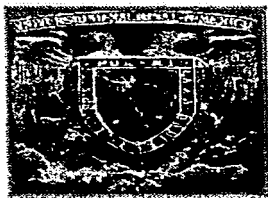


170
2el.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Facultad de Química



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUÍMICA

Selección y Evaluación de Inhibidores
de Corrosión para Oleoductos Amargos.



T e s i s

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERA QUÍMICA.
P R E S E N T A.

Patricia Elizabeth Villanueva Castillo

México .D.F.,
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1997



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado :

- Presidente:** Prof. Miguel Saloma Terrazas.
- Vocal :** Prof. María Magdalena Álvarez Ruiz.
- Secretario:** Prof. Fco Javier Rodríguez Gómez.
- 1er. Suplente :** Prof. Luis Francisco Farrera Gamboa.
- 2do. Suplente :** Prof. Martha Aguilar Martínez.

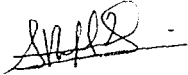
Sitio donde se desarrolló el Tema:

INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO

Asesor del tema:


Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez.

Supervisor técnico:


Ing. Luciano Rafael Quintero López.

Sustentante:


Patricia Elizabeth Villanueva Castillo.

*Decide que puede hacerse y se hará,
y entonces hallarás la manera*

Abraham Lincoln.

Dedico con todo mi amor y respeto ésta tesis:

*A mi madre Lic. Yrma Castillo Velázquez,
a mi hermanita Giovanna Villanueva.*

*A mis abuelos Sr. Sigiberto Pacheco y
Sra. Esther Velázquez*

Al Sr. Mayolo Villanueva Covarrubias.

Al Ing. Rafael L. Quintero López

*A la División de Corrosión del
Instituto Mexicano del Petróleo.*

Al Ing. Bernardo E. Salazar Rodríguez.

A la Ing. Carla S. Mejía Jacques.

A la Q.A. Erika Donjuan Muñoz.

A la Q.F.B. Yazmin Ayala.

Agradezco:

Al Instituto Mexicano del Petróleo por toda la ayuda que recibí para la realización de ésta tesis.

A la Facultad de Química por todas sus enseñanzas que fueron más allá de las que se impartieron en las aulas.

Al Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez por su ayuda, pero mil veces más, por su infinita paciencia.

A todos los amigos que estuvieron en las buenas y en las malas, y sobre todo porque aún siguen conmigo.

A todos los integrantes de la División de Corrosión del IMP, en especial al Ing. Ernesto Ibarra Núñez.

Al Ing. Javier Morgado Rodríguez por todos los gratos momentos .

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN.....	3
OBJETIVO.....	3

CAPITULO 1 **TEORÍA DE CORROSIÓN.**

1.1. Generalidades.....	4
1.2. Definición de corrosión.....	4
1.3. Clasificación del fenómeno de corrosión.....	4
1.4. Técnicas de medición de corrosión.....	7
1.5. Métodos preventivos del fenómeno de corrosión.....	9

CAPITULO 2 **TEORÍA DE INHIBIDORES.**

2.1. Generalidades.....	12
2.2. Definición de inhibidor de corrosión.....	12
2.3. Características de un inhibidor.....	13
2.4. Mecanismo de inhibición.....	13
2.5. Clasificación de inhibidores.....	14
2.6. Variables que alteran el funcionamiento de los inhibidores de corrosión.....	21
2.7. Selección de inhibidores de corrosión.....	28
2.8. Evaluación de inhibidores de corrosión.....	29

CAPITULO 3
CAUSAS DE CORROSIÓN EN LOS PROCESOS DE TRANSFORMACIÓN DEL PETRÓLEO.

3.1. Generalidades	32
3.2. Presencia de ácido sulfhídrico	32
3.3. Presencia de oxígeno	37
3.4. Presencia de dióxido de carbono	37

CAPITULO 4
DESARROLLO EXPERIMENTAL.

4.1 Generalidades	38
4.2. Definiciones	38
4.3 Procedimientos antes de la experimentación	41
4.4. Material	42
4.5 Equipo	43
4.6. Inhibidores	43
4.7 Condiciones de operación	43
4.8 Procedimiento	44

CAPITULO 5	
RESULTADOS.	47

CAPITULO 6	
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.	62

BIBLIOGRAFÍA.	65
----------------------------	-----------

INTRODUCCIÓN

Los ductos son piezas vitales en la Industria Petrolera, en ellos circulan millones de litros de hidrocarburos en todas sus modalidades: crudos, gases, refinados y petroquímicos, unos para su transformación, otros listos para su consumo.

Es además donde los problemas de corrosión interna son más severos debido, principalmente, a la presencia de contaminantes corrosivos en los hidrocarburos tales como: sulfuro de hidrógeno, bioxido de carbono y oxígeno todos en presencia de agua, entre otros contaminantes. La eliminación de estos compuestos sería quizá una de las mejores soluciones para evitar la corrosión sin embargo no se realiza completamente y la presencia de contaminantes, aunque mínima, sigue causando problemas.

La solución que ofrece mayores ventajas, económicas y tecnológicas, para evitar la corrosión interna en ductos, es la utilización de Inhibidores de Corrosión.

La importancia de los inhibidores es tal que constantemente se desarrollan nuevos productos como nuevas técnicas para evaluarlos lo más eficientemente.

El desarrollo de este trabajo surge por la inquietud de contar con técnicas que nos permitan evaluar en el laboratorio del Instituto Mexicano del Petróleo inhibidores de corrosión usados comúnmente por Petróleos Mexicanos PEMEX en ductos que transportan crudo amargo (crudo que contiene ácido sulfhídrico).

OBJETIVO

Evaluar y seleccionar inhibidores de corrosión que se utilizan en oleoductos amargos mediante la técnica electroquímica Resistencia a la Polarización, técnica que estará bajo condiciones óptimas que reproduzcan datos confiables de velocidad de corrosión.

TEORÍA DE CORROSIÓN.

1.1. GENERALIDADES.

Por definición, corrosión, es el proceso que sufren los metales de un estado activo a uno pasivo cuando se encuentran ante un medio que lo favorezca. Las consecuencias de tal cambio trae como resultado el paro de plantas, reemplazo de equipo corroído, sobrediseño de equipo, contaminación de productos, daño del equipo adyacente a aquel en donde ocurre alguna falla, etc

Es impráctico eliminar la corrosión, el secreto, es controlarla en lugar de evitarla. Al tratar de dar solución a los problemas de corrosión es importante saber por qué empiezan y tener conocimiento sobre

- a) Cómo reconocer la corrosión
- b) Que la esta causando
- c) Como medir su severidad
- d) Seleccionar materiales para el proceso
- e) Técnicas de inspección existentes
- f) Variables que afectan la corrosión
- g) Como interpretar y aplicar la información de corrosión y donde obtenerla.

1.2. DEFINICIÓN.

En terminos técnicos simplificados, la corrosión ha sido definida como la destrucción que sufre un material metálico por reacción química o electroquímica al estar en contacto con el medio que lo rodea

1.3. CLASIFICACIÓN DEL FENOMENO DE CORROSIÓN

La corrosión ocurre o se manifiesta en una gran variedad de formas, sin embargo es usual clasificarla de acuerdo a Naturaleza del medio corrosivo, Mecanismo de corrosión y Apariencia del metal corroído

A continuación se menciona en forma breve cada una de las clasificaciones

❖ **Naturaleza del medio corrosivo.**

Esta clasificación aunque no es muy usual, es muy útil, ya que pueden generalizarse sistemas de control para medios corrosivos similares. Los medios corrosivos pueden dividirse en dos grandes grupos: Medios Húmedos o Electrolíticos y Medios Secos (Altas Temperaturas)

Entre los *Medios Húmedos o Electrolíticos* se tienen los siguientes: Agua de desecho industrial, Agua de mar, Agua potable, Agua para sistemas de enfriamiento, Hidrocarburos no refinados, Hidrocarburos refinados, Medios amargos (ácido sulfhídrico), Medios dulces (ácido carbónico), Ácidos inorgánicos u orgánicos, Soluciones alcalinas, Soluciones oxidantes, Oxígeno atmosférico (y contaminantes), etc.

Del grupo *Medios Secos (Altas Temperaturas)* dadas sus características, en términos prácticos, el agente corrosivo más común es el oxígeno, aunque también pudiera ser cualquier otro oxidante estable a temperaturas elevadas.

❖ **Mecanismos de corrosión.**

Esta clasificación es muy útil en el estudio de fenómenos de corrosión y su control, ya que si se conoce el mecanismo de corrosión se pueden aplicar técnicas apropiadas para la prevención y control de la misma. Dentro de esta clasificación la corrosión se divide en dos grandes grupos:

Corrosión Química

Para poder comprender el fenómeno corrosivo como resultado de una reacción química es necesario manejar algunos principios elementales de química, como corrosión ácida, en soluciones neutras o alcalinas y en otros medios.

Corrosión Electroquímica.

Como la corrosión metálica es casi siempre un proceso electroquímico, es muy importante comprender la naturaleza básica de las reacciones electroquímicas. Una reacción electroquímica se define como una reacción química en la cual existe transferencia de electrones, es decir, es una reacción química que comprende el fenómeno de oxidación y reducción. En términos de corrosión, una reacción de oxidación recibe el nombre de *reacción anódica*, mientras que a la reacción de reducción se le denomina *reacción catódica*. Todo proceso de corrosión necesita por lo menos una reacción de oxidación y una reacción de reducción y durante la corrosión pueden ocurrir más de ellas, por lo que podemos resumir que las reacciones de la corrosión son electroquímicas en naturaleza y debido a esto es posible dividir el proceso de la corrosión en reacciones anódicas y catódicas que permiten simplificar la presentación de la mayoría de los procesos.

◇ **Apariencia del metal corroído.**

Esta clasificación es la más empleada y se basa en la inspección visual del equipo o sistema corroído, consta de dos tipos fundamentales de corrosión, *corrosión uniforme* y *corrosión localizada*.

La *corrosión uniforme*, como su nombre lo indica, es la que presenta un ataque igual o similar en toda la superficie metálica expuesta al medio corrosivo; este tipo de corrosión es la más común y dada su naturaleza es generalmente la que ofrece menos problemas para su medición y control.

Por otro lado la *corrosión localizada* representa, en la mayoría de los casos, mayores problemas ya que no es tan fácil detectarla y medirla, se presenta en sitios donde la inspección o medición es de difícil acceso o bien se manifiesta en forma no apreciable a simple vista, por esta razón se subdivide en *corrosión localizada macroscópica* y *corrosión localizada microscópica*. Encontramos diferentes tipos de *corrosión localizada macroscópica*: galvánica, por erosión, por agrietamiento, por picadura, por exfoliación y por ataque selectivo. De igual modo para la *corrosión localizada microscópica* tenemos: intergranular y corrosión bajo tensión.

1.4. TÉCNICAS DE MEDICIÓN DE LA CORROSIÓN.

El concepto de monitoreo de velocidad de corrosión se ha desarrollado en dos diferentes áreas: *Técnicas de inspección en planta* y *Técnicas de pruebas de laboratorio*, con el propósito de conocer y predecir el comportamiento corrosivo en tubería y equipo de una planta de proceso. Existen similarmente dos objetivos por los cuales realizar los monitoreos, los cuales siendo distintos, no son manejados de manera aislada uno del otro, sino que estos se pueden relacionar entre sí en forma extensa. El primero es la obtención de información acerca del estado operacional del equipo, que permite un mejor programa de mantenimiento, para facilitar la inspección durante paros y sobre todo para evitar paros no programados debido a fallas por corrosión del equipo. El segundo objetivo es para obtener información en la interrelación del proceso de corrosión y de las variables de operación del sistema, ayudando así al diagnóstico del problema y por consiguiente al control de la corrosión, haciendo más eficiente la operación de la planta. No todas las técnicas empleadas para el control de la corrosión podrían ayudar a resolver un problema existente, pero de cualquier forma proporcionan información valiosa en una situación dada, por lo que cada técnica tendrá sus limitaciones y deberán considerarse en algunos casos como complementarias. Antes de seleccionar una técnica de medición es importante definir la razón por la cual se va a hacer, esto nos dará una mayor visión sobre el mejor método de prueba que se utilizará.

Las razones principales para medir la corrosión son:

Evaluar la corrosión como esta ocurre en el sistema

Evaluar materiales realizando efectos ambientales para aplicación futura.

Evaluar la calidad de un lote de materiales específicos para conocer su comportamiento (por ejemplo si el tratamiento térmico usado fue correcto)

Estudiar el mecanismo de corrosión.

Las pruebas de corrosión para satisfacer estas necesidades pueden dividirse en tres grupos a saber:

- Pruebas de evaluación en corrientes de proceso.
- Pruebas simuladas en el laboratorio utilizando celdas de corrosión o bien mediante modelos a escala piloto
- Pruebas aceleradas en las cuales el medio puede o no tener relación con el servicio intentado. Estas se pueden subdividir como sigue

Pruebas de control de calidad.

La mayoría de las pruebas de control de calidad son aceleradas, en donde el medio de prueba puede tener poca relación con los materiales en estudio, pero que es capaz de detectar en unas pocas horas, las propiedades metalúrgicas o de superficie existentes en un sistema corrosivo.

Pruebas de tamiz.

Cuando se desarrollan o seleccionan aleaciones para someterlas a pruebas de servicio, a menudo es útil probar los materiales en ambientes similares aunque no idénticos al servicio donde van a operar para hacer una preselección de productos químicos o materiales para el control de la corrosión en un sistema dado.

Pruebas de servicio acelerado simulado.

Aquí las condiciones de las pruebas deben ser similares al servicio en donde se emplearán los materiales, aunque alguna o más variables pueden ser cambiadas con el objeto de producir en un corto tiempo el mismo grado y tipo de corrosión que se espera en servicio. Por ejemplo la temperatura puede ser elevada para incrementar la velocidad de corrosión sin cambiar su forma o tipo, las pruebas así enunciadas son siempre muy difíciles de desarrollar debido a que el cambio de los parámetros deben en cada caso ser motivo de una o más corridas de pruebas con el objeto de observar su efecto en el material.

Pruebas de pérdida de peso.

Las pruebas de pérdida de peso son las más comunes de todas las pruebas y medidas de corrosión. Se utilizan muestras del material seleccionado, son limpiadas, pesadas e introducidas en una botella, ésta es sometida a agitación a un determinado tiempo. Al término de éste las muestras se retiran del sistema, se lavan removiendo los productos de corrosión y se pesan nuevamente. La velocidad de corrosión, en términos generales, se refiere a la cantidad de corrosión que ocurre en el metal durante la prueba. La velocidad de corrosión se mide en función de variables como el tiempo de exposición, la pérdida de peso, el área de la muestra y la densidad del material. La velocidad de corrosión es expresada en diferentes formas la más usada es en milésimas de pulgada por año (MPY). Esta técnica es por mucho el método más común.

Pruebas Electroquímicas

El disponer de métodos rápidos y seguros para la medición de la velocidad de corrosión es de gran importancia, especialmente en lo que se refiere a aplicaciones prácticas. Los métodos analíticos directos, como las de pérdida de peso requieren de tiempos largos (días o semanas). Dada la naturaleza electroquímica de los procesos de corrosión, se han aplicado diferentes técnicas electroquímicas de medida, con el propósito de determinar la velocidad de corrosión. Las ventajas de los métodos electroquímicos residen en el corto tiempo en el que se llevan a cabo, alta confiabilidad y la posibilidad de controlar la corrosión de manera continua.

1.5. MÉTODOS PREVENTIVOS DEL FENÓMENO CORROSIÓN

En la actualidad se cuenta con varios métodos que han resultado ser los más prácticos para controlar la corrosión y cuya selección para cada caso dependerá de las condiciones del medio y de factores técnicos y económicos. Lo ideal sería evitar completamente la corrosión, pero en la práctica esto resulta imposible, lo que se hace con el proceso corrosivo es *dirigirlo* hacia donde no perjudique, *retardarlo* colocando barreras entre el material que se va a oxidar y el medio oxidante y *prevenirlo* mediante un diseño adecuado de las estructuras metálicas para evitar, por ejemplo, la formación de celdas galvánicas o evitar

hendiduras o grietas entre los materiales armados o unidos

Los métodos más comunes para dirigir, retardar y diseñar la corrosión son los siguientes:

❖ **Inhibidores.**

Un inhibidor es una sustancia química que protege al metal de ataques electroquímicos provocados por el medio agresivo al cual se encuentra expuesto, en pocas palabras un inhibidor disminuye la velocidad de corrosión. Estos son desarrollados empíricamente para diferentes medios, son estudiados a diferentes concentraciones y se clasifican de acuerdo a su mecanismo y composición: inhibidores orgánicos, inhibidores formadores de película, inhibidores neutralizantes, secuestrantes, inhibidores misceláneos, etc. Debido a la importancia de los inhibidores en el desarrollo de esta tesis se hablara de ellos con más detalle más adelante.

❖ **Recubrimientos anticorrosivos.**

Los recubrimientos anticorrosivos son películas sólidas adheridas a la superficie metálica que sirven para retener o evitar el proceso de corrosión. Los recubrimientos se clasifican de la siguiente manera: Recubrimientos orgánicos, Recubrimientos metálicos, Recubrimientos formados por modificación química de la superficie del metal; estos recubrimientos son clasificados por las modificaciones químicas que sufre la superficie del metal y existen tres tipos principales: recubrimientos de fosfato, recubrimientos de cromato, recubrimientos producidos por anodizado y recubrimientos por proceso de cementación).

❖ **Protección catódica**

La protección catódica es un método de control de corrosión que se lleva a cabo proporcionando electrones a la estructura metálica que se va a proteger, pretendiendo con ello, evitar la disolución del metal al reforzar que este actúe como cátodo, llevándose a cabo en su interfase una reacción de reducción, este método es principalmente utilizado en estructuras metálicas enterradas en el suelo o sumergidas en medios acuosos, además es empleada como técnica complementaria de protección cuando se ha utilizado previamente

un revestimiento anticorrosivo. Existen dos formas de proteger catódicamente una estructura: Protección catódica con corriente impresa y Protección catódica con ánodos galvánicos o de sacrificio.

❖ **Control microbiológico.**

La **corrosión microbiológica** es aquella provocada directa o indirectamente por la actividad de organismos vivos, los cuales involucran a microorganismos como las bacterias y algunos otros más grandes como las algas. Estos organismos viven y se reproducen en medios con valores de pH entre 0 y 11. Su actividad biológica se sustenta por reacciones químicas (consumo de reactivos o alimento y eliminación de productos de desecho) por estos procesos pueden inducir la corrosión en una gran variedad de condiciones que incluyen suelos, agua natural, agua de mar y derivados naturales del petróleo. Su actividad induce la corrosión en diferentes formas: creando condiciones propicias para corrosión, dañando la superficie de las películas protectoras, induciendo directamente reacciones catódicas y anódicas y produciendo depósitos. Estos efectos también pueden ocurrir en forma combinada, dependiendo del medio y del organismo involucrado.

❖ **Selección de materiales de construcción.**

Debido principalmente a su precio y cualidades estructurales, el hierro y el acero son los metales que más se usan en las construcciones industriales, desafortunadamente estos metales tienden a corroerse con mayor rapidez, por consiguiente, se recurre a otro tipo de materiales para retardar el proceso de corrosión, la alta resistencia a la corrosión de ellos se basa en la formación inicial de una capa delgada de óxido del metal, muy adherente e impermeable. Sin embargo el alto precio de estos materiales los hace un método casi inútil en la industria. Debido a esto la solución a los problemas de corrosión están enfocados al control más que a la eliminación.

TEORÍA DE INHIBIDORES.**2.1. GENERALIDADES.**

Hay muchos sistemas en los cuales el uso de inhibidores de corrosión es la solución más económica al control de la corrosión interior. Hay diferentes tipos de inhibidores de corrosión que son utilizados en diversas aplicaciones, cada inhibidor es específico para el sistema donde se emplea, sin embargo, para un mismo sistema o equipo pueden existir uno o más inhibidores adecuados. Al seleccionar un inhibidor de corrosión para un problema específico, se debe conocer el mecanismo de corrosión así como algunos aspectos cualitativos de como los inhibidores pueden funcionar en esa aplicación en particular. Los inhibidores tiene características específicas que le confieren ventajas y desventajas como eficiencia, dosificación, costo, rango de dosificación donde pueden ser usados, contaminantes que resulten para el medio ambiente, etc. Estos factores se deben tomar en cuenta para elegir al inhibidor mas adecuado dadas las necesidades y restricciones que existan para cada caso.

El propósito de este capítulo es proporcionar un panorama general de los tipos de inhibidores de la corrosión utilizados comercialmente para su futura selección.

2.2. DEFINICIÓN.

En términos técnicos simplificados, los inhibidores de corrosión han sido definidos como todos los productos químicos, naturales o sintéticos que contribuyen a evitar o disminuir la pérdida de metal de un sistema.

Con estas definiciones quedan incluidos otros productos que ayudan a disminuir la velocidad de corrosión pero que no son considerados como inhibidores de la corrosión tales como los neutralizantes, bactericidas, desincrustantes, etc.

2.3. CARACTERÍSTICAS DE UN INHIBIDOR.

Los inhibidores deben tener las siguientes características

Proteger al sistema de la corrosión eficientemente

Emplearse en cantidades pequeñas

Ser Económico.

No alterar el proceso del sistema a proteger

Ser de fácil manejo y almacenamiento

No ser tóxico ni contaminante

2.4. MECANISMOS DE INHIBICIÓN.

Se dice que el efecto deseable que el inhibidor proporciona es resultado de una de las formas de actuación siguientes

Por Adsorción de una película delgada sobre la superficie del metal

Por Formación de una capa pasivante, a veces de naturaleza desconocida y tan delgada que resulta inapreciable

Por Formación por conversión, de una capa de productos de corrosión

Por Modificación de las características corrosivas del medio, por formación de precipitados protectores que lo separan del metal, o bien eliminando o desactivando el constituyente corrosivo del mismo

Dado el carácter electroquímico de los fenómenos de corrosión que se desarrollan a temperatura ambiente, estas formas de actuar de los inhibidores se traduce en impedimentos de las reacciones parciales anódicas o catódicas del proceso global de corrosión. Como ambas reacciones tienen lugar en cantidades equivalentes, la disminución en la velocidad de una de ellas se refleja, en igual magnitud, en el ataque. El efecto común de cualquier tipo de inhibidor es la reducción de la intensidad de la corrosión, es decir, de la actividad de las pilas locales responsables del ataque

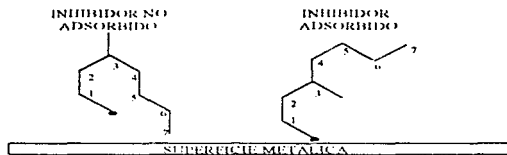
2.5. CLASIFICACION.

Existen diversos tipos y composiciones de inhibidores. La mayoría de los inhibidores han sido desarrollados por experimentación y otros se encuentran en la naturaleza como tal. Pero es común clasificarlos de acuerdo a su mecanismo y composición.

◆ Inhibidores Orgánicos.

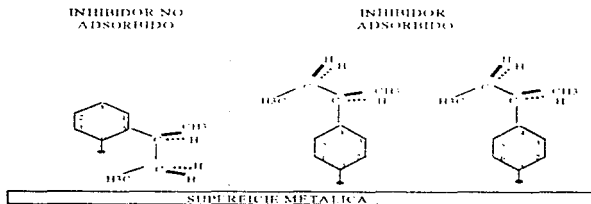
Por los que respecta al funcionamiento de los inhibidores orgánicos, podemos decir que este depende principalmente de dos factores: *Los grupos funcionales* que se adsorben o quimisorben en la superficie metálica y *por la cadena hidrocarbonada* que forma la barrera. Los grupos funcionales a su vez pueden ser de dos tipos, *donadores de electrones* (con exceso de electrones) y *aceptores de electrones* (con deficiencia electrónica), los cuales corresponden a *inhibidores Cátodicos* y *Anódicos* respectivamente. Si el proceso de inhibición está acompañado por un desplazamiento del potencial de corrosión en dirección negativa, entonces el inhibidor es catódico. Si el desplazamiento es en dirección positiva, entonces el inhibidor es anódico. Si no hay o hay poco desplazamiento, ambas reacciones están siendo inhibidas y entonces el inhibidor es mixto. Dependiendo de su naturaleza tendrán mayor o menor poder de adsorción o quimisorción, reflejándose en la eficiencia del producto, en la persistencia de la película y en la resistencia a velocidades de flujo elevadas, como ejemplo de estos grupos funcionales podemos mencionar, aminas, alquinos, nitrilos, azoles, ácidos carboxílicos, sulfónicos y sus sales.

Por lo que respecta a la cadena hidrocarbonada, esta puede ser lineal, ramificada, saturada, insaturada, alifática, aromática, cíclica, heterocíclica, etc. En general, entre mayor sea dicha cadena, la barrera inhibitoria será, por impedimento estérico, menos permeable a los agentes corrosivos repercutiendo directamente en la eficiencia de inhibición a la corrosión. Sin embargo, es frecuente encontrar que compuestos de cadena mayor ofrezcan eficiencias menores que sus homólogos inferiores. Normalmente la razón de estos es que la cadena hidrocarbonada mayor, no solo ofrece más impedimento estérico al agente corrosivo, sino que también lo hace el grupo funcional inhibidor. Ver ESQUEMA 1.

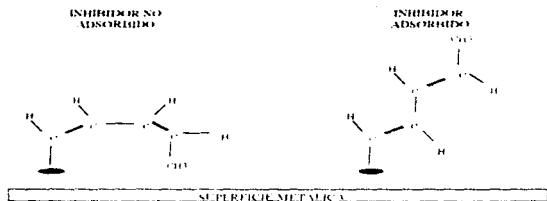


Esquema 1

Obviamente también influye la posición de cadenas hidrocarbonadas en algunos compuestos con estructuras rígidas, tal y como se muestra en los ESQUEMAS 2 y 3



Esquema 2



Nota: Los homólogos inferiores se definen como los compuestos de igual grupo funcional, pero con una cadena de menor número de átomos de carbono.

Esquema 3

Es frecuente encontrar que la longitud de la cadena, su estructura y sus características influyen también en el poder de adsorción o quimisorción de los grupos funcionales, inhibidores, por ejemplo, el efecto inductivo ocasiona en inhibidores anódicos, que el grupo funcional inhibidor unido a un metilo, sea de menor fuerza que el del etilo y este a su vez del propilo. Ver ESQUEMA 4



Esquema 4

El mismo efecto pero en sentido inverso se observa para los inhibidores catódicos pero en menor proporción. Ver ESQUEMA 5



Esquema 5

◊ Formadores de película.

Los inhibidores de la corrosión que forman películas en la superficie del metal que se corroe, son de la categoría más grande de inhibidores de la corrosión. Estos compuestos tienen la habilidad de depositarse en la superficie metálica e interferir con la reacción de corrosión y por lo tanto disminuir su velocidad a un valor aceptable. Hay diferentes tipos de inhibidores de la corrosión en esta categoría.

Inhibidores que forman una capa por adsorción. La acción protectora de estos inhibidores es debida a su efecto de recubrimiento sobre toda la superficie, esto es, cobertura de las áreas anódica y catódicas. Si el proceso de adsorción es relativamente completo y la cobertura de la superficie es total, entonces la reacción de corrosión puede ser reducida en muchos órdenes de magnitud. La eficiencia del inhibidor dependerá entonces de varios factores pero principalmente del tamaño de las partículas que son adsorbidas, de su distribución de carga y de la naturaleza de la doble capa. Sin embargo, la partícula inhibidora no necesita ser un ion portador de una carga neta, puede ser una partícula orgánica con sus electrones distribuidos de tal modo que la partícula es de hecho un dipolo.

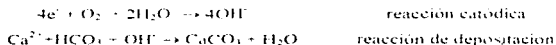
eléctrico que está negativamente cargado sobre una región y positivamente cargado sobre otra, siendo la partícula eléctricamente neutra en su conjunto. El uso combinado de las técnicas de inhibición y polarización catódica nos confiere mayores elementos para el principio de adsorción. Esto es, si el potencial del metal se mueve en la dirección catódica (mas negativo) entonces la adsorción de partículas despolarizadas tales como las aminas y quinolinas se favorecera, mientras que la corrosión del metal en cualquier caso se reducirá. La polarización catódica provee considerable protección aun cuando el inhibidor, por cualquier motivo, es reducido en su concentración.

Inhibidores oxidantes o pasivadores. Los pasivadores son otro tipo importante de formadores de películas. Son útiles en soluciones acuosas en el rango neutro. Estos inhibidores funcionan desplazando el potencial electroquímico del metal corroído a una región donde un óxido o hidróxido estable e insoluble es formado, el cual protege la superficie metálica. Este tipo de inhibidor es especialmente efectivo en aceros aun cuando también es efectivo en aleaciones de base cobre y ciertos sistemas de aleaciones. La mayor ventaja de este tipo de inhibidores es que son relativamente baratos, eficientes a bajas concentraciones y reducen la velocidad de corrosión a valores menores de 0.2 mpy .

Inhibidores convertidores de películas. Los inhibidores pasivantes se apoyan en el desarrollo de un óxido o hidróxido metálico que se forma en la superficie metálica. Esta película forma una barrera contra el proceso de corrosión. Otro enfoque que se puede usar es la adición de materiales al medio con el cual forma compuestos insolubles en la superficie del metal sin depender del requerimiento de los inhibidores pasivantes, de esta categoría, los fosfatos son los que se usan mas ampliamente. El principio de operación de éstos es que forman un fosfato de hierro insoluble en la superficie del metal y esta capa genera un espesor suficiente para obtener una pasividad aparente. Debido a que el fosfato de hierro es algo soluble en agua, la reacción de corrosión no desaparece por completo, pero si disminuye a un valor aceptable. Cabe resaltar que los inhibidores convertidores de película se auxilian con la presencia de cationes divalentes, tales como zinc, calcio y magnesio.

Estos cationes tienden a suprimir la solubilidad de los compuestos de hierro, así como también interfieren con la reducción catódica del oxígeno en la superficie del metal. En soluciones neutras, la presencia de iones de calcio y magnesio también inhiben la corrosión mediante la formación de depósitos insolubles.

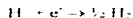
Las reacciones de control son



Los depósitos creados bloquean efectivamente la difusión de oxígeno a las áreas catódicas y gradualmente reducen la velocidad de corrosión. Este mecanismo se presenta frecuentemente en aguas duras de pozos y en agua de mar, y por esto en algunos casos no se requieren inhibidores.

◊ Inhibidores neutralizantes.

En muchos sistemas el proceso de corrosión es manejado por la reducción de iones hidrógeno a gas hidrógeno



En agua a pH neutro y temperatura ambiente, la concentración de iones hidrógeno es relativamente baja, especialmente comparada con la concentración de oxígeno disuelto, así que esta reacción no se considera importante. Sin embargo a temperaturas elevadas la difusión del ion hidrógeno aumenta, así que se convierte en un factor significativo. A pesar de las condiciones del ambiente puede ocurrir el proceso químico en forma local y contribuir al de corrosión por la liberación de los iones hidrógeno. Como resultado de lo anterior, se ha desarrollado una clase de inhibidores cuya función principal es la de reducir la concentración de iones hidrógeno en el medio. Los inhibidores neutralizantes son usados en el campo petrolero. El petróleo crudo contiene salmuera la cual puede llevar ácido sulfhídrico. Esta salmuera es extremadamente corrosiva para acero al carbon, eliminar esta salmuera normalmente no es posible debido a condiciones ambientales. A fin de controlar la corrosión que conlleva al manejo de este material, se ha encontrado que las aminas son efectivas. Estos materiales reaccionan con el ácido sulfhídrico para eliminar el contenido

del ion hidrógeno y actuar como un inhibidor de película absorbida. Los compuestos básicos tales como carbonato de sodio, amoníaco e hidróxido de sodio se usan en las industrias de procesos químicos y refinación del petróleo para controlar la corrosión causada por pequeñas cantidades de material ácido como ácido clorhídrico, ácido carboxílico, dióxido de carbono y fenoles ácidos y compuestos de este tipo. Estos materiales ácidos están presentes en pequeñas cantidades en muchas corrientes del proceso. Sin embargo, debido a procesos de separación tales como la destilación, estos materiales se concentran en áreas específicas y causan una corrosión severa. La adición de materiales como la sosa y amoníaco ayudan a eliminar los iones hidrogeno los cuales causan la corrosión.

↳ Secuestrantes.

Los inhibidores neutralizantes descritos con anterioridad se agregan para eliminar o reaccionar con los iones hidrogeno. Sin embargo en muchos sistemas, hay otros compuestos corrosivos presentes en pequeñas cantidades que pueden causar problemas severos. Los inhibidores que eliminan tales compuestos, deben hacerse a la medida del proceso de corrosión particular que ocurre en el sistema de estudio. Probablemente el sistema secuestrante más usado es el que se emplea en hervidores para eliminar oxígeno del agua de alimentación. Técnicas típicas tales como corrientes de vapor pueden eliminar la mayor parte del oxígeno disuelto en el agua, sin embargo, estos métodos resultan costosos para eliminar solo trazas de oxígeno. En estos casos, las técnicas químicas para eliminar el oxígeno son las más atractivas.

Los secuestrantes que más se usan en sistemas de calentamiento son la hidrazina y el sulfito de sodio. La hidrazina es más cara que el sulfito y por esto su uso se restringe para aplicaciones en calderas de alta presión. Tanto el sulfito como la hidrazina requieren la adición de catalizadores al sistema para hacer estos productos más efectivos dentro del sistema (en términos de tiempo de resistencia) de calderas comerciales. Como resultado de lo anterior, en las formulaciones empleadas se usan inhibidores neutralizantes y secuestrantes de oxígeno para tratar agua de calderas.

◇ Inhibidores misceláneos

Existe otra variedad de inhibidores que se han desarrollado para interferir con reacciones que involucran corrosión. En muchos casos los procesos conllevan otras consecuencias indeseables, así que los productos agregados no son solo inhibidores de la corrosión sino también deben aportar otros beneficios, un ejemplo de estos son los biocidas que se usan en aguas de enfriamiento. Existe una diversidad de bacterias que pueden crecer en sistemas acuosos que provocan corrosión localizada en acero y otros materiales de construcción. Las bacterias sulfato reductoras son probablemente las más conocidas pero existen aun más. El uso de biocidas tales como compuestos cuaternarios de amonio pueden controlar tanto la corrosión como el ensuciamiento resultante del crecimiento biológico excesivo. Otro tipo de inhibidores que se usan en sistemas de agua de enfriamiento son los de incrustación, estos materiales se agregan al sistema para prevenir el crecimiento de depósitos en superficies de transferencia de calor debido a la precipitación de especies insolubles tales como el carbonato de calcio.

2.6. VARIABLES QUE ALTERAN EL FUNCIONAMIENTO DE LOS INHIBIDORES DE CORROSIÓN.

El éxito en el control de la corrosión interna de un sistema, utilizando inhibidores de corrosión, se ve afectado por diversos factores que van ligados al fenómeno inhibitorio y corrosivo, ocasionando de esta manera, que en sistemas aparentemente similares, la eficiencia de inhibición a la corrosión varíe considerablemente. Las principales variables que alteran el funcionamiento de los inhibidores de corrosión son: composición y tipo de inhibidor, concentración del inhibidor, compatibilidad del inhibidor, materiales de construcción del sistema, medio corrosivo y condiciones de operación del sistema. En la práctica, es común encontrar que se presenten más de una de las variables antes mencionadas afectando el funcionamiento del inhibidor de corrosión, tal y como se describe a continuación.

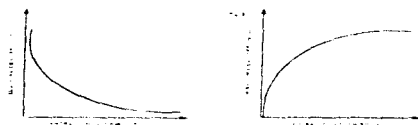
❖ Composición y tipo del inhibidor.

Los inhibidores de corrosión son específicos para el sistema donde se emplean, sin embargo, para un mismo sistema o equipo pueden existir uno o mas inhibidores adecuados. Un ejemplo de esto son los inhibidores empleados en el control de la corrosión de instalaciones que manejan hidrocarburos amargos, los que en general, están constituidos por compuestos orgánicos.

❖ Concentración del inhibidor.

Cada inhibidor altera la velocidad de corrosión en diferente magnitud, sin embargo, se encuentra que para un mismo producto, a mayor concentración de este, mejor eficiencia o bien menor velocidad de corrosión. Este efecto puede ser observado gráficamente, es más, si se adecuan las escalas se verá que la curva de disminución de velocidad de corrosión es la inversa de la del incremento en la eficiencia del inhibidor, tal y como se muestra en el esquema 6

ESQUEMA 6. EFECTO DE LA CONCENTRACION DE INHIBIDOR EN LA VELOCIDAD DE LA CORROSION.

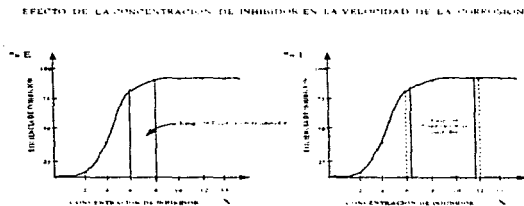


Esquema 6

También en el esquema 6 se observa que ni la velocidad de corrosión llega a un valor de cero, ni el porcentaje de eficiencia llega al 100%, aún a altas concentraciones de inhibidor.

En general los inhibidores aumentan su eficiencia con el incremento de su dosificación, pero esto sucede hasta ciertos límites, ya que grandes incrementos de dosificación ocasionan bajas en la eficiencia o incluso pueden promover velocidades de corrosión mayores a la del sistema sin inhibidor. Por tanto es necesario cuidar que la dosificación de los inhibidores sea únicamente en el rango adecuado de aplicación, ya que cualquier desviación, puede ocasionar deficiencias en el control de la corrosión.

En sistemas donde se puede controlar fácilmente la dosificación del inhibidor, se recomienda aplicar éste, en la dosis mínima permisible al sistema, siempre y cuando la eficiencia no sea menor al 80% ver esquema 7.



Esquema 7

◊ Compatibilidad del inhibidor con otros productos.

Normalmente los inhibidores de corrosión no son aplicados a un sistema en forma exclusiva, ya que en muchas ocasiones son acompañados de otros aditivos, tales como: antiincrustantes, microbicidas, dispersantes, emulsificantes, deselmulficantes, anticongelantes. También es común encontrar que un inhibidor de corrosión sea en realidad un mezcla de muchos compuestos con propiedades inhibitorias. Además existen casos reales donde se presentan mezclas de dos o más inhibidores en un mismo sistema. Un ejemplo es el del hidrocarburo, que durante su extracción del subsuelo y recolección se le aplica un inhibidor, posteriormente durante su refinación se aplica otro, para su envío y transporte otro y durante su distribución y venta otro. En todos estos casos deberá estudiarse la alteración de la eficiencia del inhibidor, con la mezcla de cualquier otro producto. En caso de mezclas binarias de inhibidores de la corrosión, pueden esperarse los comportamientos que se describen a continuación.

Envenenamiento.

Este sucede cuando existe una completa adversidad entre los dos productos ocasionando que el efecto inhibitor se anule, e incluso, se generen velocidades de corrosión mayores a las obtenidas en ausencia de inhibidor. Es frecuente encontrar envenenamiento de inhibidores cuando se mezclan productos anódicos con catódicos

Antagonismo.

El antagonismo es el comportamiento de la mezcla de dos inhibidores no compatibles entre sí, reflejándose en un abatimiento de la eficiencia de inhibición a la corrosión, similar al envenenamiento de productos pero sin alcanzar valores negativos de eficiencia. Un gran número de mezclas de inhibidores comunes se comportan antagonicamente

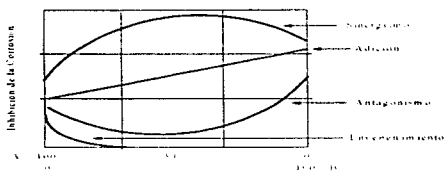
Aditividad.

El comportamiento aditivo de mezclas de inhibidores se presenta cuando ambos productos actúan por separado, con un mecanismo de inhibición a la corrosión similar, manifestándose como si fueran mezclas de un mismo producto a diferentes concentraciones. Efectuar en la práctica mezclas de inhibidores que presentan aditividad, no representa riesgo alguno, ya que nunca se obtendrán eficiencias menores a la que presentaría cualquiera de los dos productos.

Sinergismo

El sinergismo se presenta en mezclas donde ambos inhibidores actúan conjuntamente con un mecanismo de inhibición similar, complementándose el uno con el otro para dar como resultado que la eficiencia de inhibición a la corrosión de la mezcla es mayor que la de cualquiera de los dos productos en forma aislada. Estas mezclas son las más deseadas por los formuladores de este tipo de productos, ya que en ocasiones además de obtener inhibidores más eficientes, también se obtienen productos más económicos.

En el esquema 8 se muestra todo lo antes mencionado



Esquema 8

Mezclas de más de dos inhibidores de corrosión.

Es poco común encontrar que en un mismo sistema se mezclen más de dos inhibidores de corrosión comerciales, pero durante la formulación de éstos, si es frecuente encontrar buenos resultados al mezclar más de dos compuestos básicos que inhiben la corrosión. Es aconsejable no efectuar mezclas de estos productos en forma empírica y si existe la necesidad de mezclarlos, es aconsejable realizar estudios previos de compatibilidad. Esto no obstaculiza el hecho de que, en un sistema donde se ha empleado un inhibidor costoso y poco eficiente (Z), se pretenda cambiar a otro de menor costo y mejor eficiencia (A) aún cuando sean antagonísticos entre sí. Para un cambio de esa naturaleza, es necesario eliminar los remanentes del producto inicial (Z), limpiar el sistema si es posible y aplicar el nuevo producto (A). Lo que no se debe hacer es aplicar ambos productos en forma alternada o sustantiva, ya que se pueden tener graves consecuencias.

◇ **Materiales de construcción del sistema.**

En lo que respecta a los materiales de construcción del sistema, encontramos que los inhibidores de la corrosión son específicos para el material que protege, por ejemplo el mercapto-benzotiazol es buen inhibidor para el cobre, pero no ofrece buena protección para el acero. Esto no quiere decir que existan productos que funcionen como inhibidores de la corrosión en diferentes materiales, sin embargo, es común encontrar inhibidores que funcionen eficazmente en aleaciones similares.

◆ **Medio corrosivo.**

Las alteraciones del funcionamiento de los inhibidores de corrosión en lo que se refiere a el medio corrosivo pueden ocasionarse principalmente por:

Composición del medio corrosivo.

De igual manera que los inhibidores de corrosión son específicos al material de construcción del sistema, también lo son a la composición del medio corrosivo, de ahí que por ejemplo el nitrato de sodio, que es un buen inhibidor para aceros al carbón que manejan agua de enfriamiento, no ofrece ninguna protección al mismo acero al estar en contacto con ácido clorhídrico.

Concentración de los agentes corrosivos.

Es frecuente que los medios corrosivos manejados por sistemas que contengan componentes que no intervienen en el fenómeno de corrosión y otros que sí intervengan (agentes corrosivos). La concentración de estos últimos es trascendental, por lo que se refiere a la magnitud del fenómeno de corrosión y del comportamiento de los inhibidores. No obstante, aunque los valores de velocidad de corrosión se incrementen al aumentar la concentración de agentes corrosivos, generalmente la eficiencia de inhibición a la corrosión permanece prácticamente constante.

pH.

El control del pH en muchos sistemas ayuda a atenuar el fenómeno corrosivo, aún cuando se estén empleando inhibidores de la corrosión. Una buena técnica anticorrosiva es el empleo de inhibidores de corrosión, además del control del pH del sistema, solo que es necesario realizar un minucioso estudio del problema, ya que en algunos sistemas, donde hay diferentes tipos de materiales de construcción, se necesita aplicar el mejor inhibidor y ajustar el pH para que la velocidad de corrosión de los materiales sea la mínima.

Contaminantes químicos.

El término contaminantes químicos, se refiere a aquellos agentes corrosivos que no son parte integral inicial de los componentes de los productos manejados por un sistema; son componentes que, o se forman durante algún proceso secundario, o incursionaron al sistema de alguna manera inesperada. Por ejemplo la presencia de pequeñas cantidades de oxígeno en hidrocarburos amargos (hidrocarburos que poseen ácido sulfhídrico), contaminante que se introduce al sistema al emplear agua que contenga oxígeno disuelto como parte de algún proceso

Contaminantes biológicos.

El término contaminantes biológicos se refiere a microorganismos o a colonias de ellos que interfieren con el fenómeno corrosivo o inhibitorio. Con el fenómeno corrosivo interfieren produciendo agentes corrosivos que no existían en el sistema. Con el fenómeno inhibitorio interfieren obstruyendo la formación de la película protectora de inhibidor de corrosión

❖ **Condiciones del sistema.**

Las alteraciones en el funcionamiento de los inhibidores de corrosión, respecto a las condiciones del sistema, se deben principalmente a

Temperatura.

La elevación de la temperatura aumenta la velocidad de corrosión de cualquier sistema, a menos que esta destruya o altere al medio corrosivo. Generalmente los inhibidores de corrosión puedan comportarse de tres diferentes maneras, mejorar, empeorar o no sufrir cambio en su eficiencia de inhibición de corrosión

Presión.

Generalmente cualquier incremento de presión, a similitud de la temperatura, causa elevación en la velocidad de corrosión y existen tres tipos de inhibidores, los que mantienen su eficiencia constante, los que mejoran y los que la empeoran con los incrementos de presión al sistema

Velocidad y tipo de flujo.

El fenómeno corrosivo se incrementa al aumentar la velocidad del flujo del medio corrosivo en el sistema. Existen dos tipos de inhibidores de acuerdo con su comportamiento respecto al incremento del flujo: el primer grupo de estos son los que en un rango de velocidad de flujo no muy elevado, la eficiencia de inhibición a la corrosión se ve favorecida con el incremento de dicha velocidad, hasta cierto límite, pasando éste la eficiencia decrece. El segundo grupo lo forman los que reducen su eficiencia de inhibición con cualquier incremento de la velocidad de flujo, y solo deben utilizarse en condiciones estáticas.

2.7. SELECCION DE INHIBIDORES DE CORROSIÓN.

Al seleccionar los inhibidores para un problema de corrosión específico, se debe tener en cuenta el mecanismo del proceso de corrosión así como algunos conceptos cualitativos de como estos pueden funcionar en esa aplicación en particular. Al analizar un inhibidor es necesario hacerse estas preguntas: *Para que es requerido?*, *Qué parámetros se están usando?*, *Qué parámetros pueden afectar los resultados?*, *Qué características tiene el medio?* (esto en base de las características que encontrara el inhibidor en el servicio).

Estas preguntas y sus respuestas ayudaran a obtener datos significativos que hacen al inhibidor más eficiente en el medio de interés.

↳ Método de selección

Lo primero que se tiene que hacer es analizar el medio corrosivo, para ver cuales son los agentes que provocan este fenómeno así como el tipo de metal y como este se está afectando. Dependiendo del sistema (carbonoducto, agua de enfriamiento, pozo de producción, etc.) se analizan una serie de inhibidores de corrosión comerciales, que se hayan usado previamente o que sean recomendados por los proveedores de nuevas formulaciones. Se realizan pruebas aceleradas a nivel laboratorio, siguiendo recomendaciones ASTM, NACE, API o alguna otra ya definida por el comité de inhibidores de la corrosión.

De los resultados comparativos que se obtengan en el laboratorio se seleccionan los que den mayor eficiencia y se procede entonces a las pruebas en campo, donde, de la misma forma se debe estar monitoreando los parámetros más importantes que afectan la corrosión e inclusive debe correrse una prueba en blanco para poder asegurar el poder inhibitorio de estos productos.

2.8. EVALUACIÓN DE INHIBIDORES DE CORROSIÓN.

Existen muchas variables que afectan el proceso de corrosión y por esto se deben de realizar pruebas a los productos inhibidores de la corrosión teniendo diferentes valores de estas variables. Un inhibidor puede probarse de muchas formas o por diferentes razones, pero básicamente el objetivo de la evaluación es determinar la efectividad del inhibidor en el proceso de la corrosión. Cuando se desarrollan nuevos productos, no se pueden probar todos estos en campos e ir modificando su composición hasta optimizar su formulación, ya que esto involucraría un gran gasto así como un tiempo bastante considerable, por tanto la evaluación previa de estos inhibidores en laboratorio se hace necesaria.

◆ Evaluación en laboratorio.

En el diseño de una prueba de laboratorio, es importante simular condiciones físicas de campo y seleccionar los agentes corrosivos importantes. Estos son algunos de los principales agentes corrosivos (en algunos casos es común encontrarse combinaciones de estos): Oxígeno, CO_2 , H_2S , NH_3 , ácidos, bases, sales ácidas, agentes oxidantes, sólidos disueltos y formadores de precipitados. Los parámetros físicos a considerar son temperatura, presión, velocidad, agitación, relación superficie-volumen, inmersión en fase doble, presencia de fracturas o grietas, presencia de tensiones. Uno de los aspectos más importantes de la prueba de un inhibidor es la medida de los cambios que reflejan el grado de corrosión. En todos los casos la detección de la corrosión se puede describir mediante tres clasificaciones:

- **Medidas relacionadas directamente a la pérdida de metal que ocurre durante el proceso de corrosión**
- **Medidas utilizando una parte relacionada al proceso de corrosión electroquímico, y**
- **Medidas que no involucren el proceso electroquímico, tales como el tiempo o medidas del espesor de la película**

A pesar de los esfuerzos por duplicar las condiciones de campo, esto puede resultar difícil o imposible. En muchas ocasiones una prueba para evaluar el producto puede crear una condición más corrosiva o acelerarla. En tales casos, la combinación de agentes corrosivos puede mantenerse o de ser necesario aumentar la concentración. Si la prueba es acelerada, la velocidad de corrosión absoluta puede ser mayor que las encontradas en campo. Sin embargo, se debe aceptar que el mismo mecanismo de corrosión se lleva a cabo y si el inhibidor es efectivo en velocidades de corrosión altas, será efectivo a condiciones menos agresivas. Las pruebas comparativas bajo condiciones aceleradas permiten identificar los mejores inhibidores, entonces en condiciones de campo, la dosificación del inhibidor se debe de determinar de otra forma.

En una prueba de laboratorio el enfoque recae en si el inhibidor es efectivo, se debe detener completamente la velocidad de corrosión o puede disminuirse en algún grado y ser aun efectivo. En campo, el factor decisivo será si el inhibidor elimina las fallas. Cuando no se tienen resultados reproducibles, los métodos estadísticos ayudan en la evaluación de los resultados.

⇨ **Evaluación en campo.**

El mejor aparato de prueba es el equipo de campo. Sin embargo es el más caro debido al costo del equipo y debido a que la prueba consume mucho tiempo. La prueba de campo se lleva a cabo mediante muestras expuestas al medio ambiente corrosivo. Las muestras se pueden instalar en un sujetador en la línea de flujo de interés. Otro método es usar un **nipple** en la línea para simular condiciones de velocidad más cercanas a la realidad. Con cualquiera de estas técnicas el tratamiento con inhibidor a la corriente es necesario por periodos relativamente grandes para la exposición de las muestras.

Para minimizar el tiempo de prueba se pueden usar probetas de resistencia eléctrica, electrodos de resistencia a la polarización, etc. Otro procedimiento más refinado es tener una corriente paralela en By-pass de esta forma se pasan pequeñas cantidades de inhibidor para la evaluación. Si se usan probetas de resistencia eléctrica o electrodos de resistencia a la polarización, se pueden evaluar muchos aditivos en un periodo relativamente corto, cuando el fluido es conductor de electricidad.

Para evaluar los inhibidores de la corrosión y así determinar la clase de inhibidor y las condiciones en donde la velocidad de corrosión es mínima, es necesario definir un parametro comparativo. Existen dos formas de evaluar la calidad de un inhibidor, estas son el efecto inhibidor y el por ciento de eficiencia. El efecto inhibidor es la propiedad de abatir la velocidad de corrosión y es común evaluar la eficiencia de un inhibidor en forma de porcentaje, o sea, el por ciento de un inhibidor o por ciento de eficiencia.

$$\text{Eficiencia de inhibición} = \frac{\text{Velocidad de Corrosión sin inhibidor} - \text{Velocidad de corrosión con inhibidor}}{\text{Velocidad de Corrosión sin inhibidor}}$$

CAUSAS DE CORROSIÓN EN LOS PROCESOS DE TRANSFORMACIÓN DE EL PETRÓLEO**3.1. GENERALIDADES.**

El petróleo crudo se somete a una serie de procesos físicos y químicos para obtener, por destilación, diversos hidrocarburos o familias de hidrocarburos con propiedades físicas y químicas definidas. Después de la separación se aplican a los derivados, diversos procesos de conversión para obtener de ellos productos más valiosos, éstos se someten finalmente a tratamientos con ácidos, alcalis, solventes extractivos, catalíticos con hidrogeno y reactivos químicos en general, a fin de eliminar las impurezas que los hacen impropios para su empleo comercial. La presencia de estas sustancias convierten al petróleo en un agente altamente corrosivo, ya que el crudo como tal no posee propiedades agresivas y de hecho a menudo inhibe los procesos de corrosión al formar una película. Las propiedades agresivas del petróleo se encuentran desde la perforación y se deben principalmente al contenido de agua mineral, así como de sulfuro de hidrogeno y de dióxido de carbono.

Este capítulo mostrará los principales agentes agresivos que se encuentran en la extracción del petróleo y que son, durante la transformación, los de más alta agresividad.

3.2. PRESENCIA DE ÁCIDO SULFÚRICO

El sulfuro de hidrogeno es uno de los agentes de corrosión más severos que padece el área de producción de petróleo y gas, esto como resultado del ataque a la estructura metálica que lo mangia. El contenido de sulfuro de hidrogeno en el producto obtenido de viejos pozos aumenta año con año. Si se tiene en mente que, la razón entre el agua de formación y el aceite puede ser tan alta como 100:1 en muchos pozos y que el contenido de sulfuro de hidrogeno puede alcanzar un nivel de 500 a 600 mg/l, entonces es claro el tipo de médicos que la industria del petróleo tiene que afrontar.

El azufre se encuentra en el petróleo en una gran variedad de compuestos químicos, de los cuales, además del sulfuro de hidrógeno se han registrado especies de mercaptanos, sulfuros, disulfuros, sulfuro de carbonilo, disulfuro de carbono e inclusive azufre libre además de una gran variedad de complejos heterocíclicos y compuestos aromáticos homocíclicos sustituidos. El sulfuro de hidrógeno es el compuesto más activo desde el punto de vista de la corrosión, ya que está constituido en su molécula por el elemento azufre, por lo tanto casi es evidente que la mayor parte de los compuestos mencionados pueden considerarse como inertes, mismos que serán peligrosos hasta el momento en que ellos alcanzan cualquier refinera. Aun en este punto existe la duda de si son ellos, como complejos, los que intervienen en el daño de los materiales o es el sulfhídrico (el cual proviene de la descomposición), el que ataca severamente varias etapas del proceso.

La corrosión por sulfhídrico puede presentarse en diferentes formas:

❖ **Corrosión acuosa por pérdida de peso**

Conversión de hierro en sulfuro de hierro, perdiéndose metal y resistencia mecánica. Aunque el hierro se usa en este ejemplo, otros metales pueden reaccionar de la misma forma para dar origen a los sulfuros correspondientes. El sulfuro de hierro que se produce en esta reacción generalmente se adhiere a las superficies metálicas como una incrustación o polvo negro. Esto trae como consecuencia otro tipo de corrosión llamado (pitting) picadura, ya que la incrustación causa una aceleración local de la corrosión debido a que el sulfuro de hierro tiene un potencial catódico contra un potencial anódico del acero. Las picaduras que aparecen en las líneas que transportan hidrocarburos pueden ser aceleradas si se encuentran presentes anhídrido carbónico (CO_2), oxígeno (O_2) y cloruros (Cl^-).

❖ **Fractura por esfuerzo con sulfuros, (sulfide stress cracking).**

Rompimiento de un acero sin mucha pérdida de metal, el mecanismo se dastra de la siguiente manera. El hidrógeno atómico (H^+) generado en los procesos de corrosión entre el ácido sulfhídrico y el hierro, la acción bacteriana y la degradación de aditivos orgánicos, puede ser absorbido en el interior de la superficie metálica y difundido a través de la red del

crystal. En ausencia del sulfuro de hidrógeno (H_2S), el hidrogeno atómico rapidamente puede formar hidrógeno molecular (H_2), el cual no puede ser absorbido. Sin embargo si se encuentra presente dicho ácido, este afecta grandemente la velocidad de recombinación de los átomos de hidrogeno naciente provocando que la velocidad de reaccion sea demasiada lenta, hecho que trae como consecuencia, un aumento sustancial de hidrogeno atómico listo para ser absorbido. Una vez que el hidrogeno atómico ha emigrado al interior del acero se acumula en la región de más alto esfuerzo, cuando una concentración crítica de hidrogeno se alcanza, se manifiesta una pérdida de ductilidad (fragilización) capaz de crear un rompimiento interno que crece de una manera discontinua (por acumulacion de hidrógeno en el avance de la punta de la grieta) hasta completar la falla iniciada. La magnitud y el tiempo necesario para su desarrollo dependen del proceso de la falla, el cual indica que se controla por la velocidad de difusión del hidrogeno y que parece estar gobernada por tres condiciones, las cuales deben exceder en valores mínimos para que pueda ocurrir, el rompimiento del material por corrosion de esfuerzos por sulfuros.

❖ **Corrosión por sulfuro de hidrógeno.**

El sulfuro de hidrogeno intensifica marcadamente la corrosion de la mayoría de 40 metales. Como solo el aluminio y sus aleaciones (Al-Mg) exhiben alto grado de resistencia a la corrosion, el recubrimiento con aluminio puede usarse como proteccion ante la corrosión del sulfuro de hidrogeno. El sistema Metal-Agua-Sulfuro de hidrógeno es un sistema altamente complejo, en el que aún bajo condiciones de equilibrio muchas reacciones pueden tomar lugar con la formación de una amplia variedad de compuestos. Cuando se examina la corrosion por sulfuro de hidrogeno, debe recordarse que, dependiendo de la acidez del medio, el sulfuro de hidrogeno puede estar presente en el electrolito en las formas de H_2S , HS^- y S^{2-} . A un pH más bajo de 6, la mayoría de los sulfuros de hidrogeno se encuentran en la forma de gas, molecularmente disuelto, los iones HS^- comienzan a parecer en el electrolito solamente a pHs mayores de 6. Los iones S^{2-} aparecen solamente en electrolitos altamente alcalinos y en pequeñas cantidades.

Los hidrosulfuros de la mayoría de los metales se solubilizan en agua, mientras que los sulfuros son poco solubles. Esta es la razón por la que en la corrosión del hierro predominan los sulfuros de hierro los que se acumulan en la superficie del metal. La solubilidad del sulfuro de hidrógeno es muy alta, superando la solubilidad de gases corrosivos como el dióxido de carbono y el oxígeno. En muchos yacimientos de gas el contenido de sulfuro de hidrógeno es de 5 a 10% (en masa) mientras su concentración en el condensado acuoso es del orden de 250-500 mg/l. Tomando en cuenta que además del sulfuro de hidrógeno, el gas natural contiene a menudo dióxido de carbono, el cual acidifica el electrolito, podemos decir que el volumen de sulfuro de hidrógeno absorbido por el agua o por el condensado de CO₂, está más en forma molecular que en forma iónica.

◊ **Factores que influyen en la corrosión por ácido sulfhídrico.**

Como se observa en la siguiente ecuación $H_2S + Fe + H_2O \rightarrow FeS_2 + 2H^+$ no es necesaria la presencia de oxígeno disuelto y bióxido de carbono (CO₂) para que el fenómeno se lleve a cabo, sin embargo se ha comprobado que su presencia acelera la severidad de la corrosión amarga, ya que se ha visto que cuando alguno de los gases (O₂ o CO₂) se encuentran presentes en donde se está desarrollando la corrosión amarga resulta ser ésta un problema severo.

Varios investigadores han demostrado que los microorganismos pueden afectar también de manera alarmante la velocidad de corrosión si es que se tienen las condiciones adecuadas para su hábitat. Dentro de la población de estos se ha experimentado que las bacterias más nocivas al equipo son las sulfato reductoras de hierro y de limo. Las bacterias del limo causan taponamiento y obstrucción de líneas debido a la formación de masas orgánicas mucilaginosas. Las bacterias del hierro transforman la estructura del metal por oxidación de hierro elemental a ion ferrosas el cual con el agua forma hidróxido ferroso Fe(OH)₂; a esta serie de procesos oxidativos se les conocen como corrosión aeróbica. Las bacterias sulfato reductoras involucran varios sistemas enzimáticos tales como la deshidrogenasa y la enzima sulfato reductasa que intervienen acelerando los procesos de corrosión de las estructuras de hierro de aleaciones y otros materiales.

Existe otro mecanismo diferente de reducción de sulfatos que se lleva a cabo en presencia de ácidos orgánicos, dichos ácidos están asociados con el metabolismo bacteriano, la ecuación de reducción es como sigue



Como se puede apreciar por la ecuación un determinado tipo de ácidos se transforman en otros con la consiguiente formación de sulfuro de hidrogeno por la reducción de sulfatos en presencia del metabolismo enzimático de las bacterias

En resumen CO_2 , O_2 , bacterias y humedad, de una manera química, electroquímica, biológica son los agentes que hacen posible un aumento en la corrosión amarga, estos son de tipo mecánico, por ejemplo, los productos de corrosión sólidos pueden causar una serie de fenómenos que alteran o hacen posible que se desarrollen centros de corrosión así, si los sólidos se acumulan en una región determinada de la tubería, no solamente restringen el flujo de los hidrocarburos sino que hacen posible la creación de células de corrosión de aeración diferencial si es que hay oxígeno presente o bien pueden proteger en su seno a colonias bacterianas protegiéndolas de la presencia del oxígeno para favorecer su crecimiento. Por otro lado los sólidos que lleva una línea, pueden ser arrastrados por la velocidad del flujo y en los cambios de dirección de las tuberías presentan desgaste por erosión (Imprigmente) La velocidad de flujo es un factor que afecta la velocidad de corrosión, desprendiendo parte de sulfuro de hierro que se ha adherido en las paredes de las líneas, dejando estas áreas limpias y listas para subsecuentes ataques ya sea por sulfhídrico, anhídrido carbónico u oxígeno, al mismo tiempo que los residuos sólidos desprendidos serán llevados y depositados en sitios estratégicos donde causaran taponamiento de valvulas, filtros, etc. Una falla por corrosión amarga en el material puede dañar potencialmente las vidas de los trabajadores que se encuentran en torno al equipo de producción o de proceso como el que se encuentra en la industria petrolera. Aunque la falla provoque la libertad de pequeñas cantidades de gas sulfuro de hidrogeno, siempre existirá un incremento en el daño debido a la alta toxicidad de este gas

3.3. Presencia de oxígeno.

El oxígeno es un compuesto que está presente en el petróleo desde su formación en el seno de la tierra. El oxígeno no solo es parte de los responsables de la corrosión interna en ductos y equipos, sino lo es también en la corrosión externa, ya que tiene propiedades que lo convierten en un agente potencialmente corrosivo. Es un oxidante fuerte.

3.4. Presencia de dióxido de carbono.

Otro agente corrosivo encontrado al extraer gas natural es el dióxido de carbono el cual se presenta en algunos depósitos. Es causante de una severa corrosión cuando se disuelve en el agua que se condensa en la superficie de las tuberías y equipo o en condensados que contienen ácidos de bajo peso molecular.

La corrosión por dióxido de carbono se caracteriza por presentar corrosión en forma de picaduras, mientras que la del sulfuro de hidrógeno se manifiesta por la fragilización del metal y por su agrietamiento.

El grado de la agresividad del CO_2 depende de la composición mineral del agua así como de la presencia de ácidos de bajo peso molecular.

DESARROLLO EXPERIMENTAL.

4.1. GENERALIDADES.

Una de las principales características con las que cuenta un inhibidor y quizá la más importante es disminuir la velocidad a la cual el proceso de corrosión se lleva a cabo. A esta característica se le conoce como eficiencia de inhibición y se expresa en porcentaje, es decir como por ciento de inhibición o por ciento de eficiencia. Los métodos que con más frecuencia se utilizan para evaluar estas eficiencias de inhibición son los métodos gravimétricos y los métodos electroquímicos, las ventajas de los métodos electroquímicos sobre los métodos gravimétricos reside en el corto tiempo en el que se llevan a cabo, la alta confiabilidad y la posibilidad que ofrecen de controlar la corrosión de una manera continua. Dada la naturaleza electroquímica de los procesos de corrosión, se han desarrollado diferentes técnicas electroquímicas de medida, con el propósito de determinar la velocidad de corrosión. Una de estas técnicas es la denominada Resistencia a la Polarización, que se usa para medir valores absolutos de velocidad de corrosión. Esta técnica utiliza un intervalo de potencial de 50 mV, las mediciones se realizan de manera rápida y pueden ser determinadas en menos de diez minutos. Las características con las que cuenta la Resistencia a la Polarización permite la evaluación cuantitativa de inhibidores. En este experimento se encuentran las condiciones óptimas a las cuales la Resistencia a la Polarización reproduce datos confiables de velocidades de corrosión, además estos datos ayudaran a la evaluación de inhibidores de corrosión usados actualmente por la Industria Petrolera en oleoductos amargos (con presencia de ácido sulfhídrico).

4.2. DEFINICIONES.

◇ E_{corr} .

Cuando un metal se sumerge en un medio corrosivo los procesos de reducción y oxidación ocurren en la interfase. El metal funciona como ánodo y cátodo, y ambas corrientes anódica y catódica ocurren sobre la superficie del metal.

Cualquier proceso de corrosión que se presente es resultado de las corrientes anódicas. Cuando un metal está en contacto con un líquido corrosivo, el metal adquiere un potencial (relativo a un electrodo de referencia) llamado potencial de corrosión, E_{cor} . Un metal a un potencial E_{cor} presenta ambas corrientes de polarización, anódica y catódica sobre la superficie, estas corrientes son exactamente igual en magnitud, así que no hay corriente neta para medirse (aunque haya corrosión visible). Pero si el metal está polarizado escasamente más positivo que E_{cor} , la corriente anódica predomina ante el gasto de la corriente catódica. Por tanto E_{cor} es definida como el potencial a la cual la velocidad de oxidación es exactamente igual a la velocidad de reducción.

◇ Potenciostato.

El potenciostato es un instrumento que se utiliza para realizar mediciones de velocidad de corrosión. Este instrumento opera junto con una celda de medición, la cual consta de tres electrodos: electrodo de referencia no polarizable, electrodo auxiliar y un pedazo de metal denominado electrodo de trabajo, sumergidos en un electrolito.

La función del potenciostato es la de mantener el potencial del electrodo de trabajo a un nivel preestablecido con respecto a un electrodo de referencia fijo, esto mediante el paso de corriente necesaria entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar. El potenciostato controla automáticamente el potencial de el electrodo de prueba. El potenciostato controla la velocidad de las reacciones de transferencia de carga en la interfase metal-solución y el potencial del electrodo en la dirección positiva o negativa hacia el valor preseleccionado.

◇ Resistencia a la Polarización.

Una de las técnicas experimentales que utiliza el potenciostato para la medición de la velocidad de corrosión es la denominada Resistencia a la Polarización, es un procedimiento extremadamente rápido para la determinación de la velocidad de corrosión. La rapidez de las mediciones la convierte útil para la evaluación cuantitativa de inhibidores, así también, como el potencial aplicado en las mediciones no es más alto que el potencial de corrosión la superficie del metal no se afecta significativamente en la experimentación y puede usarse para otras pruebas.

Una medición de Resistencia a la Polarización se efectúa a través de barridos de potencial muy cercanos al potencial de corrosión, E_{cor} . El rango de potencial es generalmente ± 25 mV con respecto al E_{cor} . La corriente resultante se traza contra el potencial correspondiente. La corriente de corrosión, i_{cor} , se relaciona por la pendiente de la gráfica a través de la siguiente ecuación

$$\Delta E / \Delta i = \{ \beta_A \beta_C / [2.3 * i_{cor} * (\beta_A - \beta_C)] \}$$

Donde:

$\Delta E / \Delta i$ = Pendiente de la Gráfica de Resistencia a la Polarización. Esta pendiente tiene unidades de resistencia (de aquí, la Resistencia a la Polarización)

β_A, β_C = constantes de Tafel, anódica y catódica

i_{cor} = corriente de corrosión, μA

Rearreglando la ecuación

$$i_{cor} = \{ \beta_A \beta_C / [2.3 * (\beta_A - \beta_C)] \} * (\Delta i / \Delta E)$$

La corriente de corrosión está directamente relacionada con la velocidad de corrosión a través de la siguiente ecuación

$$\text{velocidad de corrosión (mpv)} = [0.13 * i_{cor} * (E W)] / d$$

Donde

$E W$ = peso equivalente de la especie en estudio, g

d = densidad de la especie en estudio, g/cm³

i_{cor} = densidad de corriente de corrosión, $\mu A/cm^2$

Nota: el número 0.13 es un factor de conversión para las unidades que se están definiendo en la ecuación

La Resistencia a la Polarización (R_p) de un electrodo que se corroe, se define como la pendiente de la curva potencial (ΔE) vs. densidad de corriente (i), en el potencial de corrosión E_{cor}

$$R_p = (\Delta E / \Delta i) ; \Delta E \rightarrow 0$$

Donde

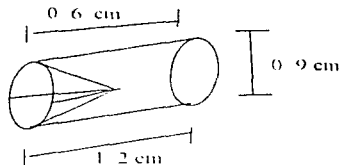
$\Delta E = i - E_{cor}$ es la polarización del potencial de corrosión y la variable i es la densidad de corriente correspondiente al valor particular de ΔE

Experimentalmente, los datos de resistencia a la polarización pueden exhibir una curvatura significativa con un rango de 10 a 20 mV de potencial de corrosión. Esta es una desviación de la linealidad teórica reconocida.

4.3. PROCEDIMIENTOS ANTES DE LA EXPERIMENTACIÓN.

↳ Preparación de los testigos.

Los testigos que se emplean son de acero al carbono 10 10 en barras cilíndricas con las siguientes dimensiones



A la superficie de los testigos se les trata de la siguiente manera

Se les debasta la superficie con lija de agua del No 400 con el propósito de eliminar imperfecciones tales como rugosidad, cascarrilla de óxido, etc después se utiliza lija de agua No 600 para obtener una superficie homogénea.

Se desengrasa la superficie lavando el testigo con un cepillo de cerdas de nylon (cepillo de dientes) y jabón, posteriormente se enjuaga con agua destilada, se secan.

Se miden las dimensiones de cada testigo para obtener el área de cada uno de ellos.

Se lavan nuevamente con acetona, se secan con aire y se envuelven en papel absorbente.

Se colocan los testigos en un desecador por espacio de 20 minutos.

Preparación del fluido.

El medio corrosivo que se utilizó fue una salmuera sintética que se elabora de acuerdo a la norma NACE 1-D182

La salmuera sintética debe tener la siguiente composición

NaCl	9.62 %
CaCl ₂	0.305 %
MgCl ₂ 6H ₂ O	0.185 %
H ₂ O dest	89.89 %

A cada litro de solución que se prepare se le debe eliminar el oxígeno presente inyectando nitrógeno. La agresividad del medio se logra burbujando H₂S, cuidando que las ppm de H₂S queden en el siguiente rango: 380 - 420 ppm.

4.4. MATERIAL.

La celda de corrosión consta de los siguientes elementos

Matraz de cinco bocas

Electrodo de calomel saturado u otro electrodo de referencia

Electrodos de grafito de alta pureza con un diámetro de 17/64"

Puente salino de vidrio pyrex, posee una punta de un material llamado vycor, diseñada para proveer un buen contacto eléctrico. en este puente salino se introduce el electrodo de referencia y se llena de solución de cloruro de potasio

Electrodo de trabajo, acero al carbon 10¹⁰

Tapones que sellen herméticamente el matraz

Agitador magnético de aproximadamente 2 cm

4.5. EQUIPO.

Potenciostato-Galvanostato EG G Princeton Applied Reserch modelo 273

4.6. INHIBIDORES.

Se utilizaron cinco inhibidores de tipo amina y comportamiento filmico de compañías proveedoras a el Instituto Mexicano del Petroleo, y se denominaron Inhibidor A, Inhibidor B, Inhibidor C, Inhibidor D e Inhibidor E

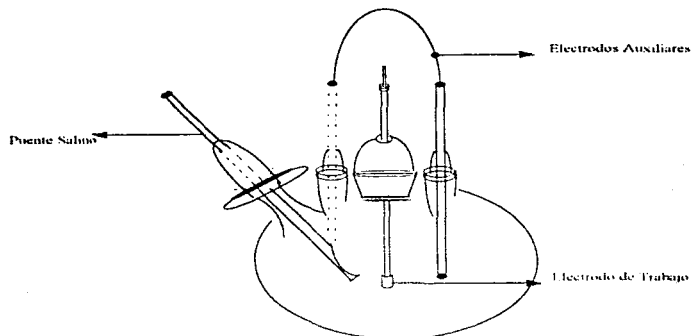
4.7. CONDICIONES DE OPERACIÓN

Para obtener repetibilidad de los resultados y poder interpretar de manera eficiente, se mantienen constantes las siguientes condiciones del experimento

- Agitación constante de la solución
- Densidad del testigo $7.87 \text{ (g/cm}^3\text{)}$
- Temperatura ambiente, 20°C
- Peso equivalente del testigo (27.92 g)
- Volumen de la solución en la celda 850 ml
- Concentración de H_2S de un intervalo $380 \text{ a} 420 \text{ ppm}$
- Area en cada testigo de 4.320 cm^2
- Velocidad de barrido -20 mV
- Ausencia de oxígeno
- Presion atmosférica, 0.75 atm
- pH estable
- Valores de β_{A} y β_{C} de 0.1 Volts/decada

4.8. PROCEDIMIENTO.

La celda se monto de acuerdo a la siguiente figura.



nota. El electrodo de trabajo se coloca al final y se sella perfectamente la celda para evitar cualquier entrada de oxígeno.

Las experimentaciones se dividieron en etapas

- I. Determinación del tiempo de estabilización de las probetas en Salmuera sin inhibidor
- II. Determinación del tiempo de estabilización de las probetas en Salmuera con inhibidor (20, 50 ppm) Nota: Si existe una diferencia notable entre los tiempos de 20 y 50 ppm de inhibidor se realiza una cuarta experimentación y se grafican obteniendo de ella el tiempo real de estabilización
- III. Evaluación de cinco inhibidores de corrosión utilizados en oleoductos amargos mediante la técnica electroquímica Resistencia a la polarización

Etapas I.

El objetivo fue conocer el tiempo al cual el metal, en salmuera, proporciona un potencial de corrosión estable, para conocerlo se utilizó una probeta de trabajo nueva, el tiempo fue de 30 min. y la Técnica E_{cor} vs tiempo

Etapas II.

El objetivo fue conocer el tiempo al cual el metal en salmuera con 20 y 50 ppm de inhibidor proporcionan potenciales de corrosión estable, para determinarlo se agregó a la salmuera el inhibidor de prueba a una concentración de 20 ppm y se aplicó durante 30 min. Se repitieron los pasos anteriores agregando 50 ppm de inhibidor, con esto se proporciona un punto comparativo a diferentes concentraciones.

EXPERIMENTACION	1	2	3
MEDIO	Salmuera	20 ppm inhibidor	50 ppm inhibidor
TIEMPO DE EXPOSICION	30 min	30 min	30 min

Etapas III.

El objetivo fue aplicar los datos obtenidos en las dos etapas anteriores y evaluar mediante la técnica electroquímica Resistencia a la Polarización cinco inhibidores de corrosión

Se realizar los siguientes pasos a cada uno de los cinco inhibidores.

1. Se agrega a la celda 800 ml de salmuera
2. Se coloca la probeta de trabajo, evitando la presencia de burbujas alrededor
3. Mediante la técnica E_{cor} vs tiempo se verifica que el E_{cor} sea estable durante el tiempo que se determino en la etapa I
4. Se aplica la técnica Rp

5. Al término de la experimentación denominada En blanco se saca la probeta
6. Se agrega la primera concentración de inhibidor que es 10 ppm
7. Se sumerge una nueva probeta, evitando la presencia de burbujas alrededor
8. Se aplica la técnica Rp
9. Al término de la experimentación denominada Concentración 1 se saca la probeta.
10. Se agrega la segunda concentración de inhibidor que es 20 ppm
11. Se sumerge una nueva probeta
12. Mediante la técnica E_{600} vs tiempo se verifica que el E_{600} sea estable durante el tiempo que se determino en la etapa 2
13. Se aplica la técnica Rp
14. Al término de la experimentación denominada Concentración 2 se saca la probeta
15. Se agrega la tercera concentración de inhibidor que es 50 ppm
16. Se sumerge una nueva probeta
17. Mediante la técnica E_{600} vs tiempo se chequea que el E_{600} sea estable durante el tiempo que se determino en la etapa 2
18. Se aplica la técnica Rp
19. Al término de la experimentación denominada Concentración 3 se saca la probeta.
20. Se agrega la cuarta concentración de inhibidor que es 100 ppm
21. Se sumerge una nueva probeta
22. Mediante la técnica E_{600} vs tiempo se chequea que el E_{600} sea estable durante el tiempo que se determino en la etapa 2
23. Se aplica la técnica Rp
24. Al término de la experimentación denominada Concentración 4 se saca la probeta.

RESULTADOS.

Las evaluaciones de los cinco inhibidores mediante la optimización de la técnica electroquímica Resistencia a la Polarización arrojaron los siguientes datos

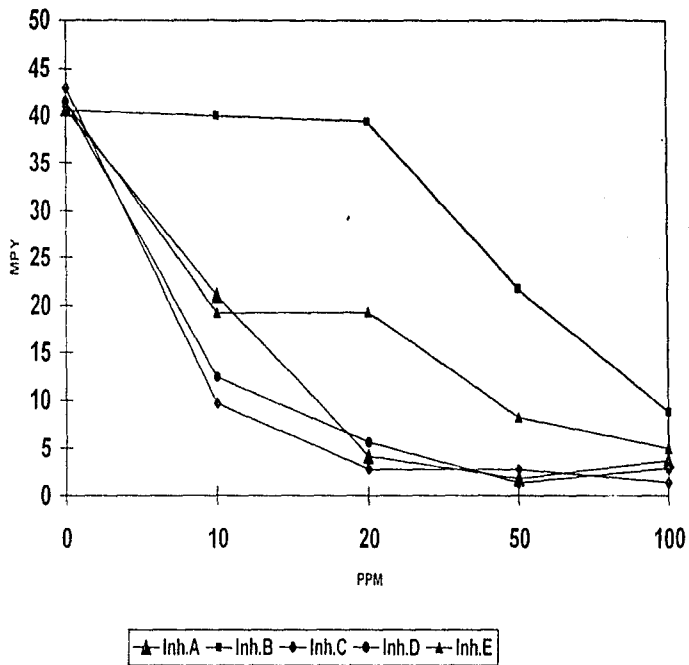
*Inhibidor A**Inhibidor B**Inhibidor C*

Concentración ppm	Velocidad de Corrosión MPY	% Eficiencia	Velocidad de Corrosión MPY	% Eficiencia	Velocidad de Corrosión MPY	% Eficiencia
0	40.68	0	40.52	0	42.95	0
10	21.07	48.2	39.96	1.38	9.70	77.41
20	4.18	89.71	39.35	2.88	2.81	93.48
50	1.82	95.51	21.77	46.27	2.76	93.56
100	3.71	90.88	8.836	78.19	1.40	96.82

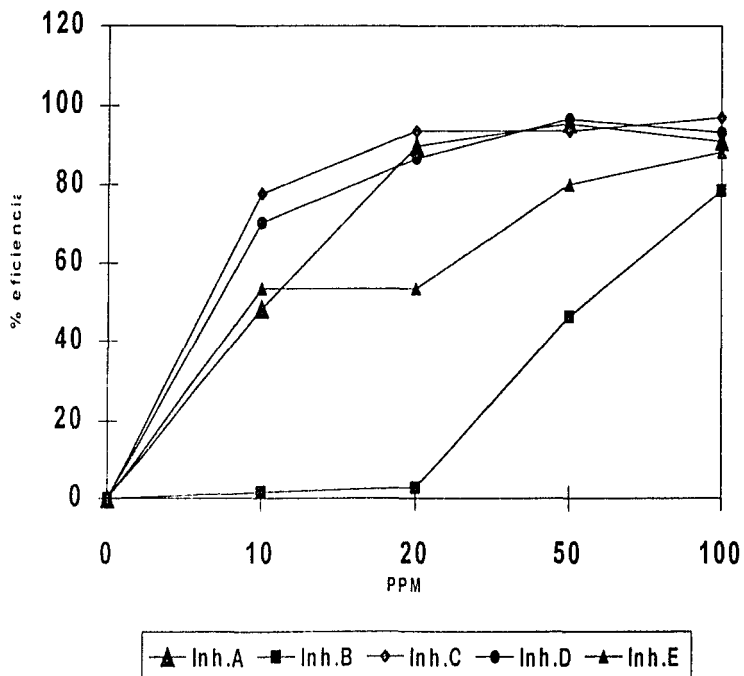
*Inhibidor D**Inhibidor E*

Concentración ppm	Velocidad de Corrosión MPY	% Eficiencia	Velocidad de Corrosión MPY	% Eficiencia
0	41.5	0	41.38	0
10	12.12	70.07	19.27	53.42
20	5.65	86.38	19.33	53.27
50	1.37	96.69	8.25	80.04
100	2.88	93.05	4.99	87.92

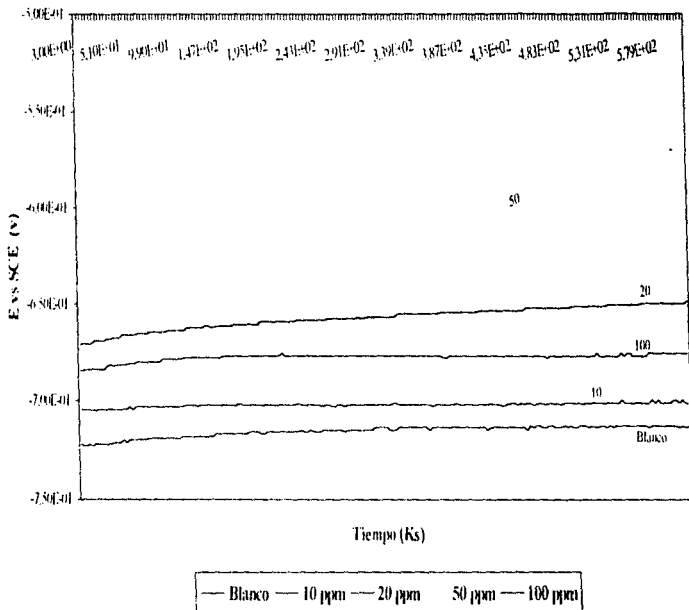
Concentración de Inhibidor vs Velocidad de Corrosión



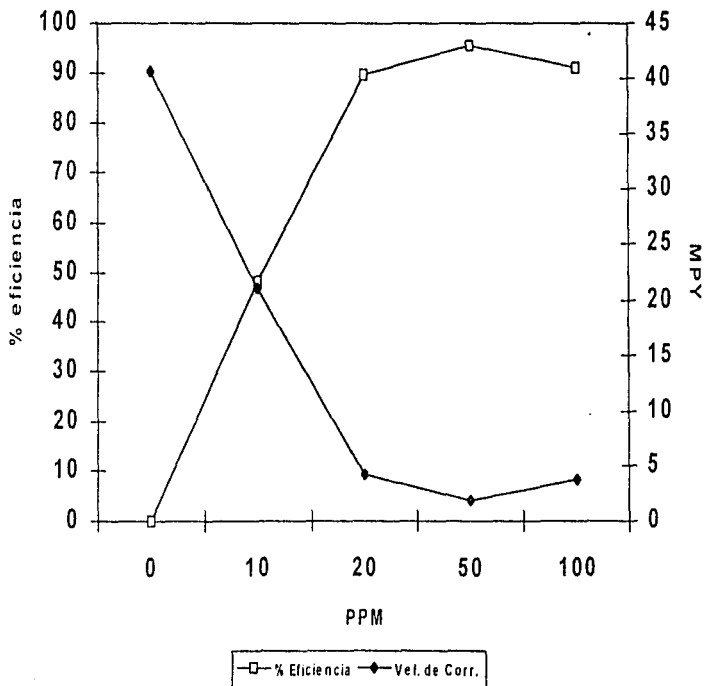
Concentración de Inhibidor vs % Eficiencia de Inhibición



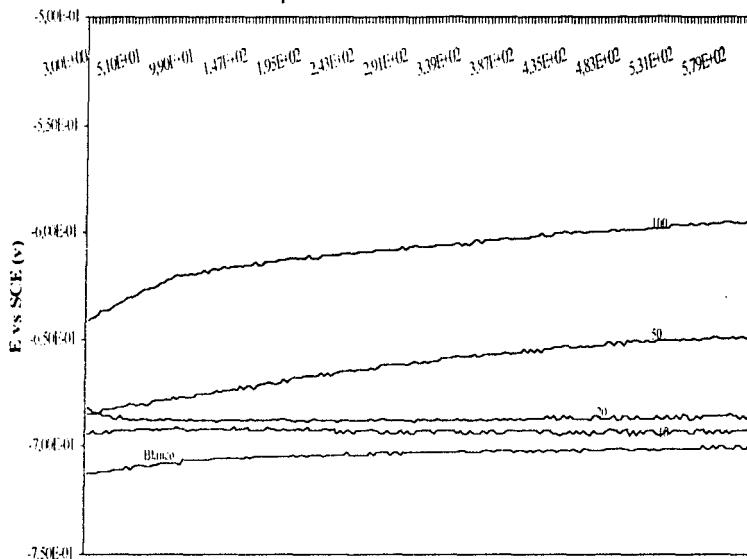
Tiempo de Estabilización del Inhibidor A



% Eficiencia de Inhibición y Velocidad de Corrosión del Inh.A



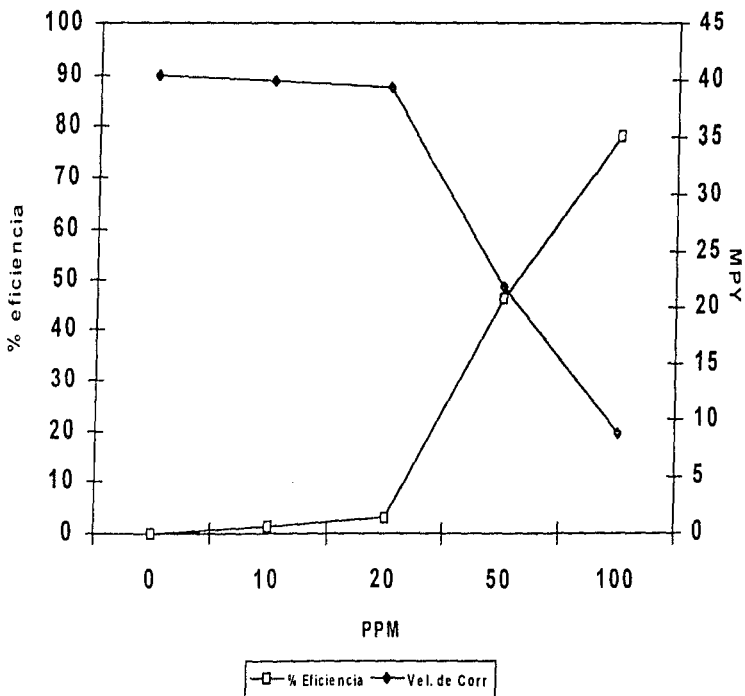
Tiempo de Estabilización del Inhibidor B



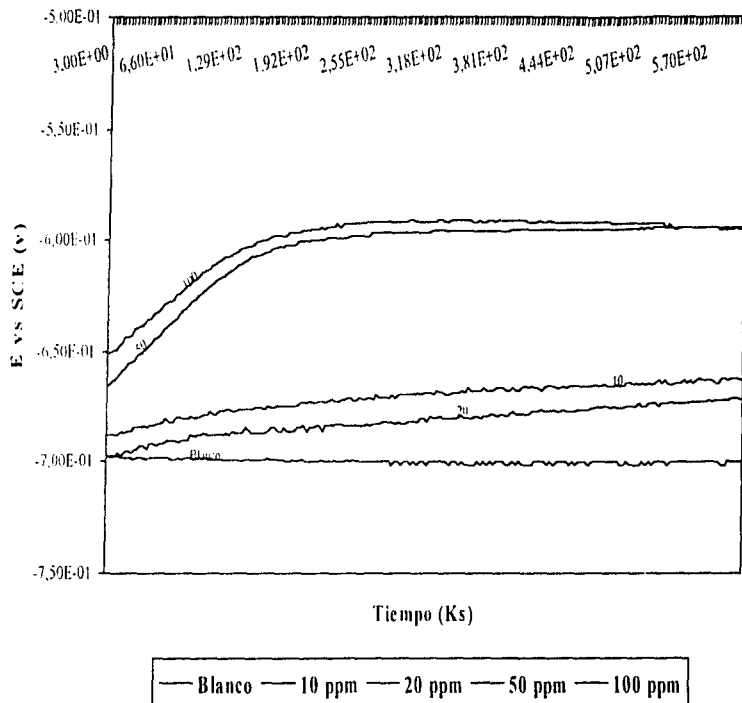
Tiempo (ks)

— Blanco — 10 ppm — 20 ppm — 50 ppm — 100 ppm

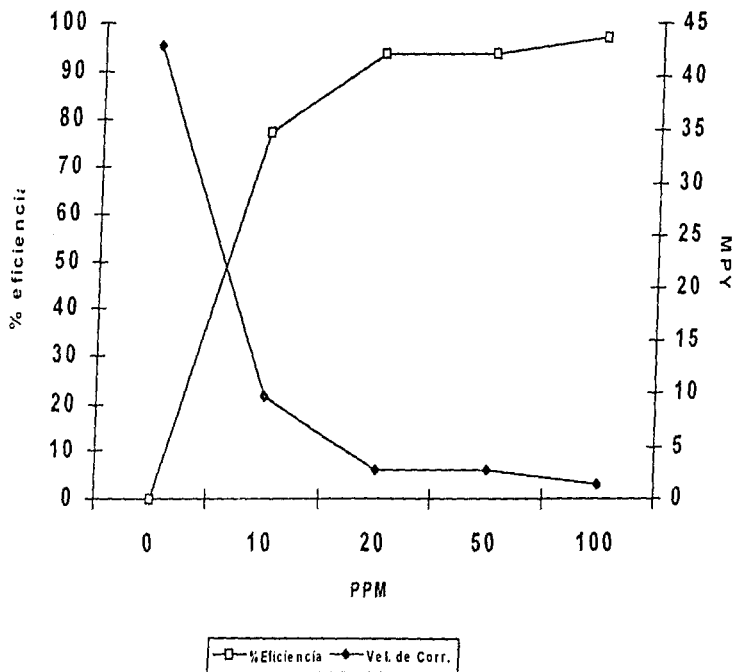
% Eficiencia de Inhibición y Velocidad de Corrosión del Inh.B



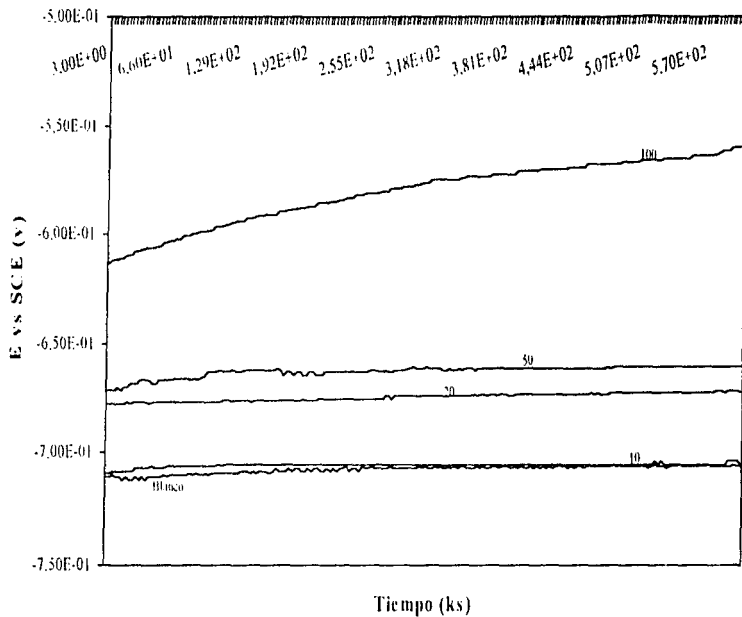
Tiempo de Estabilización del Inhibidor C



% Eficiencia de Inhibición y Velocidad de Corrosión del Inh.C

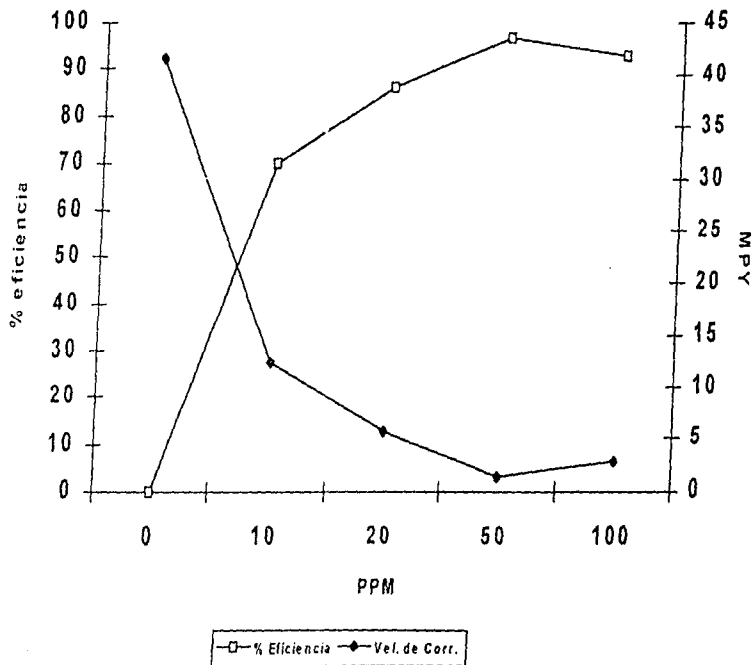


Tiempo de Estabilización del Inhibidor D

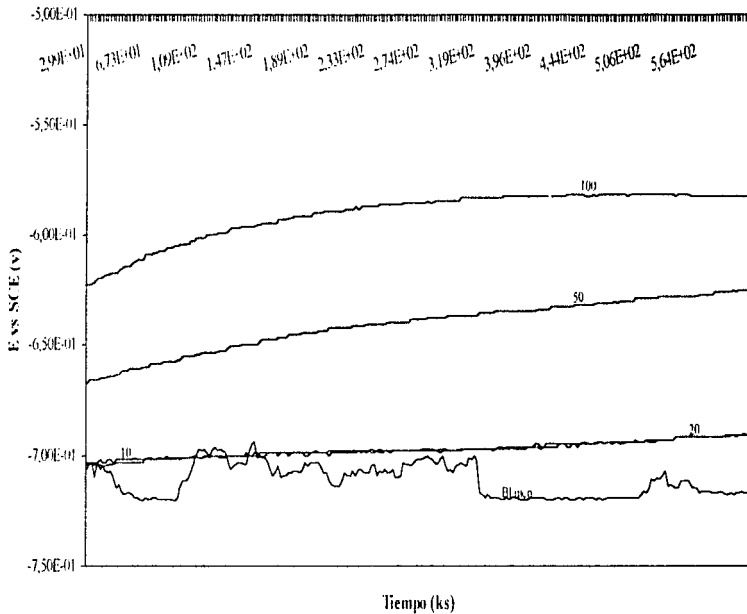


— Blanco — 10 ppm — 20 ppm — 50 ppm — 100 ppm

% Eficiencia de Inhibición y Velocidad de Corrosión del Inh.D



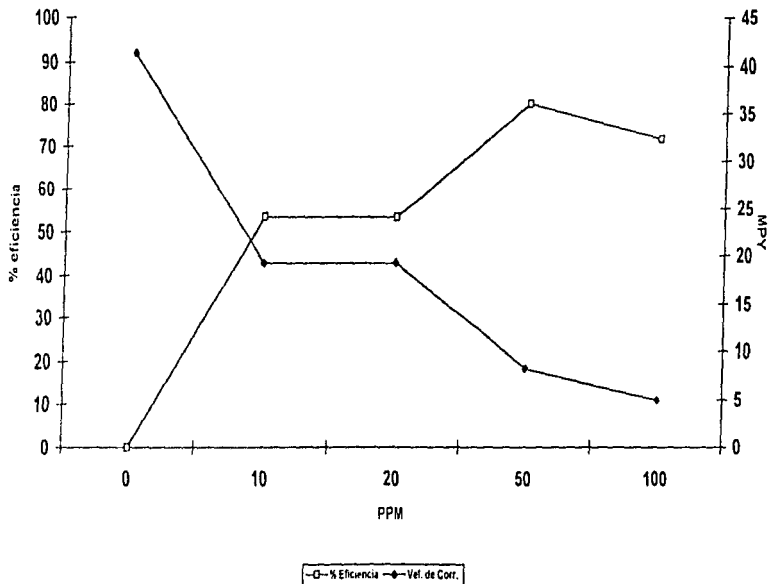
Tiempo de Estabilización del Inhibidor E



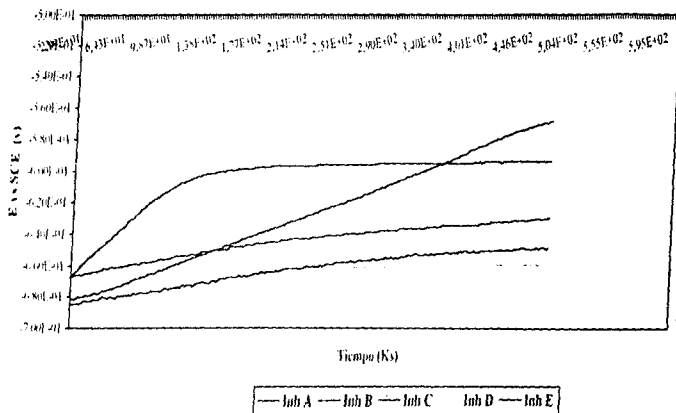
— blanco — 10 ppm — 20 ppm — 50 ppm — 100 ppm

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

% Eficiencia de Inhibición y Velocidad de Corrosión del Inh.E



Gráfica comparativa de tiempos de estabilización de inhibidores



CONCLUSIONES.

La utilización de la técnica electroquímica Rp en la evaluación y selección de cinco inhibidores de corrosión permitió:

- C Desarrollar y proponer una metodología que reproduzca datos confiables sobre el comportamiento de eficiencia de un Inhibidor
- C Estandarizar los porcentajes de eficiencia mínima de inhibición que permitan aprobar a cualquier inhibidor de tipo amina y comportamiento filmico
- C Determinar la mínima concentración de inhibidor necesaria para obtener datos de eficiencias aceptables ya que la prueba demostro que la evaluación de los inhibidores a las mismas concentraciones de inhibidor y sometidas al mismo medio arrojaban valores de eficiencia diferentes
- C Se observa en pag. 50 que los inhibidores A, C y D a una concentración de 20 ppm daban una eficiencia arriba del 80% que se considera, para la concentración tan pequeña, aceptable en comparación con los Inhibidores E y B que aun a concentraciones de 100 ppm su eficiencia no era mayor de 80%

Inhibidor A	Inhibidor C	Inhibidor D.
89.74%	93.48%	86.38%

- C Fijar parametros para la futura utilización de la técnica en la Norma de Inhibidores de Corrosion desarrollada por el Instituto Mexicano del Petroleo

Los parametros que se fijaron por su importancia son:

- ✓ La composición de la salmuera
- ✓ La concentración de H₂S en el medio, antes y después de la experimentación
- ✓ La concentración de O₂ en el medio, antes y después de la experimentación

- ✗ La agitación del medio
 - ✗ El pH del medio
 - ✗ El area de las probetas de trabajo
- C** Conocer los tiempos reales de estabilización de las probetas en los diferentes medios, ya que como se muestra pag 61 cada inhibidor tenía un tiempo diferente, incluso a diferentes concentraciones
- C** Conocer las ventajas que hacen a la técnica útil para la evaluación de inhibidores de Corrosión por ejemplo La duración de la experimentación, ya que el tiempo total es de dos horas treinta minutos También lo es la aplicación de voltajes pequeños que no alteran, significativamente, la superficie del metal y permite utilizar la probeta en futuras experimentaciones
- C** Conocer los problemas que se puedan presentar a lo largo de la experimentación, como por ejemplo, la contaminación del electrodo de referencia con [H₂S] que hace que varíe el potencial del electrodo después de un tiempo de uso dado, la presencia de oxígeno en una concentración mayor a la que se fijó así como la concentración de H₂S

RECOMENDACIONES.

La selección y evaluación de Inhibidores de Corrosión a nivel laboratorio debe ser específica para cada medio, cualquier variación afecta notablemente la eficiencia de un inhibidor, como por ejemplo las temperaturas elevadas, las velocidades de flujo y cambios en el pH del medio incrementan la desorción de la película y por tanto la velocidad de corrosión Es recomendable experimentar con cualquiera de estas variables para estudiar el comportamiento de cualquier inhibidor en el medio que se desee aplicar

Este trabajo se desarrolló para la evaluación de inhibidores a condiciones normales de presión y temperatura en la ciudad de México (0.75 atm y 20 °C)

De igual manera se pueden hacer variaciones en las formas geométricas de las probetas de trabajo, así como en el área, las probetas que se utilizaron en las experimentaciones son cilíndricas y el área es de 1 cm² por cada 200 ml (norma NACE TM-0169-76)

Se recomienda que la dosificación de los inhibidores sea a tal concentración que mantenga siempre protección a niveles económicos, ya que grandes dosis de inhibidor, es dinero tirado y poca dosis puede no mantener la película protectora y puede en muchas ocasiones acelerar la corrosión

Si se desea conocer el mecanismo de acción de los inhibidores se recomienda la técnica potenciodinámica

Los conocimientos que se tengan y desarrollen para la lucha contra la corrosión serán siempre en pro de una industria cada vez más productiva y segura

BIBLIOGRAFIA.

- ▣ Fontana, M G *Corrosion Engineering* USA. McGraw - Hill. 1986
- ▣ Genesca, J. Javier Ávila M *Más allá de la Herrumbre* Mexico Fondo de Cultura Económica 1986
- ▣ Avila Javier y Genesca, J *Más allá de la Herrumbre II* La lucha contra la corrosión. México Fondo de la Cultura Económica, 1986
- ▣ Bregman, J I *Corrosion Inhibitors* USA The Macmillan Co. 1963
- ▣ Nathan, C C *Corrosion Inhibitors* USA National Association of Corrosion Engineers. 1973
- ▣ West, John M. *Corrosion y Oxidación Fundamentos* México Editorial LIMUSA. 1986.
- ▣ Stern, M. and A.L. Geary *Electrochemical Polarization. I.* of the Electrochemical Society 1957
- ▣ García, Esteban O *Técnicas Electroquímicas Aplicadas al Control y Seguimiento de la Corrosión.* México IMICORR 1990
- ▣ Rozenfeld, I L. *Corrosion Inhibitors* USA McGraw-Hill. 1981
- ▣ William Ranney, Maurice *Corrosion Inhibitors. Manufacture and Technology.* USA. Noyes Data Corporation 1976
- ▣ Hackerman Norman *Review of Corrosion Inhibition Science and Technology* Materials Performance (1990)

▣ Princeton Applied Research *Softcorr Corrosion Measurement Software Instruction*
Manual:

Model 342, USA, EG & G Instruments Corporation,

▣ EG & G Princeton Applied Research, *Basics of Corrosion Measurements*, EG & G
Princeton Applied Research