



**UNIVERSIDAD AUTONOMA DEL ESTADO DE  
MORELOS.**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS E INGENIERIA.**

---

EVALUACION A LA CORROSION DE UN INHIBIDOR EMPLEADO  
EN TUBERIA DE TRANSPORTE DE HIDROCARBUROS.

---

**TESIS**

**INGENIERIA MECANICA**

Presenta: Jesús Antonio Ramos Acevedo.

Director de tesis: Dr. Álvaro torres Islas.

---

# INDICE.

---

Introducción.

Objetivo

## CAPITULO I ANTECEDENTES.

### 1. Principios de corrosión.

- 1.1. Definición.
- 1.2. Tipos de corrosión.
- 1.3. Corrosión electroquímica.
- 1.4. Pasividad.

### 2. Técnicas electroquímicas para la evaluación de la corrosión.

- 2.1. Ruido electroquímico.
- 2.2. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

### 3. Protección interior de ductos con inhibidores.

## CAPITULO II PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

### 1. Propiedades del acero utilizado en la evaluación de los inhibidores.

2. Ensayos de corrosión utilizando la técnica de ruido electroquímico en la solución NACE con diferentes concentraciones de inhibidor.

2.1. Preparación de las muestras y las soluciones para los ensayos de corrosión utilizando la técnica de ruido electroquímico

2.2. Desarrollo de las pruebas de corrosión utilizando la técnica de ruido electroquímico.

3. Ensayos de corrosión utilizando la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica en la solución NACE con diferentes concentraciones de inhibidor.

3.1. Preparación de las muestras y las soluciones para los ensayos de corrosión utilizando la técnica de espectroscopia de impedancia

electroquímica

3.2. Desarrollo de las pruebas de corrosión utilizando la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica

### CAPITULO III. RESULTADOS.

1. Ensayos de corrosión utilizando la técnica de ruido electroquímico.
2. Ensayos de corrosión utilizando la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica

CONCLUSIONES.

REFERENCIAS.

---

## RESUMEN.

---

En este trabajo se reportan los resultados obtenidos de la evaluación de una carboxi-amido-imidazolina utilizada para inhibir la corrosión, por medio de las técnicas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE) y análisis de ruido electroquímico (ARE). Las pruebas se realizaron utilizando un acero microaleado para tubería de reciente desarrollo, en contacto con medios amargos, en presencia del inhibidor. El medio amargo utilizado simula la composición de una fase acuosa que se forma durante la producción y transporte de gas natural a 50 °C, sin la presencia de oxígeno. La remoción del oxígeno de la solución de prueba se logró al burbujearle un flujo de gas nitrógeno de alta pureza. El inhibidor se evaluó a cinco diferentes concentraciones en partes por millón (ppm). Los datos obtenidos mediante EIE y ARE fueron analizados y utilizados como indicadores para el monitoreo en el desarrollo de la película protectora generada por el inhibidor. Se encontró que la máxima eficiencia del inhibidor (EI), fue de aproximadamente 80%, lo cual se obtuvo con la adición del inhibidor en 5 y 10 ppm. Así mismo el inhibidor presento una buena persistencia en la superficie del acero, obedeciendo a un mecanismo de adsorción, el cual se puede explicar adecuadamente mediante el modelo de la isoterma de Temkin.

---

# INTRODUCCION.

---

El hombre, en su afán de lograr mejores condiciones de vida ha usado constantemente su ingenio durante su larga historia. Para lograr tal objetivo, mucho lo ha debido al uso de metales que ahora forman parte de nuestra vida cotidiana y, casi sin quererlo hemos creado una dependencia tal que seria imposible hablar del desarrollo y avance de la civilización moderna sin el uso de metales y aleaciones<sup>1</sup>.

Aun cuando lo olvidemos sabemos que en nuestra casa así como todos los demás edificios, están estructurados de acero, el cual actúa como un verdadero esqueleto que conforma, soporta y da resistencia a la construcción<sup>1</sup>.

Por todo esto podemos decir, sin temor a equivocarnos, que aun cuando se nos escape de la conciencia vivimos en una civilización basada en el metal y que por lo tanto requerimos que los materiales metálicos en los cuales está basada dicha civilización industrial sean estables en nuestra atmosfera terrestre y que al menos duren en uso varios años<sup>1</sup>.

Sin embargo, nosotros sabemos que las cosas no son así. Los metales se degradan inexorablemente con el tiempo desde muy diversas formas, dejan de ser funcionales, perdiendo sus propiedades decorativas o mecánicas. Algunos simplemente se disuelven en su totalidad en el medio que los envuelve<sup>1</sup>.

De lo que muy pocos nos percatamos es que el hombre desarrolla un esfuerzo grandioso para evitar que los metales de uso industrial, básico para la sociedad, se deterioren y vuelvan a su estado original.

El hombre invierte mucha energía para extraer el metal de los yacimientos encontrados en la tierra.

El hombre invierte grandes cantidades de energía termoquímica con el fin de liberar el hierro del oxígeno con la ayuda de coque (carbono), obteniéndose como productos de la liberación de bióxido de carbono, escoria y el hierro primario, también llamado arrabio.

Una manera alternativa para recuperar ciertos metales consiste en la descomposición de un electrolito por medio del paso de corriente eléctrica. Un electrolito es un medio iónico conductor de la electricidad. Puede ser una disolución acuosa de una sal conteniendo al metal de interés, por ejemplo sulfato de cobre, o bien la sal difundida u oxido de aluminio. Esta descomposición ocurrirá, como se mencionó, por el efecto del paso de una corriente eléctrica a través del electrolito, dando como principal producto el deposito, en uno de los electrodos, del metal que estamos interesados en recuperar. De esta y otras muchas maneras el hombre obtiene metal en forma libre, consumiendo por ello grandes cantidades de energía.

Industrialmente lo que hacemos hoy en día es suministrar al mineral o mena una cantidad de energía equivalente a la que la reacción cedió a través de mucho tiempo para pasar a la forma combinada. Al obtener una meta libre, volvemos al estado inicial. El metal libre, poseyendo una energía elevada y con fuertes tendencias a bajarla, tendera a estabilizarse, reaccionando con el medio ambiente y volviendo a su forma mineral original<sup>1</sup>.

Se puede decir, como generalización, que cuando mayor haya sido la cantidad de energía invertida en la obtención de un metal a partir de su mineral (térmica, eléctrica o de otro tipo), mayor será su tendencia a volver combinarse para estabilizarse<sup>1</sup>.

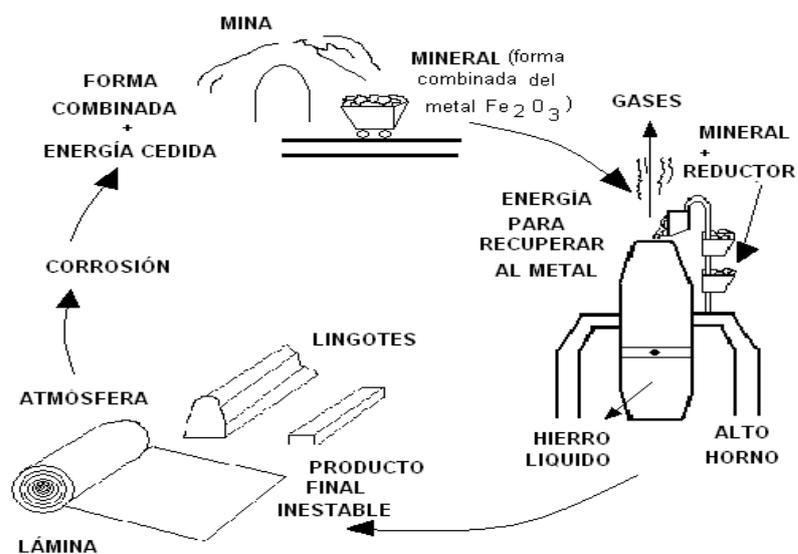


Figura1. Proceso de obtención de metales y aplicación de energía

Un pedazo de metal puede permanecer estable por un periodo indefinido, si es que se le mantiene en el vacío, es decir, en donde el metal no entre en contacto con ningún medio o sustancia, incluyendo al aire por supuesto. Parece ser que la gran mayoría de los metales adquieren esa estabilidad tan deseada solo cuando se les aísla del ambiente terrestre. Si este aislamiento no ocurre, los metales pueden reaccionar con el medio ambiente y formar compuestos tal como lo mencionamos anteriormente. Estos compuestos permanecen sobre la superficie del metal y son por lo general frágiles, de mal aspecto y fácilmente desprendibles, por ejemplo los óxidos del hierro, lo que origina una transformación continua del metal al repetirse periódicamente el proceso de oxidación<sup>1</sup>.

Existen muy diversas formas por las cuales un metal o aleación deja de ser útil a consecuencia de su inestabilidad frente al medio. El metal bien puede disolverse lentamente y llegar a transformarse totalmente en otra especie (corrosión uniforme).

Así mismo, los metales, bajo ciertas condiciones, pueden formar grietas y romperse catastrófica y súbitamente al estar sujetos simultáneamente a un medio agresivo y a un esfuerzo mecánico moderado (corrosión bajo tensión) También pueden ser atacados localizadamente en forma de pequeños agujeros profundos que avanzan rápidamente, llegando a perforar gruesas secciones de estructuras metálicas, haciendo a estas deficientes en sus propiedades mecánicas e inutilizándolas por completo (corrosión por picaduras).

Los metales también pueden sufrir de fatiga con la consecuente pérdida de resistencia cuando es sometido a esfuerzos periódicos (corrosión por fatiga) o fragilizarse súbitamente y ser inoperativos (fragilidad por hidrogeno).

Es bien sabido que la corrosión es uno de los problemas más serios en la industria del petróleo y gas natural. Las condiciones ambientales en los sistemas de transporte y distribución de petróleo y gas natural en campo pueden ser muy variadas, pero en general se pueden clasificar de la siguiente manera: Anaeróbicas, con alta concentración de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), salinidad, y

con la presencia de sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ). El control de la corrosión puede lograrse por varios métodos.

Por ello se emplean diversas técnicas de protección tales como la alteración superficial de los metales, consistente en crear o provocar una barrera protectora producto del mismo metal, como es el caso del anodizado. En este proceso el metal puesto a proteger se oxida electroquímicamente, es decir. Se le somete a condiciones tales, que produce una película superficial de óxido del mismo metal, óxido que por lo general es de apariencia agradable, transparente, duro y muy protector; ejemplo, el aluminio anodizado. Asimismo, un metal dado puede combinarse o alearse con otros metales, no tanto con el fin de conseguir una alteración benéfica en sus propiedades mecánicas, sino para mejorar su resistencia a algún tipo de corrosión.

Debido a que los procesos de corrosión son en esencia electroquímicos, es decir, transformaciones químicas que se llevan a cabo en presencia de diferencias de potencial eléctrico (también se puede alterar la velocidad de corrosión de un metal al modificar las diferencias de potencial eléctrico existentes). Así técnicas que tratan acerca de este sistema de protección metálica se les conoce como protección catódica y anódica<sup>1</sup>.

Sin embargo, la aplicación de inhibidores, es una de las alternativas más efectivas para la protección de las superficies metálicas contra la corrosión. Los inhibidores de la corrosión normalmente se basan en compuestos orgánicos, que al añadirse al medio corrosivo en concentraciones muy pequeñas pueden reducir en gran medida la velocidad de corrosión del metal o aleación expuesta.

El mecanismo más común de inhibición de estos compuestos, es mediante la adsorción sobre las superficies metálicas, aislándolas del medio corrosivo.<sup>2</sup> Generalmente, la eficiencia se incrementa añadiendo cantidades mayores de inhibidor hasta llegar a un estado, más allá del cual el incremento en la concentración es irrelevante en el aumento de la eficiencia. Singh y Ateya .<sup>3,4</sup> mostraron que la eficiencia en la inhibición de la corrosión se incrementa continuamente a medida que se incrementa la concentración de inhibidor. Sin embargo también encontraron que hasta cierto límite, generalmente una

concentración baja (concentración crítica), la eficiencia comienza a disminuir no importando la cantidad de inhibidor que se añada.

No obstante, dependiendo de la naturaleza del medio corrosivo, los inhibidores se comportan de manera diferente.

Recientemente se han hecho investigaciones, acerca del efecto del  $H_2S$ , en la aceleración de la disolución del hierro, utilizando la técnica de EIE (Espectroscopia de Impedancia Electroquímica) y técnicas potencioestáticas.<sup>5,6</sup> Como resultado de estas investigaciones, se ha propuesto un mecanismo para interpretar el comportamiento anódico del hierro en soluciones acuosas que contienen  $H_2S$ .<sup>7</sup> el cual está relacionado primero con una etapa de adsorción química, seguida sucesivamente por dos etapas de transferencia de carga.

Por otra parte, existen varias técnicas que pueden ser utilizadas para monitorear el comportamiento de un inhibidor. Sin embargo, pocas son capaces de generar un conocimiento fundamental de los procesos de corrosión y los mecanismos mediante los cuales actúan los inhibidores. La técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE) ha demostrado ser particularmente útil para estudiar el proceso de formación y destrucción de la película de inhibidor que se forma sobre la superficie de un metal y para monitorear su persistencia.<sup>8,9</sup> De la misma manera la técnica de Análisis de Ruido Electroquímico (ARE) ha demostrado ser muy útil para el monitoreo continuo de los procesos de corrosión y el comportamiento de los inhibidores.

# CAPÍTULO I

---

## ANTECEDENTES.

---

### 1. PRINCIPIOS DE CORROSION

#### 1.1. Definición

##### 1.1.1 CORROSION

Existen muchas definiciones para la corrosión. La más comúnmente aceptada es la siguiente:

Corrosión es el ataque destructivo de un metal por reacción química o electroquímica con su medio ambiente.

Nótese que hay otras clases de daños, como los causados por medios físicos. Ellos no son considerados plenamente corrosión, sino erosión o desgaste. Existen, además, algunos casos en los que el ataque químico va acompañado de daños físicos y entonces se presenta una corrosión-erosiva, desgaste corrosivo o corrosión por fricción.

Aun así, la corrosión es un proceso natural, en el cual se produce una transformación del elemento metálico a un compuesto más estable, que es un óxido.

La corrosión de los metales es en cierto sentido inevitable. La fuerza conductora que causa que un metal se oxide es consecuencia de su existencia natural en forma combinada (oxidada). Para alcanzar este estado metálico, a partir de su existencia en la naturaleza en forma de diferentes compuestos químicos (minerales), es necesario que el metal absorba y almacene una determinada cantidad de energía.

Esta energía le permitirá el posterior regreso a su estado original a través de un proceso de oxidación (corrosión). La cantidad energía requerida y almacenada varía de un metal a otro.

Es relativamente alta para metales como el magnesio, el aluminio y el hierro y relativamente baja para el cobre y la plata.

De las diversas operaciones que deben realizarse para extraer el metal del mineral, la primordial se puede resumir en una sola palabra: reducción. Inversamente, las transformaciones sufridas por el metal que retorna a su estado original, también pueden resumirse en: oxidación.

Según esto, la corrosión puede describirse en primer término como una reacción de oxidación, semejante por tanto a cualquier oxidación química. Por esto mismo, debe y puede ser regida por las leyes establecidas por la física y la química. Un metal sólo puede corroerse, o sea, pasar a un estado más oxidado, cuando es inestable con respecto a los productos formados por su corrosión. Esta inestabilidad puede preverse en términos energéticos.

La energía de un determinado sistema puede medirse en los términos de lo que se llama la energía libre. Se pueden presentar tres casos:

(a) La energía libre es positiva. El metal es activo y puede haber corrosión. Es el caso más frecuente entre los metales de uso común (hierro, aluminio y cinc).

(b) La energía libre es positiva, pero el metal en vez de presentar corrosión, permanece inatacado aparentemente. Se dice que metal está pasivo o pasivado.

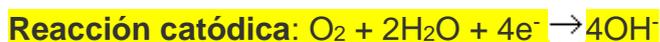
(c) La energía libre es cero o negativo. El metal es indiferente a los agentes agresivos habituales, no siendo posible ninguna reacción de corrosión. Es el caso de los metales nobles.

### 1.1.2 CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA

La corrosión es un proceso electroquímico en el cual un metal reacciona con su medio ambiente para formar óxido o algún otro compuesto. La celda que causa este proceso está compuesta esencialmente por tres componentes: un ánodo, un cátodo y un electrolito (la solución conductora de electricidad). El ánodo es el lugar donde el metal es corroído: el electrolito es el medio corrosivo; y el cátodo, que puede ser parte de la misma superficie metálica o de otra superficie metálica que esté en contacto, forma el otro electrodo en la celda y no es consumido por el proceso de corrosión. En el ánodo el metal corroído pasa a través del electrolito como iones cargados positivamente, liberando electrones que participan en la reacción catódica. Es por ello que la corriente de corrosión entre el ánodo y el cátodo consiste en electrones fluyendo dentro del metal y de iones fluyendo dentro del electrolito.

Aunque el aire atmosférico es el medio más común, las soluciones acuosas son los ambientes que con mayor frecuencia se asocian a los problemas de corrosión. En el término solución acuosa se incluyen aguas naturales, suelos, humedad atmosférica, lluvia y soluciones creadas por el hombre. Debido a la conductividad iónica de estos medios, el ataque corrosivo es generalmente electroquímico.

La definición de corrosión electroquímica es “el paso de electrones e iones de una fase a otra limítrofe constituyendo un fenómeno electródico, es decir, transformaciones materiales con la cooperación fundamental, activa o pasiva, de un campo eléctrico macroscópico. La corrosión electroquímica involucra dos reacciones de media celda, una reacción de oxidación en el ánodo y una reacción de reducción en el cátodo. Por ejemplo para la corrosión del hierro en el agua con un pH cercano a neutralidad, estas semireacciones pueden representarse de la siguiente manera:



Por supuesto que existen diferentes reacciones anódicas y catódicas para los diferentes tipos de aleaciones expuestas en distintos medios.

## **1.2 TIPOS DE CORROSIÓN**

Debemos ver los diversos tipos de corrosión que existen. Los tipos de corrosión se pueden clasificar de la siguiente manera:

### **1.2.1 Corrosión General o Uniforme**

Es aquella corrosión que se produce con el adelgazamiento uniforme producto de la pérdida regular del metal superficial. A su vez, esta clase de corrosión se subdivide en otras:

#### **Corrosión Atmosférica**

De todas las formas de corrosión, la atmosférica es la que produce mayor cantidad de daños en el material y en mayor proporción. Grandes cantidades de metal de automóviles, puentes o edificios están expuestas a la atmósfera y por lo mismo se ven atacados por oxígeno y agua. La severidad de esta clase de corrosión se incrementa cuando la sal, los compuestos de sulfuro y otros contaminantes atmosféricos están presentes.

Para hablar de esta clase de corrosión es mejor dividirla según ambientes. Los ambientes atmosféricos son los siguientes:

#### **Corrosión Industrial**

Son los que contienen compuestos sulfurosos, nitrosos y otros agentes ácidos que pueden promover la corrosión de los metales. En adición, los ambientes industriales contienen una gran cantidad de partículas aerotransportadas, lo que produce un aumento en la corrosión.

#### **Corrosión Rural**

En estos ambientes se produce la menor clase de corrosión atmosférica, caracterizada por bajos niveles de compuestos ácidos y otras especies agresivas.

Existen factores que influyen la corrosión atmosférica. Ellos son la Temperatura, la Presencia de Contaminantes en el Ambiente y la Humedad.

## Corrosión Galvánica

La corrosión Galvánica es una de las más comunes que se pueden encontrar. Es una forma de corrosión acelerada que puede ocurrir cuando metales distintos (con distinto par redox) se unen eléctricamente en presencia de un electrolito (por ejemplo, una solución conductora). Figura 2

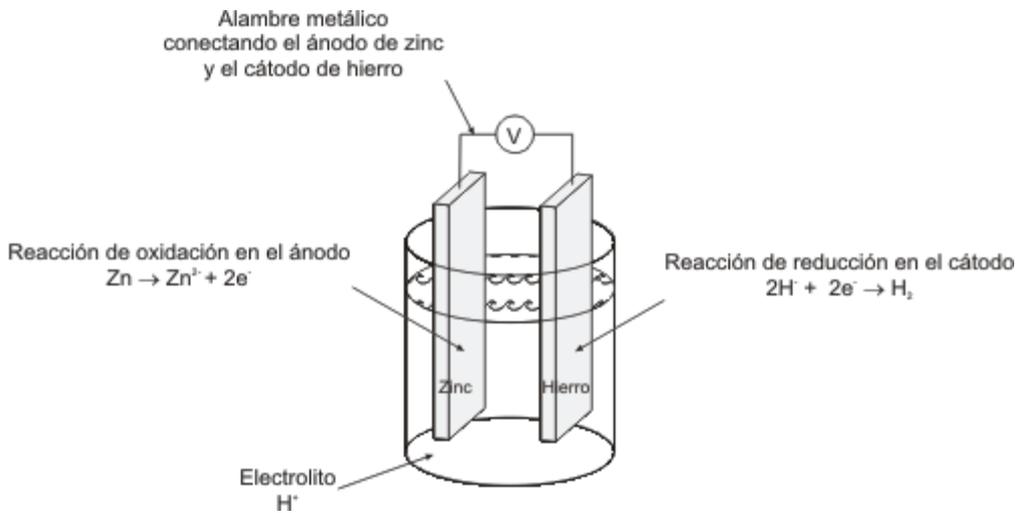


Figura 2. Celda electroquímica

El ataque galvánico puede ser uniforme o localizado en la unión entre aleaciones, dependiendo de las condiciones. La corrosión galvánica puede ser particularmente severa cuando las películas protectoras de corrosión no se forman o son eliminadas por erosión.

Esta forma de corrosión es la que producen las Celdas Galvánicas. Sucede que cuando la reacción de oxidación del ánodo se va produciendo se van desprendiendo electrones de la superficie del metal que actúa como el polo negativo de la pila (el ánodo) y así se va produciendo el desprendimiento paulatino de material desde la superficie del metal. Este caso ilustra la corrosión en una de sus formas más simples.

Quizá la problemática mayor sobre corrosión esté en que al ser este caso bastante común se presente en variadas formas y muy seguido. Por ejemplo, la corrosión de tuberías subterráneas se puede producir por la formación de una pila galvánica en la cual una torre de alta tensión interactúa con grafito solidificado y soterrado, con un terreno que actúe de alguna forma como solución conductora.

### **Corrosión por Metales Líquidos**

La corrosión con metales líquidos corresponde a una degradación de los metales en presencia de ciertos metales líquidos como el Zinc, Mercurio, Cadmio, etc. Ejemplos del ataque por metal líquido incluyen a las Disoluciones Químicas, Aleaciones Metal-a-Metal (por ejemplo, el amalgamamiento) y otras formas.

### **Corrosión expuesta a Altas Temperaturas**

Algunos metales expuestos a gases oxidantes en condiciones de muy altas temperaturas, pueden reaccionar directamente con ellos sin la necesaria presencia de un electrolito. Este tipo de corrosión es conocida como Empañamiento, Escamamiento o Corrosión por Altas Temperaturas.

Generalmente esta clase de corrosión depende directamente de la temperatura. Actúa de la siguiente manera: al estar expuesto el metal al gas oxidante, se forma una pequeña capa sobre el metal, producto de la combinación entre el metal y el gas en esas condiciones de temperatura. Esta capa o “empañamiento” actúa como un electrolito “sólido”, el que permite que se produzca la corrosión de la pieza metálica mediante el movimiento iónico en la superficie.

Algunas maneras de evitar esta clase de corrosión son las siguientes:

- Alta estabilidad termodinámica, para generar en lo posible otros productos para reacciones distintas.
- Baja Presión de Vapor, de forma tal que los productos generados sean sólidos y no gases que se mezclen con el ambiente.

La corrosión por Altas Temperaturas puede incluir otros tipos de corrosión, como la Oxidación, la Sulfatación, la Carburización, los Efectos del Hidrógeno, etc.

### 1.2.2 Corrosión Localizada

La segunda forma de corrosión, en donde la pérdida de metal ocurre en áreas discretas o localizadas.

Al igual que la General/Uniforme, la corrosión Localizada se subdivide en otros tipos de corrosión. A continuación, veremos los más destacados.

### 1.2.3 Corrosión por Fisuras

La corrosión fisuras es la que se produce en pequeñas cavidades o huecos formados por el contacto entre una pieza de metal igual o diferente a la primera, o más comúnmente con un elemento no- metálico. En las fisuras de ambos metales, que también pueden ser espacios en la forma del objeto, se deposita la solución que facilita la corrosión de la pieza. Se dice, en estos casos, que es una corrosión con ánodo estancado, ya que esa solución, a menos que sea removida, nunca podrá salir de la fisura.

Además, esta cavidad se puede generar de forma natural producto de la interacción iónica entre las partes que constituyen la pieza. Figura 3

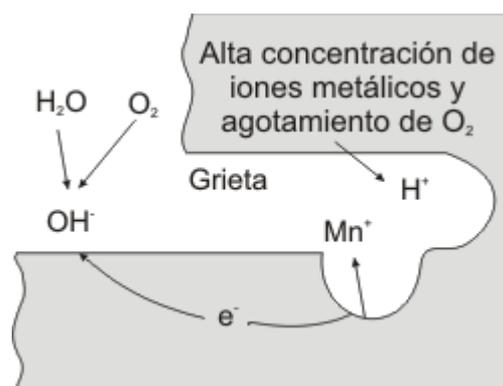


Figura 3.-Corrosión por fisuras

Algunas formas de prevenir esta clase de corrosión son las siguientes:

- rediseño del equipo o pieza afectada para eliminar fisuras.
- cerrar las fisuras con materiales no-absorbentes o incorporar una barrera para prevenir la humedad.
- prevenir o remover la formación de sólidos en la superficie del metal.

#### 1.2.4 Corrosión por Picadura

Es altamente localizada, se produce en zonas de baja corrosión generalizada y el proceso (reacción) anódico produce unas pequeñas “picaduras” en el cuerpo que afectan. Puede observarse generalmente en superficies con poca o casi nula corrosión generalizada. Ocurre como un proceso de disolución anódica local donde la pérdida de metal es acelerada por la presencia de un ánodo pequeño y un cátodo mucho mayor.

Esta clase de corrosión posee algunas otras formas derivadas:

- **Corrosión por Fricción:** es la que se produce por el movimiento relativamente pequeño (como una vibración) de 2 sustancias en contacto, de las que una o ambas son metales. Este movimiento genera una serie de picaduras en la superficie del metal, las que son ocultadas por los productos de la corrosión y sólo son visibles cuando ésta es removida.
- **Corrosión por Cavitación:** es la producida por la formación y colapso de burbujas en la superficie del metal (en contacto con un líquido). Es un fenómeno semejante al que le ocurre a las caras posteriores de las hélices de los barcos. Genera una serie de picaduras en forma de panal.
- **Corrosión Selectiva:** es semejante a la llamada Corrosión por Descincado, en donde piezas de Zinc se corroen y dejan una capa similar a la aleación primitiva. En este caso, es selectiva porque actúa sólo sobre metales nobles como al Plata-Cobre o Cobre-Oro. Quizá la parte más nociva de esta clase de ataques está en que la corrosión del metal involucrado genera una capa que recubre las picaduras y hace parecer al metal corroído como si no lo estuviera, por lo que es muy fácil que se produzcan daños en el metal al someterlo a una fuerza mecánica.

#### 1.3. PASIVIDAD

La pasividad es la tendencia de ciertos metales de formar una capa o película de óxido resistente en su superficie, la cual lo protege reduciendo en gran medida el nivel de corrosión. La pasividad puede ser de dos tipos: pasividad química y mecánica La pasividad química aparece en los llamados metales pasivantes,

muchos de los cuales son "metales de transición", por ejemplo, el hierro, platino, cromo, molibdeno, tungsteno, titanio y el circonio.

Incluso algunos que no son metales de transición, como el aluminio, se pasivan. Este tipo de pasividad, aparece como una capa delgada e invisible pero muy densa. Esta película semiconductor de óxido del metal sobre su superficie, desplaza el potencial de electrodo del metal de 0.5 a 2V en sentido positivo<sup>10</sup>. La pasividad mecánica puede ocurrir en los entornos en los que sea favorable la precipitación de sales sólidas sobre la superficie metálica. La causa de la reducción en el nivel de corrosión en este caso es una capa de sal gruesa, pero porosa, por lo general no conductora.

Este tipo de pasividad se presenta por ejemplo cuando el plomo está inmerso en ácido sulfúrico, el magnesio en soluciones acuosas con presencia de fluoruro, y la plata en soluciones de cloruro, también las películas fosfatadas y de carbonato de calcio en la superficie del acero, inmerso en un medio acuoso pueden ser consideradas como pasividad mecánica.

La pasividad mecánica en los metales que se mencionan con anterioridad es un fenómeno que en general, figura en un gran número de medios ambientes. La invisibilidad natural y la protección a la corrosión que confieren las películas delgadas de óxido sobre determinados metales, tales como, el aluminio, magnesio y tungsteno pueden ser engrosadas para proporcionar una mayor protección mediante un tratamiento electroquímico llamado anodizado.

La figura 4 muestra la curva de polarización anódica del hierro en ácido sulfúrico 1M en el exterior, sin un estado de equilibrio, se desarrolla el potencial de corrosión.

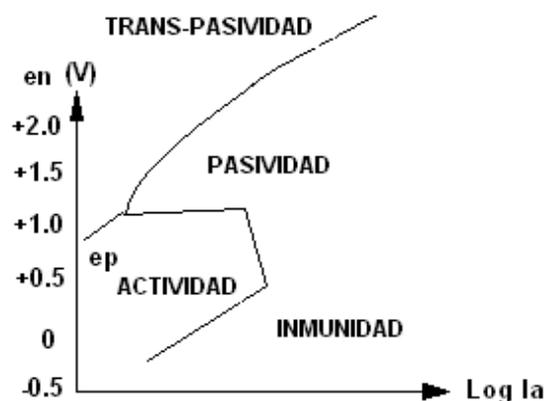


Figura 4. Esquema anódico de la curva de polarización para el acero en ácido sulfúrico.

## 2.-TECNICAS ELECTROQUIMICAS PARA LA EVALUACION DE LA CORROSION

### 2.1 RUIDO ELECTROQUIMICO

Es un término común que significa sonido no deseado, en términos científicos es aquello que no puede ser explicado con relación a la variabilidad de las mediciones obtenidas en el experimento.

En el estudio del ruido electroquímico no se trata con señales audibles, sino con las oscilaciones en el potencial y corriente electroquímica. El ruido electroquímico en potencial se define como las oscilaciones estocásticas del potencial electroquímico de un electrodo respecto a un electrodo de referencia, mientras que el ruido electroquímico en corriente es la oscilación estocástica de una corriente electroquímica. <sup>11</sup>

#### 2.1.1 MEDICIÓN DE RUIDO Y EL POTENCIAL ELECTROQUÍMICO

El ruido en potencial se realiza a través de la medición de las oscilaciones del potencial de corrosión respecto a un electrodo de referencia, o bien de un electrodo nominalmente idéntico. El ruido en corriente se obtiene dividiendo las oscilaciones de la corriente entre los dos electrodos idénticos o de un solo electrodo bajo control potencia estático.

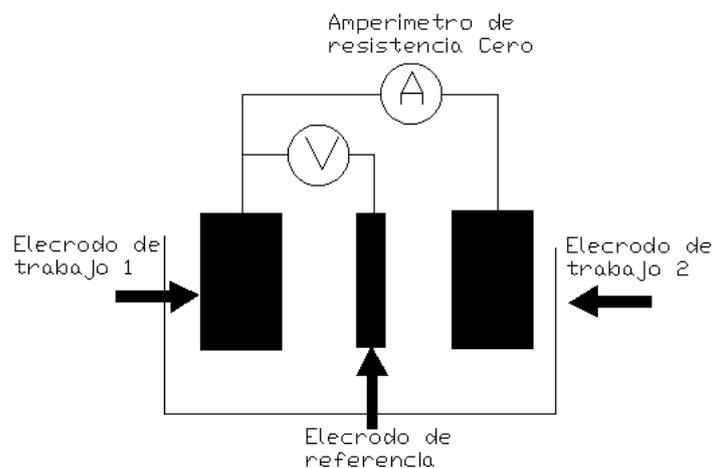


Figura 5.-Medición de Ruido electroquímico

La medición simultánea permite obtener por analogía con la ley de ohm la resistencia de ruido electroquímico y mediante análisis espectral la impedancia de ruido electroquímico.

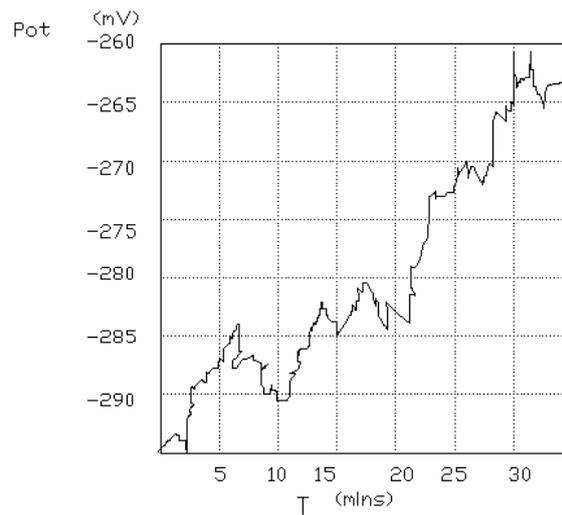


Figura 6.-Serie de potencial – tiempo

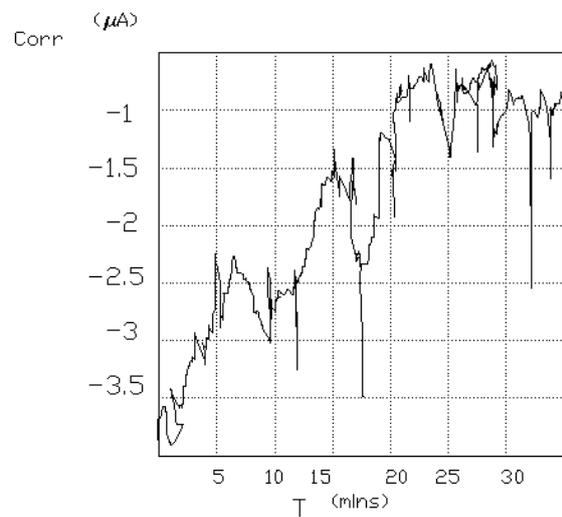


Figura 7.-Serie de corriente-tiempo

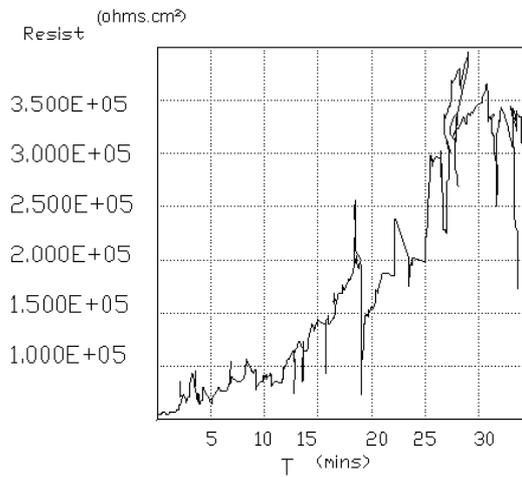


Figura 8.-Serie de resistencia

Esta resistencia es equivalente a la resistencia de polarización, y en ella se incluyen oscilaciones debidas a la transferencia de carga (cinética electroquímica, o bien por ejemplo oscilaciones de la resistencia de la solución debidas a la nucleación, el crecimiento y desprendimiento de burbujas.

### 2.1.2 CARACTERÍSTICAS DEL RUIDO ELECTROQUÍMICO

La mayor información se obtiene de las oscilaciones de baja frecuencia, menor de 10 Hertz. Y la amplitud de las oscilaciones es pequeña, siendo sus desviaciones estándar del orden de  $\mu\text{V}$  a  $\text{mV}$  para el ruido electroquímico, el potencial de  $\text{nA}$  a  $\mu\text{A}$  para el ruido electroquímico en corriente. El límite inferior de sensibilidad está determinado por el ruido del instrumento.

### 2.1.3 INFORMACIÓN DEL RUIDO ELECTROQUÍMICO

En la **serie de potencial/corriente-tiempo** o simplemente series de tiempo, se observa que se puede dividir por lo menos en dos partes el comportamiento registrado presente en la serie de tiempo. La primera parte es el comportamiento para un período largo que consiste en un decaimiento transitorio o corrimientos de la señal de potencial, a medida que se desarrolla el producto de corrosión o película sobre la superficie la cual suministró una barrera creciente al oxígeno. La segunda parte o característica de la serie de tiempo presenta oscilaciones a una escala de tiempo menor en su estructura.

El ruido electroquímico permite obtener información acerca de la cinética de la reacción, o sea la velocidad de corrosión, siendo posible la identificación del tipo de corrosión ya sea: uniforme, generalizada o localizada.

#### **2.1.4 TÉCNICAS DE REGISTRO**

La técnica analógica de registro continuo más sencilla es simplemente utilizando un graficador, aunque este enfoque es limitado ya que no es posible el análisis de la señal. Otro enfoque es el de la adquisición discreta de datos muestreados, con la utilización de técnicas digitales.

El ancho de banda de la señal está limitado en altas frecuencias por el llamado límite de Nyquist y en baja frecuencia por el inverso del tiempo de duración de la serie tiempo, se puede obtener información redundante en altas frecuencias por el muestreo demasiado rápido, requiriendo la señal un filtrado y antes de realizar el muestreo.

#### **2.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA**

La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) es un método electroquímico utilizado en el estudio de corrosión, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna que es aplicada a un electrodo, determinando la respuesta correspondiente.

En el procedimiento experimental de EIS más comúnmente usado, se aplica una pequeña señal de potencial ( $E$ ) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente ( $I$ ) a diferentes frecuencias, no obstante, en ciertas circunstancias, es posible aplicar una señal pequeña de corriente y medir la respuesta en potencial del sistema. Así, el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial- tiempo y corriente- tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina "espectro de impedancia".

En el caso de los estudios de corrosión utilizando la técnica de EIS, los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos,

compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitancias(C), inductancias (L). Combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos. Estos circuitos eléctricos son denominados circuitos eléctricos equivalentes.

La impedancia es un término que describe la resistencia eléctrica, utilizadas en los circuitos de corriente alterna. En el circuito de corriente directa es la relación entre la corriente y el potencial instada por la ley de ohm.

Ecuación (1)  $E = IR$

En donde E es el valor del voltaje en Volts, I en Amperes y R en Ohms. En el caso de señal alterna la expresión equivalente es la siguiente:

Ecuación (2)  $E=IZ$

En la ecuación dos Z representa la impedancia del circuito, con unidades de ohm. Es necesario hacer notar que a diferencia de la resistencia, la impedancia el circuito de CA depende de la frecuencia de la señal que sea aplicada. La frecuencia de un sistema de CA se expresa en unidades de Hertz o número de ciclos por segundo.

De esta manera, es posible definir la admitancia (Y) de un circuito de CA. La admitancia es el recíproco de la impedancia y es un parámetro de importancia, en los cálculos matemáticos que involucra la técnica y por otra parte, los equipos usados en estudios de EIS miden en realidad la admitancia.

Ecuación [3]  $Y = \frac{1}{Z} = \frac{1}{E}$

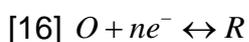
La impedancia de un sistema a cada frecuencia está definida por la razón entre la amplitud de la señal de corriente alterna y la amplitud de la señal de potencial alterno y el ángulo de fase. Un listado de estos parámetros a diferentes frecuencias constituye el “espectro de impedancia”. El desarrollo matemático de

la teoría que fundamenta la técnica de EIS permite describir la impedancia de un sistema en términos de un componente real y un componente imaginario (asociado a la raíz cuadrada y de-1)

### **2.2.2 IMPEDANCIA DE UNA REACCIÓN SIMPLE DE TRANSFERENCIA DE CARGA.**

Considerando el sistema electroquímico más sencillo de analizar es, una reacción rápida al equilibrio, con potencial de equilibrio  $E_e$  y corriente neta cero. Bajo una excitación alterna de baja amplitud (menor a 5mV), la corriente neta sigue siendo igual a cero y la relación entre la corriente y el potencial puede considerarse lineal.

Considerando la siguiente reacción electroquímica, en la cual tanto los reactivos (O) como los productos (R) son solubles:



Con el fin de valorar la respuesta a la excitación alterna son necesarios dos tipos de información:

- a) Las velocidades de reacción en cada sentido (oxidación y reducción) o bien, la densidad de corriente de intercambios ( $i_o$ ). Es necesario mencionar que este último parámetro es, usualmente, un dato que desea obtenerse a partir de los resultados de los ensayos de EIS.
- b) Las velocidades de difusión de las especies O y R en la vecindad de electrodo de trabajo, en función del tiempo durante el ciclo alterno.

Cuando la señal alterna se aplica, en primera instancia se crea una capa de difusión que depende del tiempo. Debido a que la corriente neta que circula en el sistema es cero, el estado estacionario se alcanza después de unos cuantos

ciclos. Esta situación de difusión doble y electroquímica ha sido resuelta de la siguiente manera.

Considerando que la impedancia puede ser expresada como una combinación en serie de una resistencia y un capacitor (ver figura 14), se puede demostrar que:

$$[17] R_s = R_{ct} + \frac{\sigma}{\omega^{1/2}}$$

$$[18] C_s = \frac{1}{\sigma\omega^{1/2}}$$

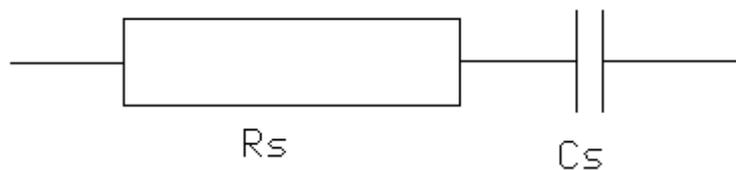


Figura 14. Arreglo en serie de resistencia (Rs) y pseudo capacitancia (Cs)

$R_{ct}$  se denomina a la " resistencia de transferencia de carga " y  $C_s$  es una pseudo capacitancia. Recordando que en la vecindad del potencial de  $E_e$ , la relación entre la corriente y el potencial puede considerarse lineal, se puede demostrar que para una difusión hacia una superficie plana:

$$[19] R_{ct} = \frac{RT}{nFi_o} \quad \text{Y} \quad [20] \sigma = \frac{RT}{2^{1/2} n^2 F^2 AD^{1/2}} \left[ \frac{1}{C_{b,O}} + \frac{1}{C_{b,R}} \right]$$

En donde A es el área del electrodo, D es el coeficiente de difusión para las especies en solución,  $C_{b,O}$  es la concentración en el seno de la solución de la especie O y  $C_{b,R}$  es la concentración en el seno de la solución de la especie R. Por lo tanto  $R_{ct}$  es un parámetro que está determinado por la corriente de intercambio ( $i_o$ ) y por lo tanto por las velocidades de reacción de oxidación y reducción. Por otra parte, está relacionado con los parámetros de difusiones del sistema.

Es posible demostrar que:

$$[21] R_s - \frac{1}{\omega C_s} = R_{ct} = \frac{RT}{nFi_o}$$

Por lo tanto, un gráfico de  $R_s$  contra  $1/\omega^{1/2}$ , para el sistema en cuestión, debe de producir una línea recta dependiente  $s$  y ordenada al origen igual a  $R_{ct}$  a partir, de la cual el valor de  $(i_o)$  puede ser estimado.

La impedancia total del sistema ( $Z$ ), estará dada por:

$$[22] Z = R_s + \frac{1}{j\omega C_s} = R_{ct} + \frac{\sigma}{\omega^{1/2}} + \frac{\sigma}{j\omega^{1/2}}$$

La ecuación [22] es la suma de los términos. Un primer término resistivo simple, el cual es pequeño cuando  $(i_o)$  es grande (ver [15]) y un segundo término que pueden ser considerado como una resistencia dependiente de la frecuencia. Este último término se denomina "impedancia de Warburg". Cuando  $R_{ct}$  se aproxima a cero, entonces, la impedancia total del sistema es igual a  $Z_w$ . La magnitud de  $Z_w$  estará dada por:

$$[23] |Z_w| = \left[ \left( \frac{\sigma}{\omega^{1/2}} \right)^2 + \left( \frac{\sigma}{\omega^{1/2}} \right)^2 \right]^{1/2} = \left( \frac{2}{\omega} \right)^{1/2} \sigma$$

Ya que tanto el componente real como el componente complejo de  $Z_w$  son iguales, esta impedancia se caracteriza por ángulo de fase constante e igual a  $\pi/4 = 45^\circ$ , independiente de la frecuencia.

La magnitud relativa de  $R_{ct}$  y  $Z_w$  a una frecuencia dada entre el control por transferencia de carga y el control por difusión del proceso electroquímico. Si el valor de  $i_o$  es muy grande entonces  $R_{ct} \rightarrow 0$  y será muy difícil de medir, de tal manera que, sólo la impedancia de Warburg podrá ser observada. Por otra parte,

una reacción electroquímica lenta tendrá un alto valor de  $R_{ct}$  asociado (el cual puede ser difícil de medir), a este valor de  $R_{ct}$  será el término dominante.

El análisis anterior no ha considerado el hecho de que todos los electrodos muestran una capacitancia, denominada "capacitancia de la doble capa" ( $C_{dl}$ ), la cual es independiente de reacciones faradaicas, las cuales contribuyen con una pseudo capacitancias ( $C_s$ ) a la impedancia total de un sistema.

Por otra parte, en una celda electroquímica existe también una resistencia eléctrica, asociada a la resistencia del electrolito, entre el punto en el cual se mide el potencial (usualmente la punta del capilar de Luggin) y el electrodo de trabajo, ( $R_{sol}$ ). Esta resistencia también será manifiesta en impedancia total de sistema.

Los efectos de  $C_{dl}$  y  $R_{sol}$  pueden ser considerados en los análisis de impedancia si sus magnitudes son conocidas. También pueden ser determinados mediante mediciones en ausencia del par de especies electro activas O/R, ecuación [16]. Sin embargo, determinar los valores de  $C_{dl}$  y  $R_{sol}$  de manera separada, incrementa considerablemente la complejidad de la experimentación y el análisis de la información. Un método de análisis que permite evitar la necesidad de hacer mediciones separadas, se deriva de un proceso ampliamente usado en ingeniería eléctrica y que fue adaptado a aplicaciones electroquímicas por Sluyters y colaboradores. Este método se denomina "análisis de impedancia en el plano complejo".

Considerando un circuito simple en serie de una resistencia y una capacitancia, con una impedancia igual a:

$$[24] Z = R + \frac{1}{j\omega C}$$

Puede verse que la parte real de  $Z$  es simplemente  $R$  y que la parte imaginaria correspondiente es  $1/\omega C$ .

Si el comportamiento descrito por ecuación [24] se representa en un diagrama de  $Z = Z' + Z''$ , (diagrama de Argand) en donde,  $Z'$  = componente real de la impedancia total y  $Z''$  = componente imaginario de la impedancia total se obtendrá el gráfico de la figura 15. En este caso, la gráfica correspondiente es una serie de puntos a diferentes valores de  $\omega$ , el valor de la componente imaginaria de la impedancia ( $Z''$ ) tiende a cero a medida que la frecuencia se hace muy grande (tiende a infinito), situación en la cual la capacitancia se puede considerar como en corto circuito.

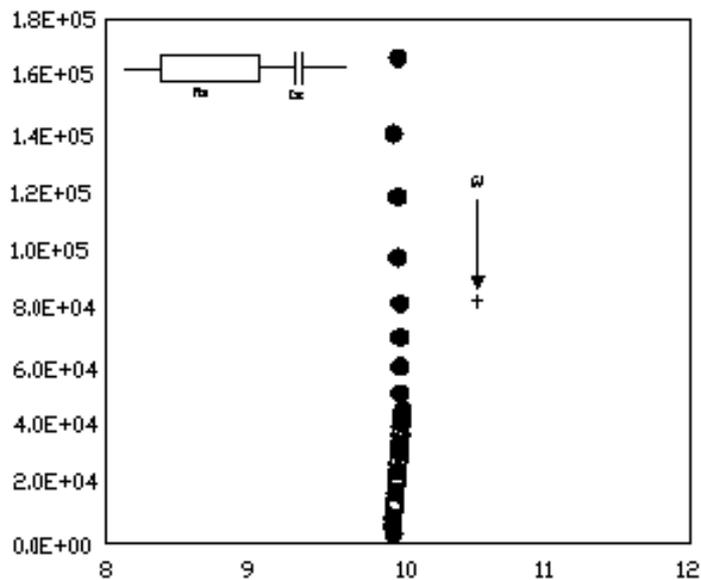


Figura 15. Componente real ( $Z'$ ) e imaginario ( $Z''$ ) de la impedancia total ( $Z$ ) para un circuito en serie resistencia ( $R$ ) – capacitancia ( $C$ ) a diferentes frecuencias ( $R = 10 \text{ ohm}$ ,  $C = 0.0001 \text{ Fcm}^{-2}$ ,  $f$  máxima =  $10^5 \text{ Hz}$ ,  $f$  mínima =  $10^{-2} \text{ Hz}$ ). La flecha indica la dirección en la cual aumenta la frecuencia. Nota: con el fin de mostrar claramente los datos, los ejes se presentan de manera asimétrica.

La figura 16, muestra lo componente real e imaginario de la impedancia total, de una combinación en paralelo que una resistencia y un capacitor. En este caso, la respuesta se caracteriza por presencia de un semicírculo. A bajas frecuencias la impedancia es puramente resistiva, debido a que la reactancia del capacitor es muy grande.

En diagrama de la figura 16 corresponde a la analogía más simple de una reacción Faradaica sobre un electrodo, con una capacitancia interfacial  $C_{dl}$ .

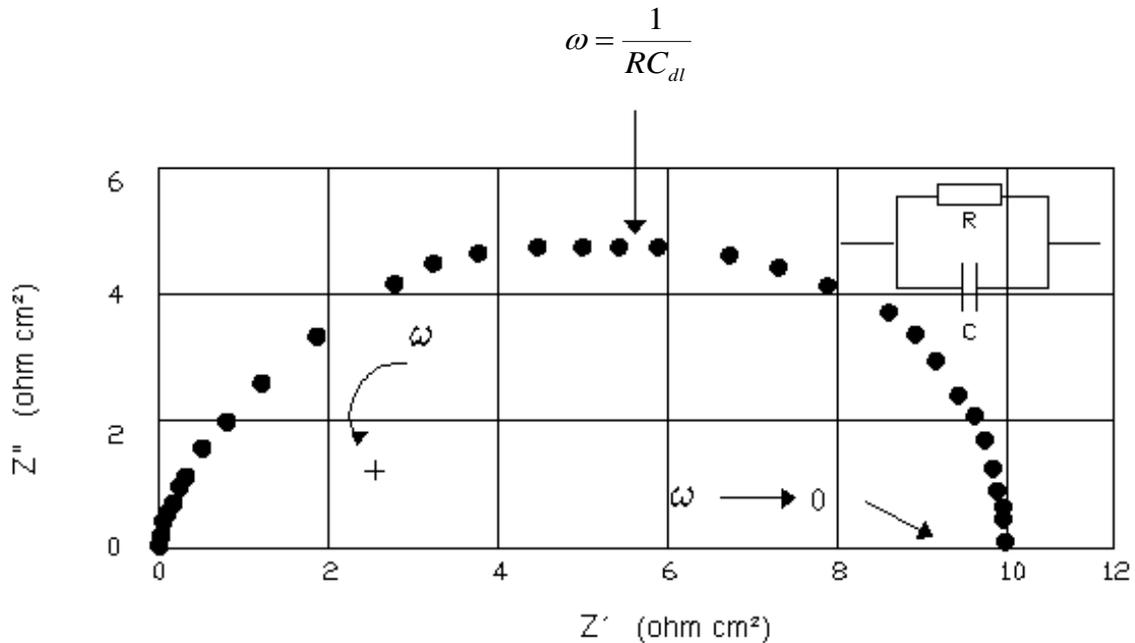


Figura 16. Componente real ( $Z'$ ) e imaginario ( $Z''$ ) de la impedancia total ( $Z$ ) para un circuito en paralelo resistencia ( $R$ ) – Capacitancia ( $C$ ) a diferentes frecuencias ( $R= 10 \text{ ohm}$ ,  $C=0.0001 \text{ Fcm}^{-2}$ ,  $f \text{ máxima}= 10^5 \text{ Hz}$ ,  $f \text{ mínima}=10^{-2} \text{ Hz}$ ). La flecha indica la dirección en la cual aumenta la frecuencia.

### 2.2.3 PRESENTACIÓN DE DATOS.

Los datos obtenidos en los ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica, son aportados por los equipos comerciales en una de dos formas:

- a) Módulo de la impedancia ( $|Z|$ ) contra el Angulo de fase ( $\phi$ )
- b) Componente real de la impedancia total ( $Z'$ ) y componente imaginario de la impedancia total ( $Z''$ ).

Estos dos métodos de describir los datos de impedancia son la base de dos maneras comunes de presentar los datos, denominados gráficos de Nyquist y de Bode.

El módulo de la impedancia  $Z$ , el ángulo de fase  $\phi$  y los componentes real e imaginario de la impedancia total, se relaciona entre sí de acuerdo las siguientes expresiones.

$$[33] |Z|^2 = Z'^2 + Z''^2$$

$$[34] \tan \phi = \frac{Z''}{Z'}$$

$$[35] Z' = |Z| \cos \phi$$

$$[36] Z'' = |Z| \sin \phi$$

#### **2.2.4 GRÁFICO DE NYQUIST.**

Este tipo de gráfico, también conocido como gráfico en plano complejo, ha sido presentado en el párrafo anterior (figura 16), y corresponde a la gráfica  $-Z''$  contra  $Z'$ .

#### **2.2.5 GRÁFICOS DE BODE.**

Los gráficos de Bode son representaciones de diferentes parámetros de la impedancia contra frecuencia y existen diferentes variantes<sup>11</sup>.

Los gráficos de Bode más comunes son:

- a) Logaritmos base 10 del módulo de la impedancia ( $|Z|$ ) contra logaritmo base 10 de la frecuencia ( $f$ ).

b) Ángulo de fase ( $\phi$ ) contra logaritmo base 10 de la frecuencia (f).

A diferencia de los gráficos de Nyquist las representaciones de Bode contiene toda la información de un ensayo de EIS, ya que las frecuencias se identifican claramente. Las figuras 21 y 22, corresponden a los gráficos de Bode correspondientes a los datos mostrados en la figura 18.

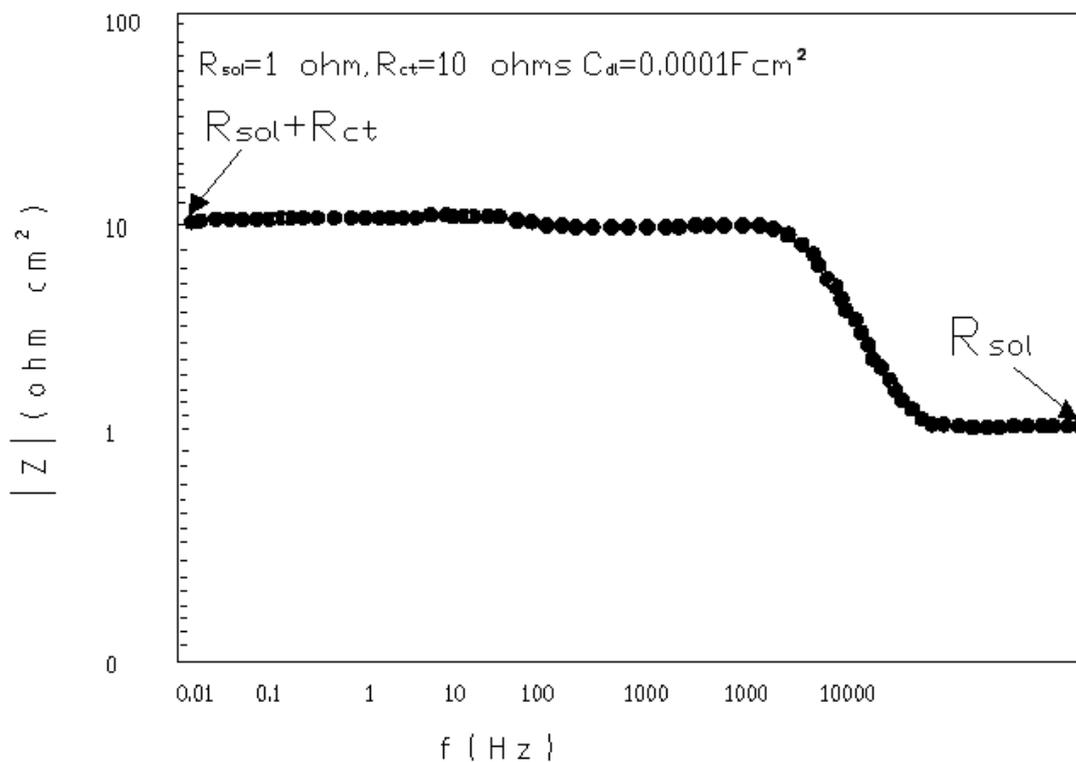


Figura 21. Gráfico de Bode de  $|Z|$  vs  $f$ , correspondiente a la impedancia de circuito serie-paralelo a diferentes frecuencias, que considera  $R_{ct}$ ,  $C_{dl}$  y  $R_{sol}$  (figura 17).

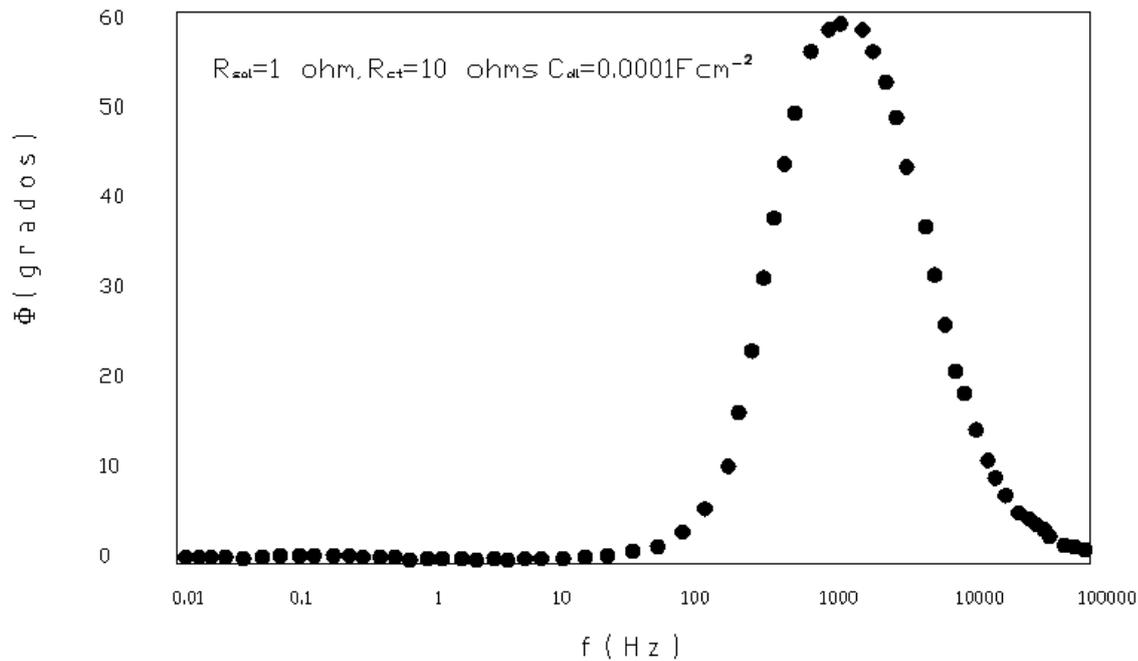


Figura 22 Grafico de Bode de ángulo de fase ( $\phi$ ) vs  $f$ , correspondiente a la impedancia de circuito serie- paralelo a diferentes frecuencias, que considera  $R_{ct}$ ,  $C_{dl}$  y  $R_{sol}$  (figura 17y 21)

Otras representaciones de Bode de utilidad corresponden a las mostradas en las figuras 23 y 24, las cuales muestran los componentes real y el imaginario en la impedancia total del sistema,  $Z'$  y  $Z''$  respectivamente, en función de la frecuencia (f).

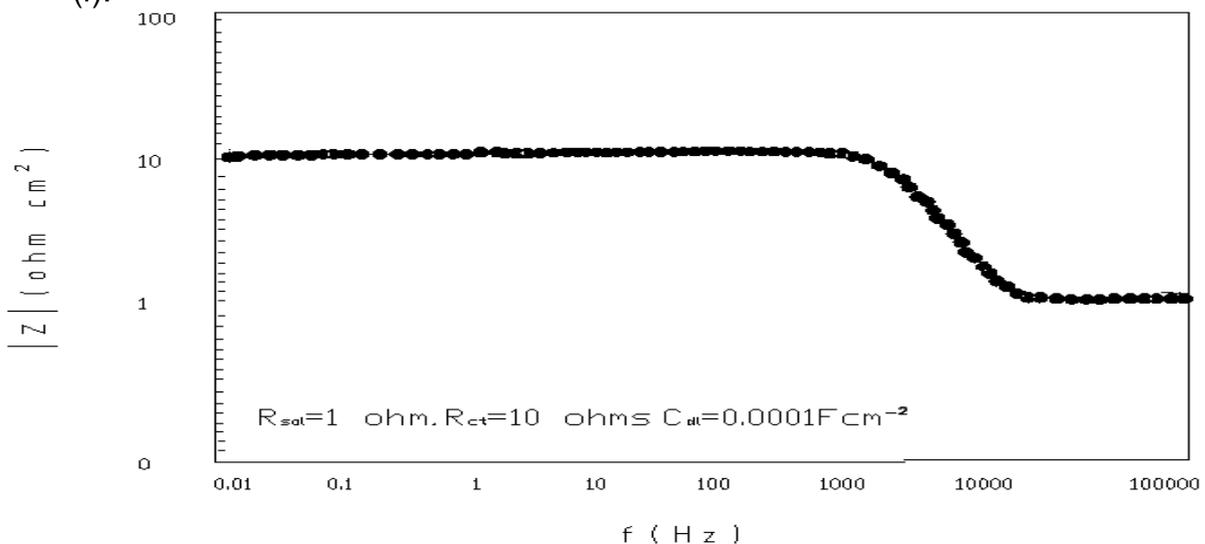


Figura 23 Grafico de Bode del componente real de la impedancia total ( $Z'$ ) contra la frecuencia (f), correspondiente a un circuito serie – paralelo que considera  $R_{ct}$ ,  $C_{dl}$  y  $R_{sol}$  (figura 17)

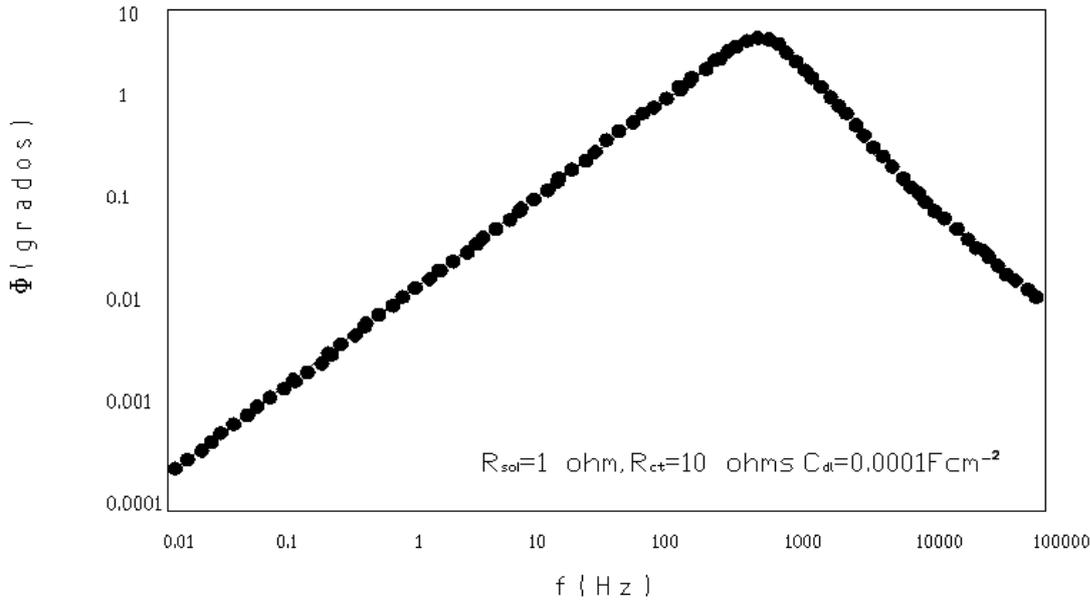


Figura 24. Gráfico de Bode del componente imaginario de la impedancia total ( $Z''$ ) contra la frecuencia ( $f$ ), correspondiente a un circuito serie- paralelo que considera  $R_{ct}$ ,  $C_{dl}$  y  $R_{sol}$  (figuras 17).

### 2.2.6 ANÁLISIS DE RESULTADOS.

El análisis de la información generada por la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica depende, como la mayoría de las técnicas electroquímicas, del tipo de información que el usuario requiera. Puede considerarse dos tipos de análisis:

- a) Gráfico.
- b) Ajuste de los datos obtenidos, a la respuesta de circuitos eléctricos equivalentes.

En este trabajo de acuerdo a los objetivos planteados se emplea el método grafico por lo que no se tomara en consideración el método de circuitos eléctricos. Existen casos en los cuales, la mayoría de la información requerida por el usuario puede ser obtenida mediante la inspección de los gráficos correspondientes conjuntamente con cálculos simples.

Lo anterior es particularmente cierto cuando, por ejemplo, la estimación de la velocidad de corrosión ( $V_{corr}$ ) del sistema dado, es el parámetro de interés para el usuario.

### 2.3.1 ANÁLISIS GRÁFICO.

La exposición que describe los componentes real ( $Z'$ ) e imaginario ( $Z''$ ) de la impedancia (mostrada en la figura 26) hace referencia a un circuito simple. En estudios de corrosión, el análisis gráfico de un espectro impedancia permite obtener parámetros relacionados con la cinética de corrosión de un metal en un medio dado.

A partir de un diagrama de Nyquist es posible estimar el valor de la resistencia de la solución ( $R_{sol}$ ) como el límite a alta frecuencia de  $Z'$ .

La suma de la " resistencia de polarización "  $R_p$  y  $R_{sol}$ , es igual al límite de  $Z'$  a bajas frecuencias. La capacitancia del sistema (asociada a la doble capa)  $C_{dl}$ , puede ser calculada a partir de la frecuencia en la cima del semicírculo del diagrama de Nyquist y del valor de  $R_p$ . Este tipo de análisis se muestra en la figura 27.

Es necesario indicar que, estrictamente, en el ensayo electroquímico de polarización lineal, no es posible separar el valor de  $R_p$  del valor de  $R_{sol}$ .

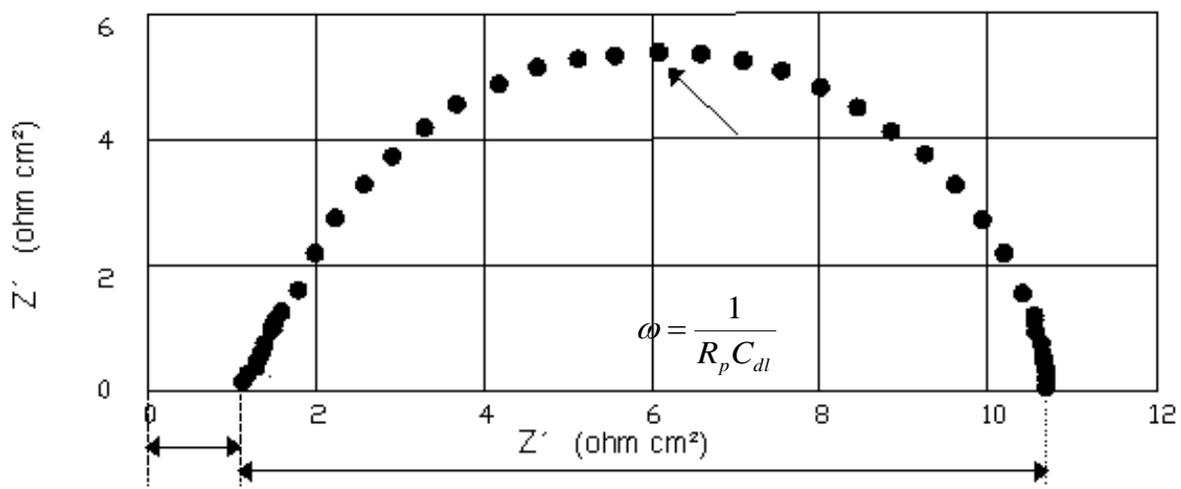


Figura 27 Análisis gráfico de la respuesta de impedancia de un sistema de corrosión  $R_{sol}= 1$  ohm  $R_p=10$  ohm,  $C_{dl}= 0.0001$  F  $cm^{-2}$ .

Algunas referencias sugieren que el cálculo de  $C_{dl}$  puede hacerse en el diagrama de Bode de ( $|Z|$ ) contra  $f$ , ya que en altas frecuencias  $|Z|$  está dada por la ecuación 37, siempre y cuando la resistencia de la solución ( $R_{sol}$ ) sea pequeña.

$$[37] \log|Z| = -\log \omega - \log C_{dl}$$

La ecuación 37 indica que a frecuencias altas, la relación entre  $|Z|$  y  $f$  (a partir de  $\omega$ ) es una línea recta de pendiente -1. A fin de obtener el valor de  $C_{dl}$  dicha línea recta puede ser extrapolada al valor de frecuencia correspondiente y entonces:

$$[38] |Z| = -\log C_{dl}$$

No obstante, este procedimiento es solo válido si la resistencia de la solución es pequeña, de lo contrario el error asociado puede ser considerable.

Este problema puede ser afrontado si el diagrama de Bode de  $Z''$  contra logaritmo de  $f$  es usado. Debido a que la resistencia de la solución no altera  $Z''$ , la extrapolación del gráfico de  $Z''$ , contra logaritmo de  $f$  (a la frecuencia correspondiente) da como resultado:

$$[39] Z'' = -\log C_{dl}$$

Un problema que puede presentarse comúnmente en los estudios de EIS es la estimación de parámetros a partir de datos que no alcanzan el límite a baja frecuencia y que por lo tanto muestra un semicírculo parcial. Esta situación se presenta cuando la relación RC es grande. Este comportamiento puede presentarse en metales pasivos o metales en los cuales se forma una película conductora porosa de superficie grande y capacitancia alta (ejemplo hierro cubierto por una capa de sulfuro). En casos como el descrito, el uso de gráficos de admitancia puede auxiliar en el análisis de datos.

### **3.-CONTROL DE LA CORROSION**

Básicamente todos los métodos que existen para lograr controlar la corrosión de los materiales metálicos son intentos para interferir con el mecanismo de corrosión, de tal manera que se pueda que éste sea lo más ineficiente posible. Por ejemplo, disminuyendo el flujo de electrones sobre los componentes metálicos de la celda de corrosión por el aumento de la resistencia eléctrica del metal, de alguna manera disminuiría la corriente de corrosión y, por tanto, la velocidad de corrosión. Esto no es practicable generalmente, pero disminuir el flujo de corriente en el componente electrolítico de la celda de corrosión produciría el mismo efecto, y esto sí es practicable.

Dado que para que exista un proceso de corrosión, debe formarse una pila o celda de corrosión y, por tanto, un ánodo, un cátodo, un conductor metálico y una solución conductora, además de una diferencia de potencial entre los dos electrodos o zonas anódica y catódica, la eliminación de alguno de los componentes esenciales de la mencionada pila, podría llegar a detener el proceso.

En la práctica, existen tres maneras de lograr lo anterior y por tanto de luchar contra la corrosión.

1.-Aislamiento eléctrico del material. Esto puede lograrse mediante el empleo de pinturas por resinas, depósitos metálicos de espesor suficiente o por aplicación de recubrimientos diversos. De esta forma, se logra extraer el metal en contacto directo con el medio agresivo (suelo y atmósfera por lo general).

2.-Cambiando el sentido de la corriente en la pila de corrosión. Conectando eléctricamente, por ejemplo el acero con un metal más activo (zinc o magnesio). Podemos llegar a suprimir la corrosión del acero, ya que dejara de actuar como ánodo y pasara a comportarse como cátodo, dejando el papel de ánodo al metal más activo (zinc o magnesio)

Este es el principio de la protección catódica.

3.-Polarización del mecanismo electroquímico. Esto se puede lograr eliminando el oxígeno disuelto, o bien mediante la adición en el medio agresivo de ciertas sustancias llamadas inhibidores, las cuales puede llegar a polarizar uno de los electrodos de la pila de corrosión y por lo tanto, llegar a detener o cuando menos disminuir sus efectos. En la práctica, lo anterior conlleva una modificación del entorno o medio ambiente, al cual está expuesto el metal.

### **3.2 INHIBIDORES DE LA CORROSIÓN**

Los inhibidores son sustancias químicas que protegen al metal contra el ataque electroquímico de soluciones agresivas. Son usados ampliamente por la industria para modificar el comportamiento de las soluciones, a efectos de proporcionar un mejor control de la corrosión. El principio de funcionamiento de los inhibidores es formar en la misma superficie de los electrodos de la pila causante de la corrosión, sea un compuesto insoluble, sea la fijación de una determinada materia orgánica, con el objeto de polarizar la pila de corrosión.

El comportamiento de los inhibidores puede ser muchas veces peligroso, ya que en función de la concentración o de las circunstancias, puede jugar tanto el papel de inhibidores o como estimuladores de la corrosión.

Los hay de dos tipos; inhibidores anódicos-hidróxido sódico, carbonato, silicato y borato de sodio, ciertos fosfatos, como borato sódico, nitritos y benzoato de sodio etc; -inhibidores catódicos-sulfato de zinc, sulfato de magnesio, bicarbonato de calcio, imidazolinas, etc.

La disolución del acero en agua de pH neutro tiene lugar en ánodos asociados con defectos en la capa superficial del óxido formado sobre el acero.

En cambio, la reacción catódica puede ocurrir en cualquier lugar de la superficie. La combinación de ánodos muy pequeños y una gran superficie catódica, conduce a la llamada corrosión localizada (picaduras).

Los inhibidores anódicos actúan formando un compuesto insoluble (óxido férrico), el cual precipita en los lugares anódicos, evitando la reacción anódica y por lo tanto, inhibiendo todavía más a la corrosión.

## CLASIFICACIÓN DE LOS INHIBIDORES

### INHIBIDOR CATÓDICO

Un inhibidor catódico tiene efecto sobre la rama catódica (reducción de oxígeno), disminuyendo la reacción catódica, ver figura 36. Normalmente ellos precipitan especies insolubles sobre sitios catódicos incrementando la impedancia de la superficie metálica y reduciendo la difusión de las especies activas a estas áreas. Los inhibidores catódicos pueden inhibir por medio de tres mecanismos diferentes:

- 1.-Como venenos catódicos.
- 2.-Como precipitadores catódicos.
- 3.-Como secuestradores de oxígeno.

Los inhibidores catódicos, actúan sobre toda la superficie y son menos eficaces. Reducen la corrosión mediante la formación de una capa o película de alta resistencia eléctrica sobre la superficie, la cual funciona como una barrera para la corriente de corrosión.

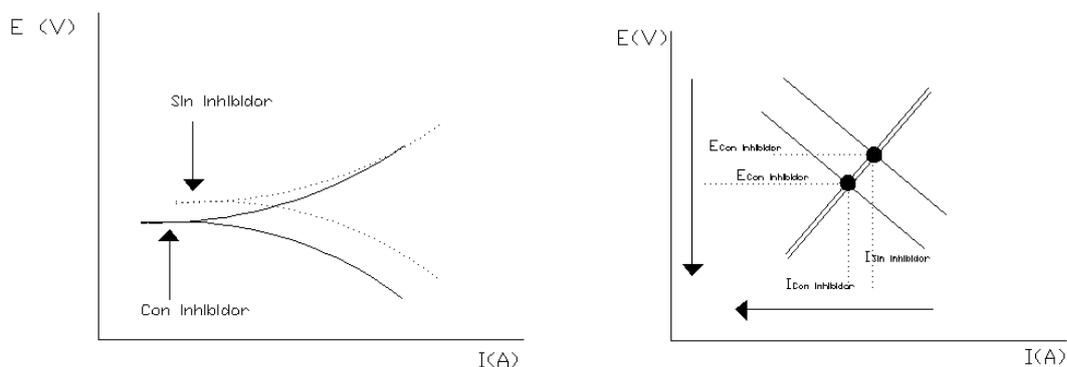


Figura 36.-Comportamiento del inhibidor catódico

## INHIBIDOR PASIVANTE (ANODICO)

También llamado inhibidor pasivante, este inhibidor interfiere con el proceso anódico (disolución del metal), modificando por lo tanto, la rama anódica, causando un cambio en el potencial de corrosión y forzando a la superficie metálica dentro de su rango de pasivación, como se muestra en la figura 37. Hay dos tipos de inhibidores pasivantes:

**Aniones oxidantes:** no requieren de oxígeno para llevar a cabo la pasivación, por ejemplo, cromatos, nitritos y nitratos.

**Iones no oxidantes:** El fosfato, tungsteno y molibdatos son inhibidores no oxidantes que requieren de la presencia de oxígeno para pasivar el metal.

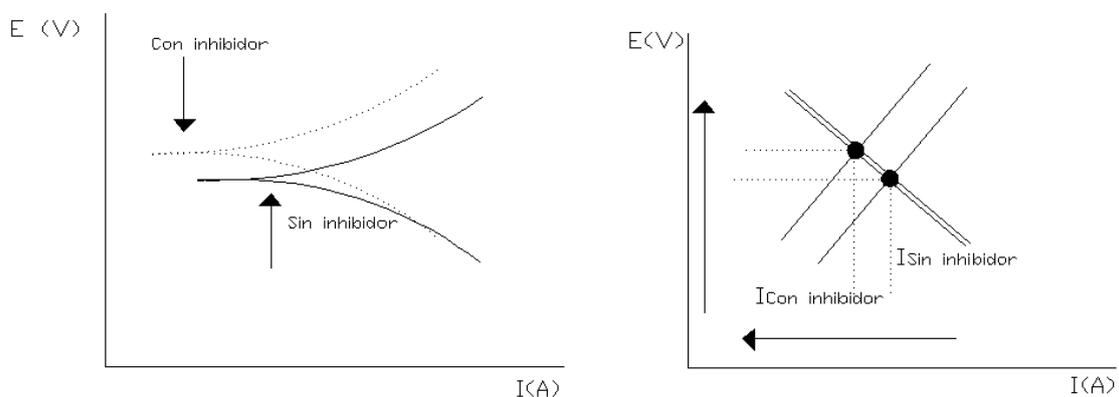


Figura.37.-Comportamiento del inhibidor anódico

Uno de los principales problemas de los inhibidores anódicos es que tienen que estar presentes en una concentración suficiente, con el objeto de asegurar que cualquier posible defecto en la película de óxido será cubierto, ya que, de lo contrario puede ocurrir una corrosión por picaduras (localizada) muy intensa.

Este riesgo se puede minimizar utilizando los llamados sistemas de inhibidores de efecto sinérgico, los cuales básicamente, son mezclas de inhibidores anódicos y catódicos. El constituyente catódico disminuye la velocidad de

corrosión y así permite al constituyente anódico sellar la capa óxido con una concentración mucho menor que si estuviera actuando solo. Actualmente, los sistemas de inhibidores que se están empleando para el control de la corrosión de aguas son de este tipo por ejemplo, el sistema cromato/polifosfato de cinc.

En los medios ácidos, los cuales disuelven la película superficial protectora de óxido formada sobre el acero, los inhibidores anteriores, obviamente, no tienen efecto. En este caso se emplean los llamados inhibidores de adsorción específica –moléculas orgánicas que aíslan el metal del medio ácido, protegiendo la superficie por adsorción. Algunos inhibidores de adsorción actúan predominantemente sobre la reacción anódica, mientras otros lo hacen sobre la catódica.

Hay que tener muy presente cuando se emplean estos inhibidores que los procesos de adsorción, muy a menudo son muy específicos y están afectados por muchos factores, como la temperatura, la velocidad de flujo del medio y las impurezas presentes en la superficie metálica. Todos estos factores deben de ser evaluados cuidadosamente, antes de recomendar el uso de un inhibidor de adsorción.

El empleo de los inhibidores de la corrosión, entra dentro del control de esta por modificación del medio ambiente. Los ambientes más comunes asociados con la corrosión son de tres tipos: aguas, la atmósfera y los suelos.

En el caso del agua hay que tener en cuenta todos los aspectos de la composición de ésta. Todas las aguas que están en contacto con metales, tanto en los procesos industriales como de otra naturaleza, provienen sea del agua de mar, sea del agua de lluvia. Por lo tanto, puede haber una gran variación en su composición química.

El principal método de tratamiento de aguas para control de la corrosión es la eliminación del oxígeno disuelto, junto con la adición de inhibidores. La presencia de oxígeno disuelto en el agua acelera la reacción catódica y,

consecuentemente, la velocidad de corrosión aumenta en proporción a la cantidad de oxígeno disponible en el cátodo.

La eliminación tanto del oxígeno disuelto como del anhídrido carbónico (CO<sub>2</sub>) de las aguas, antes de su uso, constituye un camino importante para el control de la corrosión no solo del hierro y acero, sino también del cobre, bronce, cinc y plomo. El oxígeno puede ser eliminado por medios físicos de-aireación- o químicos- de activación.

La de-aireación se puede llevar a cabo subiendo la temperatura, bajando la presión o purgando el agua por paso de un gas inerte.

La de-activación química se realiza por tratamiento del agua con hidrazina o sulfito sódico.

### **INHIBIDORES MIXTOS**

Los inhibidores mixtos son aquellos que afectan al mismo tiempo la rama anódica así como la forma catódica. El riesgo de corrosión por picadura cuando solo se utiliza un inhibidor anódico está presente, es decir, que existe insuficiente inhibidor por lo que es común incorporar al ambiente un inhibidor catódico para que el desempeño que se obtenga sea la suma de los desempeños individuales.

### **INHIBIDORES ORGÁNICOS.**

Estos inhibidores afectan la superficie entera del metal corrosivo cuando se encuentran presentes en cierta concentración. Los inhibidores orgánicos también llamados inhibidores formadores de películas, protegen el metal formando una película hidrofóbica en la superficie del metal, se fijan por adsorción según la carga iónica del inhibidor y la carga en la superficie.

### **INHIBIDORES PRECIPITADORES.**

Son compuestos que forman precipitados sobre la superficie del metal, dando lugar a la formación de una película protectora. Los inhibidores más comunes de este tipo son los silicatos y los fosfatos.

## **INHIBIDORES VOLÁTILES.**

También llamados inhibidores en fase vapor, son compuestos transportados en un ambiente cerrado hasta el sitio de la corrosión por volatilización de una fuente. La morfolina e hidracina y sólidos volátiles como sales de dicitclohexilamina, ciclohexilamina, hexametilenoamina, en contacto con la superficie del metal, estas sales se condensan y se hidrolizan por humedad, para liberar iones protectores.

## **PROPIEDADES Y CARACTERÍSTICAS DE LOS INHIBIDORES DE CORROSIÓN**

El inhibidor que se elija para el control de la corrosión interna en ductos que transportan hidrocarburos dulces pueden ser:

- ⊗ Formadores de película
- ⊗ Soluble en agua y dispersable en agua
- ⊗ Soluble en agua y dispersable en aceite
- ⊗ Parcialmente soluble en agua y en aceite
- ⊗ Parcialmente dispersable en agua y aceite

## **MÉTODOS PARA APLICAR EL INHIBIDOR**

Los inhibidores de la corrosión se agregan en pequeñas cantidades ya que es importante asegurarse que tienen una adecuada distribución en el proceso del sistema. Es importante tomar en cuenta todas las consideraciones dinámicas del proceso para diseñar un adecuado sistema de inyección. En algunos casos, las boquillas especiales de inyección llamadas atomizadores se utilizan para nebulizar el catalizador en un flujo de corriente. Las corrientes de disolución se usan con frecuencia con la intención de incrementar las velocidades de proceso de inyección e incrementar la mezcla con el inhibidor. En medios líquidos, los inhibidores pueden aplicarse principalmente de dos formas:

- ⊗ Por lotes, se utiliza para aplicar grandes cantidades en intervalos de tiempo, usualmente de 2 a 10 %.
- ⊗ Continuo, para aplicar cantidades medias, entre 50 y 100 ppm.

La elección del método de aplicación del inhibidor depende de los principales parámetros de funcionalidad del inhibidor y la capacidad de persistencia de la película protectora.

### **MECANISMO DE INHIBICIÓN DE LA CORROSIÓN.**

El mecanismo por el que los inhibidores protegen es porque se adsorben a la superficie metálica, la adsorción del inhibidor en el metal se lleva a cabo porque la energía de interacción entre el metal y el inhibidor se ve más favorecida que la energía entre el metal y las moléculas del agua.

La adsorción del inhibidor al metal puede llevarse por diferentes mecanismos: quimisorción (adsorción química) o fisorción (adsorción física), cualquiera que fuera el mecanismo, el objetivo es prevenir el acceso de oxígeno al cátodo y/o la difusión de hidrógeno desde el cátodo e inhibir la disolución del metal.

En la quimisorción la especie adsorbida (inhibidor) sufre una transformación, más o menos intensa, para dar a lugar a una especie distinta.

En la fisorción la especie adsorbida conserva su naturaleza química.

### **CARACTERÍSTICAS DE LOS MECANISMOS DE ADSORCIÓN**

En la fisorción, la especie adsorbida se adsorbe formando capas sucesivas (multicapas), mientras que en la quimisorción la adsorción queda restringida a la monocapa.

La energía de adsorción es mayor en la quimisorción que en el caso de la fisorción (es un fenómeno más general y menos específico).

La transformación de la especie adsorbida (quimisorción) requiere una cierta energía de activación, que no es necesaria en la fisisorción, por lo que ésta última suele ocurrir a temperaturas menores.

Algunos de los criterios mas utilizados para diferenciar la adsorción física de la quimisorción se relaciona con la energía libre de Gibbs (DG) se muestra en la tabla REF (turcio 2006)

TABLA 2

<b>Tipos de Adsorción</b>	<b>DG<sub>ads</sub> (kcal/mol)</b>
Quimisorción	15--100
Fisisorción	2--10

Los mecanismos de adsorción son dependientes de:

- 1.-La estructura química de la molécula
- 2.-La composición química de la solución
- 3.-La naturaleza de la superficie metálica
- 4.-El potencial electroquímico de la interfase metal-solución

Hay tres tipos de adsorción asociados a los inhibidores orgánicos:

- 1.-Adsorción de orbitales tipo p
- 2.-Adsorción electrostática
- 3.-Quimisorción

Usualmente la adsorción de inhibidores orgánicos involucra por lo menos dos tipos de adsorción.

## IMIDAZOLINAS

La mayoría de los inhibidores actualmente utilizados en la industria de producción de crudo son compuestos de nitrógeno. Los compuestos de nitrógeno básicos tienen una cadena larga de un hidrocarburo (usualmente C<sub>18</sub>) que forma parte de la estructura.

En general los inhibidores utilizados en la producción de petróleo se pueden clasificar de la siguiente forma:

- Amidas/imidazolinas
- Moléculas de sales de nitrógeno con ácidos carboxílicos:
- Sales cuaternarias de nitrógeno
- Amidas, imidazolinas y aminas polioxilalkilatadas.
- Heterociclos de nitrógeno y compuestos que contengan P, S, y N.

En general la estructura química de las imidazolinas consiste de tres partes, como se muestra en la figura REF

- 1.-Un anillo de cinco átomos con dos átomos de nitrógeno, grupo imidazol parte (A).
- 2.-Una cadena lateral variable con un grupo funcional activo (R<sub>1</sub>) (parte B)
- 3.-Una cadena larga de un hidrocarburo (R<sub>2</sub>) (parte C).

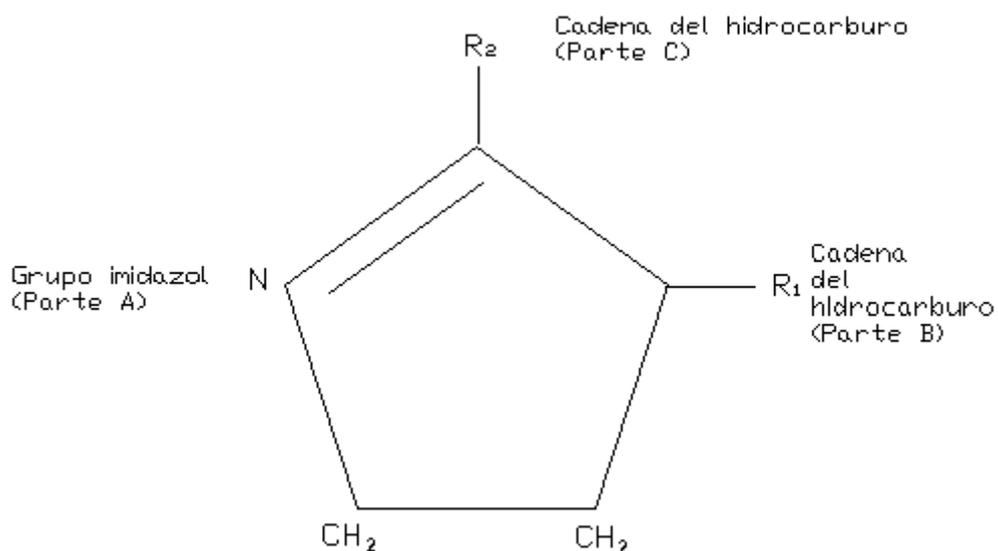


Figura 38.-Estructura química de la imidazolina (Gusmano et. Al 2006).

El mecanismo de inhibición de las imidazolininas aún después de varios estudios no ha sido lo suficientemente claro y han sido varios los investigadores los que han estudiado su mecanismo de acción y efecto de R1 y R2 pueden tener sobre el desempeño del inhibidor.

De acuerdo a algunos autores el grupo funcional utilizado, es la molécula que tiene mayor influencia sobre el desempeño del inhibidor.

Cada una de las partes de la imidiazolina actúan de diferente manera (Guzmano et. Al 2006)

- ⊗ El anillo de cinco átomos (Parte A), es el que promueve que la molécula del inhibidor se fije a la superficie del metal y forme una película de una o más capas.
- ⊗ La cadena del grupo funcional (parte B), ayuda a mejorar la adsorción del inhibidor a la superficie del metal.
- ⊗ La molécula del hidrocarburo (Parte C) es la encargada de formar una superficie hidrofóbica cubriendo la superficie del metal, evitando que el electrolito llegue al metal.

Las imidazolininas son bases orgánicas nitrogenadas térmicamente estables, solubles en solventes no polares, aceite mineral y dispersables en sistemas acuosos.

Las imidazolininas tienen la habilidad de formar cationes, que son los que se adsorben sobre la superficie cargada negativamente del metal, es de esta forma que la superficie hidrofílica del metal se convierte en hidrofóbica y no hay forma de que el electrolito entre en contacto con el metal para corroerlo.

De las propiedades físicas más importantes de los inhibidores es su capacidad de solubilidad/dispersabilidad en el medio en el que se aplica, tanto en crudo como en salmuera. Aunque el inhibidor haya sido elegido correctamente de acuerdo a su mecanismo de acción, éste no será efectivo si no tiene acceso a la superficie del metal que se está corroyendo.

Los inhibidores de la corrosión utilizados en la industria de producción de crudo son compuestos que típicamente contienen un grupo polar con una larga cadena hidrocarbonada. Obteniendo una molécula anfifílica son un grupo polar hidrofílico por uno de sus extremos y una cadena larga hidrocarbonada con características hidrofóbicas.

Los inhibidores orgánicos, protegen la superficie metálica por adsorción de su grupo polar terminal. La cola no polar del inhibidor se orienta en una dirección por lo general vertical a la superficie metálica. Se cree que la cola hidrocarbonada se entrelaza con otras colas hidrocarbonadas para formar una especie de “cierre” muy estrecho que impide el acceso del agua y las especies agresivas a la superficie metálica. Otro defecto de la cola no polar es su enlace con las moléculas hidrocarbonadas del fluido en proceso, lo que incrementa el espesor y la efectividad de la capa hidrofóbica en contra de la corrosión.

La eficiencia de un inhibidor se expresa con la ecuación 41:

$$\text{Ec. 41 } \% E = \frac{(VC_{\text{sin inh}} - VC_{\text{inh}})}{VC_{\text{sin inh}}} \times 100$$

Donde:

$VC_{\text{sin inh}}$  = Velocidad de corrosión del sistema, sin inhibidor.

$VC_{\text{inh}}$  = Velocidad de corrosión del sistema, con inhibidor.

En general la eficiencia de un inhibidor aumenta cuando aumenta su concentración hasta alcanzar un punto máximo, por ejemplo, un buen inhibidor con una concentración de 0.008% en la solución se obtiene un desempeño del 95% y con una concentración de 0.004% de inhibidor en la solución el desempeño esperado sería del 90 %.

---

# JUSTIFICACION.

---

Actualmente se encuentran discrepancias en la literatura <sup>13-20</sup>, acerca de los mecanismos de inhibición mediante los cuales las imidazolinas actúan sobre la superficie de un acero o aleación, así el propósito de este trabajo es el de continuar con el estudio del comportamiento de este tipo de inhibidores y contribuir al conocimiento relacionado, para que eventualmente los resultados sean considerados en la correcta aplicación de los inhibidores y las técnicas para su evaluación en campo.

---

# OBJETIVOS.

---

- 1.- Evaluar la eficiencia de una carboxi-amido-imidazolina utilizada como inhibidor de la corrosión, en concentraciones 5, 10, 25, 50 y 100 ppm en un acero grado API X 80 utilizado en la industria del petróleo en función del tiempo utilizando las técnicas electroquímicas de EIE y ARE
- 2.- Determinar la persistencia del inhibidor conforme aumenta el tiempo de exposición.
- 3.- Determinar el mecanismo de adsorción mediante el cual la carboxi-amido-imidazolina actúa sobre la superficie del acero.

# CAPITULO II

---

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

---

### Condiciones Generales

Las pruebas se realizaron utilizando pequeñas secciones extraídas de un planchón de acero grado API X80 experimental. Su composición química y microestructura ha sido reportada por Olivares.<sup>12</sup>

La estructura química general de la carboxi-amido-imidazolina bajo estudio se muestra en la Figura 39. Consiste de tres partes: a) un anillo de cinco átomos unidos a dos átomos de nitrógeno, b) una cadena en un lado con un grupo funcional, y c) una cadena de hidrocarburos. La composición exacta del inhibidor bajo estudio se desconoce.

Las concentraciones evaluadas del inhibidor fueron: 5, 10, 25, 50 y 100 ppm. Las pruebas electroquímicas se llevaron a cabo en una solución acuosa con agitación, conteniendo NaCl (30g/L), ácido acético glacial ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )-1.7g / L, y 3.52g /L de  $\text{Na}_2\text{S}$ . Se utilizó un volumen de 100 ml por prueba utilizando para su preparación agua destilada y, reactivos grado analítico.

La solución fue desoxigenada antes de cada prueba burbujeándole gas nitrógeno de alta pureza mediante un sistema de purga durante 1h. Se utilizó una celda de vidrio para la realización de las pruebas electroquímicas a 50 °C controlando la temperatura mediante un termostato acoplado a una parrilla de calentamiento.

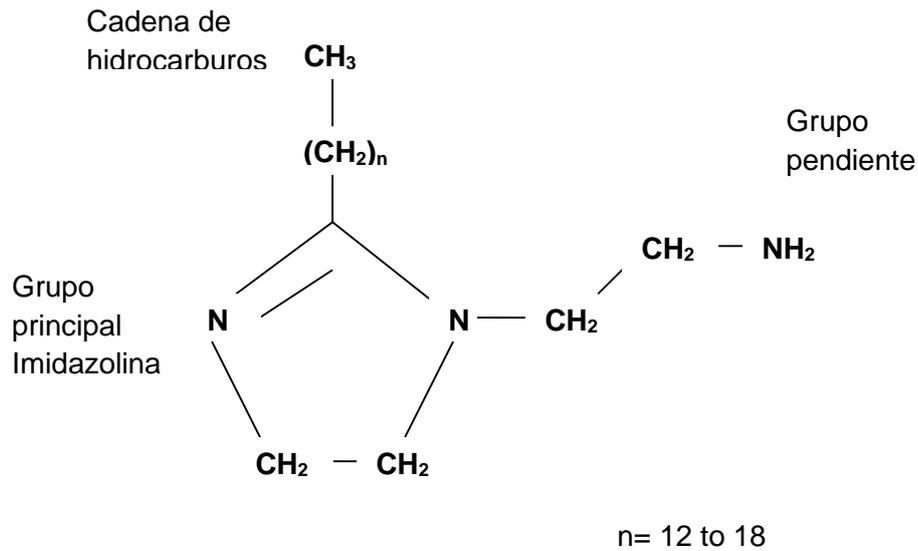


FIG. 39.-Estructura química general de la carboxi-amido-imidazolina utilizada en este trabajo.

.Para las pruebas de EIE se utilizó un arreglo de tres electodos. Las señales electroquímicas generadas por el sistema bajo estudio fueron monitoreadas y registradas utilizando un potenciostato marca ACM modelo Gill AC conectado a una computadora personal. Este equipo fue previamente calibrado de acuerdo a la norma ASTM G106-89. (anexo1)

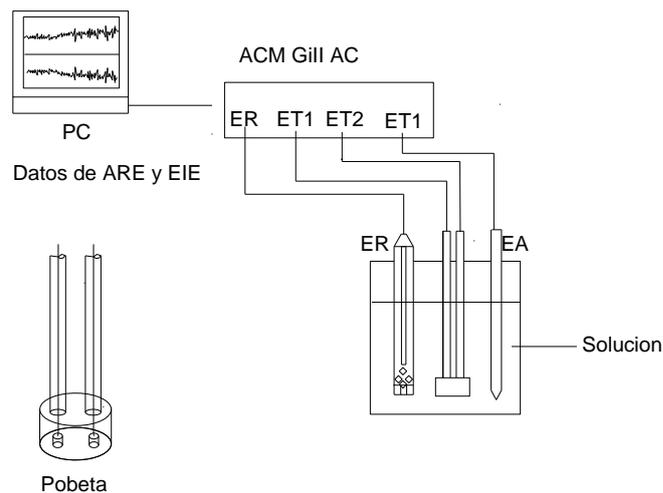


Figura 40.-Esquema de la disposición de la celda para las pruebas de EIS y ARE y la probeta utilizada.

Se aplicó una señal de voltaje de CA con una amplitud de 5 mV con respecto al potencial de circuito abierto (PCA), en el rango de frecuencia de 2 mHz a 10 kHz, en periodos de 24 hrs. Las dimensiones del electrodo de trabajo fueron 3 x 5 x 2 mm, encapsulado en resina poli-acrítica. La conexión eléctrica se hizo soldando al electrodo de trabajo un alambre de 80Cr-20Ni antes de encapsularlo en la resina, y protegiéndolo de la corrosión utilizando un tubo de vidrio. La superficie expuesta del electrodo de trabajo fue de 0.15 cm<sup>2</sup>. El electrodo de trabajo se lijo utilizando papel de lija hasta la lija 600, posteriormente se limpió con acetona secándolo con aire caliente. Inmediatamente después se introdujo en la solución de prueba. Se utilizó un electrodo de calomel saturado (ECS) como electrodo de, Z< . referencia en todas las pruebas y un contra-electrodo de grafito.

### **Mediciones de ARE**

Para las pruebas de análisis de ruido electroquímico (ARE) se utilizaron dos electrodos de trabajo del mismo acero y un electrodo de calomel como electrodo de referencia. Se registraron simultáneamente las fluctuaciones electroquímicas (ruido) en corriente y voltaje con una frecuencia de un punto por segundo durante 2048 segundos, en periodos de 24hr. Para este propósito se utilizó el mismo equipo ACM utilizado en las pruebas de impedancia.

Se analizó el comportamiento de la película de inhibidor en las diferentes concentraciones, mediante la resistencia de transferencia de carga utilizando los espectros de impedancia, y los diagramas de Bode a diferentes tiempos de muestreo. Como información de referencia se evaluó el comportamiento para el acero sin la presencia de inhibidor. Así mismo se calculó la resistencia en Ruido ( $R_{noise}$ ) para el acero en todas las condiciones mediante el análisis estadístico de las señales de corriente y voltaje aplicando la siguiente formula:

$$R_{noise} = \frac{\sigma[V(\Delta t)]}{\sigma[i(\Delta t)]} \quad (42)$$

En donde  $\sigma[V(\Delta t)]$  es la desviación estándar del ruido en voltaje en intervalos de tiempo  $\Delta t$ , y  $\sigma[i(\Delta t)]$  es la desviación estándar del ruido en corriente en el mismo intervalo de tiempo  $\Delta t$ .

### Calculo de las Isotermas de adsorción

La ecuación 43. Se utilizó para obtener la fracción de superficie cubierta ( $\theta$ ) por la presencia de las moléculas de inhibidor en función de su concentración.

$$\theta = \frac{i_{corr}(blank) - i_{corr}(inhibited)}{i_{corr}(blank)} \quad (43)$$

Donde  $i_{corr}(blank)$  es la velocidad de corrosión del acero sin añadirle inhibidor y  $i_{corr}(inhibited)$  es la velocidad de corrosión en presencia del inhibidor<sup>13</sup>. Los valores de  $i_{corr}$  se calcularon utilizando la resistencia en ruido ( $R_n$ ) utilizándolos en la ecuación de Stern-Geary ( $i_{corr} = B/R_p$ ) donde  $B = 26$  según los valores de las pendientes de tafel y su convención. Con esta información y los modelos de adsorción representados por las ecuaciones 44 a 47, fue posible determinar qué modelo explica mejor el comportamiento asociado con los resultados experimentales.

Modelo de Temkin:

$$K_{ad}C = e^{f\theta} \quad (44)$$

Modelo de Langmuir:

$$K_{ad}C = \frac{\theta}{1-\theta} \quad (45)$$

Modelo de Freundlich:

$$K_{ad}C^{1/n} = \theta \quad (46)$$

Modelo de Frumkin:

$$K_{ad}C = \left( \frac{\theta}{1-\theta} \right) e^{f\theta} \quad (47)$$

En donde  $K_{ad}$  es la constante de equilibrio de adsorción,  $C$  es la concentración de inhibidor, y  $f$  es la constante de interacción molecular.

## CAPITULO III

---

# RESULTADOS Y DISCUSION.

---

### **Espectroscopia de Impedancia Electroquímica**

El comportamiento de la película de inhibidor y la resistencia de transferencia de carga se obtuvieron a partir de los espectros de impedancia. Estos datos se presentan como diagramas de Bode a diferentes tiempos de inmersión. A partir de estos datos se evaluaron los parámetros de resistencia en ruido  $R_{ruido}$  y el módulo de impedancia  $|Z|$ .

La figura 42. Muestra la representación en el diagrama de Bode del espectro de la impedancia del acero en la solución sin inhibidor a diferentes tiempos de monitoreo (2, 14, 17 y 24 horas). En esta grafica se puede observar que la impedancia de electrodo decrece ligeramente conforme el tiempo de monitoreo se incrementa. Al no contar con la presencia de inhibidor, en este caso el comportamiento anterior tiene que ver con el deterioro que experimenta la película de óxido protector que se forma sobre la superficie del acero en contacto con la solución.

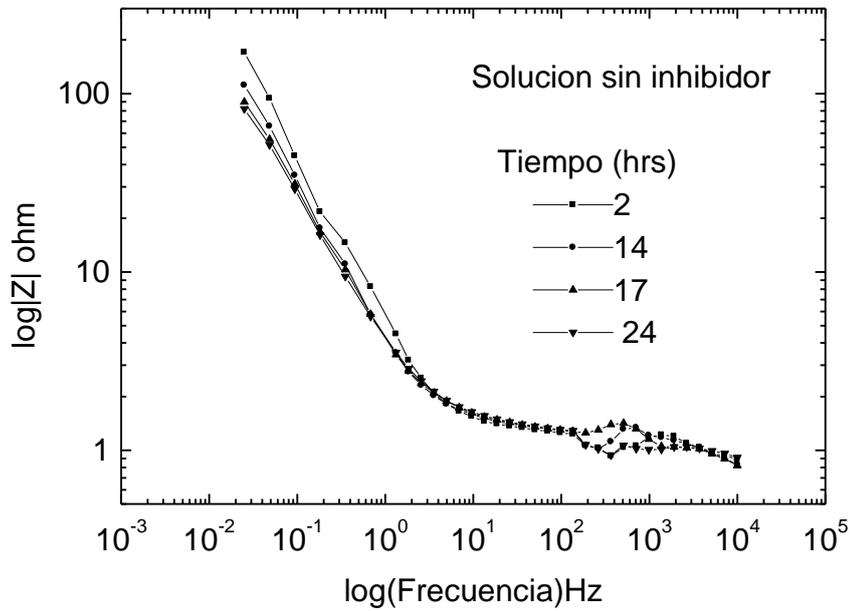


Figura 42. Representación en el diagrama de Bode del espectro de la impedancia en la solución sin inhibidor a diferentes tiempos de monitoreo.

Cuando se añaden 5 ppm de inhibidor a la solución de prueba como se ilustra en la figura 43 la impedancia de electrodo se incrementa. Sin embargo conforme aumenta el periodo de monitoreo, la impedancia decrece.

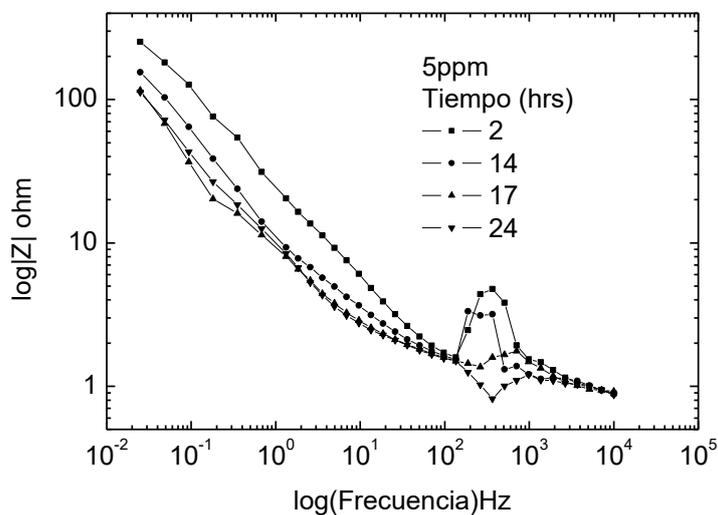


Figura 43. Representación en el diagrama de Bode del espectro de la impedancia (a) en la solución con 5ppm de inhibidor a diferentes tiempos de monitoreo.

Por otra parte, en el rango de alta frecuencia en el diagrama de Bode la forma de la curva presenta una variación abrupta en la impedancia de electrodo, la cual en general incrementa en relación con el tiempo de monitoreo. Este comportamiento también se presentó en la prueba con la solución sin inhibidor, pero a una magnitud mucho menor. Este fenómeno ocurre en todas las pruebas con las diferentes concentraciones de inhibidor en el mismo rango de frecuencia, un ejemplo de este comportamiento se muestra en las figuras 44 y 45, Correspondientes a los diagramas de Bode de las pruebas con 10 y 25 ppm respectivamente.

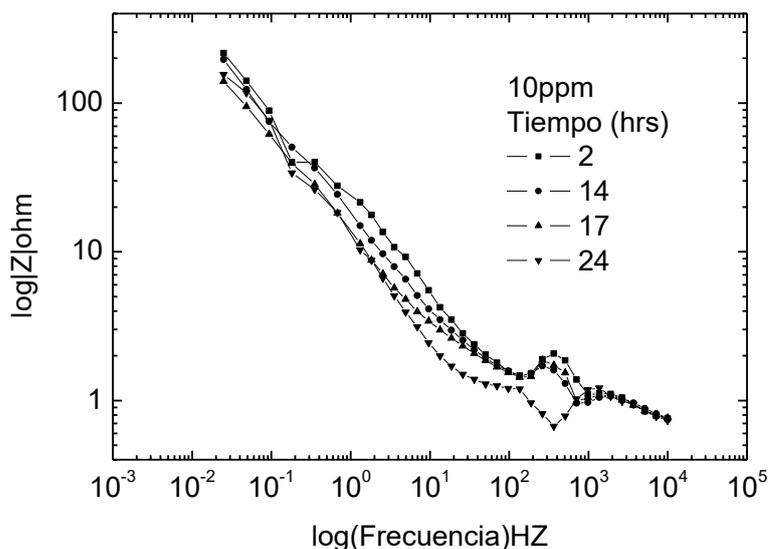


Figura. 44. Representación en el diagrama de Bode del espectro de la impedancia (a) en la solución con 10ppm de inhibidor a diferentes tiempos de monitoreo.

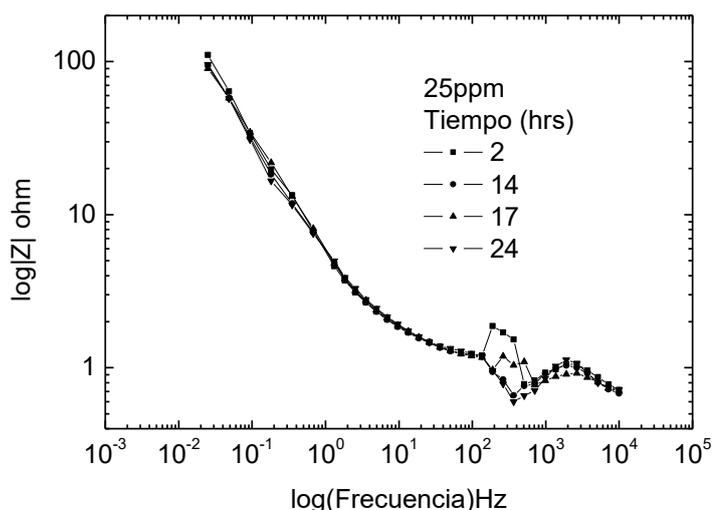


Figura 45. Representación en el diagrama de Bode del espectro de la impedancia (a) en la solución con 25ppm de inhibidor a diferentes tiempos de monitoreo

Este comportamiento está relacionado con un proceso de difusión a través de la capa pasiva sobre el acero. Esta idea se apoya tomando en consideración que la impedancia representada en la gráfica de Nyquist de la figura 46 exhibe la forma característica de un proceso controlado principalmente por difusión en este rango de frecuencia.

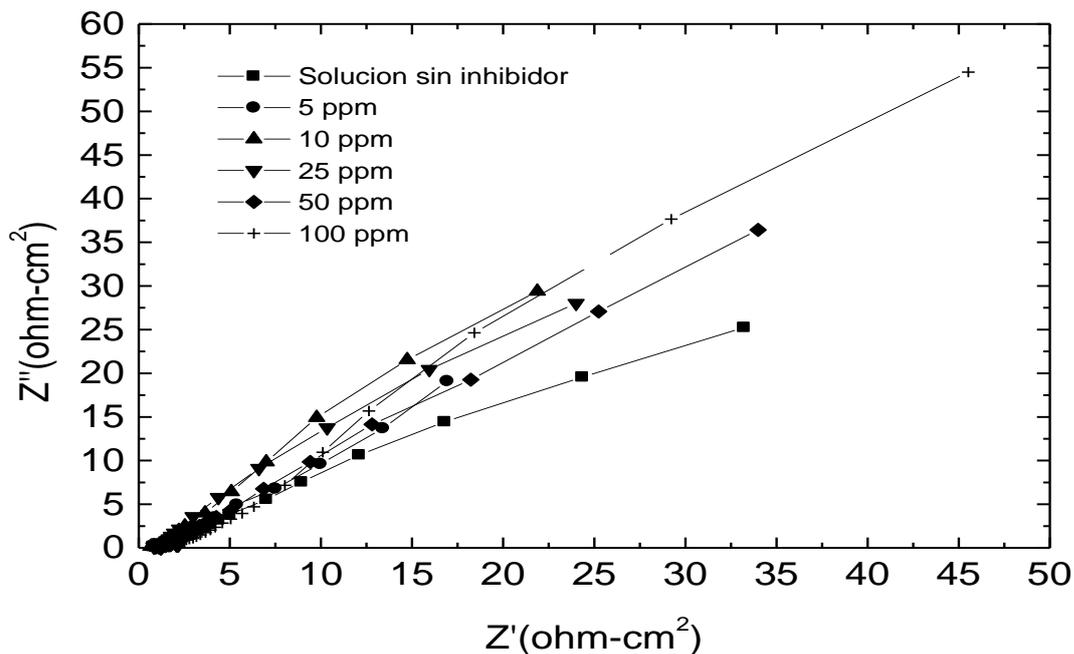


Figura 46. Representación en la gráfica de Nyquist de los datos de la impedancia en la solución sin inhibidor y con las diferentes concentraciones en el rango de frecuencias de 100 a 1000.

El comportamiento correspondiente a las pruebas con 50 y 100 ppm de inhibidor presenta características similares a las pruebas sin inhibidor y con 5 y 25 ppm. En el análisis del ángulo de fase en las graficas de Bode en las Figuras 47, 48, y 49, correspondientes a las pruebas con 5, 10, y 25, ppm de inhibidor respectivamente, muestran una tendencia general de deterioro del inhibidor en todos los periodos de tiempo de monitoreo. Esta tendencia presenta dos etapas como se discute a continuación.

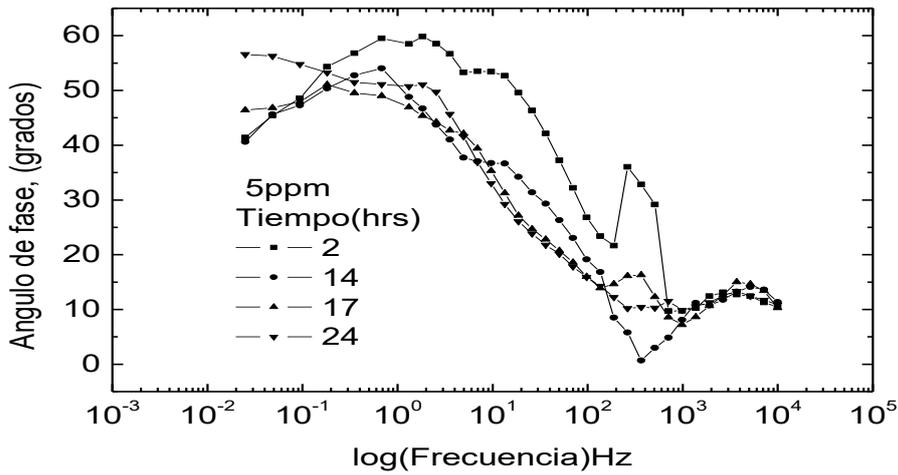


Figura 47. Representación en el diagrama de Bode de la gráfica del ángulo de fase en la solución con 5ppm de inhibidor a diferentes tiempos de monitoreo.

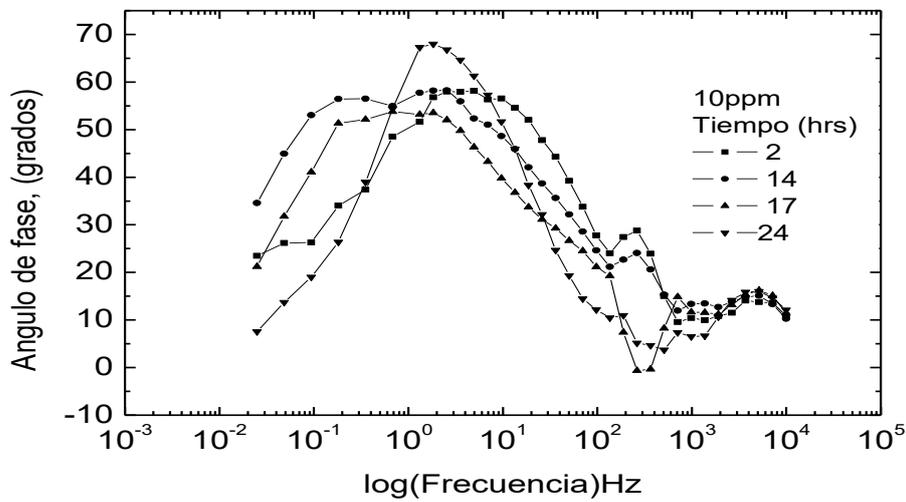


Figura 48. Representación en el diagrama de Bode la gráfica del ángulo de fase en la solución con 10ppm de inhibidor a diferentes tiempos de monitoreo.

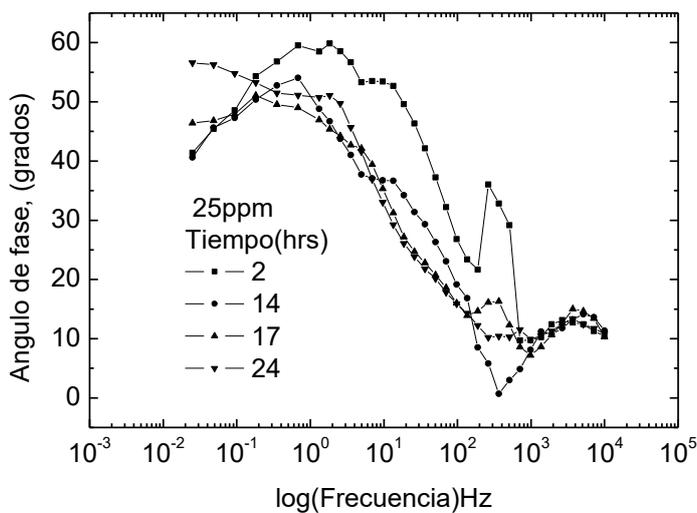


Figura 49. Representación en el diagrama de Bode del espectro de la impedancia en la solución con 25ppm de inhibidor a diferentes tiempos de monitoreo

En la primera etapa los diagramas de Bode muestran una reducción de la impedancia en el rango de alta frecuencia. En esta etapa, la película de inhibidor se comporta como una película con propiedades dieléctricas con la presencia de micro-poros.<sup>19</sup> Posteriormente la forma en la gráfica del ángulo de fase cambia repentinamente, presentando en general un incremento en todos los tiempos de monitoreo.

Este comportamiento también se presenta en el acero en la solución sin inhibidor, esto sugiere que en esta etapa existe un proceso de difusión el cual está en función de la resistencia de la solución. La segunda etapa se caracterizó por un pico grande en el ángulo de fase a un rango intermedio de frecuencias en todos los tiempos de monitoreo. Este comportamiento se atribuye a procesos de transferencia de carga relacionados con las características de la doble capa.<sup>19,20</sup>

Esto muy probablemente es consecuencia del deterioro que sufre la película de inhibidor conforme pasa el tiempo. La eficiencia del inhibidor en la solución de prueba se incrementa al reducir su concentración, y parece decrecer al aumentar su concentración. Este resultado concuerda con el obtenido por otros investigadores.<sup>12, 13</sup> Sin embargo, los valores de impedancia de electrodo fueron relativamente bajos en todas las concentraciones del inhibidor.

Al compararlos con los valores de impedancia del acero sin inhibidor, no exceden un orden de magnitud en sus valores. Lo anterior indica que este tipo de inhibidor no es muy adecuado para proteger al acero de la corrosión, por lo menos en este sistema. Los resultados también indican que la mayor eficiencia posible (cercana al 80 %) se obtiene con 5 y 10 ppm de inhibidor (Figura 50). La formación y persistencia de la película de inhibidor ha sido monitoreada con claridad al analizar la tendencia de los datos de EIE, confirmando su desempeño con el cálculo de la eficiencia del inhibidor.

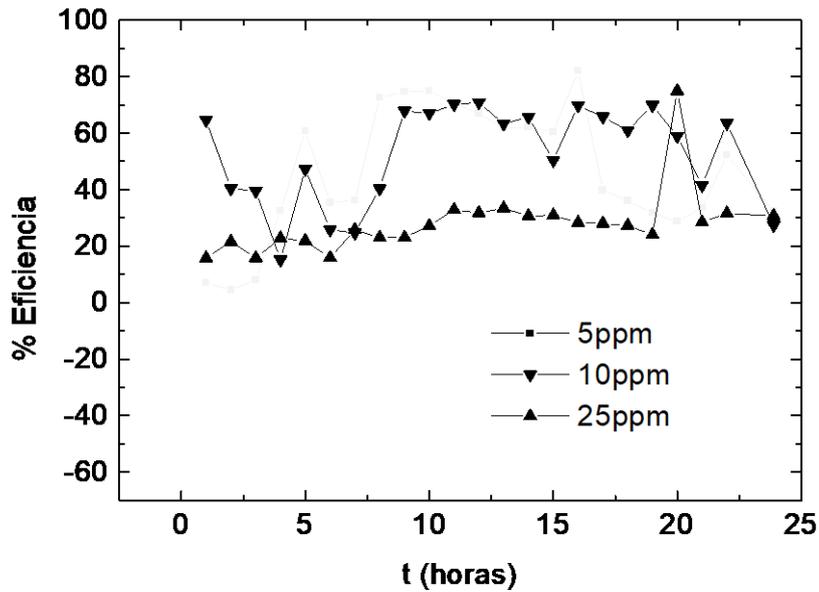
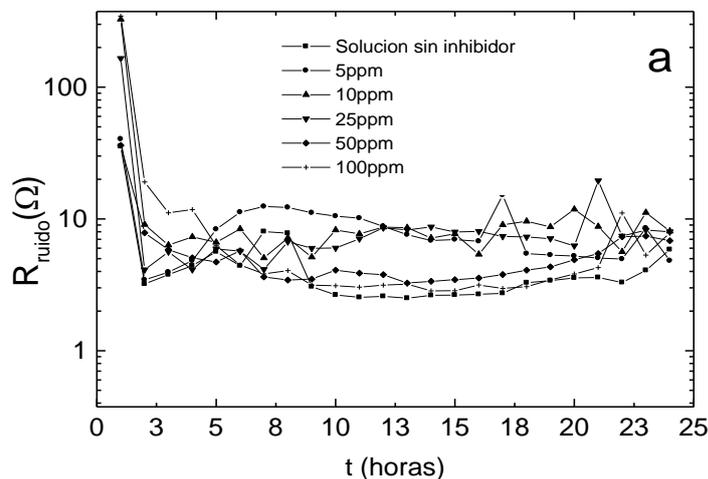


Figura 50.- Grafica de la eficiencia del inhibidor con 5, 10, y 25 ppm en un periodo de 24 hrs.

Continuando con el análisis en la formación y desarrollo de la película del inhibidor sobre la superficie del acero, en la Figura 39, se muestra la estructura general del inhibidor (carboxi-amido-imidazolina). Sus grupos principal y de cadena, propician un fuerte enlace en la superficie del acero. Esta estructura también le ayuda a mejorar su adsorción molecular <sup>18</sup> de tal forma que la película de inhibidor estuvo presente durante todo el periodo de monitoreo.

Esto fue evidenciado por el comportamiento de la resistencia en ruido ( $R_{\text{ruido}}$ ) y el módulo de impedancia  $|Z|$  (figuras 51(a) y 51(b) respectivamente). A pesar de lo anterior, los resultados representados en los diagramas de Bode indican una protección casi nula por parte del inhibidor.



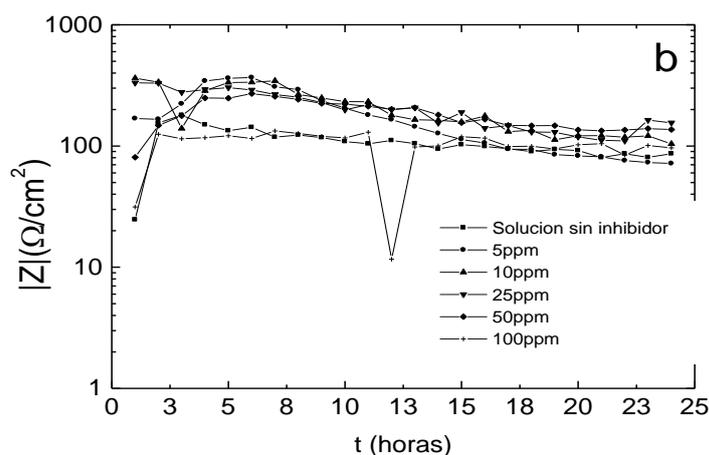


Figura 51(a) Comportamiento de la  $R_{\text{ruido}}$  y 51(b) comportamiento en el módulo de la impedancia  $|Z|$  en la solución sin inhibidor y con las diferentes concentraciones en un periodo de 24 hrs.

Esto sugiere que en la interface de la doble capa ocurre un proceso de transferencia de carga. Este comportamiento se ha relacionado con la barrera hidrofóbica del inhibidor y a su estructura de cadena de hidrocarburos, los cuales, pueden afectar en gran medida su desempeño.<sup>22</sup> De esta manera la película de inhibidor permite la entrada de moléculas de agua y como consecuencia, la alta actividad de reacciones anódicas y catódicas en la superficie de la aleación promueven su bajo índice de protección.

Como se discutió anteriormente, la eficiencia, persistencia y deterioro de la película de inhibidor están normalmente representados por cambios típicos en las gráficas de Bode. Por lo tanto estos diagramas en si mismo pueden utilizarse como un indicador para el monitoreo y estudio del comportamiento de la película de inhibidor sobre un acero.

### Ruido electroquímico y análisis del módulo de la impedancia.

Las señales de ruido electroquímico se registraron de manera continua del sistema bajo estudio, en la solución de prueba durante 24 hrs, con cada una de las diferentes concentraciones de inhibidor respectivamente. A partir de los datos generados por el registro de estas señales se calculó el parámetro de  $R_{\text{ruido}}$  el cual indica el deterioro, así como la persistencia de la película de inhibidor.

Además, también se realizó la comparación de este parámetro con el módulo de impedancia  $|Z|$  a bajas frecuencias.

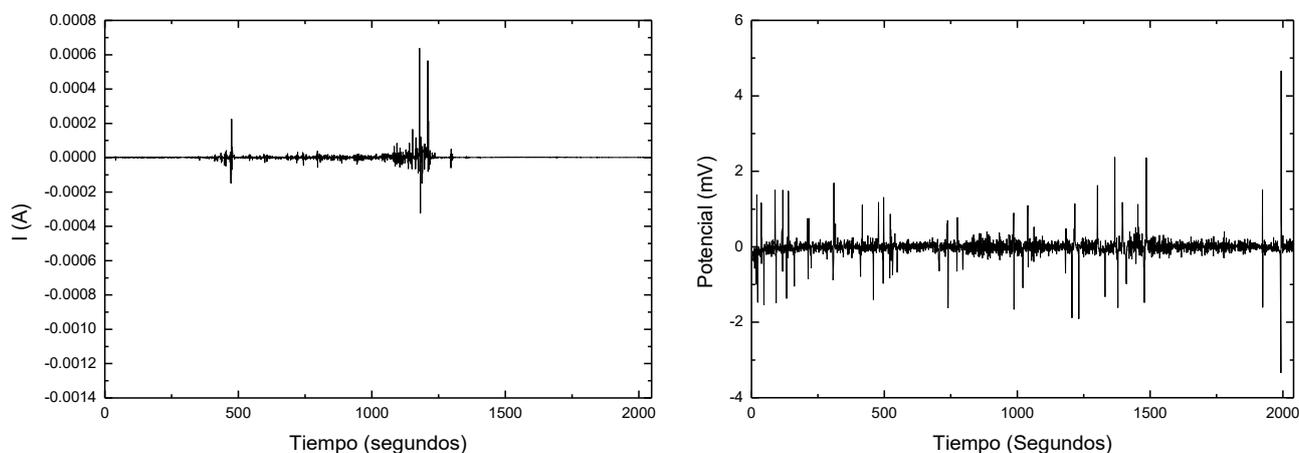


Figura 52. Ejemplo de las series de tiempo que se obtuvieron en el ARE de las señales de voltaje y corriente respectivamente.

Al comparar el ARE con las metodologías de EIE este demuestra ser más conveniente por su simplicidad experimental, especialmente por su característica de monitorear continuamente el comportamiento de la película de inhibidor. La Figura 51(a) muestra el cambio continuo de la  $R_{\text{ruido}}$  durante el periodo de tiempo de evaluación, con cada una de las concentraciones de inhibidor.

En esta figura se observa que para 5 ppm de inhibidor la  $R_{\text{ruido}}$  muestra valores de resistencia mayores en comparación con el acero sin inhibidor. Este comportamiento continuo con una tendencia progresiva hasta 10, ppm de inhibidor. Sin embargo, a 25, 50 y 100 ppm de inhibidor la  $R_{\text{ruido}}$  muestra una reducción, el mismo comportamiento se aprecia en las gráficas de Bode en las mismas concentraciones. Esto confirma, que la mayor eficiencia del inhibidor se presenta a bajas concentraciones y por el contrario al incrementar la concentración la eficiencia del inhibidor disminuye. De tal manera que la tendencia en las gráficas de  $R_{\text{ruido}}$  coincide con los resultados de EIE como se ha establecido anteriormente.

En la Figura 51(b) se muestra la gráfica del módulo de la impedancia a bajas frecuencias para la solución sin inhibidor y con cada una de las concentraciones.

Al comparar esta grafica con la de la figura 51 (a) se puede apreciar que la  $R_{\text{ruido}}$  muestra una fuerte correlación con el comportamiento de la película de inhibidor representada por el módulo de la impedancia. De tal forma que con 5ppm se obtiene la máxima eficiencia del inhibidor mientras que con 10 y 25 ppm el comportamiento de la película de inhibidor es similar aunque con una menor eficiencia y con 50 y 100 ppm de inhibidor la protección es prácticamente nula.

La Figura 52 muestra el análisis del modelo de la isoterma de adsorción de Temkin que fue la que más se ajustó al comportamiento del inhibidor. Al emplear los modelos de Langmuir, Frumkin, y Freundlich (Eqs. 45-47), el valor de correlación “r” fue mucho menor a la unidad.

Temkin propone que los sitios de mayor energía se ven ocupados primero por los iones de la solución, una vez que la afinidad iónica cae linealmente con el aumento de la adsorción del inhibidor.

Y.J. Tan *et.al.* Menciona que la persistencia de la película de un inhibidor puede evaluarse simplemente al monitorear la amplitud de la corriente en ruido. Sin embargo, para hacer un análisis más detallado se requiere del parámetro  $R_{\text{ruido}}$  en conjunto con los diagramas de cambio de ángulo de fase, así como la impedancia de electrodo y el análisis de las isotermas de adsorción, como se ha confirmado en este trabajo.

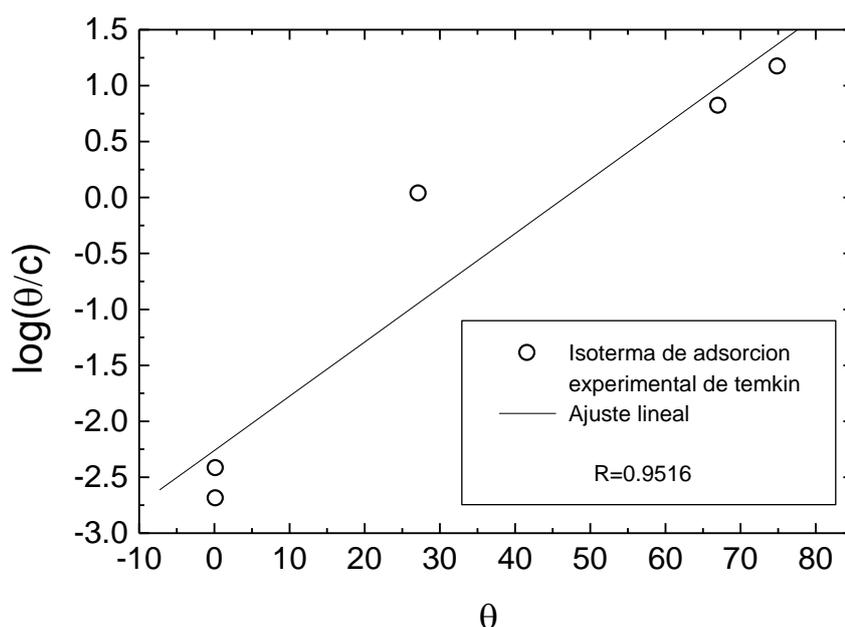


Figura 52 Comparación entre la isoterma de adsorción experimental de Temkin y el ajuste lineal.

---

# CONCLUSIONES

---

1.- Las técnicas de EIE y ARE se utilizaron exitosamente como técnicas complementarias para el estudio y evaluación de la formación, comportamiento y persistencia de una película de inhibidor (carboxi-amido-imidazolina), sobre la superficie del acero microaleado grado API X80 en contacto con un ambiente amargo.

2.- Los resultados experimentales mostraron que para el acero microaleado bajo estudio en las condiciones de prueba se logra la máxima eficiencia de protección del inhibidor con una concentración de 5, 10 y 25 ppm. Mientras que con 50 y 100 ppm de inhibidor la protección del inhibidor es casi nula.

3.- La persistencia del inhibidor decrece conforme aumenta el tiempo de exposición, siendo el principal mecanismo de deterioro un proceso de transferencia de carga.

4.- El mecanismo de adsorción del inhibidor sobre la superficie del acero puede describirse de manera adecuada utilizando el modelo de la isoterma de Temkin.

5.- Con 5, 10 y 25 ppm de concentración de inhibidor se obtiene la mayor eficiencia de inhibición. Sin embargo este no puede considerarse adecuado para la protección del acero, por lo menos en este sistema. Lo anterior en consecuencia de los bajos valores de impedancia registrada en la solución con la presencia de inhibidor, en comparación con los valores del acero en contacto con la solución sin inhibidor.

6.- Los resultados indican que el principal mecanismo de deposición del inhibidor sobre la superficie metálica es la fisisorción.

---

# BIBLIOGRAFIA

---

- 1.-Javier Avila /Joan Genescá “Mas alla de la herrumbe” 2da Edición 1999
- 2- V.S. Sastri, “Corrosion Inhibitors: Principles and Applications”, John Willey and Sons, New York, 1998.
- 3.- I. Singh, Corrosion, 49, 6 (1993) p. 473.
- 4.- B.G. Ateya, B.E. El- Anadouli, F.M. El- Nizamy, Corrosion Sci., 24, 6 (1984) p. 497.
- 5.- M. Keddam, O.R. Matoos, H. Takenouti, J. Electrochem Soc, 128 (1981) p. 257-274.
- 6.- L.Bai, B.E. Conway. Electrochem Acta, 38 (1993) p. 1803.
- 7.- H.Y. Ma, X.L. Cheng, S.H. Cheng, G.Q. Li, X. Chen, S.B. Lei, H.Q. Yang, Corrosion Sci., 54,8 (1998) p. 634-640.
- 8.- Y.J. Tan, S. Bailey and B. Kinsella, Corrosion Sci., 38,9 (1996) p. 1545-1561.
- 9.- Huey J. Chen, “ Evaluation of Oilfield Corrosion Inhibitors by EIS”, Corrosion 94, paper 92, NACE (1994).
- 10- “Principles and prevention of corrosion”, Denny A. Jones.
- 11.- Técnicas electroquímicas para el control y el estudio de la corrosión, A Martínez, J. G. Chacón, C. Gaona, F. M. Almeraya, J. G. González, J. Uruchurtu, J. M. Malo, E. A. Martínez, C. Arganiz, T. Pérez, Y. Meas, F.J. Rodriguez, J. Genescá, J. M endoza, R. Durán.
- 12 - I.Olivares, B. Campillo, J.A. Juarez-Islas, *Iron and Steel Shaping* (In press).
- 13.- W. Durnie, R De Marco, A. Jefferson, B. Kinsella, *J. Electrochem Soc.*, 146 (1999) p. 1751.
- 14.- S. Feliu, J.C. Galvan and M. Morcillo, *Corrosion Sci.*, 30,10, p. 989.

- 15.- C.H. Tsai and F. Mansfeld, *Corrosion*, 9, 49(1993) p. 727.
- 16.- M.A. Quaraishi, H.K. Sharma, *Mater. Chem. Phys.*, 78 (2002) p. 18.
- 17.- I. Thompson and D. Campbell, *Corrosion Sci.*, 1,36,(1994) p. 187.
- 18.- G. Gusmano, P. Labella, G. Montesperelli, A. Privitera, S. Tassinari, *Corrosion* 62, 7,(2006), p. 576.
- 19.- I. Esih, T. Soric, Z. Pavlinic, Br, *Corrosion*, 33, 4 (1998) p. 309.
- 20.- D. Wang, S. Li, Y. ying, M. Wang, H. Xiao, Z. Chen, *Corrosion. Sci.*, **41, 10 (1999)** p. 1911.
- 21.- S. Feliu, J.C. Galvan and M. Morcillo, *Corrosion Sci.*, **30,10**, p. 989.
- 22.- C.H. Tsai and F. Mansfeld, *Corrosion*, 9, 49(1993) p. 727.



FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS e INGENIERÍA

Programas educativos de calidad reconocidos por CIEES y CACEI  
Certificada en la norma ISO 9001:2015



Facultad de Ciencias  
Químicas e Ingeniería

"2019, a 100 años del asesinato del General Emiliano Zapata Salazar"

FORMA T-4A  
NOMBRIAMIENTO COMITÉ REVISOR

Cuernavaca, Mor., a 06 de JUNIO del 2019.

DR. ARTURO MOLINA OCAMPO  
DR. JESUS MARIO COLIN DE LA CRUZ  
DR. ALVARO TORRES ISLAS  
DR. MARIO ACOSTA FLORES  
ING. ROBERTO CERVANTES PEREZ  
P R E S E N T E S

Me permito comunicarles que han sido designados integrantes del COMITÉ REVISOR del trabajo de:

TESIS

Titulado:

Evaluación a la corrosión de un inhibidor empleado en tubería de transporte de hidrocarburos

Que presenta el C. RAMOS ACEVEDO JESUS ANTONIO

Del programa educativo de: INGENIERÍA MECÁNICA



ATENTAMENTE  
Por una humanidad culta

DRA. VIRIDIANA AYDEÉ LEÓN HERNÁNDEZ  
DIRECTORA

DICTAMEN

DRA. VIRIDIANA AYDEÉ LEÓN HERNÁNDEZ  
DIRECTORA DE LA FCQeI  
P R E S E N T E

En respuesta a su amable solicitud para emitir DICTAMEN sobre el trabajo que se menciona, me permito informarle que nuestro voto es:

VOTO	NOMBRE	FIRMA
Aprobado	DR. ARTURO MOLINA OCAMPO	
	DR. JESUS MARIO COLIN DE LA CRUZ	
Aprobado	DR. ALVARO TORRES ISLAS	
Aprobado	DR. MARIO ACOSTA FLORES	
Aprobado	ING. ROBERTO CERVANTES PEREZ	