular de Tiazol	7
1.2. Estructura molecular de 2MBT	7
1.3. Estructura molecular de Triazol	8
1.4. Estructura molecular de ATA	8
1.5. Isoterma de Langmuir	10
1.6. Principio de operación de la EQCM	12
1.7. Diagrama esquemático de un electrodo de la EQCM	12
1.8. Principios básicos de SECM	15
1.9. Esquema del arreglo de SVET empleado para obtener vibración simultanea horizontal y vertical	16
2.1. Cambios de frecuencia y ajuste a la isoterma de Langmuir durante la adsorción de 2MBT en Ag desde una solución 1×10^{-1} M	21
2.2. Cambios de frecuencia y ajuste a la isoterma de Langmuir durante la adsorción de 2MBT en Ag desde una solución 1×10^{-2} M	21
2.3. Cambios de frecuencia y ajuste a la isoterma de Langmuir durante la adsorción de 2MBT en Ag desde una solución 1×10^{-3} M	22
2.4. Cambios de frecuencia y ajuste a la isoterma de Langmuir durante la adsorción de 2MBT en Au desde una solución 1×10^{-1} M	22
2.5. Cambios de frecuencia y ajuste a la isoterma de Langmuir durante la adsorción de 2MBT en Au desde una solución 1×10^{-2} M	23
2.6. Cambios de frecuencia y ajuste a la isoterma de Langmuir durante la adsorción de 2MBT en Au desde una solución 1×10^{-3} M	23
2.7. Cambio de frecuencia durante la adsorción de 2MBT (1×10^{-1} M) en Cu	26
2.8. Cambio de frecuencia durante la adsorción de 2MBT (1×10^{-2} M) en Cu	27
2.9. Cambio de frecuencia durante la adsorción de 2MBT (1×10^{-3} M) en Cu	27
2.10. Cambio de frecuencia durante la adsorción de 2MBT (1×10^{-4} M) en Cu	28
2.11. Cambio de frecuencia durante la adsorción de 2MBT (1×10^{-5} M) en Cu	28
2.12. Cambio de frecuencia durante la adsorción de 2MBT (1×10^{-6} M) en Cu	29
2.13. Equilibrio tautomérico tion-tiol	29
2.14. Ajuste de la respuesta en frecuencia a la isoterma de Langmuir (Ec. 2.1) para 2MBT 1×10^{-1} M en cobre	30
2.15. Ajuste de la respuesta en frecuencia a la isoterma de Langmuir (Ec. 2.1) para 2MBT 1×10^{-2} M en cobre	31
2.16. Ajuste de la respuesta en frecuencia a la isoterma de Langmuir (Ec. 2.1) para 2MBT 1×10^{-3} M en cobre	31
2.17. Dependencia de la concentración de k_{obs} para 2MBT en el rango de concentraciones sobre el cual se observa comportamiento de Langmuir	32

2.18. Escaneos lineales potenciométricos realizados con SECM describiendo las distribuciones de pH generadas en el electrolito adyacente a los alambres de Cu tratado con 2MBT (derecha) y no tratado (izquierda) en 1 mM NaCl (pH = 6.2)	35
2.19. Mapa potenciométrico de SECM mostrando la distribución de pH en un plano paralelo a la superficie de los alambres de cobre después de su inmersión en 1 mM NaCl por una hora	36
2.20. Mapas de densidad de corriente para Au en 1 mM NaCl a tiempos de inmersión: (a) 6 minutos, (b) 30 minutos y (c) 60 minutos	42
2.21. Mapas de densidad de corriente para Cu en 1 mM NaCl a tiempos de inmersión: (a) 6 minutos, (b) 30 minutos y (c) 60 minutos	43
2.22. Mapas de densidad de corriente para el par galvánico Au-Cu en 1 mM NaCl a tiempos de inmersión: (a) 6 minutos, (b) 30 minutos y (c) 60 minutos	44
2.23. Mapas de densidad de corriente para Au modificado con 2MBT en 1 mM NaCl a tiempos de inmersión: (a) 6 minutos, (b) 30 minutos y (c) 60 minutos	46
2.24. Mapas de densidad de corriente para Cu modificado con 2MBT en 1 mM NaCl a tiempos de inmersión: (a) 6 minutos, (b) 30 minutos y (c) 60 minutos	47
2.25. Mapas de densidad de corriente para el par galvánico Au-Cu modificado con 2MBT en 1 mM NaCl a tiempos de inmersión: (a) 6 minutos, (b) 30 minutos y (c) 60 minutos	48
2.26. Cambios de frecuencia para la adsorción de ATA sobre Au para las concentraciones de inhibidor 1, 10 y 100 mM	53
2.27. Cambios de frecuencia para la adsorción de ATA sobre Cu para las concentraciones de inhibidor 1, 10 y 100 mM	54
2.28. Mapas de densidad de corriente para Au modificado con ATA en 1 mM NaCl a tiempos de inmersión: (a) 6 minutos, (b) 30 minutos y (c) 60 minutos	57
2.29. Mapas de densidad de corriente para Cu modificado con ATA en 1 mM NaCl a tiempos de inmersión: (a) 6 minutos, (b) 30 minutos y (c) 60 minutos	58
2.30. Mapas de densidad de corriente para el par Cu modificado con ATA en 1 mM NaCl a tiempos de inmersión: (a) 6 minutos, (b) 30 minutos y (c) 60 minutos	59
4.1. Esquema de un UME de Sb	63
4.2. Gráfica de calibración para UME de Sb	64
5.1. Distribución de controles y sujeta muestras de SVET	65
5.2. Preamplificador empleado en SVET	67
5.3. Panel de control del PSDA-2 utilizado en SVET	67
5.4. Interfaz de conexión del preamplificador	67
5.5. Crecimiento del depósito de negro de platino en la punta de la sonda	67
5.6. Señal de respuesta de una sonda platinizada	68

Índice de tablas

1.1. Reporte del costo de los métodos aplicados para el control de la corrosión	3
2.1. Parámetros de ajuste a la isoterma de Langmuir para la adsorción de 2MBT en Ag	20
2.2. Parámetros de ajuste a la isoterma de Langmuir para la adsorción de 2MBT en Au	20
2.3. Parámetros de ajuste a la isoterma de Langmuir para la adsorción de 2MBT . .	30
2.4. Fracción de área del electrodo de Cu recubierta por 2MBT	32
2.5. Valores medios registrados de FCP [mV vs NHE] para Au-Cu, Au y Cu después de una hora inmersión en 1 mM NaCl y 1 mM 2MBT	40
2.6. Valores medios registrados de FCP [mV vs NHE] para Au-Cu, Au y Cu después de una hora inmersión en 1 mM NaCl y 1 mM ATA	53
2.7. Parámetros de ajuste a la isoterma de Langmuir para la adsorción de ATA sobre Au	53
2.8. Parámetros de ajuste a la isoterma de Langmuir para la adsorción de ATA sobre Cu	54
4.1. Calibración de UME de Sb	64

Resumen

El presente trabajo reporta la investigación electroquímica multiescala de dos compuestos orgánicos, 2-mercaptobenzotiazol (2MBT) y 3-amino-1,2,4-triazol (ATA), como posibles inhibidores para Cu, Ag y Au, y el par galvánico (Au-Cu), expuestos en solución acuosa de NaCl. El uso de la balanza electroquímica de cristal de cuarzo (EQCM) reveló que el mecanismo de adsorción, en soluciones acuosas de ambos compuestos, es física (fisisorción) y que la cinética de adsorción obedece la isoterma de Langmuir. Las energías de adsorción calculadas (ΔG_{ads}) de 2MBT en Ag, Au y Cu son $-5.77 \text{ kJ mol}^{-1}$, $-8.11 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $-5.59 \text{ kJ mol}^{-1}$ respectivamente. Mientras que las energías de adsorción de ATA en Au y Cu son $-3.29 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $-2.12 \text{ kJ mol}^{-1}$ respectivamente. La distribución de pH sobre la superficie de Cu tratado con 2MBT fue monitoreado con el SECM en modo potenciométrico. Los resultados sugieren que el Cu forma un producto de corrosión (atacamita), relacionado con el consumo de iones de OH^- . La aplicación de SVET posibilitó detectar las corrientes iónicas locales, distribuidas en sitios ánodos y catódicos, en la superficie de Cu y Au y su par galvánico Au-Cu, en la presencia de 2MBT. Por otro lado, el monitoreo del potencial libre de corrosión (FCP) mostró que ATA y 2MBT no pueden ser considerados como inhibidores.

Abstract

This work reports a multi-scale electrochemical investigation of two organic compounds, 2-mercaptobenzothiazole (2MBT) and 3-amino-1,2,4-triazole (ATA), as viable corrosion inhibitors for Cu, Ag and Au, and the galvanic coupling Au-Cu, exposed to NaCl aqueous solution. The use of the electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) revealed that the adsorption mechanism, in aqueous solutions of both compounds, is physical (physisorption) and that the adsorption kinetics follows the Langmuir isotherm. The calculated adsorption energies (ΔG_{ads}) of 2MBT on Ag, Au and Cu are $-5.77 \text{ kJ mol}^{-1}$, $-8.11 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $-5.59 \text{ kJ mol}^{-1}$ respectively. While the adsorption energies of ATA on Au and Cu are $-3.29 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $-2.12 \text{ kJ mol}^{-1}$ respectively. The pH distribution above 2MBT treated Cu surface was studied with SECM in potentiometric mode. Results suggest that Cu forms a corrosion product (atacamite), related to the consumption of OH^- ions. The application of SVET enabled the detection of ionic local currents, distributed in anodic and cathodic sites, on the surface of Cu and Au and their galvanic pair Au-Cu, in the presence of 2MBT. On the other hand, free corrosion potential (FCP) measurements showed that ATA and 2MBT cannot be considered as corrosion inhibitors.

Introducción

En la actualidad todos los medios de producción, en todas las áreas de la industria, sufren cuantiosas pérdidas por el problema de la corrosión [1–3]. Este hecho se debe, principalmente, a que los sistemas de producción de nuestras industrias se siguen construyendo, en su mayoría, con materiales metálicos [1].

Podemos definir a la corrosión como un proceso químico o electroquímico entre el metal y el medio ambiente mediante el cual se produce su deterioro gradual y como consecuencia la pérdida de sus propiedades físicas y químicas [1, 4, 5].

El desarrollo de métodos de protección para los componentes metálicos en los sistemas de producción es de gran interés ya que, además del factor económico asociado a ellos, su deterioro supondría, en algunos casos, riesgos para la vida humana y la preservación del medio ambiente. Entre los métodos de protección más ampliamente utilizados y de mayor practicidad encontramos a los inhibidores de corrosión [6–8]. De forma general, podemos definir a un inhibidor de corrosión como un compuesto químico que al ser introducido en el ambiente donde se encuentra el elemento metálico que buscamos proteger reduce o previene efectivamente la corrosión [4, 6–8]. En este trabajo se estudiará la interacción entre Cu y dos compuestos orgánicos de corrosión, considerados inhibidores de corrosión. El primero de ellos es el 2-mercaptobenzotiazol (MBT), el cual es un compuesto heterocíclico representante del grupo de los tiazoles, su uso como inhibidor orgánico de corrosión está bien documentado [9–17]. El MBT tiene gran afinidad por el cobre, razón por la cual es ampliamente utilizado como inhibidor de corrosión en cobre. El segundo inhibidor es el 3-amino-1,2,4-Triazol (ATA), compuesto heterocíclico representante de los azoles cuyo uso como inhibidor orgánico también está reportado [18–24]. Al igual que el MBT, el ATA posee una elevada afinidad por el cobre y por lo tanto se emplea ampliamente como inhibidor de corrosión en Cu.

Los compuestos heterocíclicos son estructuras cíclicas que contienen átomos distintos del carbono denominados heteroátomos, entre los más comunes encontramos al oxígeno, el azufre y el nitrógeno [11, 14, 20–22, 24]. Estos heteroátomos son muy electronegativos, lo que le confiere a los compuestos heterocíclicos una elevada capacidad de interacción con especies electropositivas como es el caso de los metales. Es bien conocido que la mayoría de los compuestos heterocíclicos poseen propiedades antioxidantes, anticorrosivas y antidesgaste [24–27]. Estas propiedades anticorrosivas se atribuyen a la habilidad que tienen estas moléculas para adsorberse en superficies metálicas, donde la película adsorbida resultante aísla al metal del medio ambiente corrosivo [14, 20–22].

El cobre es uno de los metales más importantes en todos los sectores de la industria, esto se debe a sus propiedades físicas y químicas como son su elevada conductividad eléctrica y térmica, su excelente maleabilidad y su alta resistencia a la electromigración [13, 18, 21–23, 26]. Estas propiedades le han conferido un lugar preponderante en el desarrollo científico, tecnológico e industrial de la humanidad. Sin embargo, el cobre es susceptible a la corrosión en ambientes agresivos [13, 14, 21, 26]. Por estas razones, el estudio de la interacción entre inhibidores de corrosión y el cobre es de vital importancia [13, 27].

Los métodos electroquímicos empleados para estudiar estos compuestos orgánicos con Cu son de macro-escala y en muchos casos ha sido aplicada polarización externa, lo cual conlleva la posible reducción y/o oxidación del compuesto. Por lo tanto, en esta tesis se aplican métodos electroquímicos a micro-escala *in situ* como la balanza electroquímica de cristal de cuarzo, el microscopio electroquímico de barrido y la técnica de electrodo vibrante.

Tradicionalmente el desarrollo de los inhibidores de corrosión se ha realizado de manera empírica mezclando especies químicas y evaluándolas como inhibidores de corrosión empleando técnicas gravimétricas y electroquímicas. Muchas de las formulaciones comerciales que se usan actualmente se sustentan en dicha práctica, no obstante, se sabe que la mezcla de dos compuestos que presentan propiedades de inhibición no necesariamente producen un nuevo compuesto con mejores propiedades de inhibición. Desafortunadamente el uso de estos inhibidores se ha dado a pesar del escaso conocimiento de los mecanismos de inhibición a la corrosión, además de que, en su mayoría, estos compuestos son tóxicos y no biodegradables [28–30].

Existen legislaciones que se han ido desarrollando en diversos países, las cuales han influido de forma importante en la modificación y en algunos casos la prohibición de algunos inhibidores de corrosión. Las necesidades tecnológicas y ambientales expuestas con anterioridad hacen que tanto la academia como la industria se vean en la necesidad de desarrollar inhibidores de corrosión altamente eficientes y que al mismo tiempo cumplan con los lineamientos medioambientales establecidos.

Sin embargo, el método empírico de desarrollo que se ha venido utilizando es muy ineficiente y riesgoso, ya que se requiere de un entendimiento profundo del mecanismo de inhibición que una determinada especie química sigue en un sistema electroquímico para poder hallar formas de mejorar sus posibles deficiencias.

Es por ello que en este trabajo se estudia la interacción de los inhibidores de corrosión 2MBT y ATA con cobre además de caracterizar la interacción de ambos compuestos con oro y plata aplicando técnicas electroquímicas como son la Balanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo (EQCM), Microscopía Electroquímica de Barrido (SECM) y Técnica de Barrido de Electrodo Vibrante (SVET) con la finalidad de estudiar la química superficial del sistema Cu-Inhibidor en presencia del ion cloruro, una especie muy agresiva para el cobre y hallada en casi cualquier sector de la actividad humana, estudiando de esta forma la cantidad de masa adsorbida, las isothermas de adsorción, la energía libre de adsorción, la fracción de superficie recubierta, el efecto de la presencia de inhibidor sobre las distribuciones de pH y las distribuciones de densidad de corriente en presencia y ausencia de inhibidor.

El interés en la caracterización de la interacción entre los compuestos estudiados con Cu y los metales nobles Ag y Au, surge del hecho de que en la industria microelectrónica se dan acoplamiento galvánicos entre ellos. De esta manera, el Cu se ve forzado a variar su actividad electroquímica superficial en presencia y ausencia de 2MBT y ATA.

Objetivos

Llevar a cabo un estudio experimental multiescala de los procesos de inhibición de dos compuestos orgánicos (2-mercaptobenzotiazol y 3-amino-1,2,4-triazol), considerados como inhibidores de corrosión, sobre metales nobles utilizados en la industria electrónica (Ag, Au y Cu).

Ojetivos particulares

- Monitorear y analizar las variaciones de masa y frecuencia durante la adsorción de inhibidores orgánicos en sustratos de Ag, Au y Cu empleando la EQCM.
- Determinar, mediante los datos recolectados con la EQCM, los parametros de adsorción, constantes de equilibrio, energía libre de adsorción y fracción de área recubierta.
- Estudiar mediante SECM el efecto, sobre la distribución local de pH, que tiene el 2MBT sobre la actividad electroquímica superficial de Cu en medio NaCl.
- Investigar la distribución local de densidad de corriente en muestras de Au, Cu y par galvánico Au-Cu tratadas con 2MBT utilizando SVET.
- Investigar la distribución local de densidad de corriente en muestras de Au, Cu y par galvánico Au-Cu tratadas con ATA utilizando SVET.

Capítulo 1

Aspectos Teóricos

El desarrollo de la humanidad está estrechamente relacionado con la obtención, producción y amplio uso de los metales. Existe un antes y un después en la historia de la humanidad marcado por la capacidad del hombre de obtener y adecuar metales para aplicarlos en todos los aspectos de las actividades humanas, desde su uso para elaborar herramientas más confiables, pasando por su importancia en la construcción de edificaciones más resistentes y su empleo en la producción de armamentos; los metales moldearon la historia antigua de la humanidad y sentaron las bases para el vertiginoso desarrollo tecnológico que la humanidad tuvo durante el siglo XX.

Actualmente los metales se encuentran presentes en todos los aspectos de la vida cotidiana como el entretenimiento, la investigación, la medicina, la construcción, etc. Su importancia es tal, que el desarrollo económico y científico-tecnológico de un país está determinado en gran medida por las reservas de metales de las que dispone. Independientemente del incremento continuo de materiales sintéticos como polímeros orgánicos, cerámicos y composites, que se encuentran presentes en varias esferas de la tecnología, los metales representan el material más importante para la construcción de maquinaria, infraestructura industrial, equipamiento, medios de transporte, etc.

Sin embargo, los metales sufren cambios y transformaciones al interactuar con el medio ambiente natural o de servicio, donde están expuestos a una o varias sustancias agresivas, que destruyen progresivamente al metal comprometiendo la durabilidad y modificando las propiedades físicas y químicas del metal. A este fenómeno le llamamos corrosión.

1.1. Corrosión

Definimos a la corrosión como el deterioro de un material a consecuencia de su interacción fisicoquímica con el ambiente que los rodea, como resultado ocurren cambios en las propiedades del metal, que comprometen su integridad estructural y provocan una pérdida de funcionalidad del mismo [1].

Desde el punto de vista de la química, la corrosión es una reacción de óxido-reducción que se da en la interfase metal-medio ambiente y que se lleva a cabo mediante dos sub-procesos denominados semi-reacciones, la semi-reacción de oxidación, también conocida como reacción anódica, que se lleva a cabo en los sitios anódicos de la superficie metálica y a través de la cual el metal (M) cede electrones (e^-) al medio:



y la semi-reacción de reducción, también conocida como reacción catódica, que se lleva a cabo en los sitios catódicos de la superficie metálica donde las especies químicas agresivas (C), presentes

en el medio, captan dichos electrones:



la reacción global es entonces:



Termodinámicamente hablando, la corrosión es un proceso que ocurre espontáneamente en la naturaleza, esto se debe a que los metales son inestables debido al elevado ordenamiento de sus matrices cristalinas. El segundo principio de la termodinámica establece que la entropía del universo tiende a incrementar en el tiempo esto se manifiesta como un incremento del desorden de la materia y la minimización de la energía. De esta forma, una estructura altamente ordenada, como la de los metales, resulta termodinámicamente inestable. Así pues, la corrosión ocurre de forma espontánea porque provee un camino para que los metales pasen de un estado material muy ordenado y de alta energía a otro muy desordenado y de baja energía. Esto equivale a decir que la variación de la energía libre de Gibbs (ΔG) del sistema que se corroe es menor que cero [5, 31], es decir la energía del sistema se minimiza.

La capacidad de los metales para resistir a la acción destructora del medio ambiente se denomina resistencia a la corrosión. Este concepto es de carácter relativo, puesto que un mismo metal podría ser resistente a la corrosión en unas condiciones y no resistente en otras. La resistencia a la corrosión de un metal, a diferencia de sus propiedades físicas y mecánicas, no depende únicamente de la naturaleza, composición y estructura del metal, sino también de los parámetros que caracterizan el medio ambiente: temperatura, humedad relativa, precipitación pluvial, velocidad de flujo y, especialmente, los agentes corrosivos.

La humanidad se ha enfrentado al problema de la corrosión desde el momento en que comenzó a emplear metales. Sin embargo, hoy en día, la corrosión se ha convertido en uno de los problemas técnicos más serios para cualquier nación.

La relevancia de este problema sólo puede entenderse en la medida en que dicho fenómeno se analice en todos sus aspectos. En primer lugar tomemos en cuenta las pérdidas directas, las cuales tienen un alto impacto en la economía de un país, un estudio elaborado por NACE (National Association of Corrosion Engineers) en 2002 estimó que el gasto anual asociado a la corrosión en los Estados Unidos era del orden de US \$276 millardos, aproximadamente un 3.1 % del PIB de la nación [2], según datos de la World Corrosion Organization el costo directo anual global debido a la corrosión es de US \$1.8 billones [3] lo que equivale a más del 3 % del PIB mundial. Por otra parte, se tienen los costos indirectos los cuales se definen como aquellos gastos en los que incurren los dueños y operadores de estructuras, fabricantes de productos y proveedores de servicios. Según el estudio elaborado por NACE, dichos costos ascienden a unos US \$ 552 millardos lo que representa el 6 % del PIB estadounidense. Los costos indirectos incluyen factores tales como la pérdida de productividad, cortes de servicio, retrasos, fallas, litigación e impuestos. Adicionalmente, esto genera contaminación del aire, suelo y aguas a cielo abierto y subterráneas, entre otros, provocada como consecuencia de fugas de productos nocivos, debido a la falla por corrosión. Peor aún, la situación se agrava cuando están involucradas pérdidas de vidas humanas, lo que provoca un serio impacto social.

Desde un punto de vista científico-técnico la corrosión de los sistemas productivos se ve favorecida por la rapidez de los avances tecnológicos, como la miniaturización de circuitos eléctricos, la mayor resistencia a condiciones extremas de presión y temperatura en tuberías y tanques, etcétera lo que permite manejar cada vez con mayor frecuencia, procesos más agresivos, mientras que los avances en el desarrollo de métodos de protección anticorrosiva se dan de forma mucho más lenta. Además, puesto que en los ambientes corrosivos intervienen distintas variables químicas, físicas o mecánicas, dando lugar a distintos casos de corrosión, no es posible encontrar un método único que controle todos los posibles escenarios de corrosión que puedan presentarse, debido a

esto, es necesario disponer de distintos métodos anticorrosivos para prevenirla.

1.2. Métodos Anticorrosión

Como ya se estableció previamente, la corrosión es un proceso espontáneo y por lo tanto no puede evitarse ya que es el flujo natural de la materia y la energía del sistema de estudio hacia su estado de equilibrio. Por tanto, el objetivo principal de los métodos de protección es controlarla [32, 33], ya sea en el metal, en la interfase metal-medio ambiente o en el medio ambiente corrosivo. Existen varios métodos para lograr controlar la corrosión, algunos de ellos son:

- El diseño, evitando puntos susceptibles a un ataque por corrosión.
- Uso de recubrimientos protectores orgánicos e inorgánicos.
- Empleo de materiales resistentes a la corrosión.
- Usando protección catódica o anódica.
- Modificando el medio agresivo usando inhibidores.

Evidentemente el uso de métodos de protección anticorrosión tiene un costo asociado. El costo total anual por corrosión estimado considerando estos métodos de protección en los Estados Unidos en el año 1998 fue de US \$121.41 millardos, y se cree que en otros países es semejante [4]. En la Tabla 1.1 [4] podemos observar las áreas donde se han realizado estos gastos y el porcentaje que representan del costo total [33].

Materiales y Servicios	Rango(Millardos de Dólares)	Costo Promedio(Millardos de Dólares)
Recubrimientos orgánicos	40.2-174.2	107.2(88.3%)
Recubrimientos metálicos	1.4	1.4(1.2%)
Metales y aleaciones	7.7	7.7(6.3%)
Inhibidores de corrosión	1.1	1.1(0.9%)
Polímeros	1.8	1.8(1.5%)
Protección anódica y catódica	0.73-2.22	0.98(0.8%)
Servicios	1.2	1.2(1.0%)
Investigación y desarrollo	0.020	0.020(<0.1%)
Asesoramiento	0.01	0.01(<0.1%)
Total	54.16-188.65	121.41(100%)

Tabla 1.1: Reporte del costo de los métodos aplicados para el control de la corrosión

Los recubrimientos, tanto orgánicos como inorgánicos, se emplean para la protección de metales como el acero al carbono y sus aleaciones las cuales se corroen fácilmente en ausencia de protección. Los recubrimientos más empleados son: acrílicos, vinílicos, cauchos, poliéster, galvanizados [33].

Por otro lado, las aleaciones resistentes a la corrosión se emplean cuando otros métodos anticorrosivos no ofrecen protección suficiente, cuando las condiciones de servicio no permiten su aplicación o bien cuando su uso no es económicamente rentable. Entre las aleaciones más usadas encontramos aquellas de base níquel, de base titanio y aceros inoxidable[33].

Los inhibidores de corrosión son el método más práctico y económico para controlar la corrosión por ello son el método de protección más empleado [6, 7]. Actualmente el uso de inhibidores de corrosión continúa en aumento y una de las principales razones de dicho incremento es su bajo precio en comparación con otros métodos de protección. Además, su aplicación es más sencilla y no requiere que el proceso productivo en cuestión se interrumpa.

Los plásticos son materiales importantes en la lucha de la humanidad contra la corrosión. La estimación del porcentaje de materiales plásticos empleados para el control de la corrosión es complicada ya que en muchos casos estos materiales se mezclan con compósitos [4]. Los polímeros más empleados para el control de la corrosión son los cloruros de polivinilo (PVC), polietilenos y teflones.

La prevención de corrosión en estructuras o ductos de acero enterradas o sumergidas se lleva a cabo mediante protección catódica, la cual es un método electroquímico que consiste en establecer una diferencia de potencial convirtiendo la superficie metálica en cátodo mediante el paso de corriente directa proveniente de alguna fuente propia del sistema [34]. La construcción de un sistema de protección catódica conlleva un gasto de aproximadamente el 5% del valor de la instalación que se pretende proteger, pero su principal ventaja radica en el hecho de que puede duplicar el tiempo de vida útil de dicha instalación [35].

1.3. Inhibidores de Corrosión

Un inhibidor de corrosión es una sustancia o combinación de sustancias que, al ser añadida en pequeñas cantidades al ambiente corrosivo, reduce la velocidad de corrosión mediante la modificación de las reacciones anódica y/o catódica [4, 36]. Esto puede lograrse mediante la reacción directa del inhibidor con la superficie del metal, con películas preexistentes de productos de corrosión o con elementos agresivos presentes en el electrolito antes de que estos interactúen con el metal [4, 6–8]. Durante el funcionamiento del inhibidor, dos procesos tienen lugar, el primero consiste en la difusión del inhibidor desde el seno de la solución hasta la superficie del metal y el segundo, el más importante, consiste en la interacción de las moléculas del inhibidor con los átomos del metal que se busca proteger.

Si bien el mecanismo mediante el cual el inhibidor de corrosión protege al metal no es conocido del todo, se acepta de forma general que la mayoría de los compuestos utilizados para este fin interactúan con el metal adsorbiéndose en su superficie [17, 37–40]. El fenómeno de adsorción puede ser de dos tipos quimisorción, donde la molécula quimisorbida forma enlaces de coordinación, y fisisorción, en este caso la molécula fisisorbida se adhiere a través de fuerzas electrostáticas sin modificar su naturaleza química [4, 31, 41, 42]. Existen diversos modelos para el mecanismo de inhibición, entre ellos encontramos [8]:

- **Inhibición de Intercara:** Consiste en la adsorción del inhibidor directamente sobre la superficie del metal formando una estructura bidimensional, ocurre en sistemas ácidos donde las películas de óxidos no son estables y las moléculas de inhibidor tienen acceso directo a la superficie a través de la doble capa electroquímica. Existen tres posibilidades para la formación de dicha estructura bidimensional:
 1. **Bloqueo geométrico:** implica la creación de una barrera física, este es el modelo clásico del mecanismo de inhibición de la corrosión, donde el inhibidor da lugar a un obstáculo inerte entre el metal y el ambiente.
 2. **Desactivación de superficie:** la adsorción del inhibidor solo se da en los sitios activos de la superficie metálica, la superficie cubierta en este caso es menor que la del bloqueo geométrico.

3. **Recubrimiento reactivo:** en este caso el inhibidor es reactivo y participa en las reacciones de óxido-reducción para reducir la velocidad de corrosión. Estos inhibidores son protonados, luego adsorbidos en la superficie metálica y finalmente reaccionan para formar una película polimérica que imposibilita el transporte de iones desde o hacia la superficie metálica.
- **Inhibición de Interfase:** En este modelo los inhibidores forman una fase tridimensional en lugar de una estructura bidimensional como es el caso de los inhibidores de interfaz. Ésta interfase tridimensional puede ser sólida, como un producto de reacción, compuestos adsorbidos, compuestos insolubles o una película líquida que tenga propiedades diferentes a las del electrolito.

La película formada, en el caso de los inhibidores de intercara, generalmente se compone de productos de corrosión o películas poliméricas formadas por el inhibidor. En contraste, los inhibidores de interfase generalmente dan lugar a una película líquida que se encuentra en la interfase y difiere del volumen de la solución por sus características químicas y físicas. La mayor parte de los inhibidores de interfase son compuestos orgánicos, los cuales contienen en su estructura átomos de N, O y P [4]. Existen reportes de que algunos inhibidores de interfase, una vez iniciada su adsorción sobre el metal, pueden reducirse y sus productos de reacción pueden exhibir también propiedades inhibitorias [43, 44].

Durante las últimas décadas, se han llevado a cabo muchos estudios sobre los factores que determinan la eficiencia de los inhibidores de corrosión. Estos estudios van desde simples estudios gravimétricos hasta la selección de inhibidores mediante cálculos teóricos [4, 6, 9, 11, 12, 15–18, 20, 27, 36, 37, 45–49]. Aunque los estudios sobre inhibidores de corrosión son numerosos, preguntas fundamentales para entender el mecanismo de inhibición como: ¿Cuál es el fenómeno de transporte que dicta la dinámica del inhibidor en la interfase metal-solución?, ¿Cuáles son las especies que interaccionan con la superficie metálica? y ¿En que medida influyen las condiciones fisicoquímicas del sistema sobre los grupos funcionales o grupos polares del inhibidor? continúan en discusión y resulta imprescindible contestarlas para comprender, en su totalidad, el proceso de inhibición.

Por otro lado, técnicas electroquímicas como EQCM, EIS y SECM proporcionan información muy útil con respecto a la adsorción de los inhibidores de corrosión sobre la superficie metálica y de los productos de corrosión formados [9, 11, 12, 14, 36, 37, 50]. Esto ha permitido comprender de mejor manera el papel que juegan los inhibidores de corrosión. Empleando estas técnicas se han estudiado una amplia gama de compuestos orgánicos e inorgánicos como ácidos carboxílicos, molibdatos, alcanotioles, barbitúricos, benzotiazoles, aminobenzotiazoles, mercaptobenzotiazoles, aminas, poliaminas, imidazolinas, benzotriazoles, entre otros [9, 14, 18, 36, 37, 50–61]. La información obtenida al emplear estas técnicas ha permitido establecer criterios para seleccionar o sintetizar un inhibidor. Algunos de los criterios más importantes son la hidrofobicidad, su estructura molecular, la densidad electrónica del átomo donador del inhibidor y la solubilidad [4]. En los últimos años se han desarrollado y comercializado una gran cantidad de inhibidores orgánicos e inorgánicos, los cuales se han empleado como agentes que inhiben la corrosión de metales o aleaciones de metales en presencia de especies agresivas, para clasificarlos se ha tomado en cuenta el mecanismo mediante el cual reducen la velocidad de corrosión y el ambiente para el cual son adecuados, así podemos clasificarlos en [4]:

- Inhibidores orgánicos e inorgánicos, en función de su composición química.
- Inhibidores catódicos, anódicos y mixtos, según su actividad polarizante
- Inhibidores pasivadores y neutralizantes, de acuerdo a su acción superficial

En un principio los inhibidores desarrollados para reducir la velocidad de corrosión eran inorgánicos, entre los más comunes se encontraban los compuestos derivados del arsénico y los cromatos, utilizados principalmente en la protección de aceros y aleaciones en medios con diferentes pH's [4, 7, 35, 41]. Sin embargo, eventualmente estos compuestos tuvieron que ser sustituidos, debido a su elevada toxicidad, por otros compuestos como molibdatos, metavanadatos, benzoatos, carbonatos, silicatos y fosfatos entre otros [4, 28–30].

En la década de los 40, se desarrollaron los primeros inhibidores orgánicos a partir de aminas que operaban formando películas protectoras en la superficie de los metales, las propiedades de dichos compuestos orgánicos están bien caracterizadas [7, 8, 41, 62, 63]. En la actualidad existe una amplia variedad de inhibidores orgánicos los cuales son, cuando menos, igual de eficientes que sus contrapartes inorgánicas con la ventaja de ser menos tóxicos. En el caso concreto del cobre, los principales grupos de compuestos empleados como inhibidores orgánicos son:

- Azoles, son compuestos orgánicos que contienen átomos de nitrógeno con pares de electrones libres que fungen como sitios potenciales de interacción con el Cu y que posibilitan su acción inhibitoria. También existe la posibilidad de introducir otros heteroátomos y grupos en moléculas de estos compuestos por lo que hay una amplia variedad de derivados que presentan buenas propiedades inhibitorias [13].
- Tiazol, es un compuesto heterocíclico que contiene tanto azufre como nitrógeno; el término tiazole se refiere a un líquido amarillo pálido con un olor similar a la piridina y de fórmula molecular C_3H_3NS [64].
- Triazoles, es un compuesto químico isomérico con fórmula molecular $C_2H_3N_3$, el cual tiene un anillo de 5 miembros con dos átomos de carbono y tres átomos de nitrógeno [65].
- Aminas, son derivados orgánicos del amoníaco y resultan de la sustitución de uno o varios hidrógenos de la molécula de amoníaco por otros sustituyentes o radicales [66]. La eficiencia de estos compuestos como inhibidores de corrosión depende de la naturaleza del sustituyente involucrado.
- Aminoácidos, son ácidos carboxílicos que contienen un grupo funcional amino [66]. Son compuestos no tóxicos y completamente solubles en medios acuosos que pueden producirse con una alta pureza y un bajo costo.
- Derivados del trifenilmetano, actualmente se está experimentando con dos compuestos de ésta gama, el cloruro de rosanilina ($C_{20}H_{19}N_3 \cdot HCl$) y la sal sódica de ácido fuchsin ($C_{20}H_{17}N_3O_9S_3Na_2$). Se cree que estos compuestos son buenos candidatos debido a la presencia del ion cloruro en el cloruro de rosanilina y a la naturaleza polar de la molécula de la sal sódica [13].
- Tioles, son compuestos que contienen un grupo funcional -SH [66]. El grupo tiol se encuentra frecuentemente en compuestos heterocíclicos con buenas propiedades inhibitorias.
- Fosfatos, son sales o ésteres del ácido fosfórico. Poseen un átomo de fósforo rodeado por cuatro átomos de oxígeno en forma tetraédrica [13].

Es bien sabido que los compuestos orgánicos que contienen nitrógeno y azufre son muy buenos inhibidores de corrosión [12, 24, 67], es por esto que una gran parte de los estudios relacionados con inhibidores orgánicos se centran en tiazoles y triazoles [9–12, 15–22, 26, 27].

1.3.1. Tiazoles

La molécula de tiazol (Fig. 1.1) es plana y la longitud de su enlace C-S es 171.3 pm. Una comparación con las longitudes de enlace de compuestos heterocíclicos similares, como el oxazol, nos lleva a la conclusión de que la deslocalización de los electrones π en tiazol es mayor. Por tanto, la aromaticidad del tiazol es mayor que la de compuestos similares [64–66].

El tiazol es un sistema heteroaromático π -excesivo, pero el exceso π está concentrado principalmente en los heteroátomos. A partir de la distribución de la densidad de electrones π se puede predecir que los electrófilos atacarán al S y N. Sin embargo, la reactividad de la molécula puede variar significativamente dependiendo del sustituyente [64].

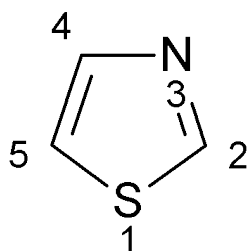


Figura 1.1: Estructura molecular de Tiazol

2-mercaptobenzotiazol

Es un compuesto orgánico que contiene un anillo del grupo funcional tiazol cuya fórmula química es $C_7H_5NS_2$ (Fig. 1.2), su forma comercial más común es en forma de polvo amarillo, inodoro y de sabor amargo [68]; no es venenoso, pero si puede provocar irritación de la piel, los ojos y las vías respiratorias. Su punto de fusión es de 181°C y su masa molar 167.25 g mol^{-1} [69, 70], su solubilidad en agua es muy baja ($<0.1\text{ g/100 mL}$ a 19°C) [68].

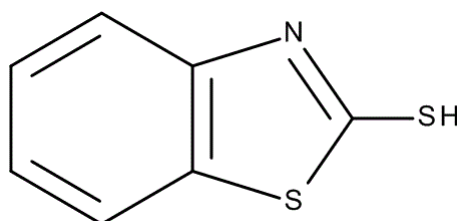


Figura 1.2: Estructura molecular de 2MBT

Además de su uso como inhibidor de la corrosión [9–11, 13, 15–17], también se emplea como acelerador, retardador y peptizador para productos de goma tanto naturales como sintéticos y como fungicida [71]. A pesar de que sus propiedades como inhibidor de la corrosión son bien conocidas, su interacción con Cu ha sido poco estudiada [11, 60]; su habilidad para inhibir la corrosión se atribuye principalmente a su capacidad de formar una película protectora sobre la superficie del metal. Sin embargo, las propiedades y la estructura de la película siguen siendo objeto de debate [16].

Más aún, se desconoce la cinética de adsorción de 2MBT en Cu, por lo cual entender el mecanismo de inhibición una vez que la película protectora se ha formado es aún más complicado. En este contexto, un estudio que combine la capacidad de rastrear el proceso de adsorción desde un punto de vista cinético (utilizando la balanza electroquímica de cristal de cuarzo (EQCM))

con la capacidad de estudiar el impacto electroquímico (utilizando técnicas de microscopía electroquímica (SVET, SECM) e impedancia electroquímica (EIS)) del inhibidor en el proceso de corrosión de Cu en medios agresivos, es de suma importancia.

1.3.2. Triazoles

La molécula de Triazol contiene 3 nitrógenos, uno de los cuales es de tipo pirrol y los otros dos son de tipo piridina en las posiciones 1, 2 y 3 (Fig. 1.3). Se le conoció también como v-triazol (donde v significaba vecinal). Puesto que todos los átomos anulares presentan hibridación sp^2 , los 6 electrones disponibles se encuentran en orbitales moleculares tipo π deslocalizados. Por tanto, el Triazol es un compuesto aromático [64].

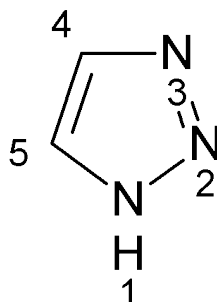


Figura 1.3: Estructura molecular de Triazol

La densidad de electrones π calculada por varios métodos tiene sus máximos nuevamente en los heteroátomos. Sin embargo, la deficiencia π sobre los átomos de carbono no es tan pronunciada como en el caso de otros heterociclos [64].

3-amino-1,2,4-Triazol

Es un compuesto orgánico heterocíclico formado por un 1,2,4-triazol y un grupo amino, su fórmula química es $C_2H_4N_4$ (Fig. 1.4), su masa molar es 84.08 g mol^{-1} y su temperatura de fusión es 156°C [72, 73]. En su forma comercial se presenta como un polvo blanco inodoro de sabor amargo [74], es un compuesto ampliamente utilizado como herbicida, industria en la que se le conoce como AMITROL, no es venenoso pero provoca irritación leve de la piel, ojos y vías respiratorias, existe evidencia de tumores inducidos en animales por este compuesto, pero dicho resultado puede no ser extrapolable a seres humanos; la solubilidad en agua a 25°C es de $28 \text{ g}/100 \text{ mL}$ [73].

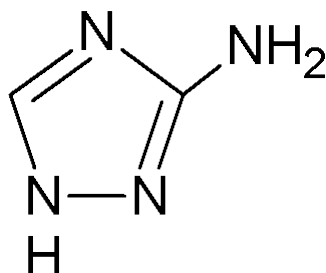


Figura 1.4: Estructura molecular de ATA

El aminotriazol es comúnmente usado en formulación de herbicidas para usos comerciales e industriales [74]. Sin embargo, su uso en cultivos alimentarios está prohibido, debido a sus posibles propiedades cancerígenas en humanos. Su uso como inhibidor ha sido estudiado ampliamente [18–24], sus propiedades como inhibidor se atribuyen a la habilidad del compuesto de adherirse a la superficie del metal y formar una barrera protectora. De forma similar a 2MBT las propiedades, estructura y cinética de formación son aún objeto de debate.

1.4. Adsorción

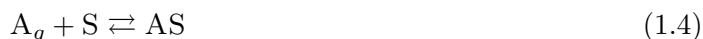
El fenómeno de adsorción es un proceso fisicoquímico por el cual átomos, iones o moléculas de gases, líquidos o sólidos disueltos son capturados o retenidos en una superficie [75], a diferencia de la absorción que se trata de un fenómeno de volumen. La adsorción es el proceso por el cual un soluto disuelto (adsorbato) es eliminado del disolvente mediante el contacto con un sustrato sólido (adsorbente). El proceso inverso de la adsorción se conoce como desorción. La magnitud del efecto depende de la temperatura, la naturaleza del adsorbato, la naturaleza del adsorbente y la presión o concentración del adsorbato [76].

1.4.1. Isotermas de adsorción

El fenómeno de adsorción es un proceso de equilibrio entre la velocidad de adsorción y la de desorción que puede describirse empleando isotermas de adsorción, las cuales son expresiones matemáticas que describen el equilibrio de adsorción de un material en una superficie a temperatura constante.

La isoterma de Freundlich fue una de las primeras ecuaciones propuestas para relacionar la cantidad adsorbida con la concentración del material en la solución ($m = kc^{\frac{1}{n}}$), donde m es el número de gramos adsorbidos por gramo de adsorbente, c es la concentración, y k y n son constantes. Midiendo m como función de c y representando gráficamente $\log_{10}(m)$ contra $\log_{10}(c)$, es posible hallar los valores de n y k a partir de la pendiente y la intersección de la línea. La isoterma de Freundlich falla si es muy alta la concentración (o presión) del adsorbato [76].

Podemos representar el proceso de adsorción por medio de una ecuación química. Si el adsorbato es un gas podemos escribir el equilibrio:



donde A es el adsorbato gaseoso, S es un sitio desocupado sobre la superficie y AS representa una molécula de A adsorbida o un sitio ocupado sobre la superficie. La constante de equilibrio puede expresarse como $K = x_{AS} \cdot (x_s p)^{-1}$, donde x_{AS} es la fracción molar de sitios ocupados en la superficie, x_s es la fracción molar de sitios libres en la superficie y p es la presión del gas. Es más común usar θ por x_{AS} . Entonces $x_s = (1 - \theta)$ y la ecuación puede escribirse como: $Kp = \theta \cdot (1 - \theta)^{-1}$, que es la isoterma de Langmuir (Fig. 1.5); K es la constante de equilibrio para la adsorción. Si hablamos de la adsorción de una sustancia en solución (medio líquido), la isoterma de Langmuir es válida sustituyendo p por la concentración molar c [76].

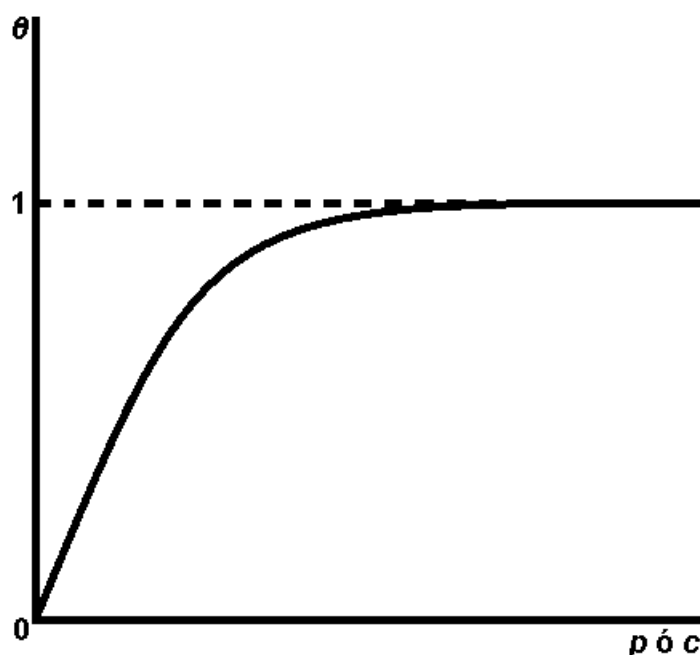


Figura 1.5: Isoterma de Langmuir

1.4.2. Isotermas de adsorción para inhibidores orgánicos en Cu

Existen varios modelos empleados para describir el proceso de adsorción de compuestos orgánicos, considerados como inhibidores de corrosión, en Cu. Específicamente los modelos de Langmuir (Ec. 1.5), Frumkin (Ec. 1.6), Hill-de Boer (Ec. 1.7) y Damaskin-Parsons (Ec. 1.8) son generalmente aceptados como buenas isotermas para describir la cinética de adsorción de compuestos orgánicos [14, 50, 77]. Empleando técnicas como espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y técnicas gravimétricas se ha conseguido obtener buenos ajustes de la cinética de adsorción de compuestos como Benzotriazol, Mercaptobenzotriazol, Benzimidazol, Mercaptobenzimidazol, Imidazol y Tetrazol sobre Cu y otros metales. Sin embargo, al ser EIS una técnica electroquímica que requiere forzosamente de un electrolito en solución para llevar a cabo la medición de la resistencia a la polarización (R_p), implica que la medida no solo detecta los cambios de R_p debidos a la adsorción del inhibidor sino también, los debidos a la formación de productos de corrosión. Por lo cual, las variaciones de resistencia que posteriormente son ajustadas a los modelos previamente mencionados, corresponden a una cobertura mixta de la superficie en la que intervienen tanto el inhibidor como los productos de corrosión formados. Esto quiere decir, que si bien los resultados obtenidos son representativos del proceso de adsorción del inhibidor, estos no corresponden únicamente a la cinética de adsorción del compuesto orgánico estudiado sino a una combinación de la cinética de adsorción del inhibidor y de los productos de corrosión. Por otra parte, la técnica gravimétrica presenta un problema similar, ya que las variaciones de masa observadas durante las medidas no corresponden enteramente a la adsorción del inhibidor. Y aunado a su baja sensibilidad (debido a que normalmente se utilizan balanzas analíticas convencionales para obtener las variaciones de masa) la validez de los ajustes obtenidos se ve limitada. Además, la aplicación de esa técnica supone corrosión uniforme, lo cual es una idealización del proceso de corrosión.

$$kc = \theta \cdot (1 - \theta)^{-1} \quad (1.5)$$

$$kc = \theta \cdot (1 - \theta)^{-1} \cdot e^{-f\theta} \quad (1.6)$$

$$kc = \theta \cdot (1 - \theta)^{-1} \cdot e^{\theta \cdot (1 - \theta)^{-1}} \cdot e^{-f\theta} \quad (1.7)$$

$$kc = \theta \cdot (1 - \theta)^{-\chi} \cdot e^{-f\theta} \quad (1.8)$$

Donde k es la constante de equilibrio para la reacción de adsorción, θ es la fracción de superficie recubierta, f es el parámetro de interacción (repulsión o atracción) y χ es el parámetro de configuración (orientación molecular) [77].

1.5. Balanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo (EQCM)

Como se mencionó previamente, el proceso de inhibición comienza con la adsorción del inhibidor en la superficie metálica que se pretende proteger. Por lo cual, el estudio de los procesos de inhibición requiere el monitoreo de los cambios de masa que ocurren en la muestra metálica. Sin embargo, las cantidades de materia adsorbida durante dichos procesos de inhibición se encuentran por debajo de la sensibilidad de las balanzas convencionales.

La balanza electroquímica de cristal de cuarzo (EQCM por sus siglas en inglés) es un sensor de masa con una resolución sub mono capa. El uso de los cristales de cuarzo como sensores de masa fue propuesto por Saurbrey en 1958 [78]. Inicialmente fueron usados como monitores de velocidad en sistemas de deposición al vacío, la operación en líquidos se obtuvo a principios de los 80; desde entonces, el número de aplicaciones en solución se ha incrementado rápidamente [79].

Las características de la EQCM permiten el estudio de diversos fenómenos electroquímicos *in situ*, por ejemplo: procesos de electrodeposición, corrosión atmosférica, corrosión en solución, inhibición de la corrosión y crecimiento pasivo de películas [79]. El principio fundamental de operación de la EQCM radica en la habilidad del cristal de cuarzo para vibrar cuando se le aplica un potencial eléctrico alternante en polaridad pero de la misma magnitud (Fig.1.6). A este fenómeno se le conoce como efecto piezoeléctrico inverso, donde la acumulación de masa se monitorea midiendo los cambios en la frecuencia fundamental del cristal de cuarzo [31, 80].

Dichos cambios son directamente proporcionales a la cantidad de material adsorbido en la superficie del electrodo. De ésta forma, cuando una sustancia es adsorbida en la superficie metálica del electrodo (área de medición), la frecuencia del oscilador de cuarzo (electrodo de cristal de cuarzo Fig.1.7) disminuye. De forma análoga, un aumento en la frecuencia del cristal indica la desorción de materia.

El cristal de cuarzo vibra a una frecuencia característica conocida como frecuencia fundamental (f_0). Dicha frecuencia es la más baja con la que el cristal puede vibrar y se relaciona con el módulo de corte del cristal de cuarzo (μ_q), la densidad del cristal de cuarzo (ρ_q) y el grosor del resonador ($2d$) mediante la ecuación:

$$f_0 = \frac{1}{2d} \sqrt{\frac{\mu_q}{\rho_q}} = \frac{V_{tr}}{2d} \quad (1.9)$$

La eigen-frecuencia para el modo de vibración fundamental en un resonador de cuarzo está dada por la ecuación 1.9.

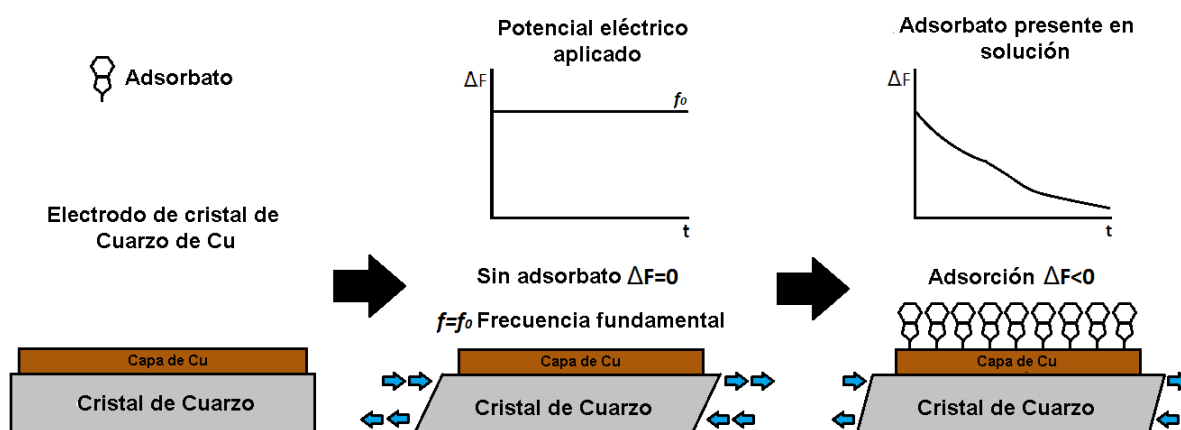


Figura 1.6: Principio de operación de la EQCM

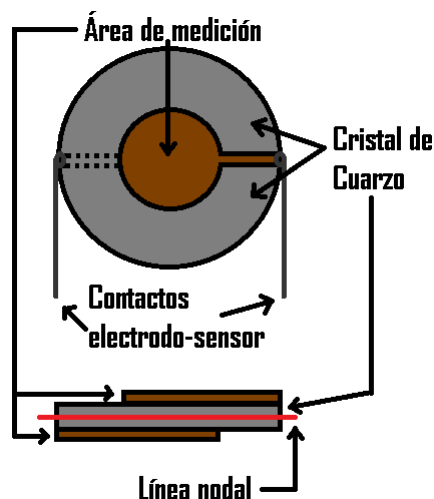


Figura 1.7: Diagrama esquemático de un electrodo de la EQCM

1.5.1. Ecuación de Sauerbrey

Para cambios pequeños de masa, películas adsorbidas con espesor menor al 2% del espesor del cristal de cuarzo [80], los cambios de frecuencia presentan una dependencia lineal con la masa adsorbida según la ecuación:

$$\Delta f = -\frac{V_{tr}}{2d^2}\Delta d = -\frac{2f_0^2}{V_{tr}}\Delta d = -\frac{2f_0^2}{\sqrt{\mu_q\rho_q}}\Delta m \quad \text{donde} \quad \Delta d = \frac{\Delta m}{\rho_q} \quad (1.10)$$

Δm representa el cambio de masa por unidad de área (g cm^{-2}). A la ecuación 1.10 se le conoce como ecuación de Sauerbrey [79, 80], tomando en cuenta que para un oscilador dado, el término de la derecha equivale a una constante multiplicada por el cambio de masa, la ecuación puede reescribirse como:

$$\Delta f = -C_f\Delta m \quad (1.11)$$

La constante C_f se conoce como factor de sensibilidad y es característico de la frecuencia fundamental (f_0) del resonador que a su vez depende del espesor (d) del cristal de cuarzo.

1.5.2. Cristales de cuarzo

El tipo de corte empleado en la fabricación del cristal de cuarzo influye profundamente en las propiedades elásticas del mismo. A pesar de que existe una amplia variedad de cortes, el más utilizado en aplicaciones de EQCM es el corte de tipo AT, el cual fue el primero en compensar los efectos térmicos sobre el resonador. Otros cortes útiles en aplicaciones de EQCM incluyen al LC (linear cut, corte lineal) el cual puede usarse como sensor de temperatura, el BT que es otro tipo de corte térmicamente compensado pero con un factor de respuesta al estrés opuesto al del corte AT y al corte tipo SC (stress-compensated, compensación por estrés), el cual es insensible al estrés en el material depositado [79].

El cristal de cuarzo normalmente vibra de forma paralela a su línea nodal a 5 o 10 MHz. Desde el punto de vista de la sensibilidad, una alta frecuencia base es deseable, puesto que la sensibilidad a la variación de masa es proporcional a f_0^2 . El metal de interés normalmente se deposita sobre el cuarzo usando deposición física en fase vapor o electrodeposición. Es importante que el metal se adhiera bien a la superficie del cuarzo así como también, que el depósito se encuentre libre de defectos, ya que estos afectan el acoplamiento entre el cuarzo y el líquido.

1.6. Microscopio electroquímico de barrido (SECM)

La microscopía electroquímica de barrido fue introducida originalmente por Allen J. Bard en 1989 [81]. Se trata de una técnica electroquímica utilizada para estudiar la reactividad superficial de materiales sólidos, rastrear la cinética de disolución de cristales iónicos en medios acuosos, filtrar candidatos electro-catalíticos, esclarecer actividades enzimáticas e investigar la dinámica de transporte a través de membranas sintéticas, naturales y otros sistemas biofísicos.

Ésta técnica es una herramienta sumamente valiosa y no destructiva, que permite la medición *in situ* y sin contacto, de los flujos iónicos en las interfaces. El principio de operación de la técnica consiste en monitorear el potencial eléctrico mediante la punta de un ultra micro electrodo (UME) en el seno de una solución que contiene un par redox activo, por ejemplo $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Dichas puntas pueden fabricarse de Pt (para el caso de medidas amperométricas, densidad de corriente), de Sb (para el caso de medidas potenciométricas, distribución local de pH) o de otras especies sensibles a diversos iones. Cuando un potencial lo suficientemente negativo es aplicado, Fe^{3+} es reducido a Fe^{2+} en la punta del UME, generando una corriente limitada por difusión [82]. Cambios en la corriente como función de la distancia entre la punta del electrodo y la superficie permiten mapear las superficies aislantes y conductoras, extrayendo así información referente a la topología y reactividad de la superficie.

El modo de operación más común es en altura constante [83], donde la punta se mantiene a la distancia especificada al inicio del mapeo durante su desplazamiento en el plano xy, registrando las variaciones de corriente en la punta del UME. Alternativamente, se puede usar el modo de corriente constante [83] donde el microscopio realiza ajustes a la altura durante el mapeo para mantener una corriente constante en la punta, en este caso se registran los cambios de altura que tienen lugar durante el mapeo.

1.6.1. Principios de mapeo con SECM

La microscopía electroquímica de barrido es una herramienta que combina la microscopía de sonda de barrido (SPM, por sus siglas en inglés) con una poderosa herramienta electroquímica, esto permite mapear superficies mientras se realizan medidas de la densidad de corriente en la

solución cercana a la superficie de la muestra estudiada [83].

De forma similar a otras técnicas de SPM, la microscopía electroquímica se basa en el movimiento de un electrodo muy pequeño (la punta que funge como sonda) cerca de la superficie de una muestra conductora o aislante. Existen dos tipos de experimentos que pueden realizarse con SECM, amperométrico y potencimétrico.

En esta tesis fue utilizado el modo de operación potencimétrico de SECM, en el cual se considera que la punta se comporta como una sonda pasiva, cuyo potencial refleja la actividad de las especies de interés. Por lo tanto, es incapaz de consumir o producir especies, lo cual implica que sus aplicaciones son limitadas comparado con su contraparte amperométrica. No obstante, el modo potencimétrico presenta algunas ventajas notables, como la amplia variedad de electrodos ion-selectivo que permiten la detección, con alta sensibilidad y selectividad, de un rango amplio de especies no redox en medios acuosos [84]. En experimentos amperométricos, la punta es usualmente un ultra micro electrodo convencional fabricado como un disco conductor de metal o carbón en una vaina aislante de vidrio o polímero. Cuando se requieren electrodos nanométricos se utilizan electrodos con forma de cono [83]. Para estudios potencimétricos, se requiere del uso de electrodos ión-selectivo los cuales son sensores electroquímicos que convierten la actividad de un ión específico disuelto en una solución en un potencial eléctrico. Teóricamente el voltaje depende del logaritmo de la actividad iónica, de acuerdo con la ecuación de Nernst. El sensor generalmente se compone de una membrana específica del ión en conjunto con un electrodo de referencia.

En experimentos amperométricos puede apreciarse que la presencia del sustrato provoca una perturbación en la corriente registrada en la punta del UME. Cuando la punta se encuentra lejos (una distancia mayor a varios diámetros de la punta) del sustrato, la corriente de estado estable está dada por:

$$i_{T,\infty} = 4nFDca \quad (1.12)$$

donde F es la constante de Faraday, n el número de electrones transferidos en la reacción de la punta ($O + ne \rightarrow R$), D es el coeficiente de difusión de O , c es la concentración de O , y a es el radio de la punta [83]. Con el UME lejos del sustrato, la difusión de O lleva a un estado estable de corriente, $i_{T,\infty}$ (Fig. 1.8 A). Cuando la punta se acerca a una superficie aislante, la corriente en la punta, i_T disminuye ya que el sustrato aislante bloquea la difusión de la especie O de la punta al seno de la solución. La corriente de la punta tiende a cero cuando la distancia punta-superficie se aproxima a cero (Fig.1.8 B). Por el contrario, cuando se trata de un sustrato conductor, la especie R puede oxidarse de nuevo a O . Esto crea un flujo adicional de O a la punta y por lo tanto un incremento de i_T (Fig.1.8 C) [83]. En este escenario, a mayor proximidad punta-superficie mayor valor de i_T , con $i_T \rightarrow \infty$ cuando $d \rightarrow 0$, cuando la oxidación de R sobre el sustrato es controlada por difusión. El sustrato puede mantenerse a un potencial determinado para obtener la reacción deseada mediante un potencióstato, pero regularmente el sustrato, que es normalmente mucho más grande que la punta, está en contacto con una solución de O en las regiones lejanas a la punta y estará predispuesto a un potencial lo suficientemente positivo sin necesidad de ayuda externa.

1.7. Técnica de Barrido del Electrodo Vibrante (SVET)

La técnica de barrido de electrodo vibrante (SVET, por sus siglas en inglés) utiliza puntas de Pt/Ir (80%/20%) de 2-3 μm , recubiertas de parelene C, excepto en su extremo, de tal forma que solo el extremo actúa como sensor, para esencialmente medir flujos de corriente iónica. Esto se logra midiendo caídas de voltaje en solución, las cuales son resultado de corrientes locales

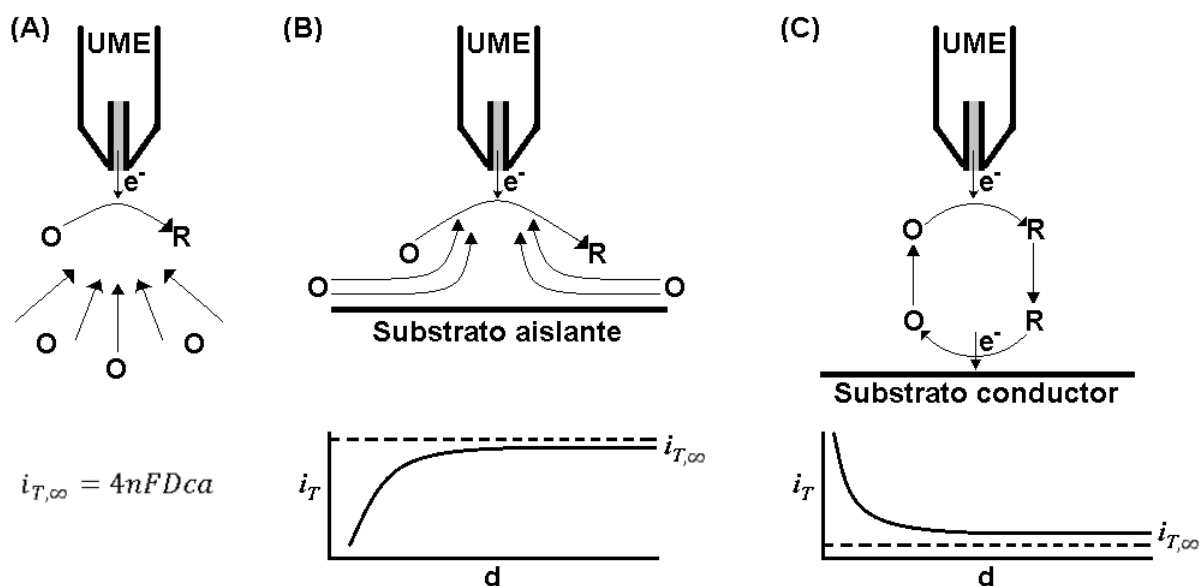


Figura 1.8: Principios básicos de SECM

en la superficie de la muestra. Al medir este voltaje en solución se puede mapear la corriente en la superficie de la muestra de interés. La corriente puede deberse a procesos de corrosión o procesos biológicos [85].

Isaacs introdujo la técnica a los estudios de corrosión, al emplearla para detectar los caminos de las corrientes iónicas sobre metales corroyéndose [36]. A partir de ese momento, la técnica ha encontrado una gran variedad de aplicaciones para investigar una amplia variedad de procesos de corrosión y para caracterizar las propiedades protectoras de muchas películas superficiales aplicadas sobre metales [86–89].

1.7.1. Principios de mapeo con SVET

SVET mide la distribución de corriente en solución sobre un electrodo que se corroe libremente, una de sus principales ventajas es la elevada resistencia al ruido lo que permite detectar corrientes muy pequeñas [90]. Introducido originalmente por neurólogos para estudiar los impulsos nerviosos en un axón [91]. La técnica funciona haciendo vibrar una pequeña sonda (electrodo) a una frecuencia específica sobre la superficie de la muestra. Clásicamente la sonda vibra verticalmente con respecto a la superficie aunque también puede vibrar de forma horizontal o combinando ambos modos de vibración. Cuando se topa con un gradiente de potencial, como aquel creado durante procesos de corrosión o reacciones electroquímicas, un voltaje de corriente alterna de la misma frecuencia de la vibración es detectado por la sonda, cuya magnitud de voltaje es proporcional a la densidad de corriente local de la solución [90].

La vibración se obtiene utilizando un transductor piezoeléctrico bimorfo (PZT bimorfo; dos cerámicos piezoeléctricos ligados) adherido a un cantilever. Aplicando un voltaje de corriente alterna al piezoeléctrico bimorfo, el cantilever puede desviarse en la dirección de interés a una frecuencia conocida. Un pequeño alambre de Pt aislado, el cual actúa como la sonda, se encuentra en contacto directo con el primer elemento piezoeléctrico (Fig. 1.9 A) el cual se encarga de la vibración vertical, mientras que dos PZT adicionales adheridos mediante bisagras de silicón al primer PZT se encargan de la vibración horizontal (Fig. 1.9 B). Para lograr la vibración en ambas direcciones deben usarse corrientes alternas separadas para cada una. De ésta forma se consigue movimiento casi ortogonal de la sonda tanto vertical como horizontalmente.

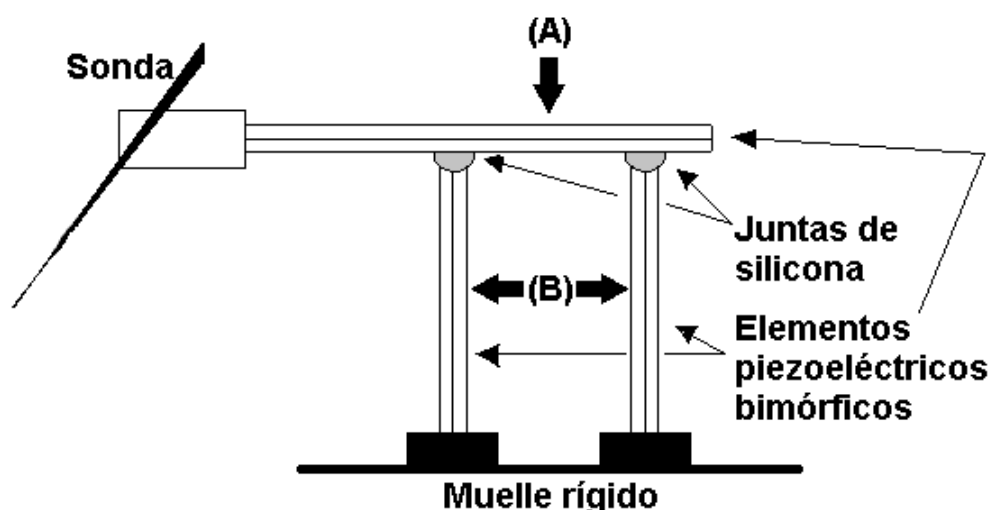


Figura 1.9: Esquema del arreglo de SVET empleado para obtener vibración simultánea horizontal y vertical

La altura de la punta se ajusta utilizando un vernier muy fino. Comúnmente se utilizan amplificadores lock-in (LIA, por sus siglas en inglés) para analizar la magnitud del voltaje AC generado por la sonda vibrando en un gradiente de potencial. Se utilizan osciladores para proveer el rango de frecuencia y voltaje necesarios (100 a 1000 Hz, 2 a -10 V) para operar los piezoeléctricos. Este voltaje también se utiliza como señal de referencia de los LIA. Los componentes escalares del voltaje de salida de los LIA tanto vertical como horizontal se captura utilizando una PC equipada con una tarjeta analógica/digital. Los componentes escalares se convierten a densidad de corriente en solución utilizando la ecuación:

$$i_{local} = \frac{\Delta V_{sonda} \sigma}{l} \quad (1.13)$$

donde ΔV_{sonda} es la diferencia de potencial entre la sonda y la superficie estudiada en V, σ es la conductividad de la solución en $S\text{ cm}^{-1}$ y l es la distancia de punta a punta durante la vibración de la sonda en cm. Dichos componentes escalares pueden analizarse de forma independiente; sin embargo, es muy común presentar el vector de densidad de corriente [90].

Capítulo 2

Estudios experimentales

2.1. Cinética de adsorción de 2MBT en superficies microcristalinas de oro y plata

2.1.1. Abstract

Adsorption kinetics of 2-mercaptobenzothiazole (2MBT), in a concentration range between 1×10^{-1} M and 1×10^{-3} M with one order of magnitude step, was studied during 5000 s on gold and silver coated At-cut quartz microelectrodes, using the electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM). The registered frequency changes during 2MBT adsorption, on both metals, fitted well to the Langmuir adsorption isotherm. The calculated ΔG_{ads} energies of 2MBT on Ag (-1.38 kcal mol $^{-1}$) and Au (-1.94 kcal mol $^{-1}$) correspond to a physisorption process. The physisorption of 2MBT on the noble metals is attributed to the possible deprotonation process of 2MBT, giving place to an ionized form (anion) that will interact with the positively charged surfaces of Ag and Au.

2.1.2. Resumen

Se estudió la cinética de adsorción de 2-mercaptobenzotiazol (2MBT), en un rango de concentraciones comprendido entre 1×10^{-1} M y 1×10^{-3} M con un incremento entre concentraciones de un orden de magnitud, durante 5000 s en micro electrodos de cuarzo de corte AT, usando la micro balanza electroquímica de cristal de cuarzo (EQCM). Los cambios de frecuencia registrados durante la adsorción de 2MBT, en ambos metales, se ajustan bien a la isoterma de adsorción de Langmuir. La energía de adsorción calculada ΔG_{ads} de 2MBT en Ag (-1.38 kcal mol $^{-1}$) y Au (-1.94 kcal mol $^{-1}$) corresponde a un proceso de fisisorción. La adsorción de 2MBT en los metales nobles se atribuye a la posible desprotonación de 2MBT, dando lugar a una forma ionizada (anión) que interactuará con las superficies cargadas positivamente de Ag y Au.

2.1.3. Introducción

Los dispositivos electrónicos se encuentran en el centro de la sociedad moderna y se encuentran presentes en cada aspecto de la vida moderna, desde el entretenimiento hasta la investigación de vanguardia. Dada su importancia, la durabilidad de dichos dispositivos es una gran preocupación; todos los dispositivos electrónicos se fabrican usando metales conductores (principalmente cobre) los cuales se encuentran predispuestos a la corrosión en presencia de aire húmedo y contaminantes agresivos (*e.g.*, Cl $^{-}$, SO $_2$, CO $_2$, NH $_3$, etc...). Las películas delgadas de productos de corrosión formadas sobre las superficies de estos metales pueden modificar sus propiedades eléctricas y eventualmente provocar el fallo del dispositivo.

Más aún, la tolerancia de los componentes electrónicos a la corrosión ha disminuido con la miniaturización de los dispositivos electrónicos. Por lo tanto, la búsqueda de medios efectivos para prevenir la corrosión en componentes electrónicos es un área de investigación muy activa. A pesar de que algunas de las consecuencias de la corrosión pueden controlarse ampliamente seleccionando metales y aleaciones altamente resistentes a la corrosión, el elevado costo de los mismos favorece el uso de materiales metálicos baratos en conjunto con métodos de prevención de corrosión efectivos. Uno de ellos es la electrodeposición de metales preciosos (principalmente Ag y Au) sobre sustratos de cobre, presente en prácticamente todos los circuitos integrados. Estos metales nobles poseen una elevada resistencia a la corrosión. Sin embargo, cuando se depositan como películas delgadas sobre cobre (recubrimientos) presentan un alto grado de porosidad, permitiendo la corrosión del sustrato de Cu y facilitando la difusión de productos de corrosión de Cu a la superficie del recubrimiento, deteriorando la conductividad superficial. De ésta forma, se requieren métodos complementarios para controlar la corrosión. Uno de ellos es el uso de inhibidores orgánicos, los cuales son compuestos que contienen heteroátomos como azufre, oxígeno, nitrógeno y fósforo. Las moléculas de estos compuestos se adsorben sobre las superficies metálicas, formando una película protectora, la cual actúa como una barrera que separa la superficie del metal del medio corrosivo y por consecuencia, reduce la velocidad de la reacción de corrosión.

Una amplia variedad de inhibidores se usan para proteger al cobre y una de las principales familias de compuestos orgánicos usados como inhibidores es la de los tiazoles [7, 10–13, 15–17, 92]. Su adsorción puede ser química o física, con el crecimiento de capas mono o multi-moleculares [12]. La plata y el oro tienen energías de Fermi similares, 5.49 y 5.53 eV, respectivamente. Además, su densidad de electrones libres también se encuentra en el mismo orden: 5.86×10^{28} y $5.90 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$. En comparación, el Cu tiene una energía de Fermi y densidad de electrones libres más altas (7 eV y $8.47 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$). La configuración electrónica reportada para estos metales es la siguiente $4d^{10}5s^1(\text{Ag})$; $5d^{10}6s^1(\text{Au})$ y $3d^{10}4s^1(\text{Cu})$. De acuerdo con lo anterior, el proceso de adsorción de los inhibidores sobre Ag y Au debería llevarse a cabo probablemente por fisisorción, mientras que para Cu la quimisorción es más probable. Sin embargo, de acuerdo con B. Ramezanzadeh *et al.* [93] la adsorción de inhibidores orgánicos en Cu es débil comparada con otros metales, por lo que la adsorción por fisisorción no puede descartarse.

La micro balanza electroquímica de cristal de cuarzo es una herramienta valiosa que permite la adquisición de datos relevantes acerca de la adsorción de moléculas sobre sustratos metálicos, se trata de una técnica microelectroquímica que permite evaluar los procesos de adsorción y su cinética con una elevada resolución en el orden de los μg [18, 57, 60, 79, 80, 94, 95]. La EQCM utiliza electrodos de cristal de cuarzo que son básicamente un resonador de cuarzo sobre el cual se deposita el metal de interés. Estos electrodos vibran (a la frecuencia fundamental del resonador de cuarzo) al aplicárseles un campo eléctrico oscilatorio. La frecuencia es sensible a la masa del resonador de tal forma que cuando la masa del resonador aumenta, durante la adsorción de materia, la frecuencia disminuye y lo opuesto ocurre al disminuir la masa durante la desorción de materia o disolución del metal del electrodo. En general los trabajos que emplean la EQCM se centran en la caracterización de la cinética de adsorción y en la influencia de la estructura molecular de los inhibidores en sus procesos de adsorción [60, 96]. El objetivo de este estudio es incrementar la información sobre la cinética de adsorción de 2MBT en Ag y Au usando la EQCM. Con la finalidad de entender cómo se adhieren las moléculas de inhibidor a las superficies de los metales nobles, se obtuvieron las isoterms de adsorción, se midieron las masas adsorbidas y se calculó la energía libre de Gibbs.

2.1.4. Parte experimental

Se utilizó 2-mercaptobenzotiazol (2MBT, 96 %) obtenido y utilizado sin tratamientos adicionales de Aldrich, la solubilidad en agua de 2MBT es baja, por lo cual fue necesario utilizar un agitador magnético para homogeneizar las soluciones preparadas con agua bi-distilada (resistividad 18.2 M Ω -cm, pH=5), las concentraciones empleadas son las siguientes: 1×10^{-1} M, 1×10^{-2} M y 1×10^{-3} M (pH=6.8-6.5). Las soluciones se prepararon en fresco para cada ensayo, por lo que se añadían inmediatamente a la celda de teflón de la EQCM, la cual tiene un volumen de 4.5 mL, esto con la finalidad de asegurar una precipitación mínima durante las medidas de adsorción. Los electrodos empleados son resonadores de cuarzo de corte AT (adquiridos directamente de Gamry Instruments Inc.) de 0.33 mm de espesor, recubiertos con Ag y Au (depositados por pulverización catódica, *sputtering*) con un área de 0.205 cm², cuyo factor de sensibilidad (C_f) es de 226 Hz cm² μg^{-1} (de acuerdo con los datos proporcionados Gamry) con una frecuencia fundamental f_0 de 10 MHz. La EQCM utilizada es un monitor de frecuencia modelo 10M de Gamry Instruments Inc. Los experimentos se llevaron a cabo a una temperatura controlada de 22°C, registrando la variación de frecuencia durante 5000 s, todo el arreglo experimental se montó dentro de una jaula de Faraday Gamry Vista Shield.

Las variaciones de frecuencia, detectadas por la EQCM, no son representativas únicamente de los cambios de masa, por lo cual la extracción de información referente a la fracción de superficie recubierta a partir de los cambios de frecuencia es cuando menos problemática. Sin embargo, la dependencia del tiempo de esta respuesta es un resultado directo de la formación de la monocapa. Por lo tanto, las medidas de cambio de frecuencia con respecto al tiempo son sensibles a la cinética de formación de la monocapa, esto es $\Delta F = z \cdot \theta(t)$, donde z es un factor de escala arbitrario [60], por simplicidad $z = 1$. De esta forma, los datos de cambio de frecuencia con respecto al tiempo pueden ajustarse al modelo cinético de Langmuir:

$$\theta(t - t_0) = K'[1 - e^{-(k_{obs})(t-t_0)}] \quad (2.1)$$

donde: θ es la fracción de superficie recubierta; $k_{obs} = k_a C + k_d$ es la constante de obstrucción; k_a y k_d son las constantes de adsorción y desorción, respectivamente; C es la concentración del inhibidor; $K' = C[C + k_d k_a^{-1}]^{-1}$ y t_0 es el tiempo necesario que necesita el adsorbato para alcanzar una distribución homogénea en el volumen de la celda electroquímica.

Los datos de cambio de frecuencia se ajustaron a la isoterma de Langmuir (Ec. 2.1) [14, 60], utilizando el algoritmo de Levenberg-Marquardt el cual es robusto y converge en muchos escenarios. Su tiempo de cálculo es bajo y es una combinación entre el método de Gauss-Newton (GN) y el de descenso más pronunciado (SD) [77]. La isoterma de Langmuir fue elegida, debido a que estudios previos utilizando técnicas distintas apuntan a esta como un buen modelo para describir la adsorción de 2MBT y compuestos orgánicos similares en superficies metálicas y no metálicas [14, 50, 97, 98]. Adicionalmente, la forma de la respuesta en frecuencia indica un comportamiento de función logística, por lo cual se consideró al modelo de Langmuir como adecuado para describir el proceso de adsorción de 2MBT.

A partir del ajuste de los datos a la isoterma de Langmuir se obtuvo la constante de equilibrio $K_{eq} = k_a k_d^{-1}$. El valor de la energía libre de adsorción del inhibidor ΔG_{ads} se halló utilizando la siguiente ecuación:

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln K_{eq} \quad (2.2)$$

donde: R es la constante universal de los gases ideales (8.3144 J mol⁻¹ K⁻¹) y T es la temperatura en K.

La masa adsorbida (Δm) del inhibidor se obtuvo a partir de los cambios de frecuencia, utilizando la ecuación de Sauerbrey (Ec. 1.11). El espesor de la película adsorbida se estimó a partir de la

masa adsorbida y la densidad del 2MBT reportada por Aldrich, asumiendo que se forma una película uniforme en toda la superficie del electrodo.

2.1.5. Resultados y discusión

Los cambios de frecuencia durante la adsorción de 2MBT en la superficie de Ag y Au se presentan en las figuras 2.1 a 2.6, las cuales siguen un proceso de adsorción que puede describirse mediante la Isoterma de Langmuir, como puede observarse en las curvas de ajuste en color rojo. La tabla 2.1 y 2.2 presentan los parámetros que caracterizan la cinética de adsorción de 2MBT en Ag y Au, respectivamente. Puesto que el modelo cinético de Langmuir se desarrollo para sistemas en los que el adsorbato se inyecta a la solución, se espera que los tiempos para que alcance una distribución homogénea (tiempo de mezclado) (t_0) sean positivos. Sin embargo, en los sistemas estudiados en este trabajo, el adsorbato se encuentra presente desde el principio en la solución, dando lugar a valores negativos en algunos casos. La mayor cantidad de masa adsorbida y la película de mayor espesor se obtuvo a la concentración más alta: $20.76 \mu\text{g cm}^{-2}$, 146 nm y $6.03 \mu\text{g cm}^{-2}$, 42.2 nm en Au y Ag respectivamente. A partir de los datos presentados en las tablas 2.1 y 2.2 y utilizando la ecuación 2.2 obtenemos la energía libre de adsorción para cada sistema: $\Delta G_{ads} = -1.38 \text{ kcal mol}^{-1}$ para el sistema Ag-2MBT (con $k_a = 0.6872 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_d = 0.0644 \text{ s}^{-1}$ y $K_{eq} = 10.67$) y $\Delta G_{ads} = -1.94 \text{ kcal mol}^{-1}$ para el sistema Au-2MBT (con $k_a = 0.0082 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_d = 0.0003 \text{ s}^{-1}$ y $K_{eq} = 27.33$). Se considera que una molécula se encuentra quimisorbida si su energía de adsorción (ΔG_{ads}) es más negativa que $-9.56 \text{ kcal mol}^{-1}$, mientras que una molécula fisisorbida tiene una energía de adsorción menos negativa que $-5.97 \text{ kcal mol}^{-1}$ [31]. De acuerdo con los datos experimentales, presentados en la tabla 2.1 2.2, el 2MBT se encuentra fisisorbido en Ag y Au. El principal mecanismo de adsorción de 2MBT se debe al equilibrio tautomérico en un rango de pH de 3 a 9 [16, 97], el cual da lugar a una forma desprotonada de 2MBT con una carga parcial negativa, permitiendo al inhibidor interactuar con la superficie del metal (cargada positivamente) a través del átomo de S.

2MBT [M]	R^2	K'	$k_{obs} [\text{s}^{-1}]$	$t_0 [\text{s}]$
1×10^{-1}	0.91	1335.11	8.10×10^{-4}	-1118.45
1×10^{-2}	0.96	488.48	9.36×10^{-4}	-882.67
1×10^{-3}	0.92	30.89	1.89×10^{-3}	29.32

Tabla 2.1: Parámetros de ajuste a la isoterma de Langmuir para la adsorción de 2MBT en Ag

2MBT [M]	R^2	K'	$k_{obs} [\text{s}^{-1}]$	$t_0 [\text{s}]$
1×10^{-1}	0.97	4542.38	1.08×10^{-3}	-223.02
1×10^{-2}	0.99	3820.46	3.80×10^{-4}	119.71
1×10^{-3}	0.99	895.01	2.33×10^{-4}	-111.92

Tabla 2.2: Parámetros de ajuste a la isoterma de Langmuir para la adsorción de 2MBT en Au

2.1. Cinética de adsorción de 2MBT en superficies microcristalinas de oro y plata

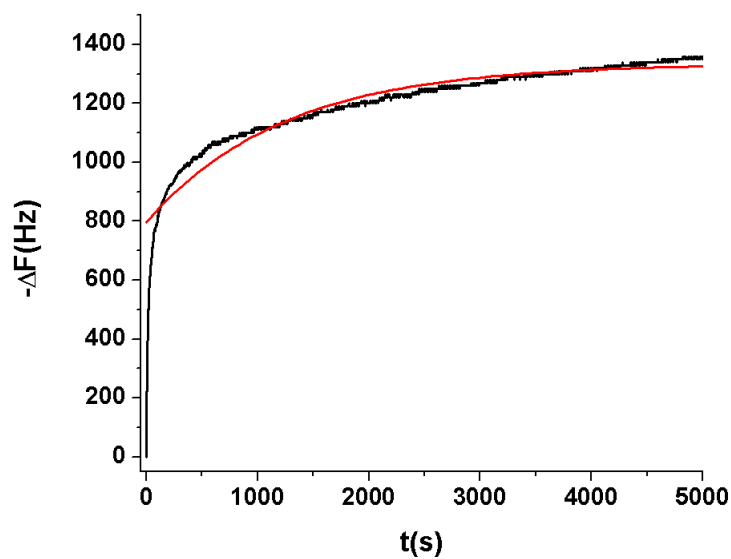


Figura 2.1: Cambios de frecuencia y ajuste a la isoterma de Langmuir durante la adsorción de 2MBT en Ag desde una solución 1×10^{-1} M

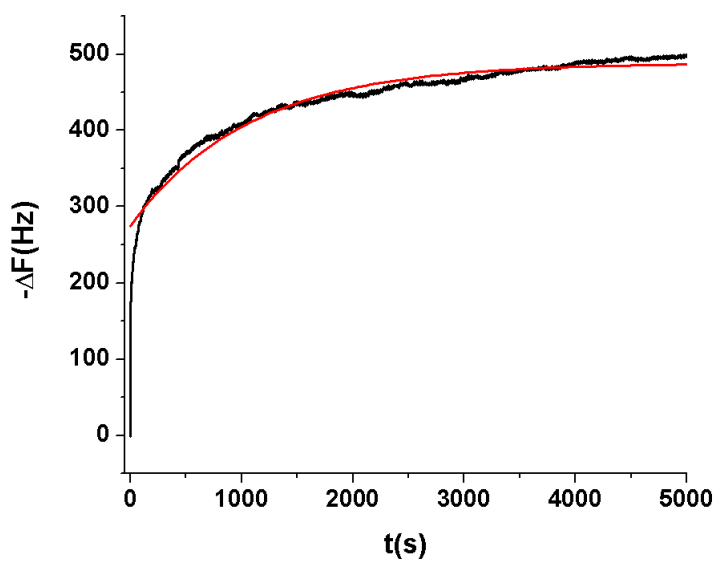


Figura 2.2: Cambios de frecuencia y ajuste a la isoterma de Langmuir durante la adsorción de 2MBT en Ag desde una solución 1×10^{-2} M

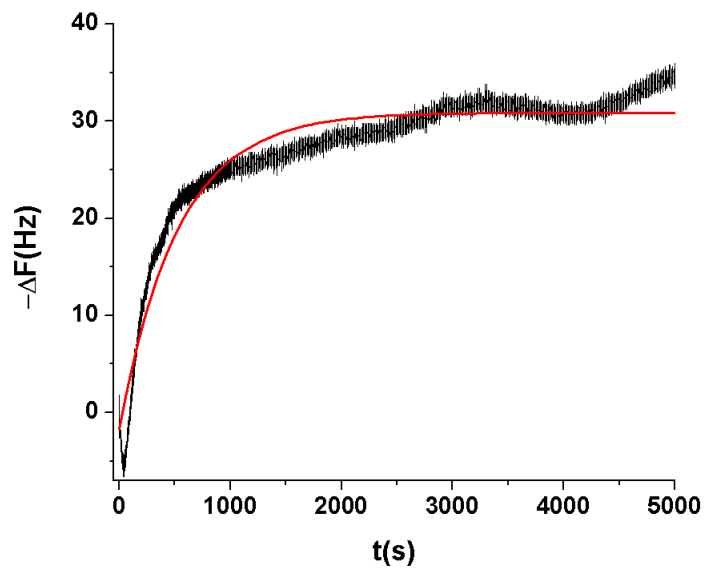


Figura 2.3: Cambios de frecuencia y ajuste a la isoterma de Langmuir durante la adsorción de 2MBT en Ag desde una solución 1×10^{-3} M

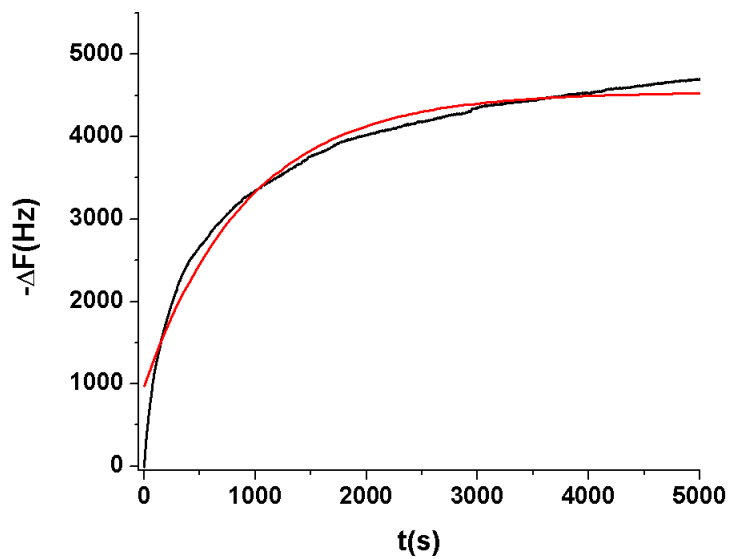


Figura 2.4: Cambios de frecuencia y ajuste a la isoterma de Langmuir durante la adsorción de 2MBT en Au desde una solución 1×10^{-1} M

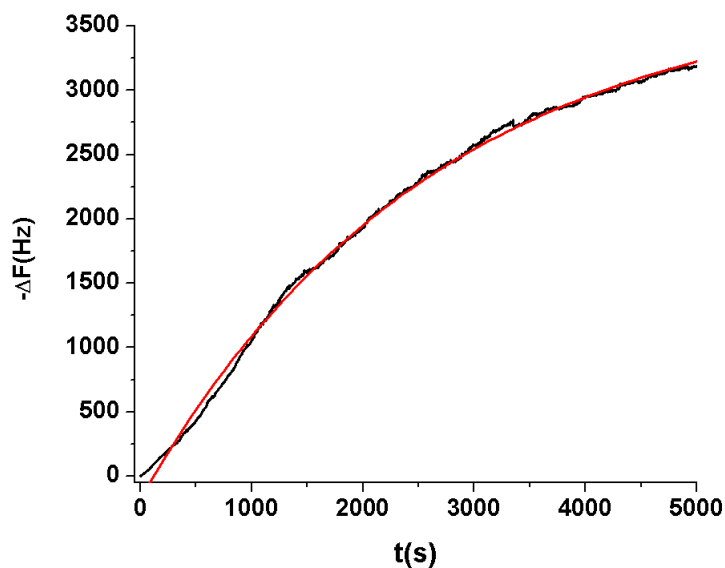


Figura 2.5: Cambios de frecuencia y ajuste a la isoterma de Langmuir durante la adsorción de 2MBT en Au desde una solución 1×10^{-2} M

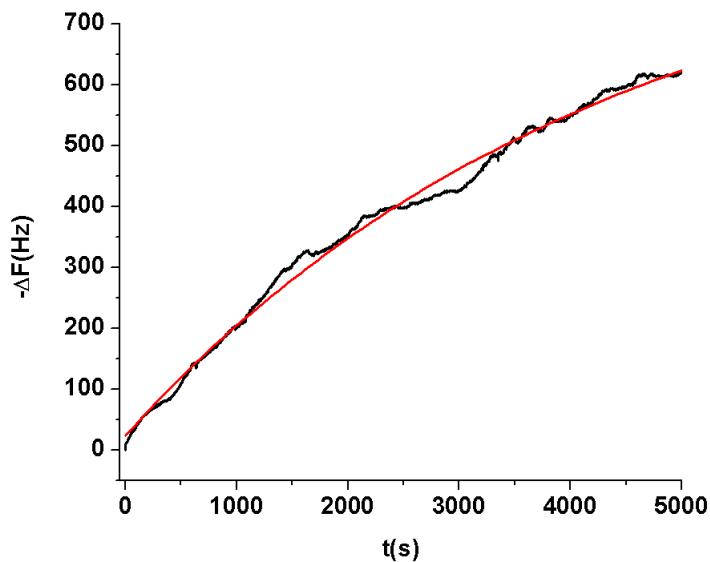


Figura 2.6: Cambios de frecuencia y ajuste a la isoterma de Langmuir durante la adsorción de 2MBT en Au desde una solución 1×10^{-3} M

2.1.6. Conclusiones

Se estudió la cinética de adsorción de soluciones acuosas de 2MBT sobre Ag y Au usando la EQCM con micro electrodos de cristal de cuarzo de corte AT. Los cambios de frecuencia se ajustaron a la isoterma de Langmuir, a partir de la cual se obtuvieron datos de equilibrio que

permitieron el cálculo de la energía libre de adsorción de 2MBT en Ag y Au. Revelando que 2MBT se fisorbe en ambos metales nobles, además de la masa adsorbida por unidad de área y el espesor de la película formada.

2.2. Medición directa de la cinética de adsorción de 2MBT en una superficie microcristalina de Cu

2.2.1. Abstract

The adsorption on copper of 2-mercaptobenzothiazole (2MBT), a heterocyclic compound member of theazole family, has been investigated at different concentrations (1×10^{-1} to 1×10^{-6} M) in water, employing the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance (EQCM). The frequency response over time was obtained for each concentration, showing a defined exponential behavior at higher concentrations (1×10^{-1} , 1×10^{-2} and 1×10^{-3} M), which was fitted to the Langmuir adsorption isotherm with good determination coefficients ($R^2 = 0.91$ to 0.98). Surface coverage (θ) was calculated and found to be in the order of 0.50 to 0.01 for 2MBT high concentrations. The free energy of adsorption was $\Delta G_{ads} = -5.59$ kJ mol $^{-1}$, corresponding to physisorption process, probably of electrostatic nature of the interaction between 2MBT and copper surface in aqueous solution.

2.2.2. Resumen

En el presente trabajo se ha investigado la adsorción en cobre del 2-mercaptobenzotiazol (2MBT), un compuesto heterocíclico miembro de la familia de los tiazoles, en solución acuosa a diferentes concentraciones (1×10^{-1} to 1×10^{-6} M), empleando la Balanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo (EQCM). Se midió y analizó el cambio de frecuencia con respecto al tiempo para cada concentración, mostrando un comportamiento logístico definido en el rango de concentraciones altas (1×10^{-1} , 1×10^{-2} y 1×10^{-3} M), los cambios de frecuencia registrados se ajustaron usando la isoterma de adsorción de Langmuir obteniendo buenos coeficientes de correlación ($R^2 = 0.91$ to 0.98). Se calculó también la fracción de superficie recubierta y se halló que se encuentra en el orden de 0.50 a 0.01 para las concentraciones altas de 2-MBT. La energía libre de adsorción calculada fue de $\Delta G_{ads} = -5.59$ kJ mol $^{-1}$, lo cual corresponde a un proceso de fisorción.

2.2.3. Introducción

La corrosión es un problema serio en múltiples campos de la industria, destruyendo componentes metálicos en estructuras, dispositivos electrónicos, vehículos, etc., como consecuencia tiene un gran impacto en la economía de cualquier país. De ésta forma, la protección de metales y aleaciones, mediante el desarrollo de medios efectivos de inhibición de la corrosión, es una prioridad para el sector industrial a nivel mundial. El cobre y sus aleaciones son usadas ampliamente en aplicaciones industriales, que van desde el sector de la construcción a la microelectrónica, este metal está presente en casi todos los aspectos de la vida moderna [99]. El cobre es un metal relativamente resistente a la corrosión en ambientes neutrales (ausencia de cloruros y SO $_2$), bajo estas condiciones el cobre se encuentra protegido por su pátina (CuO $_2$). Sin embargo, es susceptible a la corrosión en medios agresivos, cuando la pátina es reemplazada por otros productos de corrosión [26]. Existen varios métodos para prevenir la corrosión y uno de ellos es el uso de inhibidores orgánicos o inorgánicos [4, 7, 100]. Los inhibidores orgánicos con compuestos, que aplicados en concentraciones muy pequeñas, son capaces de reducir efectivamente la velocidad de corrosión. Muchos de ellos son compuestos heterocíclicos cuyos heteroátomos por lo general

son O, N y S [11, 13, 101–108]. Entre estos compuestos aquellos pertenecientes al grupo de los azoles, cuyo heteroátomo es nitrógeno y/o azufre son considerados como inhibidores de corrosión efectivos para el cobre [11, 14, 15, 107]. A pesar del hecho de que los inhibidores orgánicos han sido estudiados extensivamente en las últimas décadas, su mecanismo de inhibición es usualmente desconocido [17, 46, 109, 110]. Generalmente, se acepta que la inhibición de la corrosión se obtiene mediante la formación de una película protectora formada por las moléculas del inhibidor adsorbidas sobre la superficie del metal [12, 14, 15, 17, 37–40, 103, 111], dicha película funciona como una barrera física que impide el contacto metal-electrolito inhibiendo la corrosión.

Sin embargo, la cinética del proceso de formación de ésta película protectora sigue sin resolverse. Existen varias técnicas que pueden utilizarse para estudiar el proceso de adsorción de moléculas orgánicas en sustratos metálicos. Las técnicas más notables son: medidas de pérdida de masa usando la balanza electroquímica de cristal de cuarzo (EQCM), medidas de ángulo de contacto, elipsometría, espectroscopía infrarroja de absorción/reflectancia (RA-IRS, por sus siglas en inglés), resonancia de plasmones superficiales (SPR, por sus siglas en inglés), espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés) [14]. La EQCM es una herramienta valiosa que permite la adquisición de datos relevantes sobre la adsorción de especies químicas (moléculas o iones) en sustratos metálicos con una resolución micrométrica y la caracterización de su cinética de adsorción [94, 95].

El objetivo de este estudio es incrementar la información acerca de la adsorción de 2MBT, un miembro de la familia de los azoles (Fig. 1.2), usado como inhibidor de corrosión de cobre [107]. Para ello se empleó la EQCM para obtener la respuesta de frecuencia sobre el tiempo, misma que fue ajustada a la isoterma de Langmuir (Ec. 2.1) también se obtuvo la fracción de área recubierta y la energía libre de adsorción de 2MBT en Cu (Ec. 2.2).

2.2.4. Parte experimental

Se utilizó 2-mercaptobenzotiazol de grado reactivo comprado a Aldrich con una pureza del 96 % para preparar soluciones acuosas utilizando agua bi-desitlada (resistividad 18.2 M Ω -cm, pH=5) debido a la baja solubilidad de 2MBT en agua se empleó un agitador magnético para homogeneizar la solución, el rango de concentraciones estudiado fue de 1×10^{-6} a 1×10^{-1} M (pH=6.2-6.8) con un paso de un orden de magnitud, las soluciones se utilizaron inmediatamente después de ser preparadas para asegurar una precipitación mínima. Los electrodos de trabajo de la EQCM fueron comprados a Gamry Instruments Inc., estos consisten de un resonador de cuarzo de corte AT con cobre depositado físicamente en ambas caras, su área electro activa es de 0.205 cm², el espesor del cristal de cuarzo es de 0.33 mm y su factor de sensibilidad (C_f) es de 226 Hz cm² μg^{-1} , con una frecuencia fundamental de 10 MHz. Todos los experimentos se llevaron a cabo en la celda de teflón de Gamry, diseñada específicamente para ser usada con los electrodos de trabajo de la EQCM. Se registraron los cambios de frecuencia durante 3600 segundos utilizando el monitor de frecuencias Gamry 10M, la celda de teflón se colocó dentro de una jaula de Faraday Gamry Vista Shield, todas las mediciones se realizaron a una temperatura estable de 22°C.

Las variaciones de frecuencia detectadas por la EQCM (Δf) se deben a varias contribuciones:

$$\Delta f = \Delta f_d + \Delta f_m + \Delta f_a + \Delta f_x \quad (2.3)$$

donde Δf_d es la porción del cambio de frecuencia relacionado al amortiguamiento viscoso, Δf_m es la variación debida a la adsorción de masa, Δf_a es debida al estrés superficial y Δf_x es causada por la disipación de energía. Como puede observarse en la ecuación 2.3, la variación de frecuencia es el resultado de un proceso complejo que no depende únicamente de las variaciones de masa. Por lo tanto, obtener información relativa a la fracción de área recubierta es cuando menos

problemático. Sin embargo, los cambios de frecuencia debidos a la viscosidad del medio, el estrés superficial y la disipación de energía tienden a un valor constante, debido a que dependen de las propiedades del sistema y por lo tanto no cambian con el tiempo. Por otro lado, la variación de frecuencia debido a la adsorción de materia si es dependiente del tiempo ya que es el resultado de la formación de una película adsorbida que aumenta su masa conforme recubre la superficie del electrodo y por tanto incrementa el valor de Δf_m . Así pues, la dependencia del tiempo de la respuesta en frecuencia puede proporcionar información relativa a la fracción de superficie recubierta [60]. Los datos de cambio de frecuencia se ajustaron a la isoterma de Langmuir (Ec. 2.1), a partir del cual se obtuvo K_{eq} [14, 60, 112–114].

La fracción de área recubierta (θ) se calculó utilizando la ecuación 2.4 [60], donde C es la concentración de inhibidor, k_a es la constante de adsorción y k_d es la constante de desorción.

$$\theta = C[C + k_a k_d^{-1}]^{-1} \quad (2.4)$$

La energía libre de adsorción (ΔG_{ads}) se calculó utilizando la ecuación 2.2 y los valores de la constante de equilibrio ($K_{eq} = k_a k_d^{-1}$).

2.2.5. Resultados y discusión

La respuesta en frecuencia para la adsorción de 2MBT en cobre, se muestra en las figuras 2.7 a 2.12 [10]. Las curvas se obtuvieron invirtiendo el eje Y ($-\Delta f$ vs t). El cambio de frecuencia observado sigue un comportamiento logístico bien definido para las concentraciones 1×10^{-1} y 1×10^{-2} M (Figs. 2.7 y 2.8).

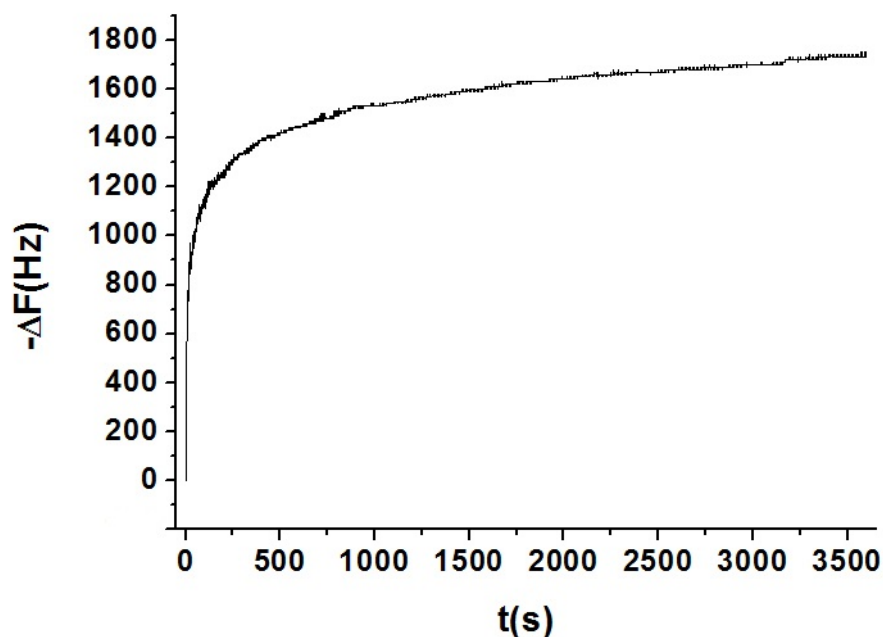


Figura 2.7: Cambio de frecuencia durante la adsorción de 2MBT (1×10^{-1} M) en Cu

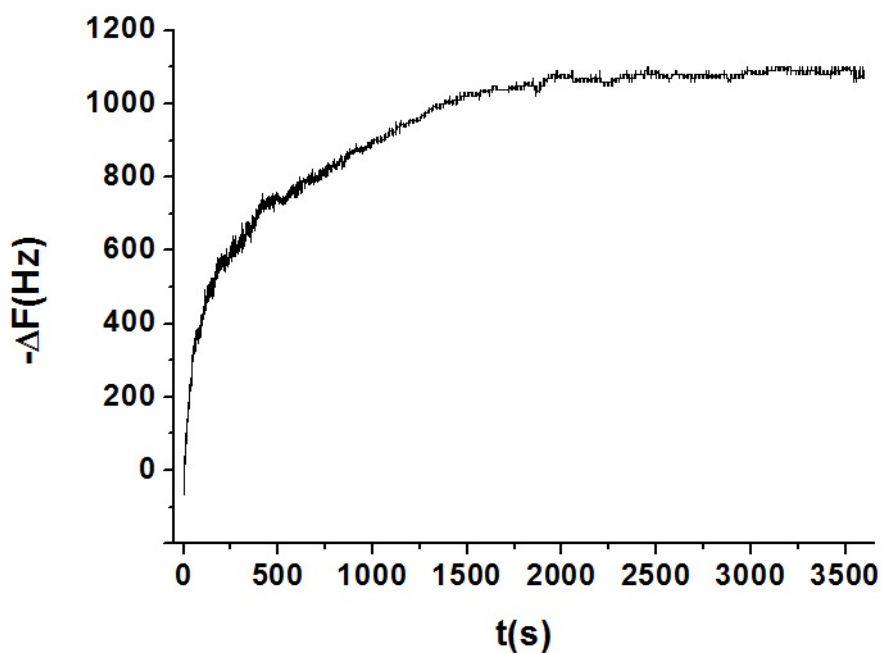


Figura 2.8: Cambio de frecuencia durante la adsorción de 2MBT (1×10^{-2} M) en Cu

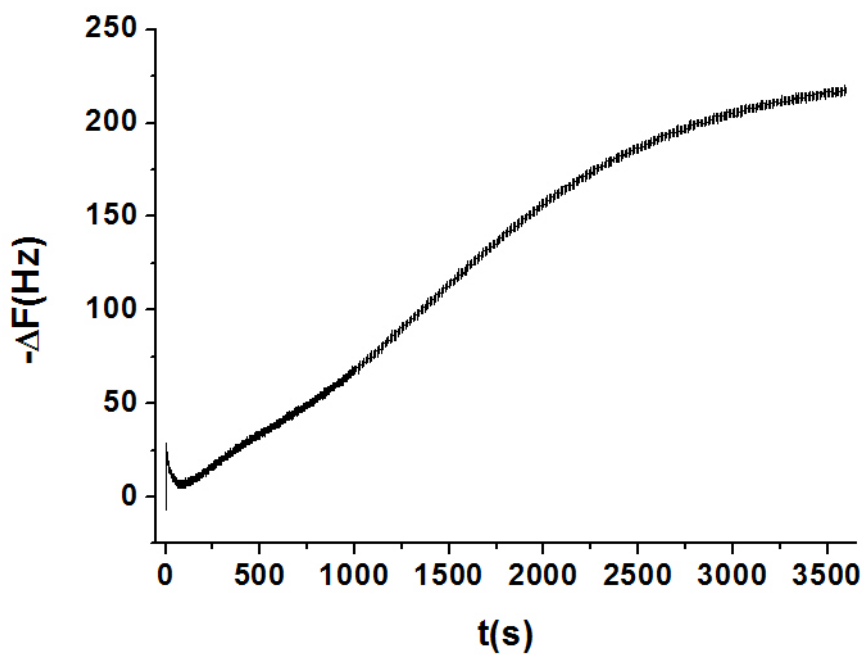


Figura 2.9: Cambio de frecuencia durante la adsorción de 2MBT (1×10^{-3} M) en Cu

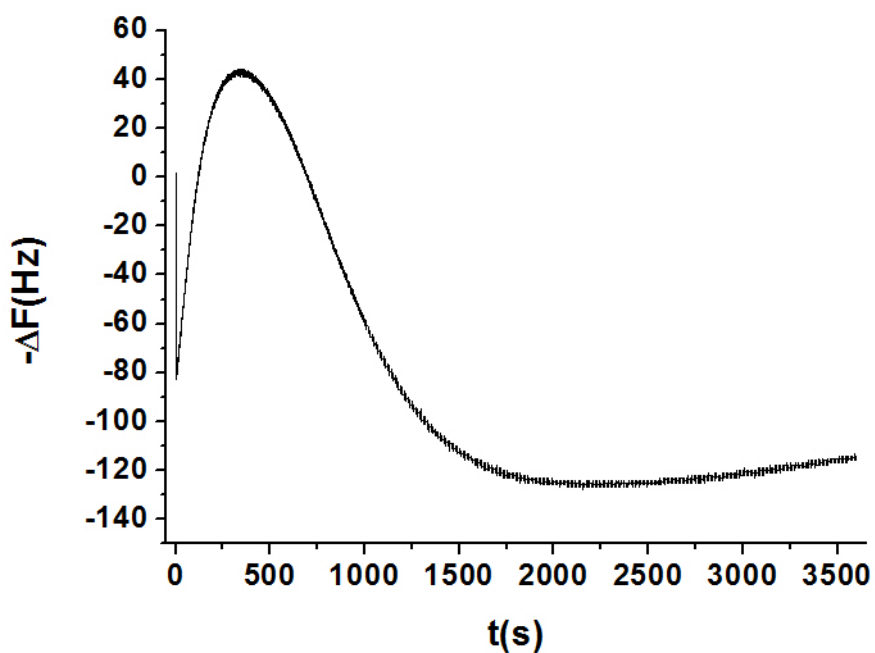


Figura 2.10: Cambio de frecuencia durante la adsorción de 2MBT (1×10^{-4} M) en Cu

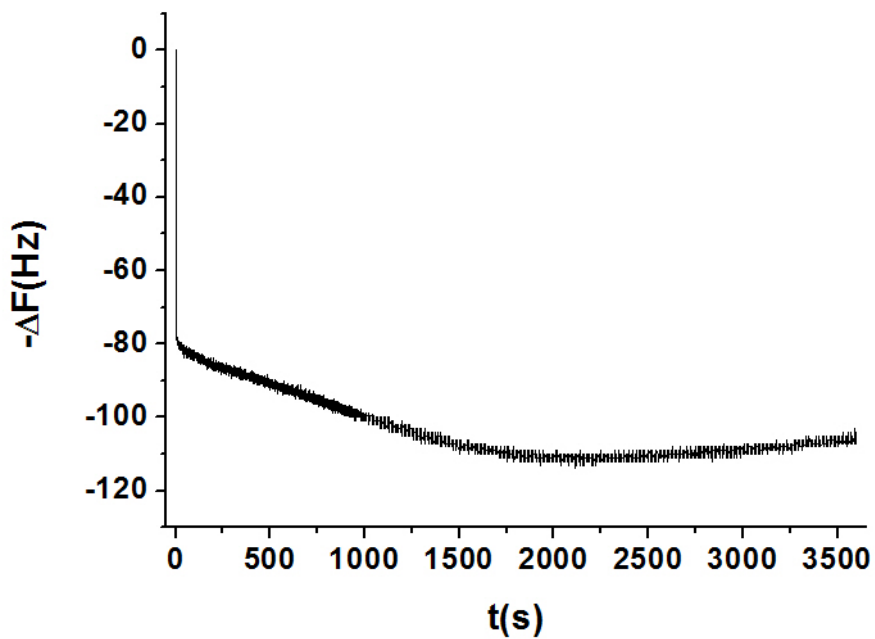


Figura 2.11: Cambio de frecuencia durante la adsorción de 2MBT (1×10^{-5} M) en Cu

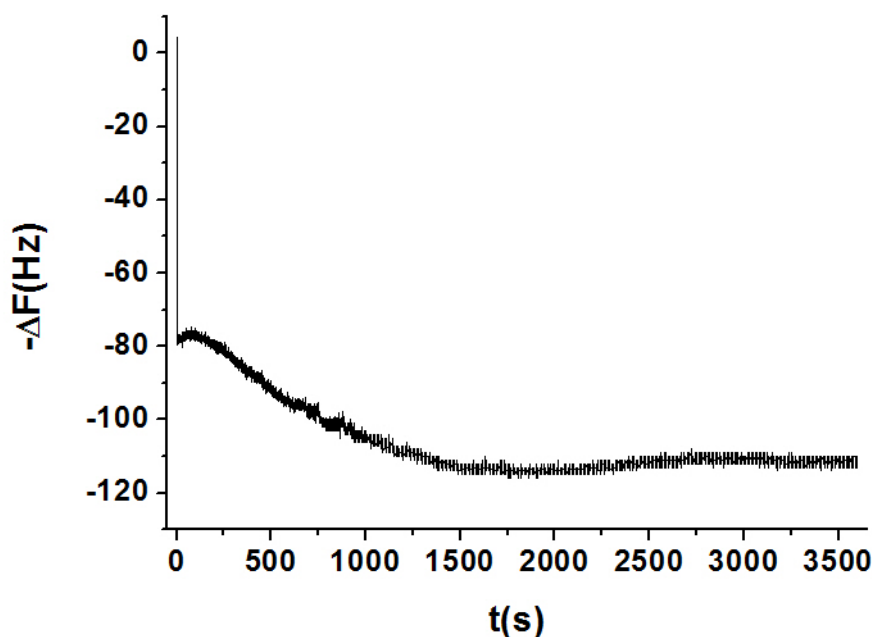


Figura 2.12: Cambio de frecuencia durante la adsorción de 2MBT (1×10^{-6} M) en Cu

El comportamiento logístico comienza a decaer con una concentración de 1×10^{-3} M (Fig. 2.9) y desde 1×10^{-4} M hasta 1×10^{-6} M se observa un proceso de desorción inicial, indicado por un incremento en la frecuencia al principio de la medida. Este proceso de desorción se atribuye a la sustitución de moléculas de agua por moléculas de 2MBT en la superficie de cobre de acuerdo con el modelo descrito en [57]. Dicha región de desorción incrementa conforme disminuye la concentración de 2MBT. A la vista de estos hechos, un proceso de adsorción de tres etapas es factible. En la primera etapa, las moléculas de 2MBT alcanzan la superficie metálica y forzarán la desorción de las moléculas de agua (región inicial de desorción). La segunda etapa, consiste en la adsorción de las moléculas de 2MBT en los sitios activos de la superficie de cobre, que han quedado vacantes tras la desorción de las moléculas de agua. Se asume, que la molécula de 2MBT se adsorbe a través del átomo de azufre presente en su grupo tiol (Fig. 1.2) [12, 14, 16, 93]. Este hecho es posible debido a que las moléculas de 2MBT exhiben tautomerismo de tipo tion-tiol [16], en el intervalo de pH de 3 a 9 [97], lo cual da lugar a una forma aniónica de 2MBT (Fig. 2.13).

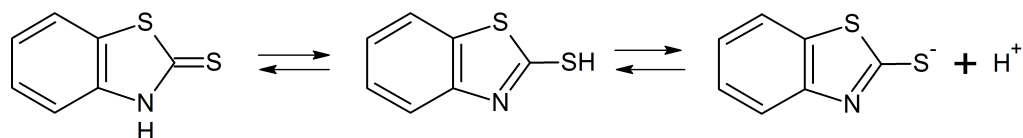


Figura 2.13: Equilibrio tautomérico tion-tiol

La última etapa del proceso de adsorción es el reacomodo de las moléculas de 2MBT en la superficie metálica, según lo propuesto en [48], para moléculas que contienen anillos de benceno. Este reacomodo molecular da lugar a una mayor desorción de moléculas de agua, las cuales son desplazadas durante el acomodo de las moléculas de 2MBT, esto deja libres más sitios activos en la superficie de cobre, los cuales son rápidamente ocupados por otras moléculas de 2MBT

que se encuentran en solución.

Sin embargo, cuando la concentración de 2MBT es muy baja (*i.e.* 1×10^{-4} M a 1×10^{-6} M), no hay suficientes moléculas para adsorberse y compensar la pérdida de masa que supone la desorción de moléculas de agua y por lo tanto, la respuesta en frecuencia corresponde a un proceso de desorción (Figs. 2.10 a 2.12). A concentraciones mayores a 1×10^{-4} M (Figs. 2.7 a 2.9), hay suficientes moléculas de inhibidor para ocupar los sitios vacantes dejados por las moléculas de agua y por lo tanto solo se observa un ligero proceso de desorción que corresponde a la sustitución inicial de moléculas de agua por moléculas de 2MBT.

La respuesta en frecuencia de las tres concentraciones más altas se ajustó a la isoterma de Lagmuir (Ec. 2.1), se utilizaron estas concentraciones porque son las que presentan un comportamiento logístico bien definido (Figs. 2.7 a 2.9). Las curvas ajustadas se muestran en las figuras 2.14 a 2.16 [10], los parámetros de adsorción calculados se muestran en la tabla 2.3.

2MBT [M]	R ²	K'	k _{obs} [s ⁻¹]	t ₀ [s]
1×10^{-1}	0.91	1689.40	1.60×10^{-3}	-575.94
1×10^{-2}	0.97	1090.64	1.58×10^{-3}	-186.56
1×10^{-3}	0.98	399.53	2.48×10^{-4}	120.48

Tabla 2.3: Parámetros de ajuste a la isoterma de Langmuir para la adsorción de 2MBT

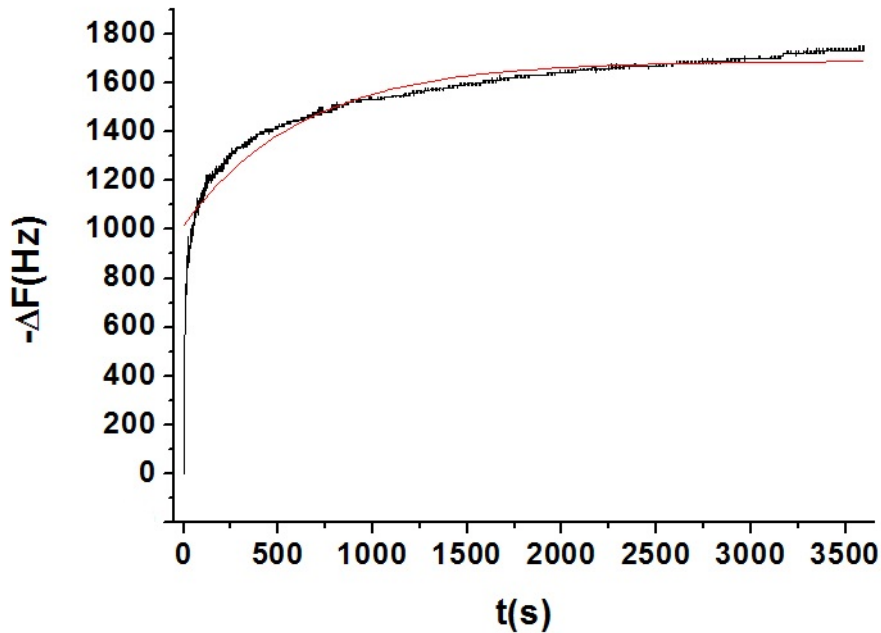


Figura 2.14: Ajuste de la respuesta en frecuencia a la isoterma de Langmuir (Ec. 2.1) para 2MBT 1×10^{-1} M en cobre

2.2. Medición directa de la cinética de adsorción de 2MBT en una superficie microcristalina de Cu

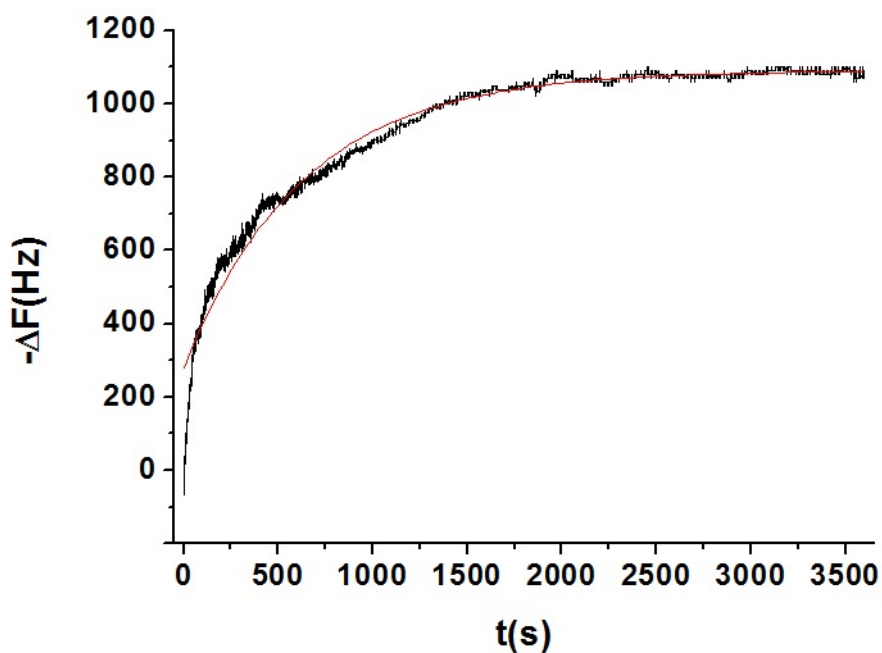


Figura 2.15: Ajuste de la respuesta en frecuencia a la isoterma de Langmuir (Ec. 2.1) para 2MBT 1×10^{-2} M en cobre

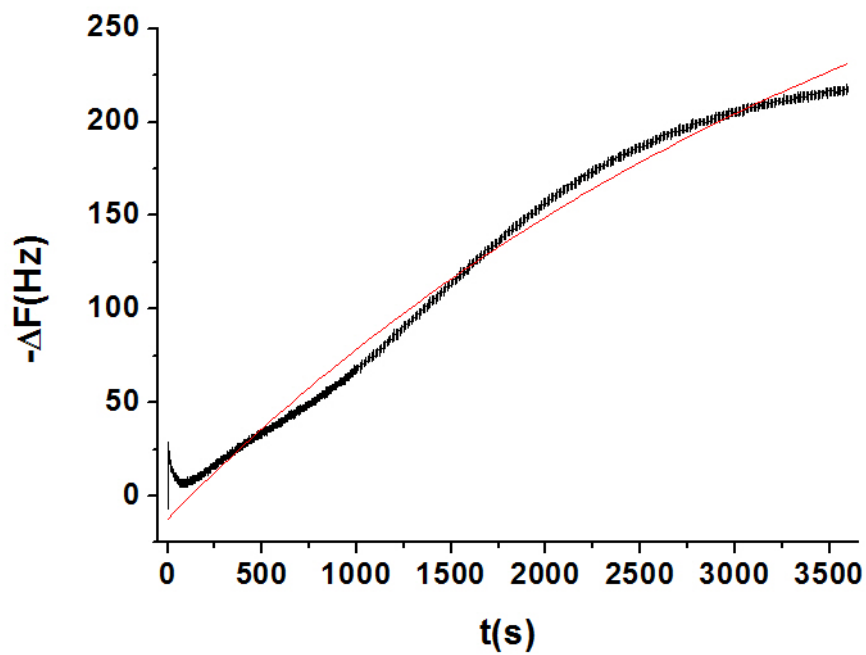


Figura 2.16: Ajuste de la respuesta en frecuencia a la isoterma de Langmuir (Ec. 2.1) para 2MBT 1×10^{-3} M en cobre

Los coeficientes de determinación (R^2) muestran un buen ajuste entre los datos experimentales y la isoterma de Langmuir. La figura 2.17 [10] presenta la dependencia de k_{obs} (constante de obstrucción) con C (concentración de inhibidor), la cual nos permite hallar los valores de $k_a = 8.21 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $k_d = 8.38 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ según la relación $k_{obs} = k_a C + k_d$.

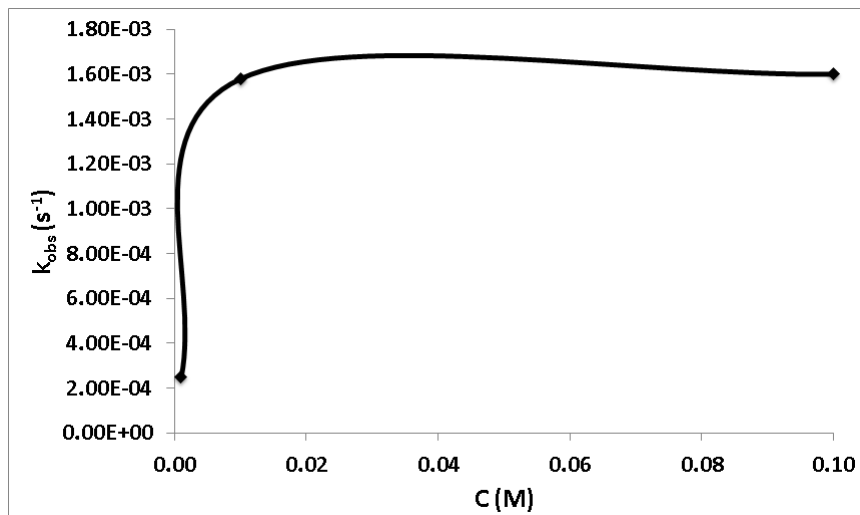


Figura 2.17: Dependencia de la concentración de k_{obs} para 2MBT en el rango de concentraciones sobre el cual se observa comportamiento de Langmuir

De acuerdo con Karpovich [60], la desviación de la linealidad en la relación entre k_{obs} y C a bajas concentraciones (*i.e.* $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ o más bajas) no indica que la isoterma de Langmuir sea un modelo pobre para describir al sistema. Este hecho solo demuestra los límites intrínsecos al análisis de un complejo sistema de equilibrio. En otras palabras, para una concentración baja de adsorbente, el sistema permanece muy cerca del equilibrio y el cambio de masa esperado para tales condiciones yace por debajo del límite de detección de la EQCM.

El valor de la constante de equilibrio (K_{eq}) es 9.79 y los valores de la fracción de área recubierta (θ , calculados según la ecuación 2.4), como función de la concentración de 2MBT, se muestran en la tabla 2.4. El valor calculado de la energía libre de adsorción, (ΔG_{ads} , según la ecuación 2.2) fue de $-5.59 \text{ kJ mol}^{-1}$. Se considera que una molécula quimisorbida debe tener una energía libre de adsorción de cuando menos -40 kJ mol^{-1} [31]. De esta forma, la energía libre de adsorción hallada para el sistema 2MBT-Cu corresponde a un proceso de fisisorción.

2MBT [M]	θ
1×10^{-1}	0.50
1×10^{-2}	0.09
1×10^{-3}	0.01

Tabla 2.4: Fracción de área del electrodo de Cu recubierta por 2MBT

2.2.6. Conclusiones

2MBT se adsorbe en cobre siguiendo la isoterma de adsorción de Langmuir. El proceso de desorción observado inicialmente en el intervalo de concentraciones de 1×10^{-6} a $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ se debe, probablemente, a la desorción de moléculas de agua que son reemplazadas por moléculas de 2MBT en la superficie metálica. Se halló que la fracción de área recubierta está comprendida

entre 0.50 para 1×10^{-1} M decayendo hasta 0.01 a una concentración de 1×10^{-3} M. Estos hechos, se deben probablemente a la ausencia de iones agresivos que ataquen al metal formando productos de corrosión que puedan desprenderse exponiendo metal puro a las moléculas de 2MBT. A su vez, los cationes de cobre, que se mantengan adheridos como productos de corrosión a la superficie de Cu, facilitan la adsorción de 2MBT en su forma aniónica, lo cual llevaría a interacciones fuertes obteniendo, como consecuencia, una mejor fracción de área recubierta. La energía de adsorción calculada ($-5.59 \text{ kJ mol}^{-1}$) indica que la adsorción de 2MBT en Cu (en ausencia de iones agresivos) corresponde a un proceso de fisorción.

2.3. Estudio por SECM de la distribución de pH sobre muestras de Cu tratadas con 2MBT en solución de NaCl

2.3.1. Abstract

This work reports the effect on pH distribution developed over Cu samples treated with 2-mercaptobenzothiazole (2MBT) as corrosion inhibitor monitored *in situ* using scanning electrochemical microscopy (SECM) in potentiometric operation mode. Scan lines measured over two copper wires embedded in insulating resin, where only one of them has been pre-treated with 2MBT, show that inhibited Cu samples have a less acidic character than non-treated samples. Next, the pH above resin areas is considerably more acidic than either Cu wire. This feature is attributed to the consumption of OH^- ions on the non-treated Cu wire, during atacamite formation as corrosion product, and the tautomeric equilibrium established by detached 2-mercaptobenzothiazole molecules in the bulk electrolyte. Such pH distributions are spatially-resolved in SECM mappings of both Cu wires.

2.3.2. Resumen

Este trabajo reporta el efecto en la distribución de pH desarrollada sobre muestras de Cu tratadas con 2-mercaptobenzotiazol (2MBT) como inhibidor de corrosión monitoreado *in situ* utilizando el microscopio electroquímico de barrido (SECM) en modo de operación potenciométrica. Escaneos lineales realizados sobre los dos alambres de cobre embebidos en la resina aislante, donde solo uno de ellos ha sido tratado con 2MBT, muestran que la muestra de Cu inhibida tiene un carácter menos ácido que la muestra no tratada. Luego, el pH sobre la resina es considerablemente más ácido que cualquiera de los dos alambres de Cu. Esta característica se atribuye al consumo de iones OH^- en el alambre de Cu no tratado, durante la formación de atacamita como producto de corrosión, y el equilibrio tautomérico establecido por moléculas desprendidas de 2-mercaptobenzotiazol en el seno del electrolito. Tales distribuciones de pH son resueltas espacialmente en mapeos de SECM de ambos alambres de Cu.

2.3.3. Introducción

La aplicación de la microscopía electroquímica de barrido (SECM) al estudio de la acción de inhibidores orgánicos en los procesos de corrosión de metales provee nuevas ideas sobre el complejo proceso que ocurre durante la interacción entre un metal y el inhibidor de corrosión. Un procedimiento común para detectar cualitativamente una actividad de corrosión en un sustrato metálico consiste en medir la concentración local de oxígeno [115], debido a que esta especie química acepta los electrones perdidos por los átomos metálicos durante su oxidación. La reacción de reducción de oxígeno también tiene un impacto considerable sobre la distribución de pH del sistema y así, utilizando SECM en modo potenciométrico, podemos monitorear la variación de la distribución de pH sobre muestras de Cu *in situ*, y entender cómo la presencia de las moléculas

de inhibidor modifican el mecanismo de corrosión de Cu en solución de NaCl.

Las técnicas de mapeo micro electroquímico son una rama muy importante de la electroquímica moderna, con aplicaciones en una variedad de campos diversos. Una de las principales ventajas del uso de métodos como la técnica de barrido de electrodo vibrante (SVET), la microscopía electroquímica de barrido (SECM) y la impedancia electroquímica localizada (LEIS) es que proveen información acerca de las primeras etapas de las reacciones de corrosión [90, 116, 117]. En particular, el uso de SECM permite el estudio de películas poliméricas aplicadas sobre metales y su dinámica de degradación [118, 119], la disolución selectiva de metales en aleaciones [120, 121] y la formación y propiedades estructurales de películas protectoras adsorbidas sobre metales [37, 122]. Entre ellas, SECM tiene la ventaja adicional de la selectividad química [117], combinado con resolución espacial que permite la caracterización de los procesos electroquímicos involucrados en el fenómeno de corrosión.

El objetivo de este estudio es analizar el efecto en la distribución de pH desarrollada sobre muestras de Cu tratadas con 2-mercaptobenzotiazol (2MBT), un inhibidor de corrosión bien conocido para este metal [10–17], sumergidas en solución acuosa de NaCl usando el microscopio electroquímico de barrido (SECM) operado en modo potenciométrico.

2.3.4. Parte experimental

Preparación de materiales

Se montaron dos alambres de cobre (Pureza >99.99 %, diámetro 125 μm) en un molde circular de resina epoxy (Streurs, Ballerup, Dinamarca) con una separación entre los alambres de aproximadamente 1.8 mm. Las secciones transversales de los alambres, separadas por resina epoxy, se utilizaron como área de muestreo, mientras que el contacto eléctrico entre los alambres, se estableció en la parte trasera del molde. El inhibidor, 2-mercaptobenzotiazol (2MBT, Aldrich, 96 %), se empleó tal cual se recibió para preparar una solución acuosa 1 mM en agua bi-distilada (resistividad 18.2 $\text{M}\Omega\text{ cm}$, pH=5 para el agua bi-distilada y pH=6.5 solución), empleando un sonicador para disolver el compuesto orgánico debido a la baja solubilidad en agua.

Las muestras embebidas en resina epoxy se nivelaron con papel de carburo de silicio hasta grano 4000 y se pulieron con una suspensión de alúmina con tamaño de partícula de 0.3 μm . La superficie resultante se enjuagó con etanol y se mantuvo en un baño de etanol hasta que se aplicó el tratamiento de 2MBT. El inhibidor se aplicó exclusivamente a uno de los dos alambres de Cu en el molde, y el otro se utilizó como muestra de control para el metal no tratado. El tratamiento con inhibidor se llevó a cabo colocando sobre la sección transversal del alambre de Cu una gota de 10 μL de volumen (utilizando una micro pipeta) de la solución 1 mM de 2MBT por una hora, para luego removerla utilizando la micro pipeta.

Caracterización electroquímica

Después del tratamiento, la muestra se transfirió al SECM, la celda utilizada se creó utilizando Sellotape adherida alrededor del molde de resina epoxy (volumen aproximado de 3.5 mL de 1mM NaCl). Los micro electrodos para la operación potenciométrica de SECM se introdujeron en esta celda electroquímica, el electrodo de trabajo es un micro electrodo de Sb con un área electro activa en forma de disco de 30 μm de diámetro y un electrodo de referencia de Ag/AgCl/KCl (3M). La fabricación de los micro electrodos se describe en el Anexo 1 [123].

La calibración de las puntas de Sb mostro una relación lineal entre el potencial y el pH de la solución, con una pendiente de -48.6 mV pH^{-1} en el intervalo de pH de 4 a 11. La distribución de pH se obtuvo mediante mapeos bidimensionales y escaneos lineales. Los mapas se registraron con un distancia punta-superficie de Cu de 30 μm y una velocidad de escaneo de 60 $\mu\text{m s}^{-1}$,

extendiéndose sobre un área de $3000 \mu\text{m} \times 1500 \mu\text{m}$ que contiene a ambos alambres rodeados por resina epoxy. Los escaneos lineales se realizaron con la misma distancia punta-superficie que los mapeos, con un recorrido de $4000 \mu\text{m}$ y una velocidad de escaneo de $10 \mu\text{m s}^{-1}$.

2.3.5. Resultados y discusión

La figura 2.18 [124] muestra una selección de las distribuciones de pH obtenidas durante los escaneos lineales para varios tiempos de inmersión en 1 mM NaCl ($\text{pH} = 6.2$). Puede observarse que el alambre de Cu tratado con 2MBT tiene un carácter menos ácido, iniciando con un valor de pH de 5.06 después de 26 minutos de inmersión, y después de 203 minutos alcanza un valor de pH máximo de 5.72. Sin embargo, la muestra no tratada muestra un valor de pH más bajo de 4.24, y se vuelve más ácido después de 107 minutos con un valor de pH registrado de 2.97; finalmente, a 203 minutos el pH de la muestra no tratada se vuelve ligeramente menos ácido con un valor final de pH de 3.64.

Durante el primer escaneo (Fig. 2.18), registrado a 26 minutos, el pH del electrolito sobre la resina y el alambre de cobre no tratado (*i.e.* 4.12 a 4.77) es casi una unidad de pH más ácido que sobre el área de la muestra de Cu tratada con 2MBT ($\text{pH} = 5.06$). Sin embargo, a 107 minutos los valores de pH sobre la resina se encuentran entre 2.99 y 3.74, y se vuelve aún más ácido en el último escaneo registrado después de 203 minutos ($\text{pH} = 3.07$ a 3.14). En este último, puede notarse un ambiente menos ácido sobre el alambre de cobre no tratado, a pesar de que es 2 unidades de pH menos alcalino que el alambre de Cu modificado con 2MBT.

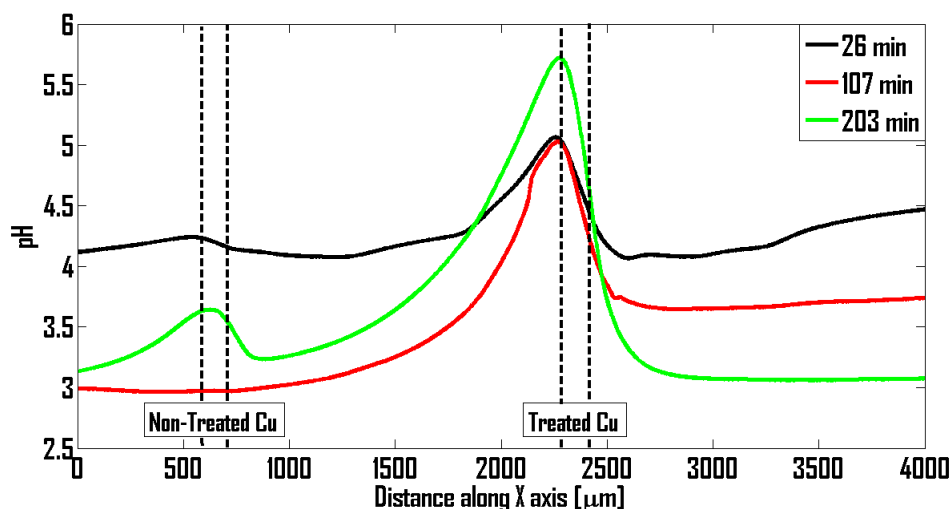
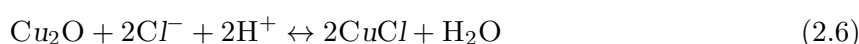


Figura 2.18: Escaneos lineales potenciométricos realizados con SECM describiendo las distribuciones de pH generadas en el electrolito adyacente a los alambres de Cu tratado con 2MBT (derecha) y no tratado (izquierda) en 1 mM NaCl ($\text{pH} = 6.2$)

El mecanismo de corrosión de Cu en solución de NaCl se ha estudiado ampliamente. La reacción catódica de cobre en solución neutra de NaCl es la reducción de oxígeno [125–127]:

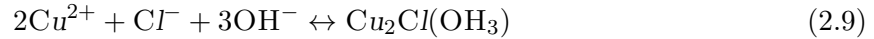


Por otra parte, la disolución anódica es un proceso complejo que está compuesto por una serie de reacciones [125, 127, 128]:





este mecanismo de reacción puede llevar a la formación de atacamita ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH}_3)$) según:



el consumo de OH^- durante la formación de atacamita podría explicar hasta cierto punto la acidificación del electrolito circundante a la superficie no tratada de Cu, es decir actuando como ánodo en la celda de corrosión.

Por otra parte, la muestra de cobre tratada está actuando como un cátodo y por lo tanto la reducción de oxígeno (Ec. 2.5) tiene lugar en su superficie. Esto hará que el pH de su vecindad inmediata sea considerablemente más alcalino que el del resto del sistema.

Un comportamiento similar se observa en la figura 2.19 [124], la cual corresponde al mapa de SECM de ambos alambres de Cu registrado 1 hora después de su inmersión en NaCl. El cobre tratado con 2MBT muestra un comportamiento alcalino ($\text{pH} = 7$), el cual corresponde al consumo de oxígeno en el cátodo, mientras que la muestra no tratada tiene un valor de pH más ácido que oscila entre 3.5 y 4.5.

Como se comentó previamente, el consumo de hidróxidos durante la formación de atacamita explica parcialmente la acidificación de la solución de NaCl. Sin embargo, hay otra posible explicación para este fenómeno que está relacionada con la presencia de 2MBT. Es probable que la película protectora adsorbida en la superficie de cobre sea una estructura multicapa en lugar de formar una mono capa ordenada y estable. El inhibidor 2MBT es un tautómero que establece un equilibrio tautomérico en el intervalo de pH de 3 a 9 [16, 97]. Este hecho implica que la desprotonación de la molécula, y la subsecuente acidificación del medio en el cual ocurre, la solución de NaCl en este caso. La presencia de una película multicapa conducirá al desprendimiento de las moléculas más externas en la película, y una vez que se encuentren en el seno de la solución, se desprotonarán como parte de su equilibrio tautomérico, lo cual explica la acidificación observada sobre la resina.

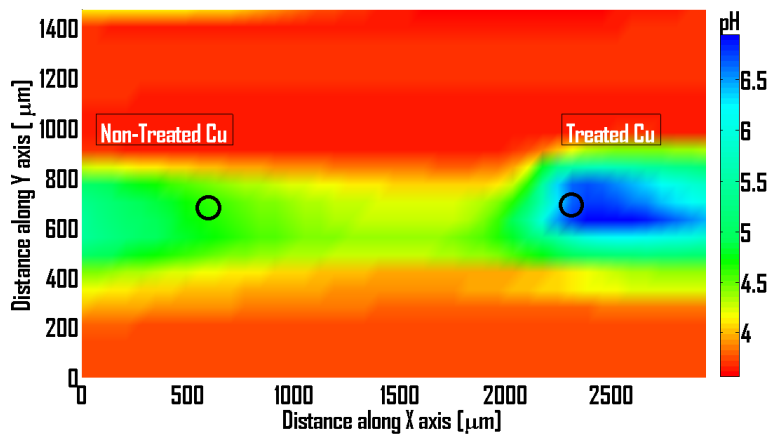


Figura 2.19: Mapa potenciométrico de SECM mostrando la distribución de pH en un plano paralelo a la superficie de los alambres de cobre después de su inmersión en 1 mM NaCl por una hora

Para apoyar la idea de la película multicapa utilizaremos datos de la sección 2.2 donde, empleando la EQCM, se obtuvo la variación de frecuencia durante la adsorción de 2MBT en cobre ($\Delta f = -225$ Hz, concentración de 2MBT 1×10^{-3} M o 1 mM). Usando la ecuación de Sauerbrey (Ec. 1.11), con un factor de sensibilidad (C_f) de $226 \text{ Hz cm}^2 \mu\text{g}^{-1}$, puede estimarse la cantidad de masa adsorbida (Δm) por unidad de área (cm^2). Multiplicando esta cantidad por el área electro activa de 0.205 cm^2 (área activa del electrodo de la EQCM) se obtiene una masa total adsorbida de $0.203 \mu\text{g}$. Considerando que la molécula de 2MBT tiene una masa aproximada de 2.77×10^{-22} g, encontramos el número de moléculas de 2MBT adsorbidas en la superficie de cobre, 7.29×10^{14} . Usando la densidad de 2MBT (1.42 g cm^{-3} , de acuerdo con Aldrich) podemos estimar el volumen de la película adsorbida, el cual es $1.42 \times 10^{-7} \text{ cm}^3$. Asumiendo que se crea una película uniforme, se obtiene un espesor de 6.92 nm.

Por otra parte, podemos estimar el volumen de una mono capa de 2MBT asumiendo que la molécula es plana y que su orientación de adsorción es con el anillo de benceno paralelo a la superficie de cobre. Esta orientación de adsorción se ha reportado anteriormente para compuestos similares [48, 127]. Tomando el diámetro atómico del átomo más abundante en la molécula (2MBT, $\text{C}_7\text{H}_5\text{NS}_2$), el cual es carbono con un diámetro atómico aproximado de 182 pm ó $1.82 \times 10^{-8} \text{ m}$ [129], como espesor de la mono capa obtenemos un volumen de $3.73 \times 10^{-9} \text{ cm}^3$. Usando la densidad de 2MBT y la masa de una molécula de 2MBT, estimamos el volumen de la molécula de 2MBT ($1.95 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$).

Por lo tanto, una mono capa de 2MBT sobre un área activa de Cu de 0.205 cm^2 requerirá 1.91×10^{13} moléculas de 2MBT. Dado que hay 7.29×10^{14} moléculas adsorbidas, es razonable asumir que la película formada sobre cobre tiene una estructura multicapa. Más aún, la energía libre de adsorción ($\Delta G_{ads} = -5.59 \text{ kJ mol}^{-1}$) indica que 2MBT se fisisorbe en Cu lo cual conduce a enlaces débiles y a una mayor inestabilidad de las moléculas más externas de la película, las cuales podrían desprenderse y desprotonarse resultando en la acidificación del electrolito adyacente (Fig. 2.19).

2.3.6. Conclusiones

El modo potenciométrico de SECM, permite mapear las distribuciones de pH originadas en el electrolito adyacente por la interacción de 2MBT con Cu. Dado que el proceso de corrosión es altamente sensible al pH, los efectos locales de pH asociados a la interacción entre las moléculas de inhibidor y el metal son de suma importancia. En este estudio se ha demostrado que la presencia de una película adsorbida de 2MBT en la superficie de una muestra de Cu puede producir un cambio de pH hacia valores más alcalinos en un volumen pequeño de solución 1 mM de NaCl, en contraste con lo observado en la superficie no tratada. Esto se debe a la presencia de una película protectora de 2MBT en la superficie de Cu, la cual inhibe efectivamente la disolución del metal, pero le permite seguir actuando como el cátodo, donde la reducción de oxígeno tiene lugar, en la celda de corrosión que se forma cuando se encuentra en contacto eléctrico con el cobre no tratado. Mientras tanto, la disolución de cobre y la formación de atacamita ocurren en la muestra no tratada, mostrando valores de pH más ácidos debido al consumo de OH^- durante el proceso anódico.

Aún más acidificación ocurre debido al desprendimiento de moléculas de 2MBT desde la película multicapa adsorbida en el cobre tratado. Estas moléculas participan en un equilibrio tautomérico que involucra la desprotonación de las moléculas en el seno de la solución, provocando una acidificación notable de la solución de NaCl que se extiende sobre la resina circundante.

2.4. Estudio de la interacción del inhibidor de corrosión 2MBT con Au, Cu y el par galvánico Au-Cu utilizando la técnica de SVET

2.4.1. Abstract

This work reports an electrochemical investigation of the interaction between 2-mercaptobenzothiazole (2MBT) with Cu and Au, either isolated or under galvanical coupling. The surface reactivity of the inhibitor-modified metals in chloride-containing aqueous solution of 1 mM NaCl was studied using the Scanning Vibrating Electrode Technique (SVET). The potential gradients in the electrolyte were detected by the SVET and converted to local ionic currents distributed at different anodic and cathodic sites, where electrochemical redox reactions are taking place. No external polarization was applied during SVET measurements, leaving the samples at the spontaneous free corrosion potential (FCP). The values of FCP showed that the metals are not protected by 2MBT. SVET revealed a moderate electrochemical activity of Au and very low in the case of Cu.

2.4.2. Resumen

Este trabajo reporta una investigación electroquímica de la interacción entre 2-mercaptobenzotiazol (2MBT) con Cu y Au, tanto separados como bajo acoplamiento galvánico. Se estudió la reactividad de los metales modificados con inhibidor en solución acuosa 1 mM de NaCl utilizando la técnica de barrido de electrodo vibrante (SVET). Se detectaron los gradientes de potencial en el electrolito y se convirtieron a corrientes iónicas locales distribuidas en diversos sitios anódicos y catódicos, donde las reacciones electroquímicas de oxidación y reducción tiene lugar. No se aplicó polarización externa, dejando las muestras en su potencial libre de corrosión espontáneo (FCP, por sus siglas en inglés). Los valores de FCP mostraron que 2MBT no es capaz de proteger a los metales estudiados. SVET reveló actividad moderada en el caso de Au y muy baja en el caso de Cu.

2.4.3. Introducción

La corrosión es uno de los principales retos que enfrenta la industria electrónica moderna, causando pérdidas económicas masivas y tiene un alto impacto debido a la alta dependencia tecnológica de la sociedad moderna. Como consecuencia, el estudio de métodos efectivos para prevenir la corrosión se ha vuelto un tema interesante entre investigadores [130–133].

El uso de inhibidores orgánicos es uno de los métodos más efectivos y baratos [13, 26, 134–137]. La mayoría de las investigaciones indican que aplicados en concentraciones muy pequeñas, los inhibidores orgánicos son capaces de proteger metales de ambientes agresivos, adsorbiéndose en la superficie del metal creando así una barrera física [9, 10, 14, 18, 94, 138–141]. Su adsorción tiene lugar a través de heteroátomos como nitrógeno, oxígeno, azufre etc. A pesar del amplio uso y estudio de los inhibidores, las configuraciones de adsorción y los procesos electroquímicos que conducen a la inhibición de la corrosión siguen sin resolverse [17, 46, 109, 110, 142]. Entre estos inhibidores orgánicos de corrosión, aquellos pertenecientes al grupo de los azoles se consideran como eficaces [11, 13–15, 107, 138]. En particular 2MBT es considerado un buen inhibidor de corrosión de cobre [13, 139], siendo el segundo inhibidor más eficiente para cobre en la familia de los azoles [143].

La técnica de barrido de electrodo vibrante (SVET) es una técnica micro electroquímica valiosa [90, 144] que se ha empleado previamente para estudiar sistemas metal-inhibidor [37, 145–152]. Debido a que la inhibición de corrosión es un proceso muy complejo, donde los inhibidores de

corrosión interactúan con celdas de corrosión en escalas micro o incluso nanométricas, análisis *in situ* en esas dimensiones son necesarios para obtener un entendimiento integral del mecanismo de inhibición. Está es la razón por la que SVET es una técnica muy útil para estudiar procesos de inhibición de corrosión. La avanzada resolución local de esta técnica permite la caracterización directa de los procesos electroquímicos involucrados en el fenómeno de corrosión. Un mapa de actividad electroquímica permite la evaluación del efecto de las moléculas adsorbidas sobre la distribución de corriente iónica desarrollada sobre la muestra metálica, revelando información concerniente a los procesos electroquímicos que tienen lugar durante la interacción metal-inhibidor.

En este estudio, se investigó la interacción electroquímica entre 2MBT y los metales Cu y Au utilizando SVET, con la finalidad de evaluar el efecto sobre la distribución de densidad de corriente en metales modificados con inhibidor durante su exposición a una solución 1 mM de NaCl. Dada la elevada proximidad entre componentes microelectrónicos hechos de Au y Cu, el par galvánico Au-Cu es también de mucho interés. No se aplicó polarización externa durante las medidas de SVET, dejando las muestras a su potencial libre de corrosión (FCP).

2.4.4. Parte experimental

Preparación de materiales

Se utilizó 2MBT de grado reactivo (Aldrich, con una pureza de 97%) y agua bi-destilada (resistividad 18.2 M Ω cm, pH=5) para preparar una solución acuosa (pH=6.5) 1 mM 2MBT, la cual se empleó para dar tratamiento a las muestras metálicas. Como medio agresivo se utilizó una solución acuosa 1 mM NaCl (pH=6.8), preparada con agua bi-destilada de las características descritas previamente. Para las medidas de SVET, se utilizaron sondas de Pt/Ir (80%/20%) con una longitud de 2-3 cm, recubiertas con parelene C, excepto en la punta, de tal forma que solo este extremo funja como sensor. Como electrodos de referencia se emplean dos alambres de Pt. Estos alambres de Pt deben ser platinizados con el propósito de crear un depósito de negro de platino esférico de 10-20 μ m de diámetro. El mapeo de actividad electroquímica se llevó a cabo en modo de altura constante con la sonda a una altura de 100 μ m respecto de la superficie de la muestra. La vibración de la punta se realizó de forma perpendicular a la superficie de la muestra con una amplitud de 50 μ m (100 μ m de amplitud pico a pico).

Las muestras de Au, Cu y el par galvánico Au-Cu se fabricaron utilizando alambres de Au y Cu de grado electrolítico (99.999%), con diámetros de 500 y 125 μ m, respectivamente. Posteriormente, fueron embebidas en resina Epoxy (Struers, Ballerup, Dinamarca) para luego nivelarlas con papel de carburo de silicio hasta grano 4000 y pulirlas con una suspensión de alúmina con tamaño de partícula de 0.3 μ m, de tal forma que la sección transversal de los alambres quede expuesta y funja como muestra. La separación entre los alambres es de 1.8 mm, la cual es una distancia suficiente para evitar que cualquier producto formado en uno de los metales pueda modificar la química local del otro durante el mapeo (60 minutos). La celda electroquímica se creó utilizando cinta adhesiva alrededor del molde cilíndrico de resina Epoxy.

Medidas de potencial libre de corrosión

Los valores del potencial libre de corrosión (FCP) de Au, Cu y el par galvánico Au-Cu se monitorearon durante 60 minutos en solución 1 mM 2MBT y en solución 1 mM NaCl. Los valores de FCP se registraron utilizando un bipotenciostato AUTOLAB (Metrohm, Herisau, Suiza), controlado por una computadora personal. Los valores presentados aquí corresponden al valor medio de cada sistema, y fueron corregidos considerando el potencial estándar del electrodo de referencia Ag/AgCl/KCl (3M).

SVET: actividad superficial resuelta electroquímicamente

Previo al mapeo por SVET, los especímenes fueron sumergidos por 60 minutos en solución de inhibidor, una vez terminado el tratamiento fueron enjuagados con etanol. Finalmente, se crea la celda electroquímica utilizando la cinta adhesiva, se agrega la solución de ensayo (1 mM NaCl) y se coloca en el porta muestra de SVET para llevar a cabo el mapeo. Debido a la alta sensibilidad de las técnicas de barrido electroquímico (como SVET), existen algunas limitaciones en los rangos de concentraciones que pueden emplearse para el electrolito. Puesto que los flujos de corriente en el electrolito son el resultado de la medición de distribuciones locales de potencial tomando en cuenta la resistividad del electrolito, se alcanza una mayor sensibilidad para la detección de la corriente mientras más pequeña es la conductividad del electrolito. En este trabajo, puesto que se esperan corrientes iónicas diminutas para la disolución de Cu y consecuentemente una pequeña liberación de OH^- desde los sitios catódicos se recomienda operar en un electrolito de prueba de baja fuerza iónica (*i.e.* 1 mM NaCl). Usando una cámara de vídeo, la sonda vibrante se coloca sobre el área seleccionada para el mapeo. Puesto que no es posible posicionar la muestra exactamente en el mismo lugar para cada experimento, el área de mapeo se tomo de tal forma que incluya la superficie del metal y una parte de resina. Dependiendo del tamaño de la muestra, el área escaneada puede ser de hasta 1500 μm por 2000 μm , la velocidad de barrido la determina el equipo de SVET en función del número puntos a medir y el tamaño del área seleccionada. Las comparaciones entre mapas pueden realizarse debido a que las diferencias de área entre mapeos son despreciables. El registro de un solo mapa dura 6 minutos para un total de 10 mapas en una hora. De esta forma, se obtiene la distribución espacial de la actividad superficial, lo cual permite diferenciar entre regiones anódicas y catódicas sobre la superficie del metal. Las superficies resultantes de actividad se graficaron utilizando un programa personalizado desarrollado en MATLAB que permite la adquisición de gráficas isométricas y de plano XY.

2.4.5. Resultados y discusión

Análisis del potencial libre de corrosión

Las medidas de FCP se llevaron a cabo a circuito abierto con la finalidad de investigar el efecto de la película de 2MBT, adsorbida en la superficie de los metales, sobre la resistencia a la corrosión en pruebas en solución acuosa de electrolito. Los valores promedio de FCP se muestran en la tabla 2.5.

Espécimen metálico	FCP en 1 mM NaCl [mV]	FCP en 1 mM 2MBT [mV]
Au-Cu	-437.2	-459.6
Au	-149.5	-207.2
Cu	-286.4	-417.4

Tabla 2.5: Valores medios registrados de FCP [mV vs NHE] para Au-Cu, Au y Cu después de una hora inmersión en 1 mM NaCl y 1 mM 2MBT

Los valores de FCP indican que la película adsorbida de 2MBT, tiene un efecto negativo en la resistencia a la corrosión de ambos metales y de su acoplamiento galvánico, modificando el FCP de los metales hacia valores más negativos. En el caso del par galvánico Au-Cu el cambio registrado fue de $\Delta\text{FCP} = -22.4$ mV, mientras que para Au el cambio fue de $\Delta\text{FCP} = -57.7$ mV y finalmente para Cu se tuvo una variación de $\Delta\text{FCP} = -131$ mV. Es interesante observar que el cambio más negativo en el FCP ocurrió en cobre, a pesar de que 2MBT es considerado un buen inhibidor de corrosión de cobre [11, 13, 15, 16], y se esperaría ver un cambio en el FCP hacia

valores positivos en cobre tratado con 2MBT. Por otra parte, el hecho de que el FCP del par galvánico Au-Cu sea más negativo que el FCP de cualquiera de los metales y no se encuentre entre el FCP de ambos, puede explicarse teniendo en cuenta que el potencial estándar del Cu es de +0.34 V, mientras que el de Au es de +1.68 V, lo cual implica que existirá una fuerza electromotriz de aproximadamente 1.3 V, forzando la disolución de Cu (el cual asume el rol de un ánodo muy activo en el par galvánico).

Mapeo de reactividad electroquímica por SVET

SVET fue utilizado para caracterizar la variaciones en la reactividad superficial de los metales debido a la presencia de una película de inhibidor adsorbida sobre su superficie, mientras ésta se encuentra sumergida en una solución 1 mM de NaCl. Las diferencias de potencial en el electrolito ocurren naturalmente a partir de actividades electroquímicas distribuidas en superficies desnudas o tratadas con inhibidor, originando corrientes iónicas locales en el volumen de electrolito cercano a las muestras metálicas. Los gradientes de potencial en el electrolito se detectan mediante el electrodo de referencia vibratorio y los gradientes pueden convertirse a corrientes iónicas locales considerando la conductividad de la solución [90].

De esta forma, las distribuciones iónicas de corriente en diferentes ubicaciones de la superficie pueden asociarse con características experimentales donde una conversión redox está teniendo lugar. Los sitios anódicos en la superficie corresponden a corrientes iónicas positivas, mientras que los sitios catódicos se asocian con corrientes iónicas negativas. No se aplicó polarización externa durante las medidas de SVET, dejando las muestras en su FCP espontáneo para cada metal y en el FCP mixto para el caso del par galvánico Au-Cu.

Reactividad superficial de Au en 1 mM NaCl

Los mapas de densidad de corriente registrados para Au no tratado con inhibidor, en medio 1 mM NaCl, se muestran en la figura 2.20 [153]. A pesar de que el alambre de Au está localizado en el centro de las imágenes, su forma no puede distinguirse de la resina Epoxy circundante. Ciertamente, las señales de corriente registradas se encuentran siempre por debajo del nivel de detección sobre el ruido de fondo, el cual se establece aproximadamente en $\pm 0.6 \mu\text{A cm}^{-2}$ en esta solución de ensayo. Este resultado es de esperarse para Au en 1 mM NaCl, debido a que este metal es estable en su estado reducido independientemente de la duración de la exposición al electrolito agresivo.

Reactividad superficial de Cu en 1 mM NaCl

Los mapas de densidad de corriente registrados para cobre no tratado durante su inmersión en 1 mM NaCl se presentan en la figura 2.21 [153]. En los mapas obtenidos tampoco es posible distinguir la forma del alambre de Cu, por lo que solo pudo registrarse ruido de fondo en todos los tiempos de exposición. Considerando que sobre Cu se forma una pátina protectora (productos de corrosión), la cual le confiere una gran estabilidad, que previene efectivamente la corrosión del metal más allá de la formación inicial de dicha pátina. De esta forma, la velocidad de corrosión se mantiene lo suficientemente baja como para no ser detectada en los tiempos de exposición estudiados en esta solución de ensayo (1 mM NaCl).

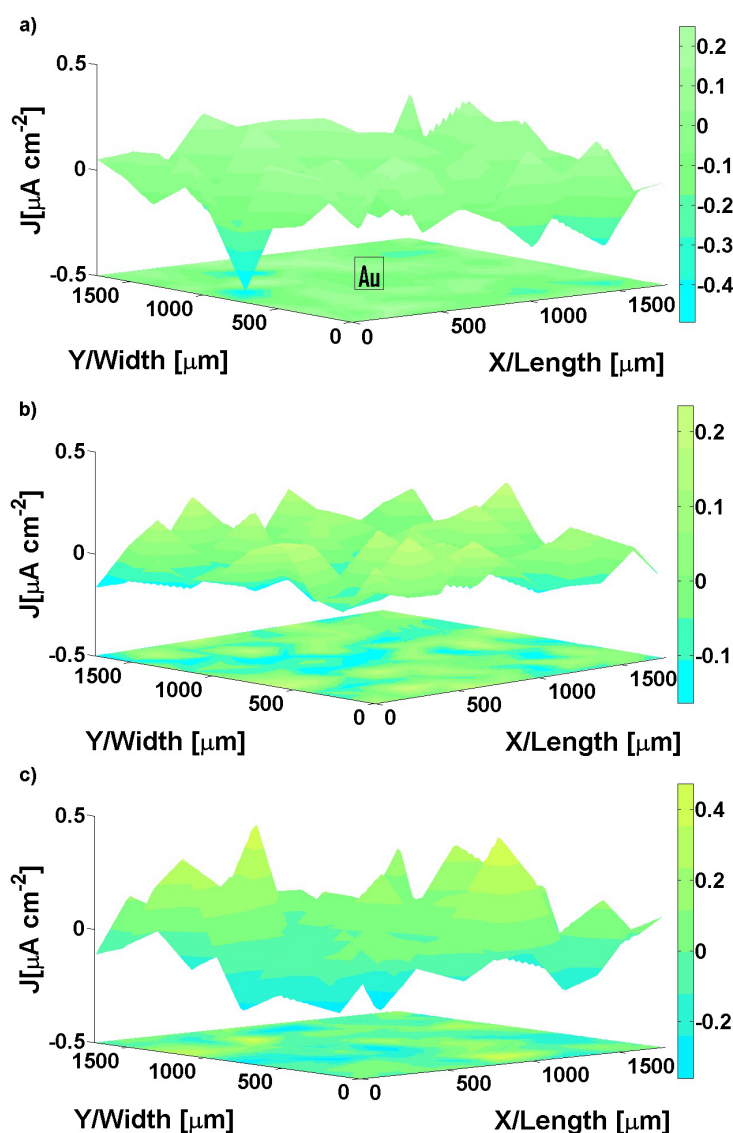


Figura 2.20: Mapas de densidad de corriente para Au en 1 mM NaCl a tiempos de inmersión: (a) 6 minutos, (b) 30 minutos y (c) 60 minutos

Por lo tanto, las imágenes de reactividad superficial son comparables a aquellas observadas previamente en Au (Fig. 2.20), a pesar de los mecanismos de estabilidad que operan en cada metal. Esto es, un estado reducido estable para Au, mientras que la oxidación de Cu (en presencia de iones cloruro) lleva a la formación de una capa protectora delgada de CuCl sobre el metal que opera como una barrera que separa físicamente al metal del ambiente agresivo.

Reactividad superficial del par galvánico Au-Cu en 1 mM NaCl

La figura 2.22 [153] presenta las distribuciones locales de corriente obtenidas sobre el par galvánico Au-Cu (sin tratamiento con inhibidor) en 1 mM NaCl. En este caso es posible resolver la forma de ambos metales de la resina circundante. Esta característica es el resultado del acoplamiento eléctrico entre ambos metales, llevando al desarrollo de un estado de potencial mixto sobre am-

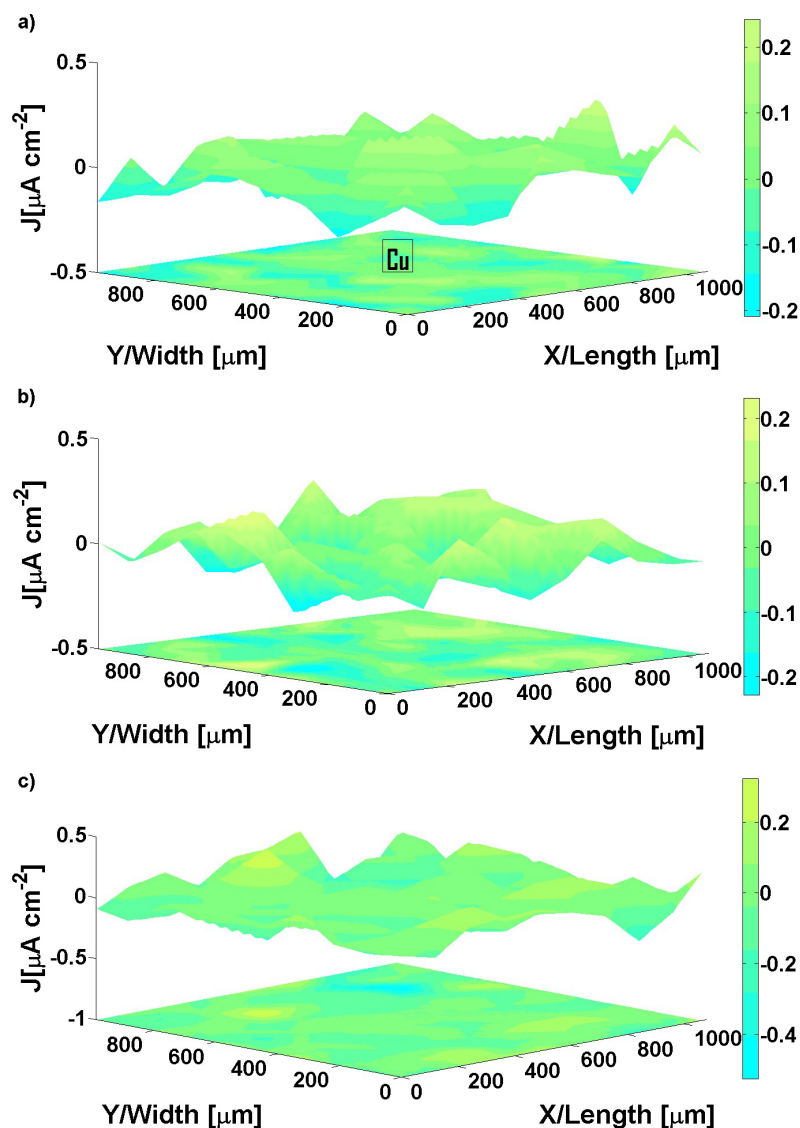


Figura 2.21: Mapas de densidad de corriente para Cu en 1 mM NaCl a tiempos de inmersión: (a) 6 minutos, (b) 30 minutos y (c) 60 minutos

bos materiales, forzando el comportamiento anódico en cobre y el comportamiento catódico en oro.

Bajo estas condiciones, el cobre ya no se encuentra protegido por formación de su pátina en este electrolito, iniciando así la disolución constante del metal que libera los electrones que se consumen en la reducción de oxígeno, reacción que tiene lugar en la superficie negativamente cargada de Au, la velocidad de corrosión permanece estable durante el experimento debido a que el rango de densidad de corriente oscila entre -2 y $2 \mu\text{A cm}^{-2}$.

Es interesante notar que tanto las condiciones estables como las de corrosión activa pueden obtenerse sin polarización externa de la muestra metálica, exponiendo los metales individuales o su par galvánico a la solución de ensayo.

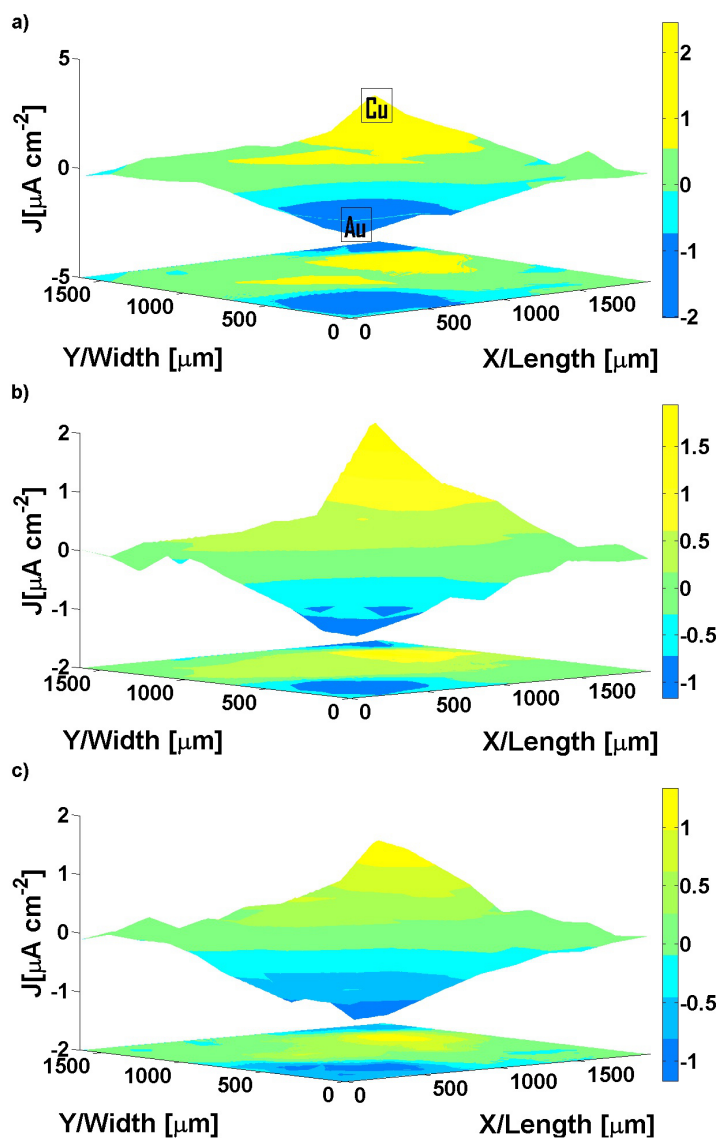


Figura 2.22: Mapas de densidad de corriente para el par galvánico Au-Cu en 1 mM NaCl a tiempos de inmersión: (a) 6 minutos, (b) 30 minutos y (c) 60 minutos

Reactividad superficial de Au tratado con 1 mM 2MBT en 1 mM NaCl

Los mapas de densidad de corriente para el sistema Au-2MBT se presentan en la figura 2.23 [154], como puede observarse es posible distinguir la superficie del alambre de Au, debido a la ocurrencia de altas corrientes iónicas positivas localizadas sobre la superficie del metal. El rango de densidad de corriente cubierto en este mapa de actividad se extiende desde -1.75 hasta $20 \mu\text{A cm}^{-2}$, un rango más amplio que el observado en Au no tratado sumergido en 1 mM NaCl (*i.e.*, desde -0.4 hasta $0.4 \mu\text{A cm}^{-2}$, Fig. 2.20). Dado que 2MBT es un tautómero, la observación de una corriente positiva en el sistema, puede ser atribuida a la desprotonación de la molécula de 2MBT [16] durante su equilibrio tautomérico. Más aún, la posible formación de una película de múltiples capas en la superficie de oro durante el tratamiento con 2MBT, podría llevar a una mayor inestabilidad en las moléculas más externas de la película adsorbida en oro cuando el compuesto orgánico no está presente en la solución de ensayo. Estas moléculas pueden despren-

2.4. Estudio de la interacción del inhibidor de corrosión 2MBT con Au, Cu y el par galvánico Au-Cu utilizando la técnica de SVET

derse y, una vez en solución, retomar su equilibrio tautomérico desprotonándose y apareciendo en el mapa de SVET como actividad aparentemente anódica (*i.e.*, corrientes iónicas positivas). Conforme estas moléculas desprendidas se difunden en el seno de la solución, perderemos la resolución inicial de la superficie, debido a que no hay más desprotonación localizada sobre Au. Esto conducirá a la homogeneización de la actividad electroquímica y a una disminución de los rangos de densidad de corriente para los mapas de SVET registrados a tiempos mayores (Figs. 2.23(b) y 2.23(c)), a pesar de que después de 60 minutos el sistema exhibe actividad residual, la cual sigue teniendo un rango de densidad de corriente más grande que el caso de Au no tratado. Los valores de FCP para este sistema (Tabla 2.4) indican que 2MBT tiene un efecto adverso sobre Au, cambiando el FCP a valores más negativos. Sin embargo, este resultado podría atribuirse al equilibrio tautomérico descrito arriba. De esta forma, 2MBT actuaría como un inhibidor multi-mecanismo, formando una barrera física multicapa y también interactuando con el electrolito desprendiendo las moléculas más externas y probablemente formando compuestos con las especies electro activas presentes en solución.

Reactividad superficial de Cu tratado con 1 mM 2MBT en 1 mM NaCl

El mapeo del sistema Cu-2MBT se presenta en la figura 2.24 [154], con un rango máximo de densidad de corriente entre $-0.06 \mu\text{A cm}^{-2}$ y $0.06 \mu\text{A cm}^{-2}$. A pesar del hecho de que la densidad de corriente se encuentra dentro del ruido de fondo, la superficie de Cu tratada con 2MBT es ligeramente visible en los primeros 6 minutos del mapeo (Fig. 2.24(a)) y posteriormente desaparece. Considerando que el diámetro del electrodo es de $125 \mu\text{m}$, la actividad electroquímica débil observada a los 30 minutos (Fig. 2.24(b)) se extiende fuera del área del electrodo. La capacidad de resolver en los primeros 6 minutos la superficie de Cu podría deberse a la presencia de una película de 2MBT, que está comenzando desorberse de la superficie de Cu y la homegenización de la actividad electroquímica observada a los 30 minutos sería consecuencia de la desorción de un número considerable de moléculas de 2MBT que al resumir su equilibrio tautomérico, desprotonándose en solución, conducen a la detección de actividad electroquímica fuera del área del electrodo.

Vale la pena notar que el rango de densidad de corriente para la muestra tratada es considerablemente más bajo que el observado en la muestra no tratada (Fig. 2.21), puesto que después de 30 minutos cae al nivel del color utilizado para denotar el cero de corriente en el código de color. En este punto, el rango de densidad de corriente es un orden de magnitud más pequeño y permanece, básicamente, sin variaciones para el resto del experimento. Este resultado apoya la idea de que el desplazamiento del FCP (Tabla 2.4) hacia valores más negativos solamente corresponde a los procesos de protonación y desprotonación que tienen lugar durante el equilibrio tautomérico de 2MBT en solución acuosa y no al metal siendo atacado por el inhibidor.

La energía de adsorción y la variación de frecuencia de 2MBT en Cu [10] es más baja que en Au [9] como es de esperarse puesto que los compuestos del grupo tiazol tienen una alta afinidad por el oro. Por lo tanto, encontrarán sitios de adsorción más adecuados en Au que en Cu, dando lugar a una película más densa y gruesa sobre Au. El valor más grande de la energía de adsorción de 2MBT en Au también agrega estabilidad a la película, favoreciendo la formación de una estructura multicapa sobre Au, mientras que Cu podría no ser capaz de proveer un buen sustrato para la formación de una película multicapa estable. Como resultado, las moléculas de 2MBT adsorbidas en Cu tendrán un enlace mucho más débil con la superficie metálica, resultando en un mayor número de moléculas con capacidad para resumir su equilibrio tautomérico una vez que se encuentren en solución acuosa de NaCl y por lo tanto, no podemos observar las corrientes iónicas positivas presentes en Au tratado con 2MBT. Luego, los valores de FCP (Tabla 2.5) para el sistema 2MBT-Cu es considerablemente más negativo que en los sistemas

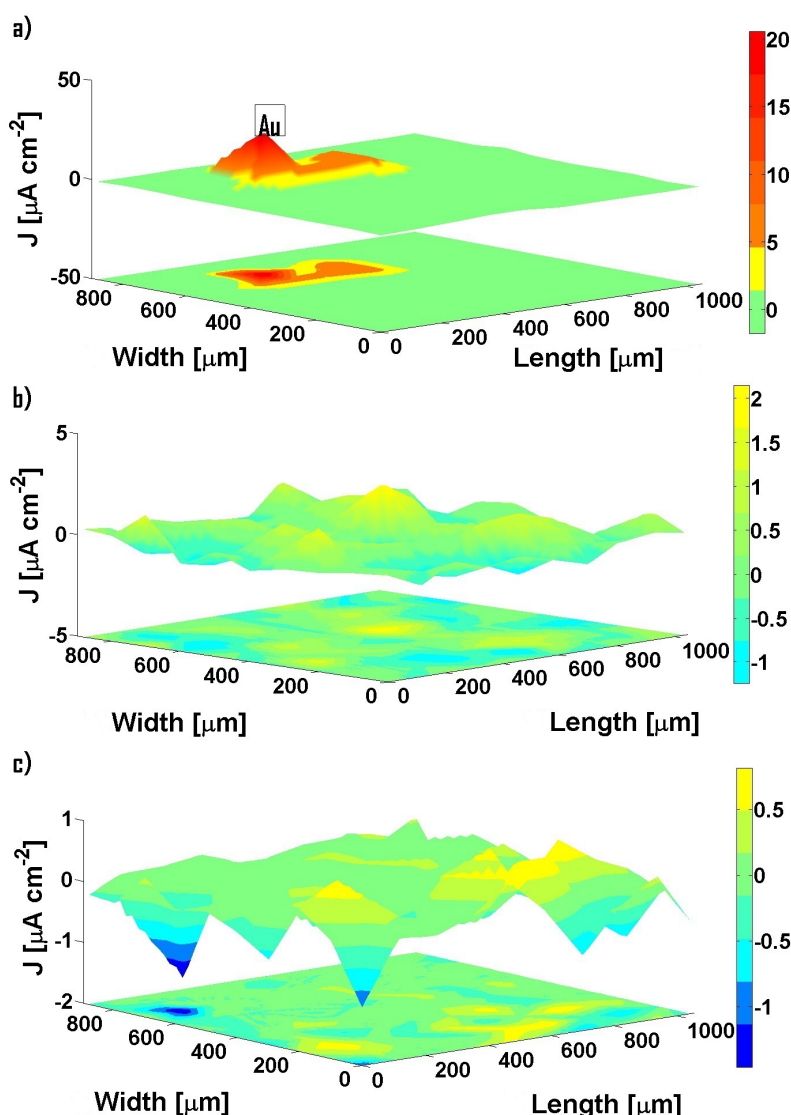


Figura 2.23: Mapas de densidad de corriente para Au modificado con 2MBT en 1 mM NaCl a tiempos de inmersión: (a) 6 minutos, (b) 30 minutos y (c) 60 minutos

2MBT-Au y NaCl-Cu, y esto podría deberse a la presencia de un mayor número de moléculas de 2MBT presentes en el seno de la solución, puesto que Cu no es capaz de adsorber tantas moléculas como Au. De esta forma, la cantidad de moléculas protonándose y desprotonándose en el sistema 2MBT-Cu es considerablemente más alta y se traduce en un valor de FCP más negativo.

Reactividad superficial del par galvánico Au-Cu tratado con 1 mM 2MBT en 1 mM NaCl

El mapa de densidad de corriente para el par galvánico Au-Cu tratado con 2MBT se muestra en la figura 2.25 [154]. Primeramente, la presencia de 2MBT en la superficie de los metales disminuye severamente el rango de densidad de corriente, fijando el máximo anódico en $0.55 \mu\text{A cm}^{-2}$ y el máximo catódico en $-0.53 \mu\text{A cm}^{-2}$, lo cual está dentro del rango del ruido de fondo. En segundo lugar, es imposible resolver las superficies metálicas al final del experimento

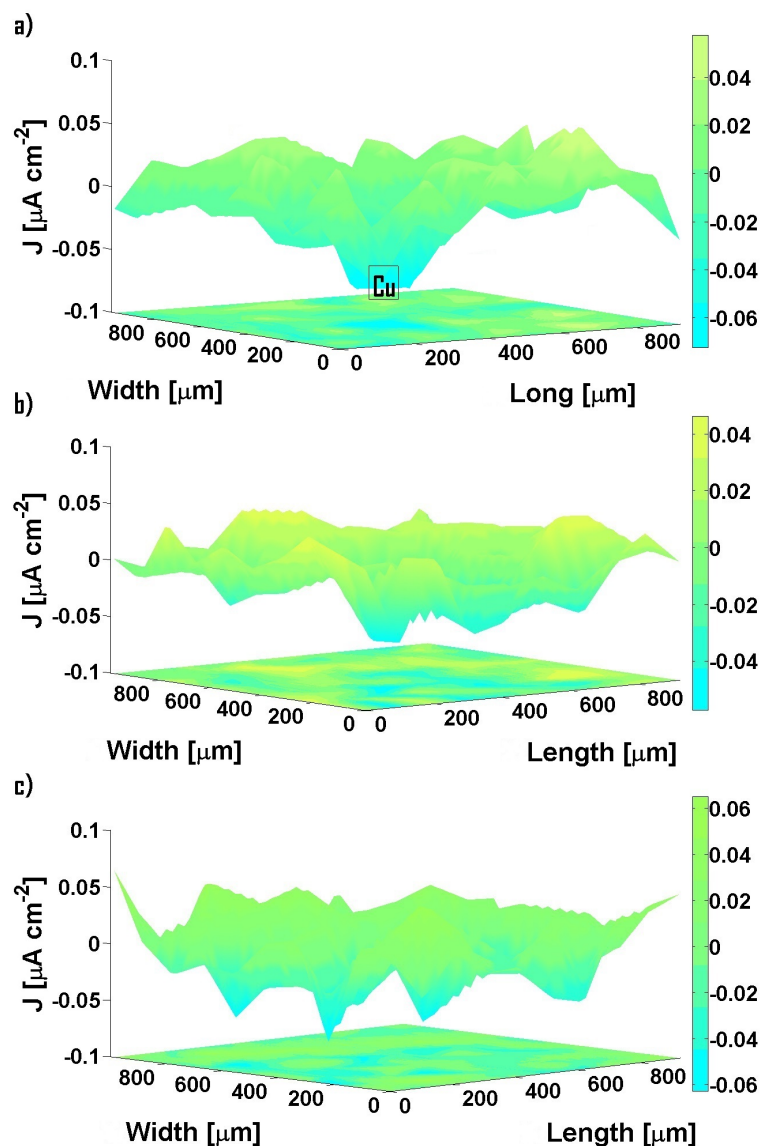


Figura 2.24: Mapas de densidad de corriente para Cu modificado con 2MBT en 1 mM NaCl a tiempos de inmersión: (a) 6 minutos, (b) 30 minutos y (c) 60 minutos

(Fig. 2.25(c)). Así, a pesar de que es posible resolver parcialmente la superficie de Cu durante los primeros minutos del mapeo (Fig. 2.25(a)), las señales monitoreadas después de 30 minutos de inmersión corresponden exclusivamente al ruido de fondo, lo cual hace que la resolución de ambas superficies metálicas sea imposible.

La actividad electroquímica (rango de densidad de corriente) observada en el par galvánico Au-Cu tratado es muy similar a la observada en las muestras no tratadas de Au y Cu. Y como se discutió previamente, en el caso de Au esto se debe a su baja reactividad en solución de NaCl, mientras que en el caso de Cu se debe a la formación de una capa aislante de productos de corrosión. Debido al acoplamiento eléctrico entre ambos metales, el oro se ve forzado a actuar como cátodo, mientras que el cobre se comporta como el ánodo.

Debe notarse que el Cu inicialmente mostro actividad electroquímica como si fuera exclusivamente un ánodo, pero subsecuentemente redujo su actividad electroquímica prácticamente a cero en menos de una hora. Se ha reportado en la literatura que la película de 2MBT puede

adsorberse sobre las capas de productos de corrosión de cobre (pátina, Cu_2O y CuO) [16]. Así, que la súbita caída de actividad electroquímica observada sobre el Cu, podría deberse a las moléculas de 2MBT desorbiéndose y retomando su equilibrio tautomérico en forma muy similar a lo observado en el caso de Au tratado con 2MBT. La presencia de 2MBT hace que los valores de FCP del para Au-Cu se hagan más negativos (Tabla 2.5), lo cual se atribuye a los mismos procesos explicados en las secciones correspondientes a los metales individuales.

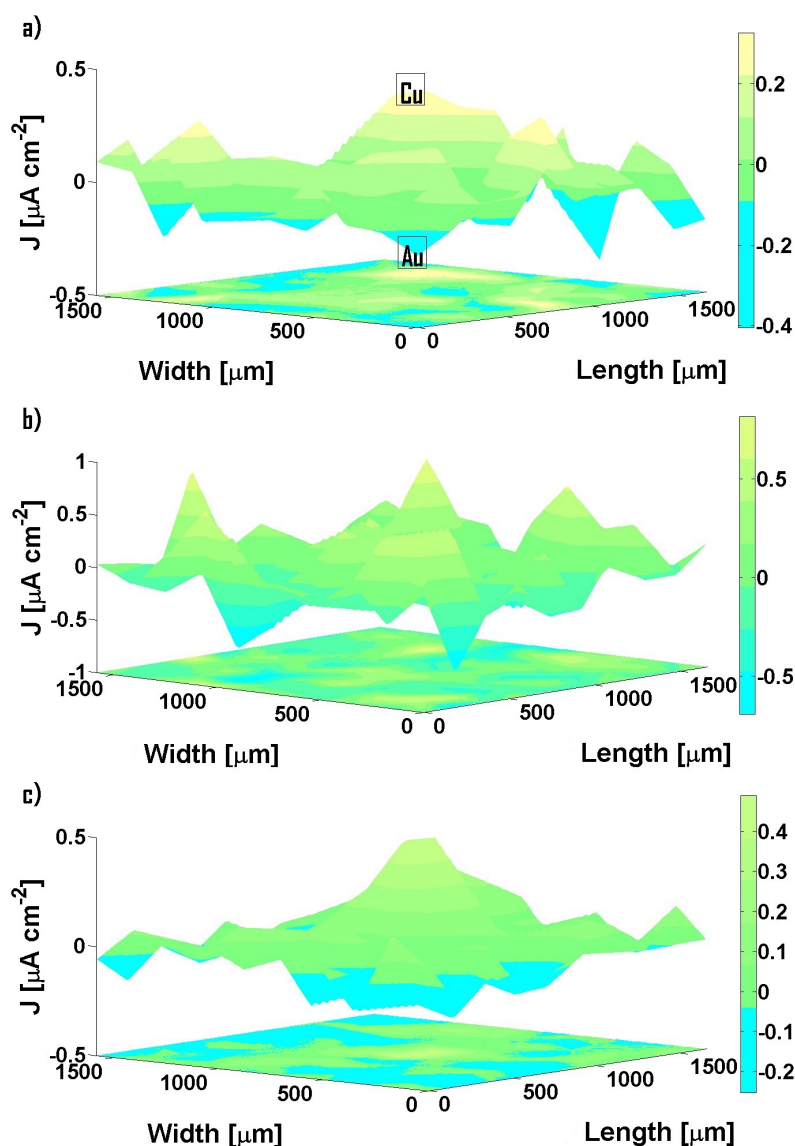


Figura 2.25: Mapas de densidad de corriente para el par galvánico Au-Cu modificado con 2MBT en 1 mM NaCl a tiempos de inmersión: (a) 6 minutos, (b) 30 minutos y (c) 60 minutos

2.4.6. Conclusiones

La presencia de 2MBT sobre las muestras de Cu y Au modifica el valor de su potencial libre de corrosión: en el caso de Au adquiere un valor más negativo con una disminución de $\Delta\text{FCP} = -57.7$ mV, mientras que Cu se vuelve considerablemente más negativo por $\Delta\text{FCP} = -131$ mV. A la luz de los valores de FCP podría considerarse que este compuesto no es un inhibidor de corrosión eficiente para Cu. Sin embargo, los mapas de densidad de corriente obtenidos por

SVET muestran que hay una disminución significativa del rango de densidad de corriente para Cu en presencia de 2MBT, mientras que Au presenta un incremento en la densidad de corriente, una característica atribuida al equilibrio tautomérico de 2MBT. Cuando el par galvánico Au-Cu se trató con 2MBT, se observó una disminución considerable en el rango de densidad de corriente. En base a los resultados reportados en este trabajo, podemos concluir que SVET es una herramienta electroquímica valiosa que permite una caracterización más precisa de la interacción metal-inhibidor. De esta forma los mapas de SVET mostraron que 2MBT es capaz de reducir significativamente el rango de densidad de corriente relacionado a la actividad electroquímica de las muestras de Cu y de Au-Cu en solución 1 mM NaCl.

2.5. Investigando la interacción metal-inhibidor con EQCM y SVET: 3-amino-1,2,4-triazole sobre Au, Cu y el par galvánico Au-Cu

2.5.1. Abstract

This work reports a multiscale electrochemical investigation of the interaction between the organic compound 3-amino-1,2,4-triazole (ATA), regarded as corrosion inhibitor, and two metals Cu and Au, either separated or under galvanical coupling. Free corrosion potential measurements show that Cu is not protected by the application of ATA, having its potential shifted towards more negative values, while on Au exhibits a slight inhibitive effect. The adsorption free energies were determined using the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance (EQCM), with values that correspond to physisorption on either metal. The surface reactivity of the inhibitor-modified metals in chloride-containing aqueous solution was studied using the Scanning Vibrating Electrode Technique (SVET), showing high spontaneous activity, associated to electron transfer reactions in systems containing Cu and 3-amino-1,2,4-triazole.

2.5.2. Resumen

Este trabajo reporta una investigación electroquímica multiescala de la interacción entre el compuesto orgánico 3-amino-1,2,4-triazol (ATA), considerado como un inhibidor de la corrosión, y dos metales Cu y Au, separados o bajo acoplamiento galvánico. Las medidas del potencial libre de corrosión muestra que Cu no es protegido por la aplicación de ATA, empujando el FCP hacia valores más negativos, mientras que Au exhibe un ligero efecto inhibidor. Las energías libres de adsorción, determinadas utilizando la balanza electroquímica de cristal de cuarzo (EQCM), corresponden a un proceso de fisorción en cada metal. Utilizando la técnica de barrido de electrodo vibrante (SVET) se estudió la reactividad superficial de cada metal modificado con inhibidor en solución acuosa con iones cloruro, mostrando actividad espontánea, asociada a reacciones de transferencia de electrones en los sistemas que contienen Cu y 3-amino-1,2,4-triazol.

2.5.3. Introducción

El cobre y sus aleaciones están presentes en casi todos los aspectos de la vida moderna; y son utilizadas ampliamente en la industria electrónica para la construcción de componentes en aplicaciones microelectrónicas [99]. El cobre es un metal relativamente resistente a la corrosión en medios neutrales y en la ausencia de cloruros y SO₂, protegido por la formación de una capa de sus productos de corrosión (Cu₂O, CuO) conocida como pátina. Sin embargo, es susceptible

a la corrosión en medios agresivos, donde la pátina se convierte en otros productos de corrosión [26]. Existen múltiples métodos para prevenir la corrosión y uno de ellos es el uso de inhibidores (ya sea orgánicos o inorgánicos). Los inhibidores orgánicos son compuestos que aplicados en concentraciones muy pequeñas son capaces de reducir efectivamente la velocidad de corrosión. Entre estos compuestos aquellos pertenecientes al grupo de los azoles, los cuales contienen nitrógeno y/o azufre, son considerados como inhibidores efectivos de corrosión para cobre en un amplio rango de ambientes agresivos [11, 14, 15, 107, 138, 155–159].

La selección de inhibidores se basa a menudo en la determinación gravimétrica de la velocidad de disolución metálica (*i.e.* pérdida de masa). Sin embargo este método provee muy poca información acerca de las complejas interacciones entre el metal, el inhibidor y el medio corrosivo. La mayor parte del conocimiento actual sobre procesos de inhibición de corrosión se ha obtenido a través del uso de métodos electroquímicos convencionales, tales como la voltametría cíclica, la cronoamperometría y la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) [7]. El desarrollo de técnicas de microscopía electroquímica *in situ* ha permitido la caracterización de actividad electroquímica superficial con resolución micrométrica o incluso más pequeña. La combinación de la resolución espacial y la sensibilidad química es de gran uso en este campo para determinar las variables de operación y los mecanismos de reacción. La elevada resolución de estas técnicas permite la caracterización directa de los procesos electroquímicos involucrados en el mecanismo de corrosión. Un mapeo de reactividad superficial (densidad de corriente, pH, distribuciones de concentración, etc.) de la superficie de interés, puede realizarse *in situ* y en tiempo real, así como también la modificación superficial (iniciación de picaduras en lugares específicos, degradación de películas adsorbidas, etc.). Entre ellos, SVET detecta flujos de corriente iónica en el electrolito adyacente a la superficie investigada como resultado de la ocurrencia de las reacciones de transferencia de electrones. La degradación superficial en metales se relaciona con su tendencia espontánea a oxidarse, originando micro celdas anódicas en las cuales los iones se liberan al medio. Simultáneamente, los electrodos liberados en el seno del metal son aceptados por otras especies químicas en las micro celdas catódicas. El uso de SVET permite detectar *in situ* los flujos de iones y electrones en estos procesos [90].

La balanza electroquímica de cristal de cuarzo (EQCM) es otra técnica electroquímica valiosa que permite la adquisición de datos relevantes acerca de la adsorción de moléculas en superficies metálicas con resolución microgravimétrica, permitiendo la caracterización de sus parámetros cinéticos de adsorción [10, 18, 60, 94, 95]. La técnica funciona aplicando un campo eléctrico oscilatorio a un resonador de cuarzo ubicado entre dos electrodos hechos del metal de interés; esto hace que el resonador vibre a su frecuencia fundamental. La frecuencia es sensible a la masa del resonador y cuando la adsorción o desorción ocurre sobre la superficies metálicas, se detecta un cambio de frecuencia. En este trabajo, se caracterizó la interacción electroquímica metal-inhibidor entre 3-amino-1,2,4-triazol (ATA) empleando mediciones del potencial libre de corrosión (FCP), la balanza electroquímica de cristal de cuarzo (EQCM) y la técnica de barrido de electrodo vibrante (SVET). Las superficies de los micro electrodos de Au y Cu, separadas y en acoplamiento galvánico (par Au-Cu), fueron tratadas con ATA considerado como inhibidor de corrosión [18, 160, 161]. La razón para la selección de este par galvánico, está relacionada a la tendencia actual en microelectrónica, donde los componente fabricados con Cu y Au se encuentran muy próximos entre sí. La reactividad superficial de los metales modificados con ATA se midió en solución acuosa de NaCl.

2.5.4. Parte experimental

Se empleó ATA de grado reactivo (adquirido de Aldrich con una pureza del 95%) para preparar soluciones acuosas utilizando agua bi-distilada (pH=5, resistividad 18.2 MΩ cm) con concentraciones que van de 1 a 100 mM (pH=6.5-6.8) con pasos de un orden de magnitud. Para las medidas de EQCM, se estudió el rango completo de concentraciones, mientras que para SVET solo se utilizó la solución 1 mM. Los electrodos de trabajo para la EQCM están hechos de cristales de cuarzo de corte AT con una frecuencia fundamental de 10 MHz, donde el metal de interés está depositado en ambos lados del cristal, área electro activa 0.205 cm². Los electrodos para la EQCM fueron comprados a GAMRY Instruments Inc. Los ensayos se realizaron en una celda de teflón de GAMRY, específicamente diseñada para utilizarse con los electrodos de la EQCM. Para las medidas de SVET, se utilizaron sondas de Pt/Ir (80%/20%) con una longitud de 2-3 cm, recubiertas con parelene C, excepto en la punta, de tal forma que solo este extremo funja como sensor. Como electrodos de referencia se emplean dos alambres de Pt. Estos alambres de Pt deben ser platinizados con el propósito de crear un depósito de negro de platino esférico de 10-20 μm de diámetro. El mapeo de actividad electroquímica se llevó a cabo en modo de altura constante con la sonda a una altura de 100 μm respecto de la superficie de la muestra. La vibración de la punta se realizó de forma perpendicular a la superficie de la muestra con una amplitud de 50 μm (100 μm de amplitud pico a pico).

Las muestras de Au, Cu y el par galvánico Au-Cu se fabricaron utilizando alambres de Au y Cu de grado electrolítico (99.999%), con diámetros de 500 y 125 μm, respectivamente. Posteriormente, fueron embebidas en resina Epoxy (Struers, Ballerup, Dinamarca) para luego nivelarlas con papel de carburo de silicio hasta grano 4000 y pulirlas con una suspensión de alúmina con tamaño de partícula de 0.3 μm, de tal forma que la sección transversal de los alambres quede expuesta y funja como muestra. La separación entre los alambres 1.8 mm, la cual es una distancia suficiente para evitar que cualquier producto formado en uno de los metales pueda modificar la química local del otro durante el mapeo (60 minutos). La celda electroquímica se creó utilizando cinta adhesiva alrededor del molde cilíndrico de resina Epoxy. Como medio agresivo se utilizó una solución acuosa 1 mM NaCl (pH=6.8), preparada con agua bi-distilada de las características descritas previamente.

Medidas de potencial libre de corrosión

Las variaciones del potencial libre de corrosión en Au, Cu y el par galvánico Au-Cu se registraron durante 60 minutos en solución 1 mM ATA y en solución 1 mM NaCl. Se utilizó un bipotenciostato AUTOLAB (Metrohm, Herisau, Suiza), controlado por una computadora personal. Los valores reportados aquí corresponden al valor medio para cada sistema, y fueron corregidos tomando en cuenta el potencial estándar del electrodo de referencia Ag/AgCl/KCl (3M). Si el inhibidor protege al metal la variación del FCP debería ser hacia valores menos negativos.

Mediciones de variación de frecuencia con el tiempo utilizando la EQCM

La balanza electroquímica de cristal de cuarzo (EQCM) se utilizó para obtener los parámetros de adsorción que nos permitirán estimar las energías libres de adsorción. La solución de ensayo contenía únicamente al inhibidor. Por lo tanto, los datos recolectados corresponden únicamente al proceso de adsorción de ATA. Las mediciones se realizaron *in situ*, añadiendo la solución de inhibidor directamente a la celda de teflón. Una vez que los cambios de frecuencia fueron registrados, estos se ajustaron a la isoterma de Langmuir (Ec. 2.1). El ajuste de los datos permite la determinación de parámetros de adsorción como son: la constante de adsorción, la

constante de desorción y la constante de equilibrio. Finalmente, a partir de estos datos podemos calcular la energía libre de adsorción (ΔG_{ads} , Ec. 2.2).

Mapeo de la actividad electroquímica utilizando SVET

Previo al mapeo por SVET, los especímenes fueron sumergidos por 60 minutos en solución de inhibidor, una vez terminado el tratamiento fueron enjuagados con etanol. Finalmente, se crea la celda electroquímica utilizando la cinta adhesiva, se agrega la solución de ensayo (1 mM NaCl) y se coloca en el porta muestra de SVET para llevar a cabo el mapeo. Debido a la alta sensibilidad de las técnicas de barrido electroquímico (como SVET), se recomienda operar en un electrolito de prueba de baja fuerza iónica. Usando una cámara de vídeo, la sonda vibrante se coloca sobre el área seleccionada para el mapeo. Puesto que no es posible posicionar la muestra exactamente en el mismo lugar para cada experimento, el área de mapeo se tomó de tal forma que incluya la superficie del metal y una parte de resina. Dependiendo del tamaño de la muestra, el área escaneada puede ser de hasta 1500 μm por 2000 μm , la velocidad de barrido la determina el equipo de SVET en función del número de puntos a medir y el tamaño del área seleccionada. Las comparaciones entre mapas pueden realizarse debido a que las diferencias de área entre mapeos son despreciables. El registro de un solo mapa dura 6 minutos para un total de 10 mapas en una hora. De esta forma, se obtiene la distribución espacial de la actividad superficial, lo cual permite diferenciar entre regiones anódicas y catódicas sobre la superficie del metal. Las superficies resultantes de actividad se graficaron utilizando un programa personalizado desarrollado en MATLAB que permite la adquisición de gráficas isométricas y de plano XY.

2.5.5. Resultados y discusión

Análisis de FCP

Las mediciones de FCP, se realizaron con la finalidad de evaluar la influencia que tiene la formación de una película de inhibidor, sobre la superficie de los metales, sobre la resistencia a la corrosión en una solución de NaCl, expresada en términos de cambios dentro de la serie galvánica de potencial. Los valores medios de FCP registrados para Cu, Au y el par galvánico Au-Cu tanto en solución de inhibidor como de NaCl se muestran en la tabla 2.5. A partir de los valores reportados en la tabla 2.6, podemos considerar que ATA inhibe ligeramente al oro y al par galvánico Au-Cu, debido al cambio de potencial hacia valores menos negativos, $\Delta\text{FCP}=33.7$ mV y $\Delta\text{FCP}=9$ mV respectivamente. Contrariamente, en el caso de Cu se observa un cambio hacia valores ligeramente más negativos, $\Delta\text{FCP}=-10.5$ mV, indicando el inicio de las primeras etapas del proceso de corrosión de cobre y no un efecto protector por parte de ATA. Este hecho es realmente impactante, debido a que ATA ha sido reportado como un buen inhibidor para cobre [18, 21, 22, 95].

Por otra parte, el hecho de que el FCP del par galvánico Au-Cu sea más negativo que el FCP de cualquiera de los metales y no se encuentre entre el FCP de ambos, puede explicarse teniendo en cuenta que el potencial estándar del Cu es de +0.34 V, mientras que el de Au es de +1.68 V, lo cual implica que existirá una fuerza electromotriz de aproximadamente 1.3 V, forzando la disolución de Cu (el cual asume el rol de un ánodo muy activo en el par galvánico).

Mediciones de adsorción de inhibidor con la EQCM: cambio de frecuencia con el tiempo

Las medidas de EQCM se llevaron a cabo con la finalidad de detectar cualquier formación de una película superficial sobre los metales como resultado de una interacción entre el inhibidor y el metal. Las especies adsorbidas modifican la masa del electrodo, cambiando su frecuencia

2.5. Investigando la interacción metal-inhibidor con EQCM y SVET: 3-amino-1,2,4-triazole sobre Au, Cu y el par galvánico Au-Cu

Espécimen metálico	FCP en 1 mM NaCl [mV]	FCP en 1 mM ATA [mV]
Au-Cu	-437.2	-428.2
Au	-149.5	-115.8
Cu	-286.4	-296.9

Tabla 2.6: Valores medios registrados de FCP [mV vs NHE] para Au-Cu, Au y Cu después de una hora inmersión en 1 mM NaCl y 1 mM ATA

permitiendo rastrear el proceso de adsorción.

Comportamiento de Au en solución acuosa de ATA

En la figura 2.26 [153] se muestran los cambios de frecuencia registrados para la adsorción de ATA en Au. Se muestran tanto los datos experimentales como las curvas de ajuste para las 3 concentraciones ensayadas. Estas gráficas se obtienen invirtiendo el eje Y ya que los procesos de adsorción se registran en la EQCM como disminuciones de frecuencia (*i.e.* $-\Delta F$ vs t). Los cambios de frecuencia observados siguen un comportamiento logístico bien definido, gobernado por la isoterma de Langmuir.

Los parámetros de ajuste a la isoterma de Langmuir se muestran en la tabla 2.7 como función de la concentración de ATA. Puede observarse que los datos experimentales se ajustan muy bien (R^2) al modelo de Langmuir.

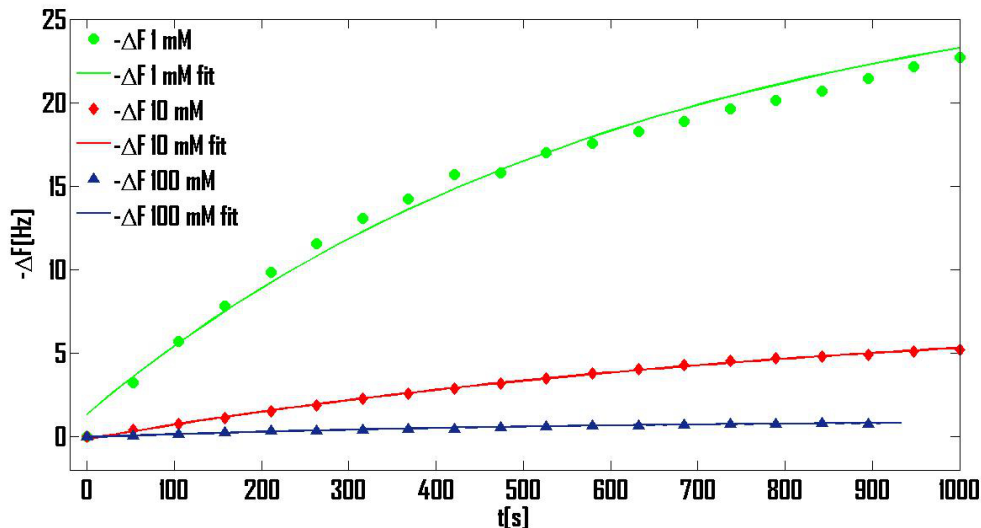


Figura 2.26: Cambios de frecuencia para la adsorción de ATA sobre Au para las concentraciones de inhibidor 1, 10 y 100 mM

ATA [mM]	R^2	K'	k_{obs} [s^{-1}]	t_0 [s]
100	0.98	0.98	1.93×10^{-3}	26.95
10	0.99	7.82	1.15×10^{-3}	18.46
1	0.99	28.75	1.61×10^{-3}	-29.77

Tabla 2.7: Parámetros de ajuste a la isoterma de Langmuir para la adsorción de ATA sobre Au

El significado de los tiempos negativos de mezclado (t_0) se discutieron en la sección 2.1 página 32. Las constantes de adsorción ($k_a = 5.4 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) y desorción ($k_d = 1.4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) se obtuvieron según la relación $k_{obs} = k_a C + k_d$, usando estos valores se obtiene el valor de la constante de equilibrio ($K_{eq} = 3.85$). La energía libre de adsorción se calculó utilizando la ecuación 2.2 ($\Delta G_{ads} = -3.29 \text{ kJ mol}^{-1}$). Este valor corresponde a un proceso de fisorción [31], lo cual significa que no hay una interacción química entre ATA y Au. Se ha reportado que ATA establece un equilibrio tautomérico en solución acuosa, lo cual da lugar a una forma aniónica de ATA [162]. Esta especie aniónica es capaz de reaccionar/adsorberse a través de su nitrógeno terminal [162]. De esta forma, se crea una barrera física entre el ambiente y la superficie de Au que limita la interacción Au-electrolito desplazando el FCP de Au en solución de ATA hacia valores más positivos (Tabla 2.6).

Comportamiento de Cu en solución acuosa de ATA

Los cambios de frecuencia para la adsorción de ATA sobre Cu se presentan en la figura 2.27 [153] y muestran un comportamiento logístico que puede modelarse utilizando la isoterma de Langmuir. Los coeficientes de determinación y los parámetros de adsorción se muestran en la tabla 2.8. Siguiendo el procedimiento empleado en el sistema ATA-Au, obtenemos la constante de adsorción ($k_a = 4 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) y la constante de desorción ($k_d = 1.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$), con estos dos valores estimamos la constante de equilibrio ($K_{eq} = 2.35$) y a partir de ella obtenemos la energía de adsorción ($\Delta G_{ads} = -2.12 \text{ kJ mol}^{-1}$), valor que corresponde a un proceso espontáneo de fisorción.

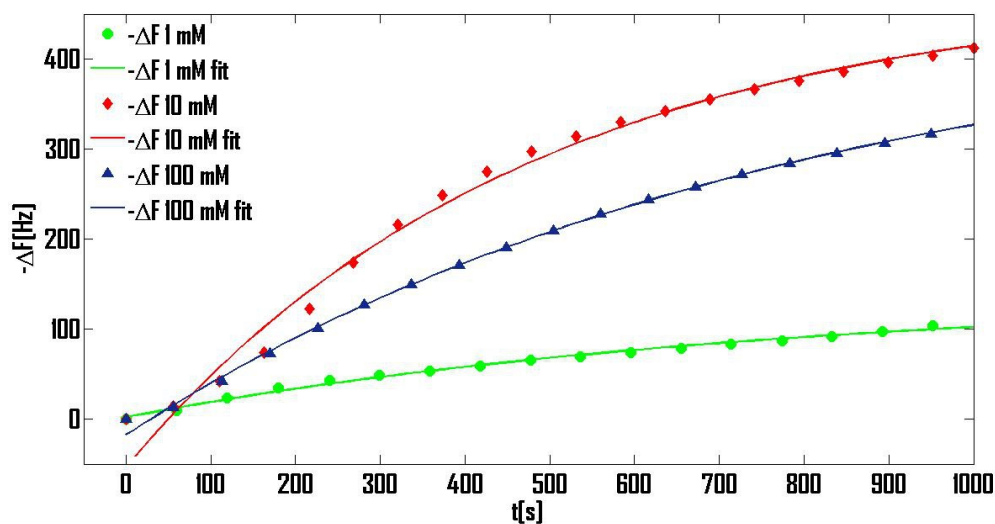


Figura 2.27: Cambios de frecuencia para la adsorción de ATA sobre Cu para las concentraciones de inhibidor 1, 10 y 100 mM

ATA [mM]	R^2	K'	$k_{obs} [\text{s}^{-1}]$	$t_0 [\text{s}]$
100	0.99	459.82	1.28×10^{-3}	29.58
10	0.99	478.75	2.12×10^{-3}	50.15
1	0.99	138.87	1.31×10^{-3}	-10.84

Tabla 2.8: Parámetros de ajuste a la isoterma de Langmuir para la adsorción de ATA sobre Cu

A partir de la comparación de los valores de energía libre de adsorción calculados para cada metal, ATA-Au (Tabla 2.7) y ATA-Cu (Tabla 2.8), se concluye que ATA se fisisorbe en ambos metales, con valores de energía que están por debajo del umbral teórico de quimisorción [31]. Basados en un estudio previamente reportado [162], el nitrógeno que más probablemente funciona como punto de anclaje entre la superficie de los metales y la forma aniónica de ATA, puede ser el nitrógeno externo. Este átomo es el que pierde un hidrógeno durante el equilibrio tautomérico de ATA y por lo tanto tiene una carga parcial negativa que le permitirá interactuar con la superficie metálica.

Sin embargo, no es capaz de formar un enlace fuerte (quimisorberse) con la superficie del metal. Por otro lado, la diferencia en el cambio de frecuencia entre ambos metales (Figs. 2.26 y 2.27) es muy grande, con un máximo $\Delta F = 22.5$ Hz para 1 mM ATA sobre oro, mientras que la misma concentración reporta un cambio de frecuencia mucho más alto para el caso de Cu $\Delta F = 330$ Hz. La diferencia de un orden de magnitud en el cambio de frecuencia observado en cobre con respecto a oro puede atribuirse a las etapas iniciales de corrosión de cobre, debido a que el valor de FCP (tabla 2.6) se desplaza hacia valores más negativos, indicando que en presencia de ATA Cu se corroe de forma más rápida y los productos de corrosión formados, aunados a la adsorción de ATA, aumentarían considerablemente el cambio de frecuencia en las medidas de EQCM. De esta forma, se concluye que ATA produce un efecto adverso en la estabilidad de Cu, en lugar de protegerlo de la corrosión. Se asume entonces, que la película de ATA adsorbida sobre Cu podría actuar como un mediador que facilite la transferencia de electrones entre Cu y la solución, permitiendo la formación de productos de corrosión sólidos que disminuirán aún más la frecuencia del resonador de cuarzo. Puesto que no se forman películas pasivas modificadas sobre la superficie, las características observadas relacionadas a los cambios de masa en la EQCM y la formación de especies iónicas cargadas que se difunden desde la superficie metálica en SVET, deben estar relacionadas a la ocurrencia de capas superficiales fisisorbidas que son electroquímicamente reactivas (*i.e.* pueden participar en reacciones de transferencia de electrones).

Mapeo de reactividad electroquímica por SVET

SVET fue utilizado para caracterizar la variaciones en la reactividad superficial de los metales debido a la presencia de una película de inhibidor adsorbida sobre su superficie, mientras ésta se encuentra sumergida en una solución 1 mM de NaCl. Las diferencias de potencial en el electrolito ocurren naturalmente a partir de actividades electroquímicas distribuidas en superficies desnudas o tratadas con inhibidor, originando corrientes iónicas locales en el volumen de electrolito cercano a las muestras metálicas. Los gradientes de potencial en el electrolito se detectan mediante el electrodo de referencia vibratorio y los gradientes pueden convertirse a corrientes iónicas locales considerando la conductividad de la solución [90].

De esta forma, las distribuciones iónicas de corriente en diferentes ubicaciones de la superficie pueden asociarse con características experimentales donde una conversión redox está teniendo lugar. Los sitios anódicos en la superficie corresponden a corrientes iónicas positivas, mientras que los sitios catódicos se asocian con corrientes iónicas negativas. No se aplicó polarización externa durante las medidas de SVET, dejando las muestras en su FCP espontáneo para cada metal y en el FCP mixto para el caso del par galvánico Au-Cu.

Reactividad superficial de Au modificado con ATA en 1 mM NaCl

La figura 2.28 [153] presenta los mapas de densidad de corriente para Au tratado con ATA 1 mM durante 60 minutos sumergido en solución acuosa 1 mM de NaCl. Comparando estas imágenes con las de la figura 2.20, podemos observar que el comportamiento de ambos sistemas es muy similar. Esto es, que la superficie de oro no puede distinguirse de la resina circundante en

términos de reactividad superficial tanto en presencia como en ausencia de ATA, y el rango de densidad de corriente corresponde a niveles de ruido de fondo. Si observamos los valores de FCP para cada sistema (Tabla 2.6), podemos observar que la diferencia es de solo 33.7 mV y por lo tanto podemos esperar un comportamiento electroquímico muy similar, correspondiendo a un estado reducido estable del metal.

El hecho de que la presencia de ATA en oro desplace el FCP a valores más positivos, nos llevaría a esperar que la capacidad de intercambiar electrones entre Au y el electrolito podría ser incluso más pequeña para el oro modificado con ATA que para el oro no tratado. No obstante, esta proposición no puede confirmarse en esta etapa ya que no pudieron detectarse reactividades químicas significativas. Por otro lado, las medidas de EQCM mostraron que la variación de frecuencia para la adsorción de ATA sobre Au es muy baja, 22.5 Hz (figura 2.26), lo cual implica que solo un pequeño número de moléculas de ATA están presentes en la superficie del metal durante el mapeo con SVET. Puesto que este tipo de inhibidor opera formando una barrera física entre el electrolito y el medio agresivo, cualquier contribución eventual de ATA a la formación de una película adsorbida sobre Au debe ser muy pequeña.

Reactividad superficial de Cu modificado con ATA en 1 mM NaCl

La figura 2.29 [153] presenta las distribuciones de densidad de corriente registradas para el sistema ATA-Cu durante su inmersión en 1 mM NaCl. Puede observarse que existen áreas anódicas y catódicas bien diferenciadas sobre la superficie de Cu, evidencia de la existencia de una celda de corrosión sobre la superficie del metal con áreas separadas para las reacciones de reducción y oxidación.

Más aún, el rango de densidad de corriente es un orden de magnitud más grande que el encontrado en cobre desnudo (Fig. 2.21). Por lo tanto, la presencia de la película de ATA en la superficie de este metal incrementa considerablemente su reactividad en el medio agresivo, permitiendo que la superficie de cobre pueda resolverse de la resina Epoxy circundante, e incrementando el rango de densidad de corriente a un rango máximo que se extiende de $-20 \mu\text{A cm}^{-2}$ hasta $7 \mu\text{A cm}^{-2}$.

A partir de las medidas de FCP (Tabla 2.6), puede observarse que el tratamiento con ATA cambia el valor del FCP de cobre hacia valores más negativos ($\Delta FCP = -10.5 \text{ mV}$). Este efecto puede atribuirse a la molécula de ATA actuando como un mediador de transferencia de electrones entre la superficie metálica y las especies químicas presentes en solución, o a la interacción química entre ATA y Cu. Dado que la energía de adsorción de ATA en cobre está por debajo del umbral de quimisorción, y por lo tanto es incapaz de interactuar químicamente con cobre, proponemos que ATA funciona como un facilitador de la transferencia de electrones una vez que se encuentra fisisorbido sobre Cu. Como resultado, la disolución de Cu se ve facilitada, haciendo que la precipitación de pátina en la superficie sea incapaz de proveer una barrera protectora eficiente para el metal.

También, las medidas de EQCM muestran una mayor variación de frecuencia para el sistema ATA-Cu (Fig. 2.27) que para el sistema ATA-Au (Fig. 2.26), principalmente la adsorción de ATA en oro provoca una variación máxima de frecuencia de 22.5 Hz para ATA 1 mM, mientras que la misma concentración sobre Cu provoca una variación de frecuencia de 330 Hz. Esto implica que la cantidad de masa adsorbida sobre Cu es también un orden magnitud mayor que la masa adsorbida sobre Au. Bajo este escenario, es probable que ATA sea capaz de formar una mono capa sobre Cu que facilitará la transferencia de electrones desde el metal hasta el oxígeno disuelto en la solución, dando lugar al inicio de la reacción catódica. Dado que la mono capa, idealmente, cubre la totalidad de la superficie de cobre la presencia de ATA permitirá a SVET resolver la superficie de Cu con gran detalle.

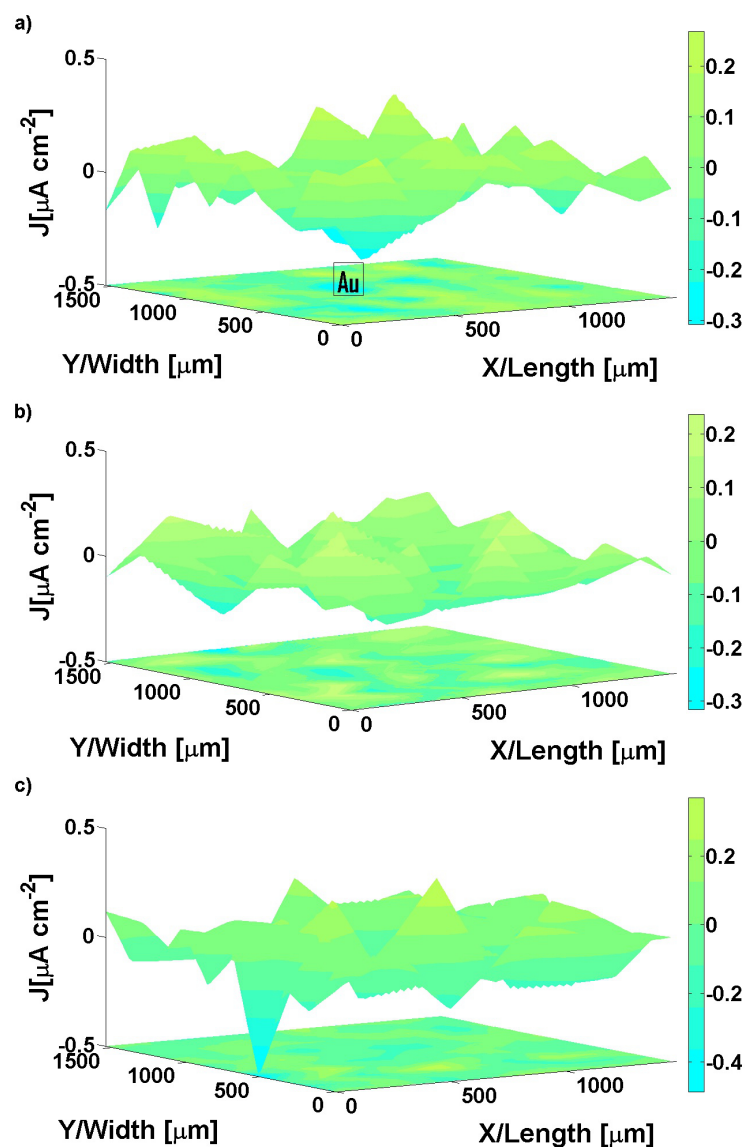


Figura 2.28: Mapas de densidad de corriente para Au modificado con ATA en 1 mM NaCl a tiempos de inmersión: (a) 6 minutos, (b) 30 minutos y (c) 60 minutos

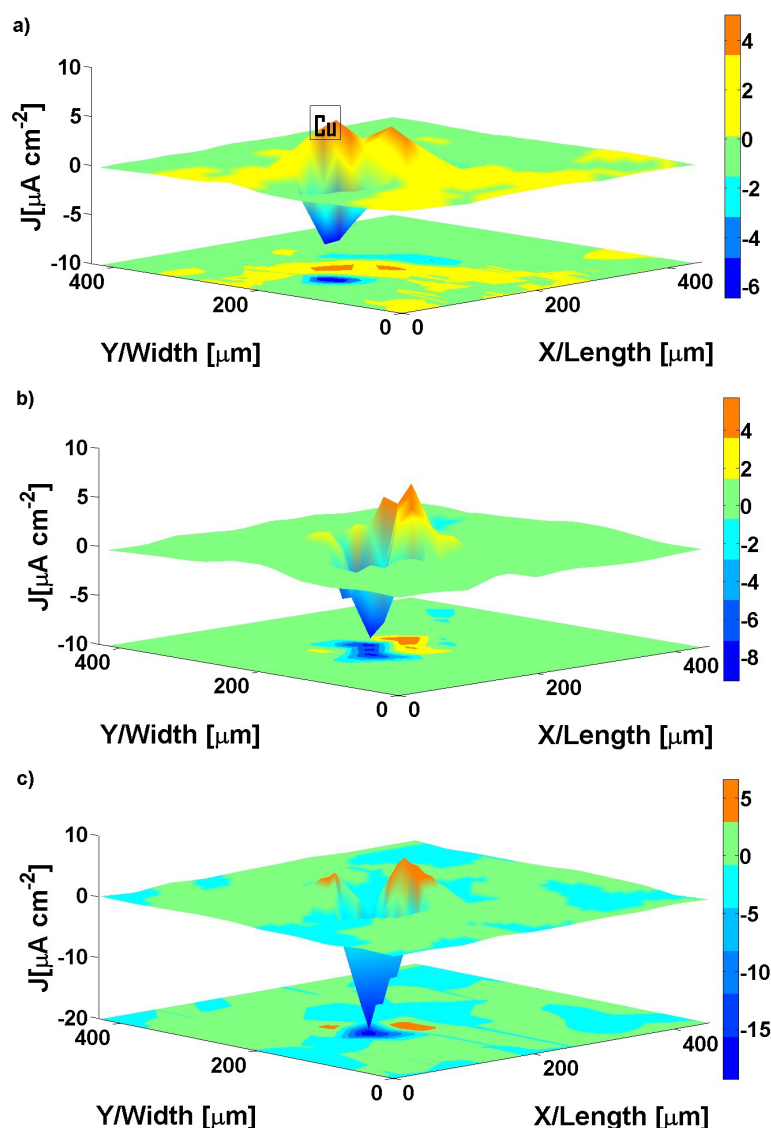


Figura 2.29: Mapas de densidad de corriente para Cu modificado con ATA en 1 mM NaCl a tiempos de inmersión: (a) 6 minutos, (b) 30 minutos y (c) 60 minutos

Reactividad superficial del par galvánico Au-Cu modificado con ATA en 1 mM NaCl

Los mapas de densidad de corriente para el par galvánico Au-Cu modificado con ATA se muestran en la figura 2.30 [153]. Análogamente a lo registrado en los mapas de SVET para el par Au-Cu no tratado (Fig. 2.22), es posible resolver ambas superficies metálicas, con toda la actividad anódica concentrándose en la superficie de Cu, y el Au comportándose exclusivamente como un cátodo. Es interesante notar el hecho de que el rango de densidad de corriente es significativamente más grande cuando la muestra ha sido tratada con ATA. La muestra no tratada exhibe un máximo de corriente anódica de $2.2 \mu\text{A cm}^{-2}$ y un máximo de corriente catódica de $-2 \mu\text{A cm}^{-2}$, mientras que la muestra tratada con ATA presenta un máximo de corriente anódica de $6.3 \mu\text{A cm}^{-2}$ y un máximo de corriente catódica de $-2.3 \mu\text{A cm}^{-2}$. Puesto que el mayor cambio ocurre en la corriente anódica, es razonable considerar que ATA está facilitando la transferencia de electrones entre el metal, en este caso Cu, y las especies presentes en solución. También hay

una región amplia que se extiende sobre la resina entre ambos metales, con actividad electroquímica que se encuentra entre 0 y $1 \mu\text{A cm}^{-2}$; dado que esta zona se encuentra sobre la resina, la cual es no conductora, podemos atribuir esta actividad electroquímica al flujo iónico en la solución que se difunde desde la muestra de cobre. La presencia de ATA desplaza el FCP del par Au-Cu hacia valores más positivos (Tabla 2.6), aun cuando SVET revela que tanto el proceso anódico como el catódico son acelerados (Fig. 2.30).

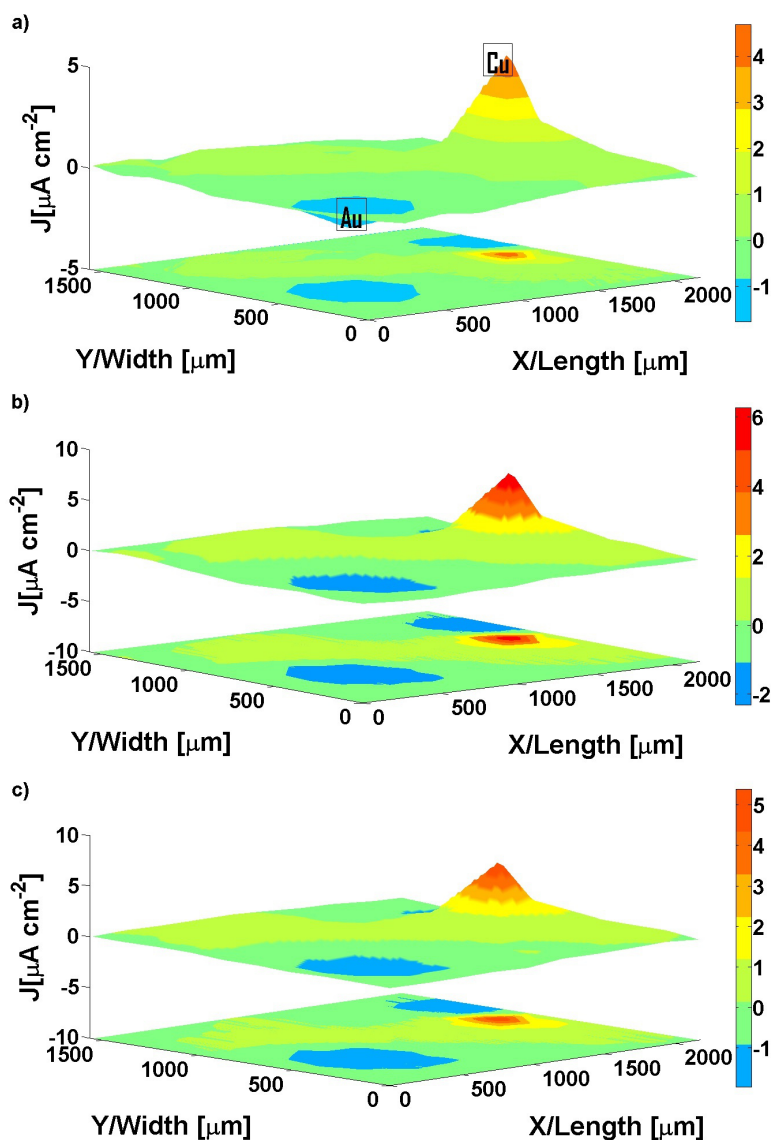


Figura 2.30: Mapas de densidad de corriente para el par Cu modificado con ATA en 1 mM NaCl a tiempos de inmersión: (a) 6 minutos, (b) 30 minutos y (c) 60 minutos

2.5.6. Conclusiones

Los resultados descritos en este trabajo demuestran el potencial de una aproximación experimental multiescala para la investigación de complejas interacciones entre inhibidores de corrosión orgánicos y metales. Ni la caracterización electroquímica convencional utilizando el potencial libre de corrosión, ni la determinación de la cantidad de materia adsorbida utilizando la EQCM,

son suficientes para determinar si una especie dada puede ser un buen inhibidor de corrosión para un sistema metálico definido. Se ha demostrado que el monitoreo micro electroquímico con resolución espacial de la reactividad superficial de metales modificados es también requerido para este fin.

La presencia de ATA sobre superficies de oro y cobre modifica el FCP de ambos metales. ATA desplaza el FCP de oro hacia valores más positivos ($\Delta\text{FCP}=33.7$ mV) que el registrado en 1 mM NaCl, mientras que el cobre se vuelve ligeramente más negativo ($\Delta\text{FCP}= -10.5$ mV). A la luz de las medidas de FCP, podría considerarse que este compuesto no es un buen inhibidor de corrosión de Cu. Más aún, los cálculos de energía obtenidos con la EQCM muestran que ATA se encuentra fisorbido sobre estos dos metales. Dado que el principal mecanismo de protección atribuido a los inhibidores orgánicos es la formación de una barrera física entre el medio agresivo y el metal, el hecho de que ATA no se encuentre quimisorbido significa que su adhesión a la superficie no es fuerte, y por lo tanto la eficiencia de la película adsorbida como una barrera física podría verse comprometida.

Los mapas de densidad de corriente obtenidos por SVET muestran que ATA no tiene efecto aparente sobre la muestra de Au, con variaciones prácticamente nulas en la densidad de corriente del sistema, en el caso de Cu hay un aumento considerable en el rango de densidad de corriente, lo cual permite resolver la superficie metálica de la resina circundante con gran detalle. Esta actividad presenta áreas tanto anódicas como catódicas sobre la muestra, una clara indicación de un proceso acelerado de corrosión. Un comportamiento similar puede observarse en el par galvánico Au-Cu tratado con ATA, con un rango de densidad de corriente más grande que el observado en el par sin tratamiento y una buena resolución de la muestra.

Considerando los resultados obtenidos, podemos concluir que las mediciones de FCP, EQCM y SVET no apuntan a ATA como un buen inhibidor de corrosión de Cu. Contrariamente, ATA actúa como un mediador de la transferencia de electrones para Cu y el par Au-Cu, incrementando el rango de densidad de corriente, y facilitando la resolución de la superficie de las muestras. De esta forma, ATA actúa como un catalizador de corrosión en lugar de un inhibidor de corrosión.

Capítulo 3

Conclusiones generales

Dos compuestos orgánicos, ATA (3-amino-1,2,4-triazol) y 2MBT (2-mercaptobenzotiazol) fueron objetivo de esta investigación, como posibles inhibidores para Cu y Au expuestos en solución acuosa de NaCl, utilizando diferentes técnicas de multiescalas.

El efecto del inhibidor orgánico ATA sobre superficies Au y Cu, expuestas en solución acuosa de NaCl, fue estudiado mediante el monitoreo del potencial de libre de corrosión (FCP), de las variaciones de frecuencia durante el proceso de adsorción (EQCM) y de las distribuciones locales de densidad de corriente (SVET).

ATA desplaza el potencial de corrosión del Au hacia valores más positivos, ($\Delta FCP=33.7$ mV) registrados en 1 mM NaCl, mientras que el de Cu se vuelve ligeramente más negativo ($\Delta FCP=-10.5$ mV). A base de esto, podría considerarse que ATA no es un buen inhibidor de corrosión de Cu.

Los cálculos de energía obtenidos con la EQCM muestran que ATA se encuentra fisisorbido sobre estos dos metales, por lo que la eficiencia de la película adsorbida como una barrera física podría verse comprometida.

Los mapas de distribución de pH obtenidos por SECM muestran que la presencia de una película adsorbida de 2MBT sobre una muestra de Cu en medio NaCl, cambia el valor de pH de la venciencia inmediata de la superficie de Cu hacia valores más alcalinos. Mientras que en Cu no tratado tiene lugar la disolución de Cu y la formación de atacamita resultando en la acidificación del medio circundante.

Los mapas de densidad de corriente obtenidos por SVET muestran que ATA no tiene efecto aparente sobre la muestra de Au. Sin embargo, en el caso de Cu hay un aumento considerable en el rango de densidad de corriente, con actividad presente en áreas anódicas y catódicas, indicando un proceso de corrosión de Cu. Un comportamiento similar pudo observarse en el par galvánico Au-Cu tratado con ATA.

Considerando los resultados obtenidos, podemos concluir que las mediciones de FCP, EQCM y SVET no apuntan a ATA como un buen inhibidor de corrosión de Cu. Contrariamente, ATA actúa como un mediador de la transferencia de electrones para Cu y para el par Au-Cu, facilitando la corrosión de Cu.

El compuesto orgánico 2MBT modificó el potencial de libre de corrosión de ambos metales hacia valores más negativos: Cu ($\Delta FCP=-131$ mV) y Au ($\Delta FCP=-57.7$ mV). A base de estos ΔFCP se podría concluir que 2MBT no es un inhibidor de corrosión para Cu y Au.

Los mapas de densidad de corriente obtenidos por SVET muestran que hay una disminución significativa del rango de densidad de corriente de Cu y del par galvánico Au-Cu tratados con 2MBT, mientras que Au presenta un incremento en la densidad de corriente, una característica atribuida al equilibrio tautomérico de 2MBT, fenómeno que también podría ser el causante del desplazamiento del FCP hacia valores más negativos.

En virtud de los datos revelados por SECM y SVET, reportados en este trabajo, podemos concluir que las técnicas de microscopía electroquímica son herramientas valiosas que permiten una caracterización más precisa de la interacción metal-inhibidor.

También queda demostrada la importancia de la EQCM para la obtención de parámetros cinéticos que permiten caracterizar el mecanismo de adsorción y el espesor de las películas formadas.

Capítulo 4

Anexo 1: Fabricación y calibración de puntas de Sb

4.1. Fabricación del UME de antimonio

- Usando una llama, se introduce antimonio fundido a partir de polvo metálico en un capilar de cristal Pyrex utilizando succión, utilizando un sistema de elongación térmica Puller se estiran los capilares has obtener fibras rellenas de antimonio.
- Las fibras se introducen por la punta de una micro pipeta dejando 15 mm de la fibra fuera de la punta de la micro pipeta.
- El contacto eléctrico se establece utilizando mercurio líquido y un alambre de cobre los cuales se introducen por la parte superior de la micro pipeta (Fig. 4.1). Se utilizó adhesivo Loctite para sellar los extremos de la micro pipeta.

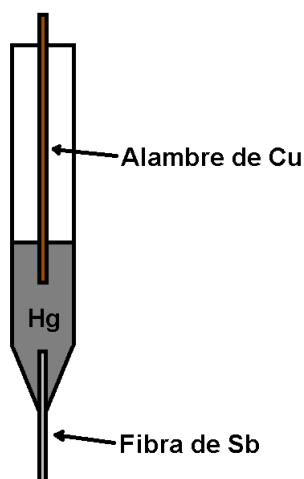


Figura 4.1: Esquema de un UME de Sb

4.2. Calibración del UME de Sb

Con la finalidad de determinar las distribuciones localizadas de pH en la solución cercana a la superficie metálica estudiada, el electrodo de antimonio fue calibrado midiendo la respuesta de potencial en función de la variación de pH, usando una secuencia de 8 soluciones buffer cubriendo el rango de 4 a 11 [123]. El proceso de calibración comienza en la solución más alcalina, exponiendo la punta secuencialmente a soluciones de mayor acidez. Finalmente el electrodo se reintrodujo en la solución buffer más alcalina para verificar la reproducibilidad de la respuesta de potencial. Utilizando los valores de potencial registrados en cada solución buffer, se crea la gráfica de calibración mostrada en la figura 4.2. El sistema muestra una buena relación lineal (Fig. 4.2, $E[\text{mV}] = -48.56\text{pH} - 64.18$ y $R^2 = 0.98$), con una pendiente de $-48.56 \text{ mV pH}^{-1}$.

pH	E [mV]
11	-591
10	-569
9	-501
8	-436
7	-396
6	-361
5	-324
4	-249

Tabla 4.1: Calibración de UME de Sb

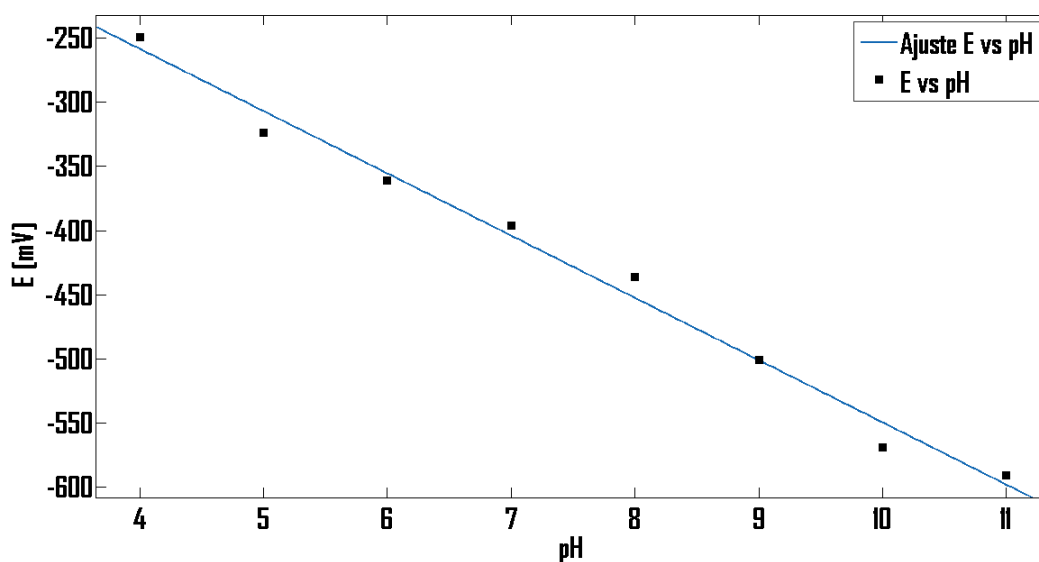


Figura 4.2: Gráfica de calibración para UME de Sb

Capítulo 5

Anexo 2: Platinización de la punta de la sonda vibratoria de SVET

Para que la punta sea un sensor activo, se debe crecer un depósito poroso de negro de platino en su extremo, de tal modo que el diámetro de la misma, originalmente $10\ \mu\text{m}$, resulte ser de unos $20\ \mu\text{m}$. Esto se realizará por electro reducción en una disolución de ácido hecloroplatínico, a preparar con las siguientes proporciones (para 15 mL):

- 14.75 mL de agua destilada
- 0.25 mL de acetato de plomo al 1 %
- 0.4 mL de ácido hecloroplatínico al 4 %

Esta disolución tiene un color amarillento y puede reciclarse a fin de economizar el producto gastado. La misma disolución puede emplearse para depositar negro de platino sobre electrodos a utilizar como referencias (Fig. 5.1). Para la platinización, deben introducirse en la disolución la punta sensor, y como contra electrodo uno de los referencias.

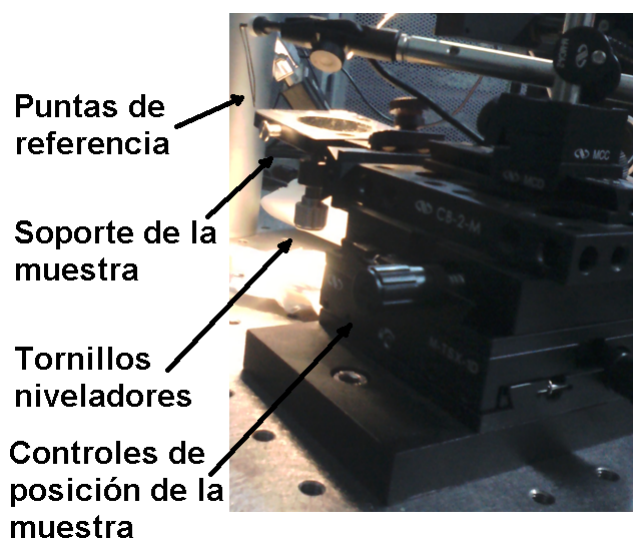


Figura 5.1: Distribución de controles y sujeta muestras de SVET

De forma opcional se puede observar a través de la cámara la punta durante la platinización para comprobar el crecimiento de negro de platino, lo cual solo es evidente la primera vez que

se hace con cada punta y enfocando la punta con la máxima escala óptica. No obstante, la verdadera señal indicativa de que el platinizado está correcto viene dada por el procedimiento que se describe a continuación.

5.1. Procedimiento de platinización

1. Los interruptores del preamplificador (Fig. 5.2) deben estar en posición MONITOR, PLATE y con la ganancia GAINX100.
2. Los interruptores del control de corriente del PSDA-2 (Fig. 5.3) deben estar en posición PLATE, inicialmente en OFF y con el dial en 0.0. El monitor de esta parte, también mostrado en la fotografía , debe estar en modo de visualizar corrientes (se leen en nanoamperios). Además la ganancia del PSDA-2 debe ser la máxima, esto es, 500 (se ajusta en la interfaz de conexión con el preamplificador figura 5.4).
3. Encender la fuente de corriente con polaridad negativa y ajustar el dial entre 1.5 y 2, manteniéndolo durante 30 segundos. La corriente alcanzará un valor de unos -200 nA. En este paso la punta forma una fina capa de platinizado sobre la que se depositará el que crecerá posteriormente a mayor velocidad, a fin de ofrecer mayor adhesión.
4. Aumentar la posición del dial hasta 5 ó 6 a velocidad media (la corriente mostrará un valor entre -800 y -1000 nA), manteniendo esta posición durante uno 20 segundos. En este momento debería verse un crecimiento de platinizado, al menos en una punta nueva o una que no tuviera recubrimiento de platino. La figura 5.5 muestra un ejemplo de dicho crecimiento.
5. Apagar la corriente y seleccionar un valor máximo en el dial. Aplicar unos 5 ó 6 pulsos de medio segundo con polaridad negativa (la corriente alcanzará los 1700 nA), con lo que se persigue formar un depósito más estable.

Por seguridad se recomienda, una vez apagada la fuente de corriente, llevar el dial a la posición original de 0.0.

De acuerdo al fabricante, si el extremo de la punta no colisiona con objeto alguno, este platinizado debería mantenerse estable incluso meses, simplemente sería necesario lavarla en HClO_4 . Tan solo es necesario que la capacitancia sea superior a 2 nF. Para comprobar si se cumple este requisito, seguir el procedimiento explicado a continuación.

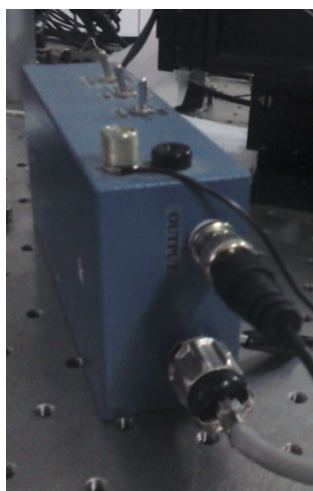


Figura 5.2: Preamplificador empleado en SVET



Figura 5.3: Panel de control del PSDA-2 utilizado en SVET



Figura 5.4: Interfaz de conexión del preamplificador

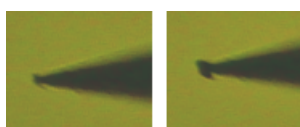


Figura 5.5: Crecimiento del depósito de negro de platino en la punta de la sonda

5.2. Comprobación de la capacitancia del depósito formado

Una vez realizado el depósito de negro de platino, debe comprobarse la capacitancia del mismo. El fabricante recomienda hacerlo en una disolución de NaCl 10 mM, pero no es necesario y puede usarse la misma disolución que hemos utilizado para el proceso de platinizado, o preferiblemente la que se vaya a usar durante el experimento. Para comprobar la capacitancia hacemos lo siguiente:

1. Introducimos en la disolución ambos electrodos de referencia mostrados en la figura 5.1.
2. El interruptor del preamplificador debe cambiarse a la posición TEST.
3. El interruptor del PSDA-2 ubicado en la interfaz de conexión con el preamplificador (Fig. 5.2), en modo PROBE (TEST).

Con ello, el canal del osciloscopio que tengamos conectado al PSDA-2 debe dar una respuesta típica de un condensador (Fig. 5.6). La capacidad del condensador se calcula como GANANCIA/SEÑAL(V). La ganancia tiene valor de 10.0, 1.0 ó 0.1, de tal manera que será 10.0 en el caso de tener seleccionado el valor máximo de X100 en el preamplificador y 500 en el PSDA-2, 1.0 en el caso de que uno de los dos tenga seleccionada la máxima y el otro la mínima, y 0.1 cuando ambos tengan seleccionada la ganancia mínima. En cuanto a la señal, se calcula como se ilustra en el dibujo anterior. El valor del cociente viene dado en nF, debiendo ser de al menos 2 nF para considerar la punta operativa.



Figura 5.6: Señal de respuesta de una sonda platinizada

Capítulo 6

Lista de publicaciones

El presente trabajo ha resultado en las siguientes publicaciones:

1. J.A. Ramírez and L. Veleva. Adsorption kinetics of benzothiazole and 2-mercaptobenzothiazole on microcrystalline gold and silver surfaces. *Solid State Phenomena*, 227:99-102, 2015.
2. J.A. Ramírez and L. Veleva. Direct measurement of the adsorption kinetics of 2-mercaptobenzothiazole on a microcrystalline copper surface. *Revista Metalurgía Madrid*, 52, 2016.
3. J.A. Ramírez-Cano, L. Veleva, R.M. Souto and B.M. Fernández-Pérez. SECM study of the pH distribution over Cu samples treated with 2-mercaptobenzothiazole in NaCl solution. *Electrochemistry Communications*, 78:60-63, 2017.
4. J.A. Ramírez-Cano, L. Veleva, R.M. Souto and B.M. Fernández-Pérez. Investigating metal-inhibitor interaction with EQCM and SVET: 3-amino-1,2,4-triazole on Au, Cu and Au-Cu galvanic coupling. *Materials and Corrosion*, 9999:1-10, 2017.
5. J.A. Ramírez-Cano, L. Veleva, R.M. Souto and B.M. Fernández-Pérez. SVET study of the interaction of 2-mercaptobenzothiazole corrosion inhibitor with Au, Cu and Au-Cu galvanic pair. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, 6:307-317, 2017.

“Quien no haya experimentado la irresistible atracción de la ciencia no podrá comprender su tiranía”. (Frankenstein, de Mary Shelly).

Bibliografía

- [1] R. Raichev, L. Veleva, and B. Valdez. *Corrosión de Metales y Degradación de Materiales*. Universidad Autónoma de Baja California, 2009.
- [2] G.H. Koch, M.P.H. Brongers, N.G. Thompson, Y.P. Virmani, and J.H. Payer. *Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States*. NACE International, 2002.
- [3] G. Schmitt, M. Schütze, G.F. Hays, W. Burns, E.-H. Han, A. Pourbaix, and G. Jacobson. *Global Needs for Knowledge Dissemination, Research, and Development in Materials Deterioration and Corrosion Control*. World Corrosion Organization, 2009.
- [4] C.O. Olivares Xometl. *Desarrollo de Inhibidores de Corrosión Derivados de α -Aminoácidos y β -Aminoalcoholes Usando Simulación Molecular y Técnicas Electroquímicas*, Tesis. IPN-ESIQIE, 2005.
- [5] R. Enríquez García. Proyecto infocab sb 202507. url: <http://prepa8.unam.mx/academia/colegios/quimica/infocab/unidad124.html>, 2015.
- [6] C. Martínez Ortiz. *Síntesis y Evaluación de Inhibidores de Corrosión Tipo Amido-Imidazolina*, Tesis. IPN-ESIQIE, 2001.
- [7] I.L. Rosenfeld. *Corrosion Inhibitors*. McGraw-Hill, 1991.
- [8] B.D. Craig. *Fundamental Aspects of Corrosion Films in Corrosion Science*. Springer, 1981.
- [9] J.A. Ramírez and L. Veleva. Adsorption kinetics of benzothiazole and 2-mercaptobenzothiazole on microcrystalline gold and silver surfaces. *Solid State Phenomena*, 227:99–102, 2015.
- [10] J.A. Ramírez and L. Veleva. Direct measurement of the adsorption kinetics of 2-mercaptobenzothiazole on a microcrystalline copper surface. *Revista Metalurgia Madrid*, 52, 2016.
- [11] M. Finšgar and D.K. Merl. An electrochemical, long-term immersion, and XPS study of 2-mercaptobenzothiazole as a copper corrosion inhibitor in chloride solution. *Corrosion Science*, 83:164–175, 2014.
- [12] L.P. Kazansky, I.A. Selyaninov, and Yu.I. Kuznetsov. Adsorption of 2-mercaptobenzothiazole on copper surface from phosphate solutions. *Applied Surface Science*, 258:6807–6813, 2012.
- [13] M.M. Antonijevic and M.B. Petrovic. Copper corrosion inhibitors. a review. *International Journal of Electrochemical Science*, 3:1–28, 2008.

- [14] R. Subramanian and V. Lakshminarayanan. Effect of adsorption of some azoles on copper passivation in alkaline medium. *Corrosion Science*, 44:535–554, 2002.
- [15] J.C. Marconato, L.O. Bulhoes, and M.L. Temperini. A spectroelectrochemical study of the inhibition of the electrode process on copper by 2-mercaptobenzothiazole in ethanolic solutions. *Electrochimica Acta*, 43:771–780, 1998.
- [16] M. Ohsawa and W. Suëtaka. Spectro-electrochemical studies of the corrosion inhibition of copper by mercaptobenzothiazole. *Corrosion Science*, 19:709–722, 1979.
- [17] D. Chadwick and T. Hashemi. Electron spectroscopy of corrosion inhibitors: surface films formed by 2-mercaptobenzothiazole and 2-mercaptobenzimidazole on copper. *Surface Science*, 89:649–659, 1979.
- [18] M. Finšgar. EQCM and XPS analysis of 1,2,4-triazole and 3-amino-1,2,4-triazole as copper corrosion inhibitors in chloride solution. *Corrosion Science*, 77:350–359, 2013.
- [19] W. Qafsaoui and H. Takenouti. Corrosion protection of 2024-T3 aluminium alloy by electro-polymerized 3-amino 1,2,4-triazole in sulphate solution containing chloride. *Corrosion Science*, 52:3667–3676, 2010.
- [20] A. Lesar and I. Milosešev. Density functional study of the corrosion inhibition properties of 1,2,4-triazole and its amino derivatives. *Chemical Physics Letters*, 483:198–203, 2009.
- [21] El-Sayed M. Sherif, R.M. Erasmus, and J.D. Comins. Corrosion of copper in aerated synthetic sea water solutions and its inhibition by 3-amino-1,2,4-triazole. *Journal of Colloid and Interface Science*, 309:470–477, 2007.
- [22] El-Sayed M. Sherif, R.M. Erasmus, and J.D. Comins. Effects of 3-amino-1,2,4-triazole on the inhibition of copper corrosion in acidic chloride solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 311:144–151, 2007.
- [23] Karima Es-Salah, M. Keddou, K. Rahmouni, A. Sghiri, and H. Takenouti. Aminotriazole as corrosion inhibitor of Cu-30Ni alloy in 3% NaCl in presence of ammoniac. *Electrochimica Acta*, 49:2771–2778, 2004.
- [24] M. Şahin, S. Bilgiç, and H. Yilmaz. The inhibition effects of some cyclic nitrogen compounds on the corrosion of the steel in NaCl mediums. *Applied Surface Science*, 195:1–7, 2002.
- [25] G.K. Gomma. Effect of azole compounds on corrosion of copper in acid medium. *Materials Chemistry and Physics*, 56:27–34, 1998.
- [26] N.K. Allam and A.A. Nazeer. A review of the effects of benzotriazole on the corrosion of copper and copper alloys in clean and polluted environments. *Journal of Applied Electrochemistry*, 39:961–969, 2009.
- [27] N.K. Allam. Thermodynamic and quantum chemistry characterization of the adsorption of triazole derivatives during Muntz corrosion in acidic and neutral solutions. *Applied Surface Science*, 253:4570–4577, 2007.
- [28] W.W. Frenier. Development and testing of a low toxicity acid corrosion inhibitor for industrial cleaning applications. paper no. 152. In *The NACE International Annual Conference and Exposition*, 1996.

- [29] M. Gough. Developments in high performance environmentally friendly corrosion inhibitors for the oil field. paper no. 104. In *The NACE International Annual Conference and Exposition*, 1999.
- [30] M. Gough. Further advances in the development of environmentally friendly corrosion inhibitors for the oil field. paper no. 338. In *The NACE International Annual Conference and Exposition*, 2000.
- [31] P. Atkins and J. De Paula. *Atkins Physical Chemistry*. Oxford University Press, 2006.
- [32] E. del V. León López. Medidas de defensa contra la corrosión. [urlhttp://medidasdedefensacontralacorrosion.blogspot.mx/2012/06/me-didas-de-proteccion-contr-la.html](http://medidasdedefensacontralacorrosion.blogspot.mx/2012/06/me-didas-de-proteccion-contr-la.html), 2015.
- [33] G.H. Koch and G.R. Ruschau. *Corrosion Control Methods and Services*. CC Technologies Laboratories, 2004.
- [34] NRF-030-PEMEX-2009. *Diseño, Contrucción, Inspección y Mantenimiento de Ductos Terrestres para Transporte y Recolección de Hidrocarburos*. PEMEX, 2009.
- [35] M.G. Fontana. *Corrosion Engineering*. McGraw-Hill, 1986.
- [36] J. Izquierdo, L. Nagy, J.J. Santana, G. Nagy, and R.M. Souto. A novel microelectrochemical strategy for the study of corrosion inhibitors employing the scanning vibrating electrode technique and dual potentiometric/amperometricoperation in scanning electrochemical microscopy:Application to the study of the cathodic inhibition by benzotriazole of the galvanic corrosion of copper coupled to iron. *Electrochimica Acta*, 58:707–716, 2011.
- [37] J. Izquierdo, J.J. Santana, S. González, and R.M. Souto. Scanning microelectrochemical characterization of the anti-corrosion performance of inhibitor films formed by 2-mercaptobenzimidazole on copper. *Progress in Organic Coatings*, 74:526–533, 2012.
- [38] H.G. Tompkins and S.P. Sharma. The interaction of imidazole benzimidazole and related azoles with a copper surface. *Surface Interface Anals*, 4:261–266, 1982.
- [39] S. Yoshida and H. Ishida. The effect of surface oxide layers on the oxidative behaviour of imidazole-treated copper. *Journal of Materials Science*, 19:2323–2335, 1982.
- [40] S. Yoshida and H. Ishida. The effect of chain length on the thermal stability of 2-alkylimidazoles on copper and 2-alkylimidazolato copper(ii) complexes. *Applied Surface Science*, 20:497–511, 1985.
- [41] V.S. Sastri. *Corrosion Inhibitors*. John Wiley & Sons, 1998.
- [42] F. Bentiss, M. Langrenee, L. Gengembre, and M. Traisnel. Inhibition of acidic corrosion of mild steel by 3,5-diphenyl-4H-1,2,4-triazole. *Applied Surface Science*, 161:194–202, 2000.
- [43] A. Chetouani, A. Aonuti, B. Hammouti, N. Benchat, T. Benhadda, and S. Kertit. Corrosion inhibitors for iron in hydrochloride acid solution by newly synthesised pyridazine derivatives. *Corrosion Science*, 45:1675–1684, 2003.
- [44] V. Jovancicevic, S. Ramachandran, and P. Prince. Inhibition of carbon dioxide corrosion of mild steel by imidazolines and their precursors. *Corrosion*, 55:449–455, 1999.

- [45] P. Fuentealba and O. Reyes. Correcting the atomic highest occupied orbital energy within an hybrid density functional model. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 48:115–118, 2003.
- [46] J. Zhang, Q. Zhang, H. Ren, W. Zhao, and H. Zhang. Inhibition performance of 2-mercaptobenzothiazole derivatives in CO₂ saturated solution and its adsorption behavior at Fe surface. *Applied Surface Science*, 253:7416–7422, 2007.
- [47] N. Khalil. Quantum chemical approach of corrosion inhibition. *Electrochimica Acta*, 48:2635–2640, 2003.
- [48] A. Kokalj, S. Peljhan, M. Finšgar, and I. Milosešev. What determines the inhibition effectiveness of ATA, BTAH and BTAOH corrosion inhibitors on copper? *Journal of the American Chemical Society*, 132:16657–16668, 2010.
- [49] E.E. Oguzie, Y. Li, S.G. Wang, and F. Wang. Understanding corrosion inhibition mechanisms, experimental and theoretical approach. *RSC Advances*, 1:866–873, 2011.
- [50] R. Subramanian and V. Lakshminarayanan. A study of kinetics of adsorption of alkanethiols on gold using electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 45:4501–4509, 2000.
- [51] R.K. Shervedani, A. Hatefi-Mehrjardi, and M.K. Babadi. Comparative electrochemical study of self-assembled monolayers of 2-mercaptobenzoxazole, 2-mercaptobenzothiazole and 2-mercaptobenzimidazole formed on polycrystalline gold electrode. *Electrochimica Acta*, 52:7051–7060, 2007.
- [52] G. Mu, X. Li, Q. Qu, and J. Zhou. Molybdate and tungstate as corrosion inhibitors for cold rolling steel in hydrochloric acid solution. *Corrosion Science*, 48:445–459, 2006.
- [53] Y. Zhou and Y. Zuo. The inhibitive mechanisms of nitrite and molybdate anions on initiation and propagation of pitting corrosion for mild steel in chloride solution. *Applied Surface Science*, 353:924–932, 2015.
- [54] F. Bentiss, M. Lebrini, H. Vezin, and M. Lagrenée. Experimental and theoretical study of 3-pyridyl-substituted 1,2,4-thiadiazole and 1,3,4-thiadiazole as corrosion inhibitors of mild steel in acidic media. *Materials Chemistry and Physics*, 87:18–23, 2004.
- [55] M.A. Elmorsi and A.M. Hassanein. Corrosion inhibition of copper by heterocyclic compounds. *Corrosion Science*, 41:2337–2352, 1999.
- [56] B.D.B. Tiu and R.C. Advincula. Polymeric corrosion inhibitors for the oil and gas industry: Design principles and mechanism. *Reactive and Functional Polymers*, 95:25–45, 2015.
- [57] P. Kern and D. Landolt. Adsorption of organic corrosion inhibitors on iron in the active and passive state. A replacement reaction between inhibitor and water studied with the rotating quartz crystal microbalance. *Electrochimica Acta*, 47:589–598, 2001.
- [58] C. Fruböse and K. Doblhofer. In situ quartz-microbalance study of the self-assembly and stability of aliphatic thiols on polarized gold electrodes. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 91:1949–1953, 1995.

- [59] B.P. Markhali, R. Naderi, M. Mahdavian, M. Sayebani, and S.Y. Arman. Electrochemical impedance spectroscopy and electrochemical noise measurements as tools to evaluate corrosion inhibition of azole compounds on stainless steel in acidic media. *Corrosion Science*, 75:269–279, 2013.
- [60] D.S. Karpovich and G.J. Blanchard. Direct measurement of the adsorption kinetics of alkanethiolate self-assembled monolayers on a microcrystalline gold surface. *Langmuir*, 10:3315–3322, 1994.
- [61] M. Özcan, R. Solmaz, G. Kardas, and I. Dehri. Adsorption properties of barbiturates as green corrosion inhibitors on mild steel in phosphoric acid. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 325:57–63, 2008.
- [62] W. Durnie, R. De Marco, A. Jeferson, and B. Kinsella. Development of a structure-activity relationship for oil field corrosion inhibitors. *Journal of Electrochemical Society*, 146:1751–1756, 1999.
- [63] A.J. McMahon. The mechanism of action of an oleic imidazoline based corrosion inhibitor for oilfield use. *Colloids and Surfaces*, 59:187–208, 1991.
- [64] T. Eicher, S. Hauptmann, and A. Speicher. *The Chemistry of Heterocycles*. WILEY-VCH, 2012.
- [65] G.W. Gribble and T.L. Gilchrist. *Progress in Heterocyclic Chemistry*. Pergamon, 1996.
- [66] F.A. Carey. *Organic Chemistry*. McGraw-Hill, 2006.
- [67] M.Th. Makhlof, S.A. El-Shatory, and A. El-Said. The synergistic effect of halide ions and some selected thiols as a combined corrosion inhibitor for pickling of mild steel in sulphuric acid solution. *Materials Chemistry and Physics*, 43:76–82, 1996.
- [68] Chemical Book. 2-mercaptobenzothiazole. url: http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB2853123.htm, 2017.
- [69] SIGMA-ALDRICH. Product specification 2-mercaptobenzothiazole. url: http://www.sigmaaldrich.com/Graphics/COFAInfo/SigmaSAPQM/SPEC/M3/M3302/M3302-BULK_____ALDRICH_.pdf, 2017.
- [70] NIST. 2-mercaptobenzothiazole. url: webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=149-30-4, 2017.
- [71] Dormer Laboratories Inc. 2-mercaptobenzothiazole. url: http://www.dormer.com/Allergens/PDF/P_InfoSp/M-003A.pdf, 2017.
- [72] NIST. 3-amino-1,2,4-triazole. url: webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=3-amino-1%2C2%2C4-triazole&Units=SI, 2017.
- [73] Insht. 3-amino-1,2,4-triazole. url: www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/601a700/nspn0631.pdf, 2017.
- [74] Pubchem. 3-amino-1,2,4-triazole. url: pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3-amino-1.2.4-triazole#section=Experimental-Properties, 2017.
- [75] The Brownfields and Land Revitalization Technology Support Center. Glossary adsorption. url: <https://brownfieldstsc.org/glossary.cfm?q=1>, 2017.

- [76] G.W. Castellan. *Fisicoquímica*. Fondo Educativo Interamericano, 1976.
- [77] D.M. Bastidas. Adsorption of benzotriazole on copper surfaces in a hydrochloric acid solution. *Surface and Interface Analysis*, 38:1146–1152, 2006.
- [78] Günter Sauerbey. Use of oscillating quartz for weighing thin layers and for microwaving. *Zeitschrift für Physik*, 155:206–222, 1959.
- [79] C.O.A. Olson and D. Landolt. Electrochemical quartz cristal microbalance. In P. Marcus and F. Mansfeld, editors, *Analytical Methods in Corrosion Science and Engineering*, chapter 19, pages 733–750. CRC Press, 2006.
- [80] M.D. Ward. Principles and applications of the electrochemical quartz crystal microbalance. In I. Rubinstein, editor, *Physical Electrochemistry Principles, Methods and Applications*, chapter 7, pages 293–338. Marcel Dekker, 2001.
- [81] A.J. Bard, Fu Ren F. Fan, J. Kwak, and O. Lev. Scanning electrochemical microscopy. introduction and principles. *Analytical Chemistry*, 61:132–138, 1989.
- [82] R.C. Engstrom, M. Weber, D.J. Wunder, R. Burgess, and S. Winqvist. Measurements within the diffusion layer using a microelectrode probe. *Analytical Chemistry*, 58:844–848, 1986.
- [83] A.J. Bard, F.-R. Fan, and M. Mirkin. Scanning electrochemical microscopy. In I. Rubinstein, editor, *Physical Electrochemistry Principles, Methods and Applications*, chapter 5, pages 209–242. Marcel Dekker, 2001.
- [84] M. Serrapede, G. Denuault, M. Sosna, G.L. Pesce, and R.J. Ball. Scanning Electrochemical Microscopy: Using the Potentiometric Mode of SECM To Study the Mixed Potential Arising from Two Independent Redox Processes. *Analytical Chemistry*, 85:8341–8346, 2013.
- [85] url: <http://www.princetonappliedresearch.com/Our-Products/Electrochemical-Scanning-System/SVET-Scanning-Vibrating-Electrode-Technique.aspx>, 2016.
- [86] J. Izquierdo, B.M. Fernández-Pérez, L. Martín-Ruíz, V. Mena, R. Rodríguez-Raposo, J.J. Santana, and R.M. Souto. Evaluation of the corrosion of steel by anodic processing in metasilicate solution using the scanning vibrating electrode technique. *Electrochimica Acta*, 178:1–10, 2015.
- [87] J. Izquierdo, L. Martín-Ruíz, B.M. Fernández-Pérez, L. Fernández-Mérida, J.J. Santana, and R.M. Souto. Imaging local surface reactivity on stainless steels 304 and 316 in acid chloride solution using scanning electrochemical microscopy and the scanning vibrating electrode technique. *Electrochimica Acta*, 134:167–175, 2014.
- [88] A. Alvarez-Pampliega, M.G. Taryba, K. Van den Bergh, J. De Strycker, S.V. Lamaka, and H. Terryn. Study of local Na^+ and Cl^- distributions during cut-edge corrosion of aluminum rich metal-coated steel by scanning vibrating electrode and micro-potentiometric techniques. *Electrochimica Acta*, 102:319–327, 2013.
- [89] J.J. Santana, J. González-Guzmán, J. Izquierdo, S. González, and R.M. Souto. Sensing electrochemical activity in polymer-coated metals during the early stages of coating degradation by means of the scanning electrode technique. *Corrosion Science*, 52:3924–3931, 2010.

- [90] R.S. Lillard. Scanning electrode techniques for investigating near-surface solution current densities. In P. Marcus and F. Mansfeld, editors, *Analytical Methods in Corrosion Science and Engineering*, chapter 15, pages 571–603. CRC Press, 2006.
- [91] F.L. Jaffe and R. Nuccitelli. An ultrasensitive vibrating probe for measuring steady extracellular currents. *The Journal of Cell Biology*, 63:614–628, 1974.
- [92] B.V.A. Rao, Md. I. Iqbal, and B. Shreedhar. Self-assembled monolayer of 2-(octadecylthiol) benzothiazole for corrosion protection of copper. *Corrosion Science*, 51:1441–1452, 2009.
- [93] B. Ramezanzadeh, S.Y. Arman, M. Mehdipour, and B.P. Markhali. Analysis of electrochemical noise (ECN) data in time and frequency domain for comparison corrosion inhibition of some azole compounds on Cu in 1.0 M H₂SO₄ solution. *Applied Surface Science*, 289:129–140, 2014.
- [94] J. Telegdi, A. Shaban, and E. Kálmán. EQCM study of copper and iron corrosion inhibition in presence of organic inhibitors and biocides. *Electrochimica Acta*, 45:3639–3647, 2000.
- [95] C. Eickes, J. Rosenmud, S. Wasle, K. Doblhofer, K. Wang, and K.G. Weil. The electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) in the studies of complex electrochemical reactions. *Electrochimica Acta*, 45:3623–3628, 2000.
- [96] A. Popova, M. Christov, and A. Zwetanova. Effect of the molecular structure on the inhibitor properties of azoles on mild steel corrosion in 1 M hydrochloric acid. *Corrosion Science*, 49:2131–2143, 2007.
- [97] P. Jing, M. Hou, P. Zhao, X. Tang, and H. Wan. Adsorption of 2-mercaptobenzothiazole from aqueous solution by organo-bentonite. *Journal of Environmental Science*, 25:1139–1144, 2013.
- [98] X. Wang, C. Liu, X. Li, F. Li, and S. Zhou. Photodegradation of 2-mercaptobenzothiazole in the γ -Fe₂O₃/oxalate suspension under uva light irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, 153:426–433, 2008.
- [99] J.R. Davis. *ASM Specialty Handbook: Copper and Copper Alloys*. ASM International, 2001.
- [100] A. Aballe, M. Bethencourt, F.J. Botana, M. Marcos, J. Pérez, and M.A. Rodríguez. Inhibidores de escaso impacto ambiental: sistemas basados en tierras raras. *Revista Metalurgia Madrid*, 33:363–369, 1997.
- [101] G. Schmitt. Application of inhibitors for acid media: Report prepared for the european federation of corrosion working party on inhibitors. *British Corrosion Journal*, 19:165–176, 1984.
- [102] M.A. Quraishi and D. Jamal. Corrosion inhibition by fatty acid oxadiazoles for oil well steel (N-80) and mild steel. *Materials Chemistry and Physics*, 71:202–205, 2001.
- [103] L.A. Godínez, Y. Meas, R. Ortega-Borges, and A. Corona. Los inhibidores de corrosión. *Revista Metalurgia Madrid*, 39:140–158, 2003.
- [104] K.F. Khaled, S.A. Fadel-Allah, and B. Hammouti. Some benzotriazole derivatives as corrosion inhibitors for copper in acidic medium: Experimental and quantum chemical molecular dynamics approach. *Materials Chemistry and Physics*, 117:148–155, 2009.

- [105] M. Behpour and N. Mohammadi. Investigation of inhibition properties of aromatic thiol self-assembled monolayer for corrosion protection. *Corrosion Science*, 65:331–339, 2012.
- [106] Y.C. Pan, Y. Wen, X.Y. Guo, P. Song, S. Shen, Y.P. Du, and H.F. Yang. 2-Amino-5-(4-pyridinyl)-1,3,4-thiadiazole monolayers on copper surface: Observation of the relationship between its corrosion inhibition and adsorption structure. *Corrosion Science*, 73:274–280, 2013.
- [107] D.A. Winkler, M. Breedon, A.E. Hughes, F.R. Burden, A.S. Barnard, T.G. Harvey, and I.Cole. Towards chromate-free corrosion inhibitors: structure-property models for organic alternatives. *Green Chemistry*, 16:3349–3357, 2014.
- [108] M.R. Jakeria, M.A. Fazal, and A.S.M.A. Haseeb. Effect of corrosion inhibitors on corrosiveness of palm biodiesel. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 50:56–62, 2015.
- [109] G. TrabANELLI and V. Carassiti. Mechanism and phenomenology of organic inhibitors. In M.G. Fontana and R.W. Staehle, editors, *Advances in corrosion science and technology*, chapter 3, pages 147–228. Plenum Press, 1970.
- [110] P. Morales-Gil, M.S. Walczack, R.A. Cottis, J.M. Romero, and R. Lindsay. Corrosion inhibitor binding in an acidic medium: Interaction of 2-mercaptobenizimidazole with carbon-steel in hydrochloric acid. *Corrosion Science*, 85:109–114, 2014.
- [111] R. Solmaz, E. Altunbas, and G. Kardas. Adsorption and corrosion inhibition effect of 2-((5-mercapto-1,3,4-thiadiazol-2-ylimino)methyl)phenol schiff base on mild steel. *Materials Chemistry and Physics*, 125:796–801, 2011.
- [112] I. Langmuir. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40:1361–1403, 1918.
- [113] A.W. Marczewski. Analysis of kinetic langmuir model. Part i: Integrated kinetic langmuir equation (IKL): A new complete analytical solution of the langmuir rate equation. *Lagmuir*, 26:15229–15238, 2010.
- [114] M. Haerifar and S. Azizian. An exponential kinetic model for adsorption at solid/solution interface. *Chemical Engineering Journal*, 215–216:65–71, 2013.
- [115] R.M. Souto, L. Fernández-Mérida, and S. González. Scm imaging of interfacial processes in defective organic coatings applied on metallic substrates using oxygen as redox mediator. *Electroanalysis*, 21:2640–2646, 2009.
- [116] Y. González-García, G.T. Burstein, S. González, and R.M. Souto. Imaging metastable pits on austenitic stainless steel in situ at the open circuit corrosion potential. *Electrochemistry Communications*, 6:637–642, 2004.
- [117] M.B. Jensen and D.E. Tallman. Application of scm to corrosion studies. In A.J. Bard and C.G. Zoski, editors, *Advances in corrosion science and technology*, pages 171–286. CRC Press, 2012.
- [118] R.M. Souto, Y. González-García, S. González, and G.T. Burstein. Damage to paint coatings caused by electrolyte immersion as observed in situ by scanning electrochemical microscopy. *Corrosion Science*, 46:2621–2628, 2004.

- [119] R.M. Souto, Y. González-García, and S. González. Characterization of coating systems by scanning electrochemical microscopy: Surface topology and blistering. *Progress in Organic Coatings*, 65:435–439, 2009.
- [120] A.M. Simoes, A.C. Bastos, M.G. Ferreira, Y. González-García, S. González, and R.M. Souto. Use of svet and secm to study the galvanic corrosion of an iron–zinc cell. *Corrosion Science*, 49:726–739, 2007.
- [121] J. Izquierdo, L. Nagy, S. González, J.J. Santana, J. Nagy, and R.M. Souto. Resolution of the apparent experimental discrepancies observed between svet and secm for the characterization of galvanic corrosion reactions. *Electrochemistry Communications*, 27:50–53, 2013.
- [122] J. Izquierdo, J.J. Santana, S. González, and R.M. Souto. Uses of scanning electrochemical microscopy for the characterization of thin inhibitor films on reactive metals: The protection of copper surfaces by benzotriazole. *Electrochimica Acta*, 55:8791–8800, 2010.
- [123] J. Izquierdo, L. Nagy, Á. Varga, J.J. Santana, G. Nagy, and R.M. Souto. Spatially resolved measurement of electrochemical activity and ph distributions in corrosion processes by scanning electrochemical microscopy using antimony microelectrode tips. *Electrochimica Acta*, 56:8846–8850, 2011.
- [124] J.A. Ramírez-Cano, L. Veleva, R.M. Souto, and B.M. Fernández-Pérez. SECM study of the pH distribution over Cu samples treated with 2-mercaptobenzothiazole in NaCl solution. *Electrochemistry Communications*, 78:60–63, 2017.
- [125] Y. Qiang, S. Zhang, S. Xu, and L. Yin. The effect of 5-nitroindazole as an inhibitor for the corrosion of copper in a 3.0% nacl solution. *RSC Advances*, 5:63866–63873, 2015.
- [126] B. Hammouti, A. Dafali, R. Touzani, and M. Bouachrine. Inhibition of copper corrosion by bipyrazole compound in aerated 3% nacl. *Journal of Saudi Chemical Society*, 16:413–418, 2012.
- [127] Y. Qiang, S. Zhang, S. Xu, and W. Li. Experimental and theoretical studies on the corrosion inhibition of copper by two indazole derivatives in 3.0% nacl solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 472:52–59, 2016.
- [128] S. Ogata, N. Kobayashi, T. Kitagawa, S. Shima, A. Fukunaga, C. Takatoh, and T. Fukuma. Nanoscale corrosion behavior of polycrystalline copper fine wires in dilute nacl solution investigated by in-situ atomic force microscopy. *Corrosion Science*, 105:177–182, 2016.
- [129] R. Chang. *Chemistry*. Mc Graw Hill Education, 2002.
- [130] X. G. Li, D. W. Zhang, Z. Y. Liu, Z. Li, C. W. Du, and C. F. Dong. Share corrosion data. *Nature*, 527:441–442, 2015.
- [131] A. Cook, G. Frankel, A. Davenport, T. Hughes, S. Gibbon, D. Williams, H. Bluhm, V. Maurice, S. Lyth, P. Marcus, D. Shoesmith, C. Wren, J. Wharton, G. Hunt, S. Lyon, T. Majchrowski, R. Lindsay, G. Williams, B.R. Oller, M. Todorova, S. Nixon, S.T. Cheng, J. Scully, A. Wilson, F. Renner, Y.H. Chen, C. Taylor, H. Habazaki, A. Michaelides, S. Morsch, P. Visser, L. Kyhl, and A. Kokalj. Corrosion control: general discussion. *Faraday Discussions*, 180:543–576, 2015.

- [132] M.O. Abdulazeez, A.K. Oyebamiji, and B. Semire. Dft-qsar studies on corrosion inhibition efficiency of derivatives of thiadiazole, oxadiazole and triazole. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, 5:248–262, 2016.
- [133] A. Brenna, F. Bolzoni, MP. Pedferri, and M. Ormellese. Corrosion inhibitors for reinforced concrete structures: a study of binary mixtures. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, 6:59–69, 2017.
- [134] Kh. Rahmani, R. Jadidian, and S. Haghtalab. Evaluation of inhibitors and biocides on the corrosion, scaling and biofouling control of carbon steel and copper-nickel alloys in a power plant cooling water system. *Desalination*, 393:174–185, 2016.
- [135] P.B. Raja, M. Ismail, S. Ghoreishiamiri, J. Mirza, M.C. Ismail, S. Kakooei, and A.A. Rahim. Reviews on Corrosion Inhibitors: A Short View. *Chemical Engineering Communications*, 203:1145–1156, 2016.
- [136] K. Khanari and M. Finšgar. Organic corrosion inhibitors for aluminum and its alloys in chloride and alkaline solutions: A review. *Arabian Journal of Chemistry*, 2016.
- [137] I.A. Arkhipushkin, Yu.E. Pronin, S.S. Vesely, and L.P. Kazansky. Electrochemical and xps study of 2-mercaptobenzothiazole nanolayers on zinc and copper surface. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, 3:78–88, 2014.
- [138] E. Cano, J.L. Polo, A. La Iglesia, and J.M. Bastidas. A Study on the Adsorption of Benzotriazole on Copper in Hydrochloric Acid Using the Inflection Point of the Isotherm. *Adsorption*, 10:219–225, 2004.
- [139] M.M. Antonijevic, S.M. Milic, and M. B. Petrovic. Films formed on copper surface in chloride media in the presence of azoles. *Corrosion Science*, 51:1228–1237, 2009.
- [140] Yu.I. Kuznetsov. Progress in the science of corrosion inhibitors. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, 4:15–34, 2015.
- [141] Yu.I. Kuznetsov. Organic corrosion inhibitors: where are we now? A review. part I. Adsorption. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, 4:284–310, 2015.
- [142] L. Guo, I.B. Obot, X. Zheng, X. Shen, Y. Qiang, S. Kaya, and C. Kaya. Theoretical insight into an empirical rule about organic corrosion inhibitors containing nitroge, oxygen and sulfur atoms. *Applied Surface Science*, 406:301–306, 2017.
- [143] V. Lakshminarayanan, R. Kannan, and S. R. Rajagopalan. Cyclic voltammetric behavior of certain copper-azole systems using carbon paste electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 364:79–86, 1994.
- [144] S. Rossi, M. Fedel, F. Deflorian, and M.C. Vadillo. Localized electrochemical techniques: Theory and practical examples in corrosion studies. *C. R. Chimie*, 11:984–994, 2008.
- [145] M.J. Franklin, D.C. White, and H.S. Isaacs. A study of carbon steel corrosion inhibition by phosphate ions and by an organic buffer using a scanning vibrating electrode. *Corrosion Science*, 33:251–260, 1992.
- [146] F. Thébault, B. Vuillemin, R. Oltra, K. Ogle, and C. Allely. Investigation of self-healing mechanism on galvanized steels cut edges by coupling SVET and numerical modeling. *Electrochimica Acta*, 53:5226–5234, 2008.

- [147] M. Reffass, R. Sabot, M. Jeannin, C. Berziou, and Ph. Refait. Effects of phosphate species on localised corrosion of steel in $\text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$ electrolytes. *Electrochimica Acta*, 54:4389–4396, 2009.
- [148] G. Williams, H.N. McMurray, and R. Grace. Inhibition of magnesium localised corrosion in chloride containing electrolyte. *Electrochimica Acta*, 55:7824–7833, 2010.
- [149] A.M. Simoes and J.C.S. Fernandes. Studying phosphate corrosion inhibition at the cut edge of coil coated galvanized steel using the svet and eis. *Progress in Organic Coatings*, 69:219–224, 2010.
- [150] S. Kallip, A.C. Bastos, M.L. Zheludkevich, and M.G.S. Ferreira. A multi-electrode cell for high-throughput svet screening of corrosion inhibitors. *Corrosion Science*, 52:3146–3149, 2010.
- [151] M. Taryba, S.V. Lamaka, D. Snihirova, M.G.S. Ferreira, M.F. Montemor, W.K. Wijting, S. Toews, and G. Grundmeier. The combined use of scanning vibrating electrode technique and micro-potentiometry to assess the self-repair processes in defects on “smart” coatings applied to galvanized steel. *Electrochimica Acta*, 56:4475–4488, 2011.
- [152] L.B. Coelho, M. Mouanga, M.E. Druart, I. Recloux, D. Cossement, and M.G. Olivier. A SVET study of the inhibitive effects of benzotriazole and cerium chloride solely and combined on an aluminium/copper galvanic coupling model. *Corrosion Science*, 110:143–156, 2016.
- [153] J.A. Ramírez-Cano, L. Veleva, R.M. Souto, and B.M. Fernández-Pérez. Investigating metal-inhibitor interaction with EQCM and SVET: 3-amino-1,2,4-triazole on Au, Cu and Au-Cu galvanic coupling. *Materials and Corrosion*, 9999:1–10, 2017.
- [154] J.A. Ramírez-Cano, L. Veleva, R.M. Souto, and B.M. Fernández-Pérez. Svet study of the interaction of 2-mercaptobenzothiazole corrosion inhibitor with au, cu and au-cu galvanic pair. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, 6:307–317, 2017.
- [155] F. Altaf, R. Qureshi, and S. Ahmed. Surface protection of copper by azoles in borate buffers-voltammetric and impedance analysis. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 659:134–142, 2011.
- [156] B.P. Markhali, R. Naderi, and M. Mahdavian. Characterization of corrosion inhibition performance of azole compounds through power spectral density of electrochemical noise. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 714:56–62, 2014.
- [157] S. Liu, J. Dong, W.W. Guan, J.M. Duan, R.Y. Jiang, Z.P. Feng, and W.J. Song. The synergistic effect of Na_3PO_4 and benzotriazole on the inhibition of copper corrosion in tetra-*n*-butylammonium bromide aerated aqueous solution. *Materials and Corrosion*, 63:1017–1025, 2012.
- [158] J. Penninger, K. Wippermann, and J.W. Schultze. Molecular structure and efficiency of triazole derivatives and other heterocyclics as corrosion inhibitors for copper. *Materials and Corrosion*, 38:649–659, 1987.
- [159] E. Otero and J.M. Bastidas. Study of two aqueous alkaline copper cleaning solutions and comparison with a conventional bath. *Materials and Corrosion*, 47:511–515, 1996.

-
- [160] E.S.M. Sherif, R.M. Erasmus, and J.D. Comins. Effects of 3-amino-1,2,4-triazole on the inhibition of copper corrosion in acidic chloride solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 311:144–151, 2007.
- [161] E.S.M. Sherif, R.M. Erasmus, and J.D. Comins. Corrosion of copper in aerated synthetic sea water solutions and its inhibition by 3-amino-1,2,4-triazole. *Journal of Colloid and Interface Science*, 309:470–477, 2007.
- [162] M.H. Palmer and D. Christen. An ab initio study of the structure, tautomerism and molecular properties of the C- and N-amino-1,2,4-triazoles. *Journal of Molecular Structure*, 705:177–187, 2004.