

125

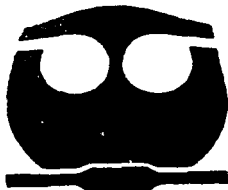


**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIOS ELECTROQUÍMICOS DE INHIBIDORES A
DIFERENTES CONCENTRACIONES EN UN MEDIO
SALINO (SALMUERA).**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO
P R E S E N T A
JULIO CESAR RAMOS CASTAÑEDA



MÉXICO, D. F.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA

2002



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

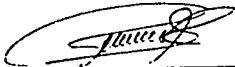
PROFESORES

Presidente	Juan Genescá Llongueras
Vocal	Ana Isabel Carranco Pérez
Secretario	Carlos Rodríguez Rivera
1er sup.	Antonio Alonso Díaz Arriaga
2do sup.	Francisco Javier Garfías Vázquez

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Corrosión y Protección (211). Departamento de Metalurgia, Edificio D,
Facultad de Química, Ciudad Universitaria.

Asesor del tema:



IQM. Carlos Rodríguez Rivera

Sustentante:



Julio César Ramos Castañeda

Agradecimientos

A Dios por darme la fuerza para alcanzar todas mis metas.

A mis padres Matilde Castañeda Ramírez y Filiberto Ramos Contreras por su apoyo incondicional, ejemplo e invaluable confianza en todo cuanto he querido realizar.

¡ Gracias !

A mi querida Facultad de Química y a todos mis profesores, por todo lo recibido.

Al Ing. Francisco Miranda del Valle por su valiosísimo apoyo y comprensión.

Al Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez por sus valiosos consejos.

Muy especialmente a mi asesor, I.Q.M. Carlos Rodríguez Rivera por su apoyo y facilidades otorgadas para la realización de este trabajo.

Dedicatorias

**A mi esposa Feli y a mi hijo Oscar Rodrigo
por el amor que compartimos.**

**Con cariño especial para todos mis hermanos:
Tere, Mundo, Alex, Gaby y Manolo.**

Í N D I C E

<i>Resumen</i>	4
INTRODUCCIÓN	5
<i>Capítulo 1. MARCO TEÓRICO</i>	8
1.1. DEFINICIÓN Y TERMODINÁMICA DE LA CORROSION	9
Corrosión	9
Consideraciones termodinámicas en los procesos de corrosión.	10
Diagramas de Pourbaix: Potencial - pH	16
1.2. CORROSIÓN	18
Tipos de corrosión	18
Morfología de la corrosión	20
Corrosión Uniforme	21
Corrosión Galvánica	21
Corrosión por Grietas (crevice)	23
Corrosión por Picaduras	23
Corrosión Inter cristalina	26
Corrosión - Erosión	26
Corrosión Bajo Tensión (Stress - Corrosion)	28
1.3. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA EVALUAR LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN	33
Teoría del potencial mixto	34
Cinética del proceso de Corrosión.	35
Extrapolación de Tafel.	38
Medida de la resistencia de polarización	40
1.4. INHIBIDORES DE CORROSION	42
Campo de aplicación de los inhibidores	43
Clasificación de los Inhibidores	44
Efecto y mecanismo de actuación de los inhibidores en el proceso de Corrosión	45
Algunas consideraciones en el uso de inhibidores	52
<i>Capítulo 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL</i>	55
Materiales y sustancias	57
Procedimiento	59
<i>Capítulo 3. RESULTADOS</i>	60
<i>Capítulo 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS</i>	68
<i>Capítulo 5. CONCLUSIONES</i>	71
<i>Capítulo 6. BIBLIOGRAFIA</i>	73

Resumen

La presente investigación consistió en el estudio electroquímico de dos inhibidores comerciales, el AT-3026 y el IC-21, los cuales se estudiaron para un sistema de acero al carbón 1018 en una solución de cloruro de sodio de 30,000 ppm.

Se utilizó como técnica electroquímica la extrapolación de Tafel mediante un equipo ACM Autotafel con software, en ambiente Windows.

Todas las pruebas se realizaron en condiciones estáticas y a temperatura ambiente para concentraciones de inhibidor de 25,50,75 y 100 ppm.

El análisis de los resultados obtenidos indica que ambos compuestos presentan un comportamiento de inhibidor tipo catódico. La eficiencia de la inhibición alcanzo valores por encima del 80 % en ambos casos y la concentración óptima para alcanzar este porcentaje de inhibición fue de 75 ppm para el AT-3026 y 100 ppm para el IC-21.

INTRODUCCIÓN

Nuestra vida cotidiana se desarrolla alrededor y con el apoyo de distintos elementos de construcción metálica. Tanto en nuestras casas como en el exterior es común darnos cuenta como los metales representan un elemento de gran importancia para el bienestar de nuestras vidas. Sin embargo, cuando después de un tiempo nos percatamos como nuestras herramientas, autos, depósitos de líquidos, tuberías de servicio y en el exterior puentes, construcciones e instalaciones industriales se deterioran, pierden su lustre o se llenan de herrumbre, percibimos que nuestro bienestar disminuye con una consecuente pérdida económica. A este proceso en que los metales se deterioran por contacto con su entorno para volver a su estado natural se le conoce como corrosión.

Algunos países industrializados han realizado estudios económicos encontrando que las pérdidas ocasionadas por la corrosión metálica alcanzan cifras apreciables, como por ejemplo el 3.5 % del producto nacional bruto para Gran Bretaña y un 1.25 % para Suecia y los Estados Unidos (1), por tal motivo, el hombre ha desarrollado técnicas como la protección catódica, el uso de recubrimientos o de sustancias químicas inhibidoras de la corrosión que permiten disminuir la rapidez con que ocurre este proceso. Los Inhibidores de Corrosión son sustancias que añadidas en pequeñas cantidades a un medio agresivo disminuyen la velocidad de corrosión de los metales o aleaciones. Los medios agresivos más comunes son soluciones acuosas más o menos concentradas y en algunos casos productos petrolíferos en emulsiones salinas y aceites. Es por ello que este trabajo pretende recabar los conocimientos básicos para la correcta selección de un inhibidor además de aplicarse al caso práctico de la determinación de un inhibidor de la corrosión para un acero en contacto con una solución de 30,000 ppm de cloruro de sodio (salmuera).

Los inhibidores pueden clasificarse en Anódicos, Catódicos o Mixtos, Oxidantes (p.ej. CrO_4^{2-} , NO_2^-) o no Oxidantes (p.ej. PO_4^{3-}), Orgánicos e Inorgánicos o dependiendo de su aplicación (2)(11).

Los beneficios asociados al uso de los inhibidores se reflejan, como en otros casos, en la reducción de costos por la disminución de las pérdidas por corrosión, debido a la protección que ofrecen y a que permiten el uso de materiales metálicos de menor costo o al aumento de la vida útil de los materiales y equipos.

La protección de un inhibidor puede ser debida a la formación de una barrera entre el medio agresivo y la superficie metálica o a la modificación de las características agresivas del medio.

El estudio de los inhibidores puede estar dirigido esencialmente con dos finalidades diferentes; Conocer su eficacia protectora, o su mecanismo de actuación.

En el segundo caso existen gran numero de técnicas aplicables, muchas de las cuales van acompañadas grandemente de la imaginación de los investigadores. El estudio de la eficacia de los inhibidores involucra el uso de la técnicas comunes aplicadas al estudio de la corrosión. Los métodos electroquímicos son los más ampliamente utilizados en el estudio del comportamiento de los inhibidores (3). Esta información sirve de base para el desarrollo del presente trabajo; el cual permitirá: determinar la concentración óptima de inhibidor de corrosión para un acero al carbón en solución de cloruro de sodio 3 % en peso mediante pruebas de Tafel como la técnica electroquímica de análisis.

Capítulo 1.

MARCO TEÓRICO

1.1. DEFINICIÓN Y TERMODINÁMICA DE LA CORROSION

Corrosión

Los metales se encuentran en la naturaleza generalmente formando compuestos estables, (óxidos, sulfuros, sulfatos, carbonatos, etc.) con otros elementos. Solo los metales nobles aparecen naturalmente en estado puro.

En su búsqueda de bienestar el hombre ha logrado alterar el estado natural de los metales no nobles para usarlos en su forma elemental, sometiéndolos a un proceso de reducción; es decir " incrementando su energía de Gibbs " (4). Por tanto, al proceso a través del cual los metales y aleaciones se combinan o reaccionan con su entorno para volver a su estado natural o termodinámicamente más estable y que corresponde a un proceso de oxidación se le define como " corrosión ". Entonces, la tendencia (termodinámica) del metal a corroerse estará determinada por la diferencia de energía entre el estado metálico y el de sus productos de corrosión.

Consideraciones termodinámicas en los procesos de corrosión.

Una reacción química a temperatura y presión constante se origina espontáneamente cuando su energía libre de Gibbs (G) disminuye en valor absoluto.

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (1.1.1)$$

K= constante de equilibrio de las sustancias reaccionantes

R= constante de los gases

T= temperatura

Es decir, que $G_1 > G_2$, o que $\Delta G < 0$

Así que la fuerza impulsora hacia el equilibrio es la disminución de la energía libre de Gibbs (G), la cual representa la tendencia natural de una reacción a producirse.

Sin embargo, la energía libre (G) es una función de estado la cual solo indica la tendencia a producirse y la dirección de la reacción, por lo que no permite conocer en que momento ocurrirá ni a que velocidad se suscitara dicha reacción.

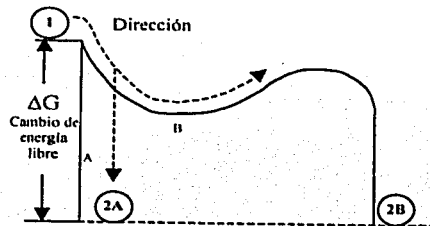


Fig.-1.1.1 Efecto de la trayectoria de reacción en la velocidad de reacción

En el caso de los metales y aleaciones y a excepción de los metales nobles, la reacción de corrosión ocurre como proceso natural que se presenta espontáneamente.

En todos los casos, para que una reacción ocurra es preciso vencer la energía de activación (Q) (Fig. 1.1.2), que de acuerdo con la siguiente ecuación, es la encargada de regular la velocidad de las reacciones que responden a la ecuación de Arrhenius:

$$k = Ae^{-Q/RT} \quad (1.1.2)$$

Donde;

k = Velocidad de reacción

A = Constante cinética

R = Constante de los gases

Q = Energía de activación

T = Temperatura Absoluta

Una ΔQ grande representará velocidades de corrosión (reacción) lentas, mientras que una ΔQ pequeña representara grandes velocidades de corrosión. Esto es de esperarse debido a que la diferencia de potencial necesaria para alcanzar la cima de la curva se incrementará o reducirá proporcionalmente con el ΔQ , por lo que a su vez el campo eléctrico formado con esta diferencia de potencial requerirá de mayor energía para ser vencido en la transferencia de electrones requeridos para la oxidación y reducción en la interfase metal – solución .

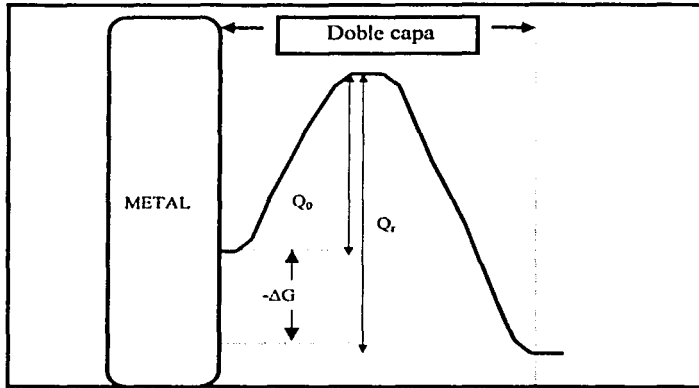


Fig. 1.1.2 Diagrama de energía libre de un metal con tendencia a corroerse ($\Delta G < 0$). Para tener lugar la reacción, necesita vencerse la energía de activación.

Para el caso de una reacción electroquímica como la corrosión, la variación de la energía libre que la acompaña se calcula con la siguiente ecuación:

$$\Delta G = - n E F \quad (1.1.3)$$

donde:

ΔG = Cambio de energía libre

n = Número de electrones intercambiados

E = Potencial al que tiene lugar el proceso

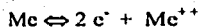
F = Número de Faraday (96,000 C), cantidad necesaria de electricidad para depositar o disolver un equivalente gramo.

A fin de ampliar el alcance del análisis termodinámico es conveniente considerar que las reacciones de corrosión no son solo químicas, son reacciones electroquímicas que

involucran además de las reacciones químicas, el intercambio de cargas eléctricas. Por tal motivo y a fin de tratar adecuadamente el estudio de todos los fenómenos participantes, se debe considerar el potencial de electrodo, E.

Una reacción electroquímica (ó reacción de electrodo) puede ser definida como una reacción en la cual participan especies químicas (moléculas neutras , y/o iones y cationes) y cargas eléctricas libres en forma de electrones.

Así, cuando un metal se sumerge en una solución que contiene sus propios iones, se establece una diferencia de potencial entre el metal y la solución que está representada por la ecuación de Nernst.



$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{especie oxidada}}}{a_{\text{especie reducida}}} \right) \quad (1.1.4)$$

Tomando en cuenta que la actividad de (Me) es igual a uno:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} (\ln \text{Me}^{++}) \quad (1.1.5)$$

La ecuación de Nernst describe la variación del potencial del electrodo en función de la actividad o concentración de sus iones en solución. Donde E es el potencial de equilibrio de la reacción y E₀ es el potencial normal de equilibrio en el estado de referencia.

Una regla simple puede deducirse de la ecuación (1.1.4), y es que en cualquier tipo de reacción electroquímica, la media celda con potencial más negativo o más activo

tiende a ser oxidado, mientras que la media celda con potencial más positivo o noble tiende a ser reducida (7).

Para simplificar la determinación o cálculo de los potenciales de electrodo se pensó que sería deseable elegir una reacción en equilibrio, la cual se utilizaría como referencia definiendo su potencial en cero, mientras que el potencial de las demás medias celdas se calculará con respecto a esta referencia cero.

Por convención se eligió el potencial de electrodo para la reacción electroquímica hidrógeno-ión hidrógeno, como potencial cero, como referencia arbitraria.

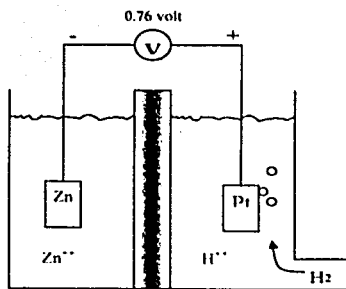


Fig. 1.1.3 Determinación del potencial normal de electrodo para el zinc.

La siguiente tabla muestra la llamada "serie electroquímica de los metales", se considera negativo cuando la tendencia a oxidarse es mayor.

tabla 1.1.1

Potenciales normales de electrodo (redox) referidos al potencial de hidrógeno.

$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}$	+ 1.50 V
$\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$	+ 1.23 V
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}$	+ 0.85 V
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	+ 0.80 V
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+ 0.34 V
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0.00 V
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	- 0.13 V
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0.14 V
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	- 0.44 V
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	- 0.70 V
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	- 0.76 V
$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ti}$	- 1.63 V
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}$	- 1.67 V
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	- 2.38 V
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ca}$	- 2.76 V

Diagramas de Pourbaix: Potencial - pH

La serie electromotriz tomada como base para el estudio de la corrosión resulta tener grandes limitaciones debido a que no toma en cuenta los efectos de las películas que pueden formarse sobre la superficie metálica bajo diversas condiciones. Por ejemplo: se esperaría que metales como el cromo, titanio y aluminio, los cuales son más activos que el hierro serían más susceptibles de corroerse de acuerdo con la serie electroquímica (ver tabla 1.1.1), implicando a menudo que estos se corroerían más rápido que el hierro. Sin embargo, la experiencia muestra que estos materiales suelen presentar mayor resistencia que el hierro para una amplia gama de medios agresivos; lo anterior debido a la existencia de reacciones alternas que dan lugar a la formación de películas protectoras o reacciones complejas.

La serie electromotriz sólo toma en cuenta los equilibrios electroquímicos que involucran al metal y sus cationes simple, dejando de lado otras reacciones que pueden suceder por las condiciones de pH.

El investigador Marcel Pourbaix representó gráficamente los equilibrios como una función del potencial y del pH a través de los diagramas que llevan su nombre (1).

Los diagramas toman en cuenta los equilibrios electroquímicos y químicos de metales en agua.

El diagrama de Pourbaix es particularmente útil para determinar las especies estables para sistemas metálicos en soluciones acuosas

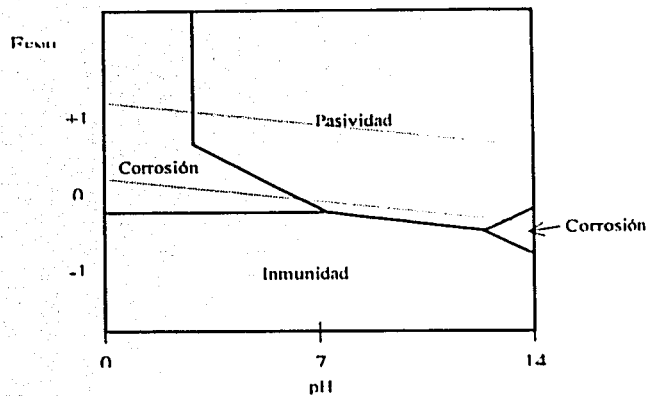


Fig. 1.1.4.- Diagrama de Pourbaix para Fe-H₂O, en el que se muestran las zonas de Inmunidad, Corrosión y Pasividad a 25 °C.

1.2. CORROSIÓN

Tipos de corrosión

Los mecanismos por los que puede transcurrir el proceso de corrosión son básicamente dos:

- a) A través de una oxidación directa de la superficie metálica, (también llamada **corrosión seca**).
- b) Por la intervención de una solución acuosa cuya presencia genera la aparición de zonas anódicas y catódicas, (conocida también como **corrosión húmeda**).

La corrosión seca implica un proceso de **reacción puramente químico** y supone una oxidación (en el sentido más estricto de pérdida de electrones) de toda la superficie que se presenta cuando los metales trabajan a altas temperaturas o en ambientes libres de agua, por ejemplo, la corrosión del acero en cilindros de almacenamiento de H_2 , cilindros de almacenamiento de Cl_2 , o en reactores de fusión nuclear.

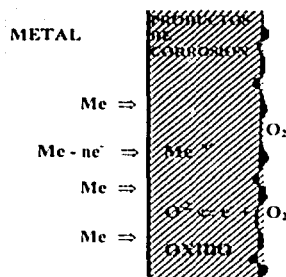


Fig. 1.2.1 Oxidación directa de un metal: Corrosión química.

La corrosión húmeda es la que ocurre con mayor frecuencia, ya que el agua se puede decir que es omnipresente en toda la naturaleza. En este caso el proceso de corrosión se da por un mecanismo electroquímico, lo que significa que se generan zonas en las que el metal se disuelve (zonas anódicas) y otras en las que permanece inalterado (zonas catódicas). Es decir, se forma una pila que para funcionar ininterrumpidamente requiere que el contacto eléctrico entre el ánodo y el cátodo se mantenga continuo y además se cierra el circuito a través del electrolito mediante la circulación de iones. En este caso los productos de corrosión se distribuyen generalmente en forma heterogénea por la superficie y pueden no tener ningún carácter protector.

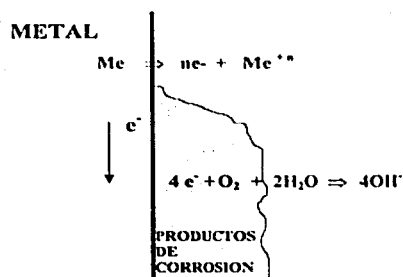


Fig. 1.2.2 Corrosión electroquímica de un metal.

Morfología de la corrosión

La localización de las zonas anódicas y catódicas en un metal puede ser muy variada, dando lugar a que la corrosión ocurra en formas muy diversas. Es conveniente clasificar la corrosión según la forma en la cual aparece. Un examen permite clasificar la corrosión en cualquiera de las siguientes formas:

- * **Corrosión Uniforme**
- * **Corrosión Galvánica**
- * **Corrosión en Grietas**
- * **Corrosión en Picaduras**
- * **Corrosión Intercristalina o Intergranular**
- * **Disolución Selectiva**
- * **Corrosión - Erosión**
- * **Corrosión bajo Tensión**

La clasificación de la corrosión resulta de gran valor para la solución del problema.

Corrosión Uniforme

Este tipo de corrosión es muy común, y se caracteriza por una reacción en toda la superficie del material, con la consecuente reducción del espesor del material y finalmente la ruptura.

Es posible reducir la corrosión uniforme por el uso de:

- a) Materiales y recubrimientos adecuados.
- b) Inhibidores de corrosión.
- c) Protección catódica.

Corrosión Galvánica

Cuando dos metales o aleaciones se ponen en contacto a través de un electrolito, se establece un potencial eléctrico entre los dos materiales que promueve una corriente la cual fluye y causa la corrosión del metal más activo (ánodo) de acuerdo con la serie electroquímica de los metales.

Algunas consideraciones que deben tomarse en cuenta en el estudio de este tipo de corrosión son:

- ❖ *Ambiente:* cuando varía el medio corrosivo, es posible que se invierta la celda galvánica; el ánodo se hace cátodo y viceversa.
- ❖ *Distancia:* el proceso de corrosión puede verse acelerado por la reducción de la distancia entre el cátodo y el ánodo, lo cual se explica al tomar en cuenta los flujos de corriente y la resistencia eléctrica del medio corrosivo.

- ❖ *Área:* El efecto más desfavorable es la relación de área entre el ánodo y el cátodo, un ánodo pequeño y un cátodo grande implica que toda la corriente de corrosión se localiza en el ánodo, cuya corrosión puede aumentar una gran cantidad de veces(6).

Las siguientes prácticas ayudarán a disminuir la corrosión galvánica:

- a) Selección de materiales lo más cercanos en la serie galvánica.
- b) Evitar el efecto del área desfavorable.
- c) Aislamiento eléctrico entre materiales.
- d) Aplicación correcta de los recubrimientos
- e) Uso de Inhibidores.
- f) Evitar uniones tipo rosca entre diferentes metales. Conviene el uso de soldadura fabricada con metales más nobles.
- g) Diseño de zonas anódicas de fácil renovación.
- h) Instalar un metal más anódico que los materiales utilizados. (protección catódica)

Pero la corrosión galvánica también trae beneficios. Tomando en cuenta la conocida utilidad de la pila seca, que es el principio de la **protección catódica** en la que un metal menos noble se utiliza para proteger al cátodo. Un ejemplo clásico es el acero galvanizado, donde el zinc protege al acero de la corrosión.

Corrosión por Rendijas (crevice)

Este tipo de corrosión ocurre en forma localizada dentro de rendijas o hendiduras y superficies recubiertas con un producto húmedo. Es debida a la acumulación de pequeñas cantidades de solución corrosiva estancada en huecos, juntas, depósitos superficiales, hendiduras debajo de tornillos, remaches, entre láminas, etc.

Con el fin de prevenir la corrosión en rendijas conviene tomar en cuenta los métodos recomendados a continuación.

- * Usar juntas soldadas de baja porosidad en lugar de remaches o tornillos.
- * Cerrar las rendijas existentes en el material por medio de recubrimientos o soldadura.
- * Evitar codos agudos, y áreas con líquidos estancados.
- * Inspeccionar y limpiar periódicamente los equipos.
- * Eliminar los sólidos en suspensión del proceso, cuando es posible.
- * Remover los empaques húmedos en paros prolongados del proceso.
- * Soldar tubos en lugar de enrollarlos.

Corrosión por Picaduras

La corrosión por picaduras es una forma de ataque localizado, la cual se caracteriza por la formación de cavidades o agujeros que pueden encontrarse aislados o en ocasiones juntos

formando casi una superficie rugosa. Estas perforaciones o picaduras pueden llegar a ocasionar fallos en el material sin que este halla mostrado una pérdida de peso aparente debida a corrosión.

Algunas características de la corrosión en picaduras son:

- Las picaduras crecen en dirección de la gravedad.
- Tienden a avanzar y a corroer el interior del material durante su crecimiento.
- Pueden encontrarse picaduras aisladas o pueden aglutinarse hasta formar una superficie rugosa.

El picado se presenta solamente por encima de un cierto potencial que se conoce como potencial de picado (E_p) (Fig. 1.2.3), y en presencia de ciertos aniones agresivos. La experiencia indica que el número de estos aniones es apreciablemente alto, y que el más agresivo y abundante en la naturaleza es el cloruro.

Se considera que una picadura crece por reacción anódica en un proceso autocatalítico:

La falta de convección de O_2 hacia la picadura aumenta la concentración de M^+ , creando así un campo eléctrico, que promueve la migración de iones Cl^- hacia la picadura. La alta concentración de M^+Cl^- en la picadura lleva a una reacción de hidrólisis aumentando localmente el grado de acidez. La presencia de H^+ y Cl^- estimula la disolución del metal y el proceso se autoacelera. Toda la corrosión se concentra en la picadura que actúa como zona de protección catódica para la superficie metálica más próxima a ella.

La relación de área anódica / área catódica es muy pequeña lo que intensifica el ataque en profundidad.

En la prevención de la corrosión en picaduras es importante considerar los siguientes aspectos:

- Selección del material con características de alta resistencia al medio corrosivo al que se expondrá.
- Evitar la presencia de estancamientos de líquidos agresivos en tanques y tuberías.
- Uso de inhibidores seleccionados adecuadamente.

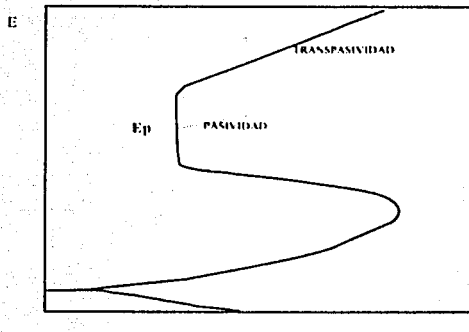


Fig.- 1.2.3. Localización del potencial de picado

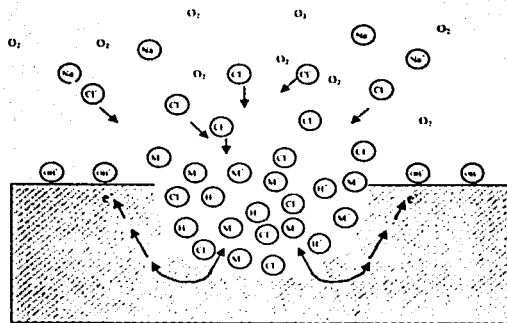


Fig.- 1.2.4 Mecanismo básico de la corrosión por picaduras

Corrosión Intercristalina

Los metales están formados de una gran cantidad de pequeños cristales o granos de superficie irregular que se orientan en todas direcciones, las superficies de estos granos conocidas también como límites de grano resultan ser más reactivos que hacia el interior del grano y lo mismo ocurre en los cristales de las aleaciones cuyas fases pueden ser homogéneas o heterogéneas lo que contribuye a que se generen diferencias de potencial entre el límite de grano y su interior iniciando con ello la disolución del límite de grano el cual actúa como ánodo.

Se considera que las causas de esta corrosión intercrystalina pueden ser entre otras cosas:

- * Impurezas segregadas en los límites de grano.
- * Enriquecimiento de un elemento de la aleación en los límites de grano con la consecuente formación de la pila galvánica.
- * Empobrecimiento de los elementos de la aleación en los límites de grano.

Corrosión - Erosión

La Corrosión - Erosión es la aceleración en el deterioro o ataque en un metal debido al movimiento del fluido corrosivo sobre la superficie del material. El movimiento rápido del fluido involucra el desgaste mecánico o abrasión aunada al ataque químico, con lo que el

metal es removido de la superficie bien como iones en solución o como productos de corrosión, la apariencia de una superficie metálica atacada por corrosión - erosión es muy típica ya que presenta ondulaciones, huecos redondeados o valles en la dirección del flujo.

La mayoría de los metales son susceptibles de presentar corrosión - erosión, sobre todo cuando su resistencia a la corrosión se debe a la formación de películas protectoras (por ejemplo, la Pasivación en aluminio, plomo y acero inoxidable), los metales suaves son especialmente sensibles a la corrosión erosión. Una película de pasivación densa y con buena adherencia proporciona una mejor protección a la corrosión.

Los métodos comunes para prevenir la corrosión - erosión son:

- Selección de materiales resistentes y.
- Diseño adecuado.
 - Mayor diámetro de tuberías
 - Reducción de velocidad
 - aumento de espesor de codos, tes., etc.
- Alteración del medio corrosivo.
 - Uso de inhibidores
 - filtrado de fluidos
 - Reducción de la temperatura
- Recubrimientos.
- Protección catódica.

Corrosión Bajo Tensión (Stress Corrosion Cracking, SCC)

Los materiales que son sometidos a esfuerzos de tracción aunados a un medio corrosivo suelen presentar agrietamientos por corrosión bajo tensión (ACBT). Este ataque extremadamente localizado trae como consecuencia generalmente la fractura del material. Dicha fractura es ocasionada incluso cuando el esfuerzo al que es sometido el material resulta menor al esfuerzo nominal permitido por este.

Las variables que deben tomarse en cuenta en el estudio en este comportamiento de ACBT son:

- Temperatura
- Esfuerzos mecánicos presentes
- Composición de la solución
- Composición de la aleación
- Estructura del metal.

Se han encontrado ACBT entre los granos o cristales y a través de estos, normalmente con crecimiento perpendicular al esfuerzo aplicado. En tanques a presión semiesféricos se pueden presentar grietas orientadas en distintas direcciones debido a la diferente distribución de esfuerzos.

Esfuerzos

El incremento del esfuerzo mecánico aplicado reduce el tiempo del agrietamiento, y el esfuerzo mínimo al que ocurre el ACBT depende de la temperatura, la composición de la aleación y el medio corrosivo.

Para cada combinación aleación-medio corrosivo existe un esfuerzo mínimo; sin embargo, conviene observar que de existir variaciones en las condiciones del medio corrosivo este esfuerzo mínimo puede variar.

Para que un esfuerzo pueda provocar ACBT debe ocurrir que:

El esfuerzo sea de tipo Tensión (tracción)

El esfuerzo sea superior al valor mínimo

El origen del esfuerzo puede ser:

Aplicado

Residual

Térmico

De Soldadura (una estructura soldada puede contener esfuerzos residuales cercanos al limite elástico)

Medio

La corrosión bajo tensión no solo se presenta en medios corrosivos acuosos, sino también en metales líquidos, sales fundidas y líquidos inorgánicos no acuosos.

A menudo, la presencia de oxidantes tiene una influencia importante sobre la tendencia al agrietamiento.

Material	Ambiente
Aleaciones de Aluminio	NaCl-H ₂ O solución Agua de Mar Aire - Vapor de agua
Aleaciones de Cobre	Solución de Amonio y Vapor Aminas Agua - Vapor de Agua
Aceros Ordinarios Acero API	Solución NaOH Mezclas de Ácidos (p.ejem. H ₂ SO ₄ - HNO ₃) Solución de H ₂ S

Tabla 1.2.1 Algunos sistemas en donde se ha presentado corrosión bajo tensión.

Como en la mayoría de las reacciones químicas, el ACBT se acelera con el aumento de la temperatura.

Condiciones intermitentes en el estado del medio corrosivo pueden acelerar la pérdida de resistencia de los metales o aleaciones (por ejem. frío – caliente o húmedo – seco).

Factores metalúrgicos

Se ha observado que la susceptibilidad a sufrir ACBT depende también de las características de los granos metálicos; a menudo el uso de metales puros evita el ACBT, pero no es una regla general y existen excepciones (6).

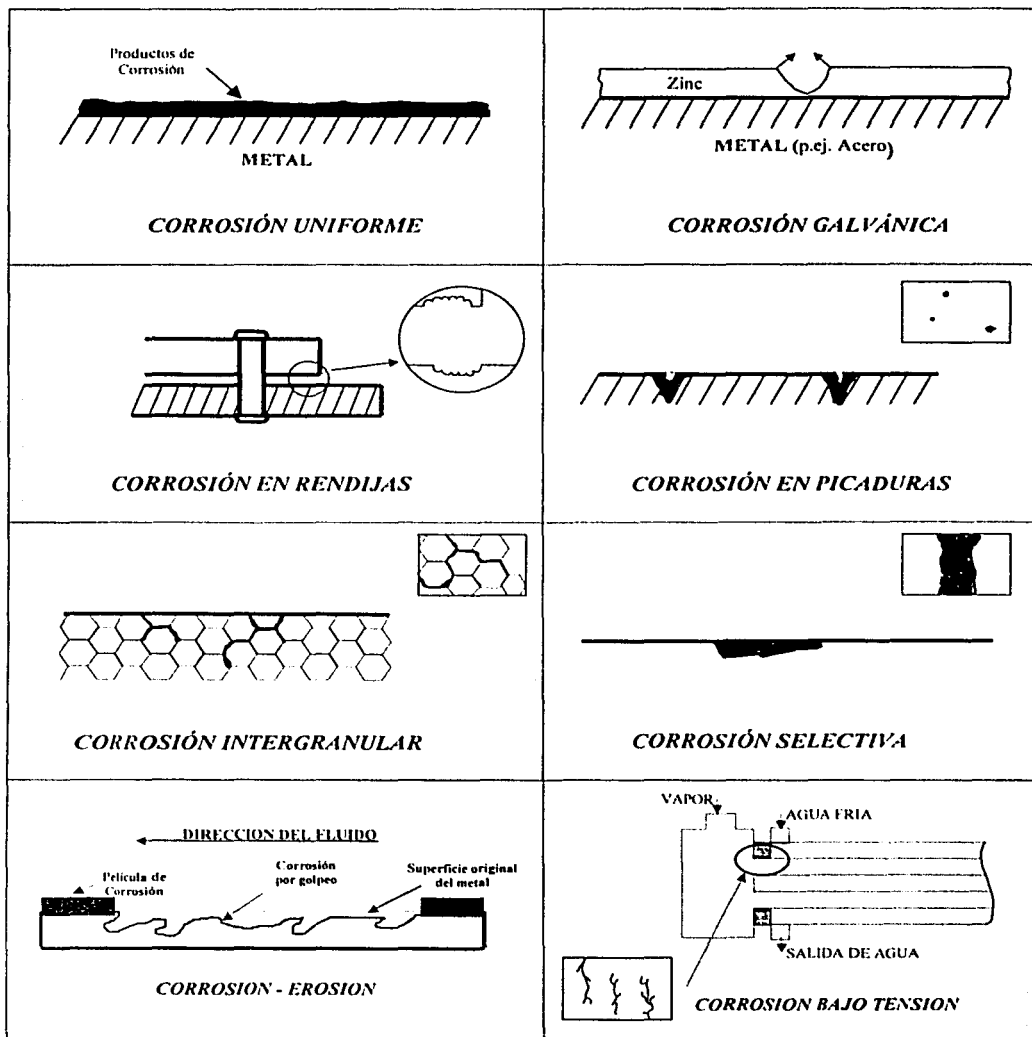
Prevención

No se conoce el mecanismo por el que ocurre el ACBT y por lo tanto los métodos de prevención de este tipo de corrosión son generalmente empíricos.

Se utiliza uno o más de los siguientes métodos:

- 1.- Disminución del esfuerzo mecánico hasta debajo del valor límite si lo hay; aumento de la sección para reducir la carga, recocido de alivio de esfuerzos por ejemplo el efectuado en el intervalo de 600 a 650 °C para acero al carbón o el de 820 a 930 °C para los inoxidables austeníticos
- 2.- Eliminación de los elementos nocivos del medio corrosivo por ejemplo: desgasificación, desmineralización, destilación etc.
- 3.- Cambio del tipo de aleación, si es posible.
- 4.- Aplicación de una protección catódica.
- 5.- Adición de inhibidores.

Fig. 1.2.5 Formas que puede adoptar la corrosión en función del área corroída.



1.3. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA EVALUAR LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN

La disposición de métodos rápidos y seguros para la medición de la velocidad de corrosión es de gran importancia sobre todo en lo que se refiere a aplicaciones prácticas.

Los métodos analíticos directos como las medidas de pérdida de peso o los análisis de la solución por técnicas espectroscópicas requieren de tiempos relativamente largos; además, estos métodos están restringidos a sistemas en los que no se forman capas adherentes de productos de corrosión.

Dado que la inmensa mayoría de los fenómenos de corrosión que afectan a los materiales metálicos son de naturaleza electroquímica (5), se han aplicado diferentes técnicas electroquímicas a fin de analizar y evaluar el proceso de corrosión de distintos sistemas, circunstancia que ha impulsado notablemente el desarrollo de la ciencia de la corrosión.

Las ventajas de los métodos electroquímicos reside en el relativamente corto tiempo de medida, la alta fiabilidad de los resultados y la posibilidad de controlar la corrosión de manera continua.

Por otra parte, la principal desventaja estriba en la necesidad de perturbar el sistema de corrosión mediante una polarización impuesta, la cual puede ocasionar cambios inevitables en las propiedades específicas como: La estructura superficial, la rugosidad, la formación de capas superficiales y procesos de sorción de inhibidores, etc

Los métodos electroquímicos como la **Extrapolación de Tafel** y la **Resistencia de Polarización** se basan en la imposición de una perturbación al sistema en estudio y la medida de la respuesta obtenida.

Por otro lado cabe destacar que los métodos electroquímicos constituyen el único camino para resolver problemas tales como (8):

- Cinética y mecanismos de corrosión.
- Comportamiento de inhibidores de corrosión.
- Velocidades instantáneas de corrosión para la selección de materiales en diferentes sistemas corrosivos.
- Estabilidad de películas pasivantes.
- Tendencias de ciertas aleaciones a la corrosión localizada, picaduras, grietas por corrosión bajo tensión, etc.
- Protección anódica y catódica.
- Corrosión galvánica, etc.

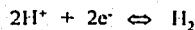
Teoría del potencial mixto

La teoría del Potencial Mixto, propuesta primeramente por Wagner y Traud en 1938 (7)(17), postula que la reacción neta de corrosión es el resultado de dos o más reacciones electroquímicas parciales, y estas reacciones son independientes entre sí

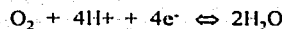
De acuerdo con la teoría del Potencial Mixto para el caso de la reacción de corrosión de un metal, las reacciones parciales para el proceso de corrosión pueden escribirse como:



Reacción de oxidación (ANÓDICA)



medio ácido (pH < 3)



medio ácido



medio neutro y alcalino

Reacciones
comunes de
reducción.
(CATÓDICAS)

Contraria a la teoría de ánodos y cátodos locales, esta teoría asume que las reacciones anódicas y catódicas ocurren en cualquier sitio de la superficie en constante cambio, con una distribución estadística de posición y tiempo de las reacciones individuales.

Cinética del proceso de Corrosión.

Para predecir la velocidad a la cual se va a corroer un metal necesitamos comprender algunos aspectos de la cinética del proceso de corrosión, buscando con ello, determinar la cantidad de metal que se esta disolviendo por unidad de tiempo, en un medio dado. Si consideramos un metal que se sumerge en una solución que contiene sus propios iones, por ejemplo Ag con Ag^+ y en general M^0 con M^+ . En el momento de la inmersión del electrodo la interfase metal solución no está cargada eléctricamente, por lo tanto no existe diferencia de potencial ni campo eléctrico a través de la interfase. Sin embargo dicha interfase puede no estar en equilibrio termodinámico tal que los productos de reacción se encuentren en un estado de menor energía respecto a los reactivos, y entonces, la transferencia de electrones puede ocurrir. Esta transferencia se realiza en un campo eléctrico cero. Siendo la única fuerza motriz provocadora de esta transferencia electrónica el gradiente de potencial químico.

Cuando el electrodo dona un electrón al ión M^+ , se provoca una diferencia de potencial debida a que el electrodo se queda con una deficiencia de electrones y la solución con un

exceso de los mismos, creándose como consecuencia de esto, un campo eléctrico en la interfase.

La transferencia de un segundo electrón se verá influida por la presencia de este campo eléctrico. En este momento el proceso se transforma en un proceso electroquímico.

Sin embargo, este estado no puede prolongarse indefinidamente, ya que el hecho de que el electrodo pierda electrones, hará que llegue un momento en que el campo eléctrico impida la reacción de reducción y favorezca la reacción opuesta de oxidación. Entonces, de no existir una fuente de poder conectada al electrodo, se alcanzara el equilibrio; en el cual la cantidad de iones que se reducen es igual a la cantidad de átomos de metal que se oxidan. En estas condiciones se tendrá un potencial E_{eq} , que es el potencial de equilibrio en el que las corrientes de oxidación y reducción son iguales.

$$I_{ox} = I_{red} = I_0$$

En este equilibrio dinámico, a la rapidez a la cual las cargas positivas y negativas entran o salen de la superficie se le conoce como corriente de intercambio I_0 .

Cada sistema metal / solución tiene una I_0 específica y su magnitud refleja la capacidad que posee esa interfase metal / solución para soltar o aceptar electrones. A mayor I_0 , mayor facilidad de transferencia de carga, y viceversa. La magnitud de I_0 esta en función de arreglos atómicos, enlaces electrónicos y otros factores cinéticos. En el equilibrio, debido a que las velocidades de oxidación y de reducción son iguales en magnitud pero de signo contrario, no existe corriente neta, no hay producción neta de sustancias y no se presentan cambios en la diferencia de potencial a través de la interfase, no obstante, detrás de esta calma aparente, las cargas pasan en uno y en otro sentido a través de la interfase a la misma velocidad.

La densidad de corriente de intercambio lo no puede medirse directamente, ya que los instrumentos de medida se basan en detectar la corriente neta que fluye por el sistema, sin embargo, existen otros métodos indirectos como la extrapolación de Tafel para determinarla.

Suponiendo que mediante una fuente de corriente externa aplicamos un potencial al electrodo diferente del potencial de equilibrio, o que existen heterogeneidades en la superficie del electrodo tales como fases distintas o una distribución no uniforme de esfuerzos que hagan al potencial diferente del potencial de equilibrio, en ese punto, la densidad de corriente neta estará dada por la diferencia entre la corriente de reducción y la de oxidación.

$$I = I_{red} - I_{ox} > 0 \text{ indica proceso anódico}$$

$$I = I_{red} - I_{ox} < 0 \text{ indica proceso catódico}$$

El potencial variará desplazándose del potencial de equilibrio a un nuevo valor que dependerá de la corriente. La diferencia entre el nuevo valor de potencial con respecto al potencial de equilibrio se denomina sobrepotencial (η), y se define como:

$$\eta = E_{aplicado} - E_{equilibrio}$$

Extrapolación de Tafel.

La técnica de extrapolación de las rectas de Tafel anódica y catódica correspondientes a una reacción por transferencia de carga, permite determinar la densidad de corriente de corrosión i_{corr} , en el potencial de corrosión, $E = E_{corr}$ (fig. 1.3.1).

Las rectas de Tafel anódica y catódica están descritas por la ecuación de Tafel:

$$\eta = b \log I / I_{corr}$$

$$b = RT/(1-\beta)F$$

Siendo b la pendiente de tafel.

La ecuación anterior corresponde a la forma general $y = bx + a$. Luego, la representación gráfica de η vs. $\log i$ es una línea recta de pendiente b y ordenada en el origen a .

Las pendientes de Tafel, b_a y b_c , pueden determinarse de las correspondientes rectas anódica y catódica de la gráfica de η vs. $\log i$. Por lo general se expresan en unidades de mV/ década.

Se observa que la curva de la gráfica descrita por esta ecuación no es lineal a bajos valores de corriente, pero a corrientes elevadas se encuentra una región de linealidad que es referida como la región de Tafel, esto es a $\eta > 120$ mV. La extrapolación de la recta de Tafel y la determinación de las pendientes de dicha recta, dan la pauta para conocer los valores de i_0 , E_{eq} y β .

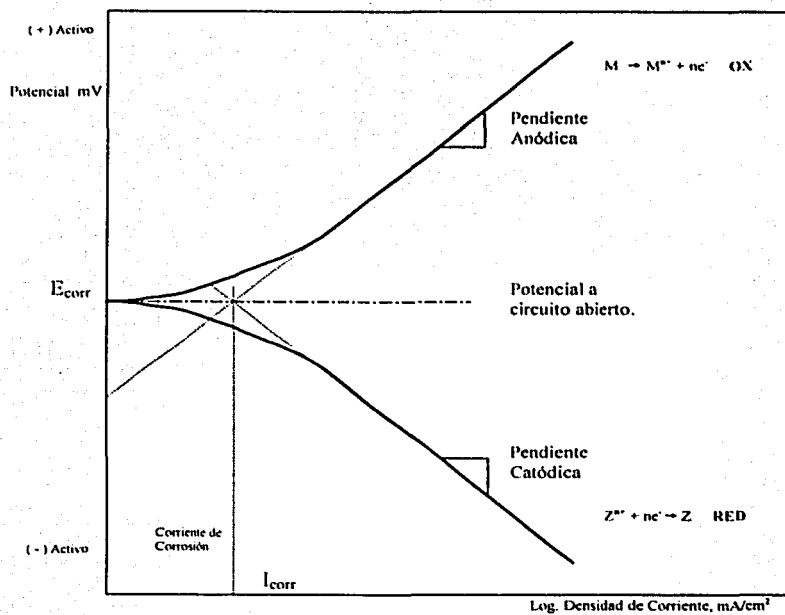
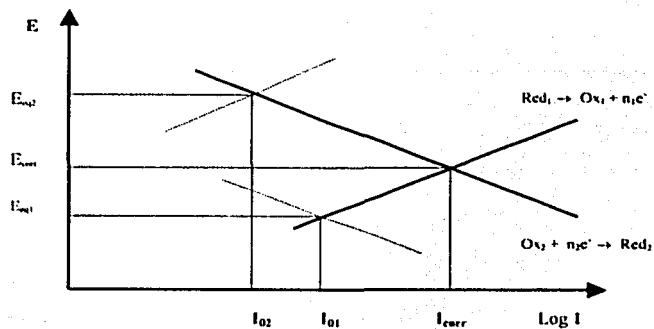


Fig. 1.3.1 Determinación experimental de las pendientes de Tafel.

Medida de la resistencia de polarización

La técnica electroquímica de Resistencia de Polarización es utilizada por la rapidez con que puede realizarse y sobre todo por la excelente correlación que ofrecen los resultados de velocidades de corrosión obtenidas, con pruebas como pérdida de peso o impedancia (1).

La Resistencia de Polarización (R_p) se define como la tangente a la curva de Polarización en el potencial de corrosión (E_{corr}).

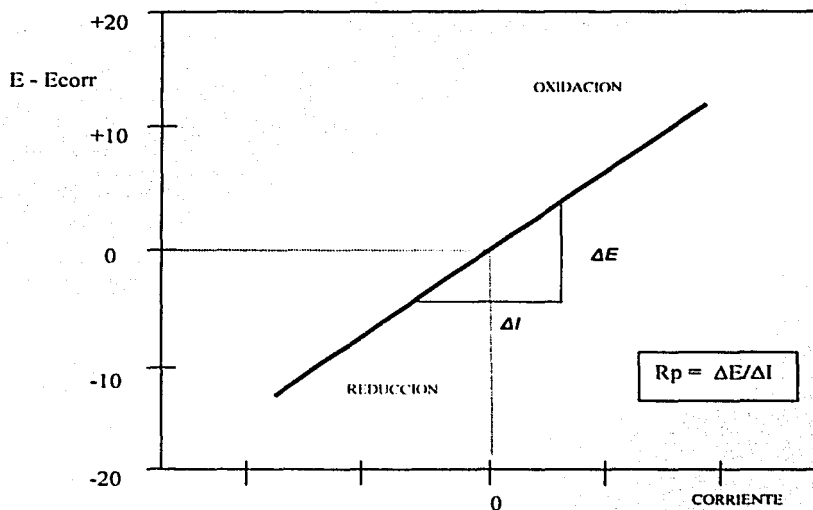


Fig. 1.3.2 Medida experimental de la Resistencia de Polarización.

Existe una relación lineal entre el potencial y la corriente aplicada para potenciales poco alejados del potencial de corrosión. En el caso de una reacción controlada por transferencia de carga, la densidad de corriente de corrosión está relacionada con R_p por la ecuación de Stern y Geary (1):

$$I_{\text{corr}} = (b_a * b_c / 2.303(b_a + b_c)) * 1/R_p = B/R_p$$

Esta ecuación, al igual que la obtenida en el método de Tafel, representa un proceso general de corrosión y la ventaja de este método reside en que las polarizaciones aplicadas son tan pequeñas que no se altera el electrodo en el proceso de medida, es decir, es un proceso poco perturbativo y por tanto no destructivo.

b_a y b_c son las pendientes de Tafel de las reacciones anódica y catódica respectivamente.

Si el proceso es controlado por difusión la ecuación se reduce a:

$$I_{\text{corr}} = (b_a / 2.303) * 1/R_p$$

1.4. INHIBIDORES DE CORROSION

Los inhibidores de corrosión son sustancias que añadidas a un medio corrosivo retardan la velocidad de corrosión de los metales y aleaciones.

El problema de la corrosión metálica constituye un aspecto de importancia relevante para la sociedad actual debido al considerable uso de materiales metálicos. De entre los distintos métodos empleados en la protección metálica, el uso de inhibidores resulta ser uno de los más económicos y efectivos. Según datos de encuestas realizadas a industrias químicas españolas (3), casi un 40% de ellas manifestaron utilizar inhibidores para la protección de sus instalaciones, lo que los convierte en el tercero de los métodos de protección utilizado en ese país, después de las pinturas y las aleaciones resistentes a la corrosión.

Aparte de los beneficios indirectos del correcto uso de los inhibidores es importante destacar como principales beneficios directos en similitud con otras aplicaciones los siguientes:

- ❖ Reducen sustancialmente las pérdidas por corrosión.
- ❖ En ocasiones, permiten la utilización de aleaciones más económicas.
- ❖ Aumentan la vida útil de las instalaciones y equipos.

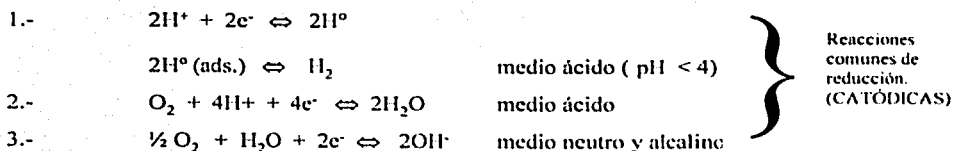
Campo de aplicación de los inhibidores

En términos generales los inhibidores pueden aplicarse a todos los campos de la corrosión y existe un número muy amplio de sustancias que pueden actuar como inhibidores.

La inmensa mayoría de los fenómenos de corrosión son de naturaleza electroquímica, con un proceso parcial anódico, de oxidación metálica:



Y otro catódico, de reducción, que equilibra eléctricamente al anterior:



Por dicha razón, también la inhibición es en la mayoría de los casos un proceso de tipo electroquímico que actúa sobre uno o ambos procesos parciales mencionados, dando lugar a una elevada resistencia óhmica entre el electrodo metálico (que se corroe) y el electrolito (medio agresivo) necesario para que el proceso tenga lugar.

Los medios agresivos más típicos son soluciones acuosas más o menos concentradas, productos petrolíferos en emulsiones salinas, aceites y atmósferas húmedas salinas; tales ambientes constituyen el campo preferente de aplicación de los inhibidores.

Clasificación de los Inhibidores

El efecto común de cualquier tipo de inhibidores es la reducción de la intensidad de corrosión (2).

Los inhibidores de corrosión se pueden clasificar según diversos criterios, por ejemplo:

1.- Atendiendo a su mecanismo de actuación:

Inhibidores anódicos

Inhibidores catódicos

Inhibidores mixtos

2.- De acuerdo con su composición química:

Inhibidores orgánicos

Inhibidores inorgánicos

3.- Atendiendo a su aplicación:

Inhibidores de decapado

Inhibidores en fase vapor

Inhibidores en soluciones alcalinas

Inhibidores para soluciones de cloruros

Inhibidores para agua de calderas

Inhibidores para agua potable

Inhibidores para anticongelantes

Inhibidores para pinturas

Inhibidores para productos petrolíferos

Inhibidores para grasas y aceites lubricantes

Inhibidores para aceites de corte

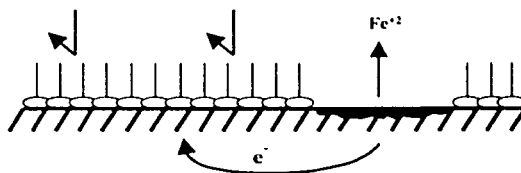
Inhibidores para hormigón armado

Inhibidores en gases amargos, etc.

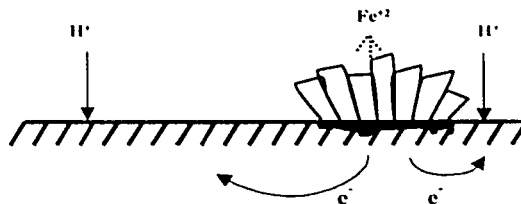
Efecto y mecanismo de actuación de los inhibidores en el proceso de corrosión

Se acepta generalmente que la acción retardadora de un inhibidor sobre la cinética de corrosión es el resultado de una de las siguientes formas de actuación:

- Adsorción de una delgada película, muchas veces mono molecular, sobre la superficie del material metálico sujeto a corrosión.
- Formación de una capa pasivante, a veces de naturaleza desconocida y tan delgada que resulta inapreciable.
- Formación, por conversión superficial, de una capa de productos de corrosión apreciable a simple vista, y.
- Modificación de las características del medio, a través de la formación de precipitados protectores o eliminación o desactivación del constituyente agresivo.



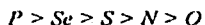
A.-) BARRERA EN LA SUPERFICIE CATÓDICA.



B.-) BARRERA EN LA SUPERFICIE ANÓDICA.

Fig. 1.4.1 Inhibición de la corrosión por la formación de una barrera en la superficie A) catódica y B) anódica.

La química orgánica constituye actualmente la fuente de la mayoría de los inhibidores empleados en la práctica. Casi todos ellos son compuestos con al menos, una función polar, que contienen átomos de nitrógeno, azufre, oxígeno y en algunos casos, selenio o fósforo (3) (12). En general, la función polar se considera como el centro de reacción para los procesos de quimisorción. En tal caso la fuerza de enlace resulta determinada por la densidad de electrones del heteroátomo que actúa como centro de reacción y por la polarizabilidad del grupo funcional. Por ejemplo, la eficiencia de la inhibición de las series homólogas de sustancias orgánicas difiere solo en el heteroátomo y es usualmente en la siguiente secuencia (3)(12)(14):

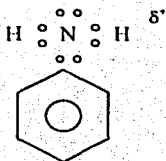


La fuerza del enlace también depende de la naturaleza del grupo funcional que contienen estos elementos. La estructura del resto de la molécula puede afectar la formación del enlace por su influencia sobre la densidad electrónica en el grupo funcional. De esta manera, puede ocurrir un enlace superficial del tipo ácido / base de Lewis, normalmente con el inhibidor como donador de electrones y el metal como aceptor de electrones.

Función Anódica



Función Catódica



Inhibidor Ambifuncional

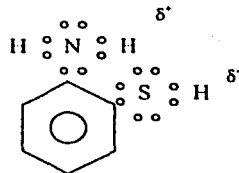


Figura 1.4.2 Comportamiento inhibitor de algunos compuestos según su distribución de densidad electrónica. Riggs y Every (11).

Adsorción

En general se identifican dos tipos básicos de adsorción : la adsorción física, o *fisiadsorción* (también conocida como adsorción electrostática) y la adsorción química o *quimiadsorción (quimisorción)*. La diferencia entre ellas radica en el tipo de interacciones entre el adsorbente (metal) y el adsorbato (inhibidor). En la adsorción física las interacciones son del tipo Van Der Waals, mientras que en la quimisorción semejan enlaces químicos. Esto da lugar a entalpías de adsorción muy diferentes: alrededor de -20 kJ/mol para la fisiadsorción y cerca de -200 kJ/mol para la quimisorción (13).

Estudios realizados en este sentido por investigadores como Antropov y Lorens (12)(14) entre otros, sugieren que la adsorción física de las especies de inhibidor sobre la superficie metálica es el resultado de fuerzas de atracción electrostática entre los iones de inhibidor orgánicos o los dipolos formados en la molécula y la superficie del metal eléctricamente cargada: Foroulis (12) destaco en una amplia discusión sobre **Adsorción electrostática**, la importancia de los parámetros estructurales, como la longitud de la cadena de hidrocarburo, la naturaleza y posición de los sustituyentes en los anillos aromáticos.

En conclusión, de los estudios realizados sobre Adsorción electrostática es posible destacar que las especies inhibidoras cuya acción es atribuida a este tipo de adsorción, interactúan rápidamente con la superficie del electrodo, pero también pueden ser removidas con rapidez de dicha superficie. El proceso de la adsorción electrostática tiene una baja energía de activación, y viene a ser relativamente independiente de la temperatura. Por otra parte es posible decir que la adsorción electrostática depende de:

- Las características eléctricas de los inhibidores.
- La posición del potencial de corrosión con respecto al potencial de carga cero.
- El tipo de iones adsorbibles presentes en la solución agresiva.

La **Quimisorción** es un proceso que envuelve cargas compartidas o transferencia de cargas de la molécula de inhibidor a la superficie del metal que da lugar a la formación de un tipo de enlace coordinado.

La quimisorción es un proceso que depende directamente de la temperatura, es específica para ciertos metales y no es completamente reversible (12). La ocurrencia de enlaces con transferencia de electrones depende de la naturaleza del metal y de la naturaleza del inhibidor orgánico. De hecho la transferencia de electrones es típica de los metales de transición que tienen orbitales electrónicos de baja energía vacantes.

Respecto a los inhibidores, la transferencia de electrones puede esperarse en compuestos que tienden a perder electrones fácilmente. Esto puede deberse a la existencia de dobles y triples enlaces en los inhibidores o a los anillos aromáticos cuyos electrones tienen un comportamiento de carácter π (muy reactivo y que se rompe fácilmente para formar enlaces más estables). También la presencia de heteroátomos con pares de electrones no compartidos en la molécula adsorbida puede favorecer la transferencia de electrones.

Otro aspecto a considerar en la quimisorción es el principio de suavidad y dureza de los ácidos y bases (12). La suavidad y la dureza son generalmente asociadas a la alta o baja polarizabilidad. Este principio establece que los ácidos fuertes prefieren la coordinación con bases fuertes y los ácidos suaves prefieren la coordinación con bases suaves. Los átomos metálicos M^0 en la superficie libre de óxido se consideran ácidos suaves los cuales

en soluciones de pH ácido son capaces de formar enlaces fuertes con bases suaves, como por ejemplo los sulfuros contenidos en los inhibidores orgánicos.

De estas consideraciones se destaca la importancia de la densidad electrónica del grupo funcional, polarizabilidad, y electronegatividad con respecto a la eficiencia de la inhibición.

En soluciones ácidas, el proceso anódico de corrosión es el paso de los iones metálicos de la superficie metálica libre de óxido a la solución, y el principal proceso catódico está representado por la descarga de iones hidrógeno para producir gas hidrógeno. En soluciones saturadas de aire es posible que ocurra también la reducción de oxígeno, pero esto se observa cuando el pH es mayor a 3. Como ya se dijo, un inhibidor puede disminuir la velocidad del proceso anódico, catódico o ambos. El cambio en el potencial de corrosión es a menudo un indicador útil para saber que proceso es retardado; un desplazamiento en la dirección positiva indica principalmente la reducción del proceso anódico (Control Anódico), mientras que un desplazamiento en la dirección negativa indica principalmente la reducción del proceso catódico (Control Catódico). Un pequeño cambio en el potencial de corrosión sugiere que ambos procesos son retardados (14).

El efecto de los inhibidores en las reacciones de corrosión de los electrodos individuales puede ser determinado por cambios en las curvas de polarización anódica y catódica (ver figuras 1.4.3, 1.4.4 y 1.4.5). Un desplazamiento en las curvas de polarización sin un cambio en las pendientes indica que el inhibidor adsorbido actúa por bloqueo de los sitios activos de manera que la reacción no puede ocurrir, en lugar de afectar el mecanismo. Un aumento en las pendientes de Tafel debido al inhibidor indica que este afecta el mecanismo de la reacción de corrosión (14).

En soluciones neutras, la reacción catódica principal es la reducción del oxígeno disuelto; las superficies metálicas son cubiertas de óxido, hidróxido o sales que debido a su baja solubilidad y conductividad eléctrica generalmente forman películas protectoras en las zonas catódicas. La producción de oxígeno en las zonas catódicas da las condiciones para la formación de hidróxidos, carbonatos y otras sales que restringen posteriormente su difusión. Otros inhibidores en medios alcalinos tales como los cromatos, nitritos y fosfatos ayudan a la estabilización de películas de óxido sobre la superficie metálica dando por resultado la pasivación del metal.

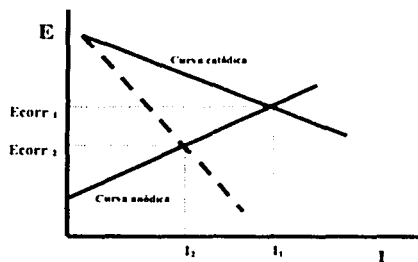


Figura 1.4.3 Diagrama de Evans. Inhibición del proceso catódico. (se observa un aumento de la pendiente de la curva catódica).

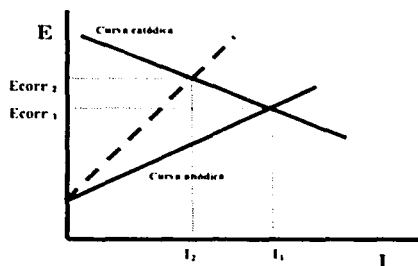


Figura 1.4.4 Diagrama de Evans. Inhibición del proceso anódico. (se observa un aumento de la pendiente de la curva anódica).

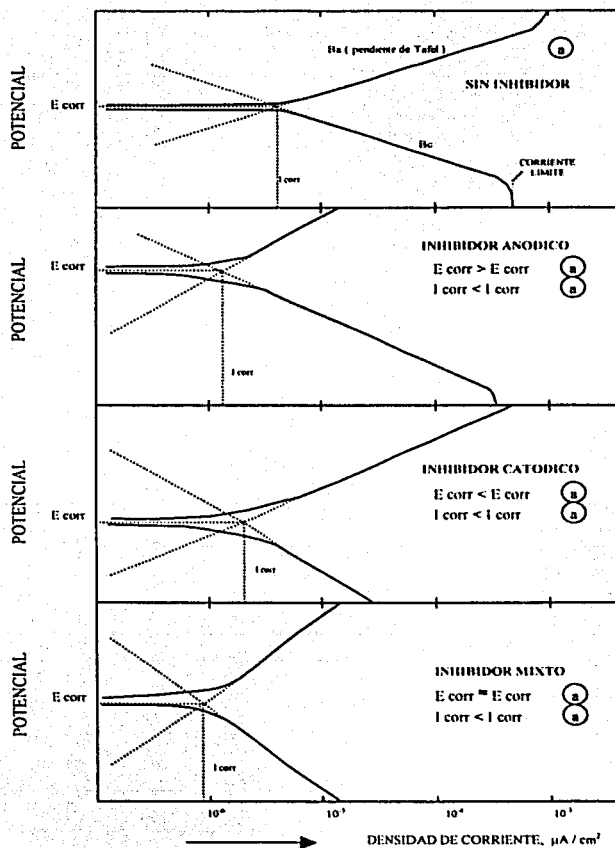


Figura 1.4.5. Principales modificaciones producidas por los distintos tipos de inhibidores en las curvas de polarización.

Algunas consideraciones en el uso de inhibidores

Principios(14)

La naturaleza del metal: Ya que la mayoría de los inhibidores son específicos en su acción, un inhibidor que es efectivo para un metal puede no serlo para otro, llegando incluso a actuar adversamente en el proceso de corrosión.

Metales distintos en el mismo sistema: Debido a la acción específica de los inhibidores para cada metal, se pueden presentar algunos problemas en sistemas que contienen más de un metal, como las aleaciones. Sin embargo, en la mayoría de los casos estos problemas se reducen con la formulación de mezclas de inhibidores adecuados para esos sistemas. En este proceso es importante no solo mantener la concentración de cada inhibidor, sino también la proporción. Esto es debido a que el fallo de la inhibición de un metal puede promover la corrosión del otro metal p.ej. aluminio y cobre en el mismo sistema, un fallo en la inhibición del cobre puede llevar al incremento en la corrosión del aluminio como resultado del depósito de iones cobre sobre la superficie del aluminio.

Naturaleza de la superficie metálica: Las superficies limpias y pulidas requieren de menores cantidades de inhibidor para su protección que las superficies rugosas y sucias. La presencia de aceite, grasa o productos de corrosión en las superficies metálicas puede afectar también la concentración de inhibidor requerido debido a posibles pérdidas por reacción con los contaminantes. Es recomendable un tratamiento previo de las superficies antes de la aplicación del inhibidor.

Naturaleza del ambiente: Aunque en la mayoría de los casos el ambiente es acuoso o mezclas con agua, en algunos casos el ambiente puede cambiar o contener sustancia que

pueden reaccionar con el inhibidor modificando el ambiente o las propiedades del inhibidor.

Composición del ambiente líquido: La composición iónica puede afectar y en algunos casos beneficiar el funcionamiento de los inhibidores. Las impurezas de sólidos y gases pueden afectar el pH del sistema y esto puede resultar en la disminución de la eficiencia del inhibidor.

pH del sistema: Todos los inhibidores tienen un intervalo de pH en el cual son más efectivos y algunos sistemas requieren de un control de éste para asegurar su efectividad.

Temperatura del sistema: Se ha encontrado que a altas temperaturas son requeridas altas concentraciones de inhibidor. Otros inhibidores llegan a perder su efectividad cuando la temperatura es elevada. Esto es debido a posibles reacciones de transformación y combinación del inhibidor.

Concentración del inhibidor: Para ser totalmente efectivos todos los inhibidores requieren estar presentes en una concentración mínima. En algunos casos la corrosión que ocurre con una concentración baja de inhibidor llega a ser más severa que en su ausencia. No solo la concentración inicial es importante, por eso es conveniente tener un control de esta durante el servicio por que, como se menciona, pueden ocurrir pérdidas del inhibidor por reacción con los contaminantes en el sistema, por la formación de la película protectora y por fugas o emisiones.

Efectos mecánicos: La acción conjunta de algunos factores mecánicos puede afectar la eficiencia de los inhibidores. Con presencia de esfuerzos, fatigas o cavitación se han observado bajas en la eficiencia de algunos inhibidores.

Efecto de los microorganismos: existen tres efectos ocasionados por los microorganismos en soluciones acuosas: (a) participación directa de las bacterias en la corrosión metálica, (b) acumulación de microorganismos, hongos etc., en la superficie metálica que impide el flujo de la solución, (c) daño por agotamiento del inhibidor por ataque bacteriano.

Muchos inhibidores pueden perder su efectividad por uno o más de estos tres efectos. Algunos inhibidores pueden actuar como nutrientes promoviendo el desarrollo de estos microorganismos. En tales circunstancias es recomendable la adición de bactericidas en su formulación.

Toxicidad, disposición y problemas con efluentes: El conocimiento de la problemática de la contaminación ambiental, el uso, disposición y tratamiento de aguas son de gran importancia en el manejo de los inhibidores. Lo anterior con el fin de promover su selección adecuada y un manejo y disposición de los efluentes.

Capitulo 2.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se realizaron pruebas por extrapolación de Tafel de acero al carbón 1018 en una solución de cloruro de sodio 3 % en peso a diferentes concentraciones de inhibidor.

Los ensayos electroquímicos se hicieron mediante un potenciostato ACM Autotafel ® con software, el cual se conecta a una computadora 486 en ambiente Windows, utilizando un montaje típico de tres electrodos, en donde el electrodo de trabajo es una probeta de acero al carbón llevada a lija No 600 (fig. 2.1).

Se utilizó una celda electroquímica con características como se muestra en la figura 2.2

Las determinaciones se realizaron para dos diferentes inhibidores comerciales; el AT-3026 y el IC-21, ambos en concentraciones de 25, 50, 75, y 100 ppm.

Todas las pruebas se hicieron en condiciones estáticas y a temperatura ambiente.

Preparación de solución de inhibidor

El procedimiento para la preparación del inhibidor fue de la siguiente forma:

- ❖ Pesar un gramo de inhibidor en la balanza analítica
- ❖ Transferir el inhibidor a un matraz aforado de 100 ml.
- ❖ Diluir y aforar con solución de cloruro de sodio al 3 %

Con respecto a la naturaleza química de los inhibidores utilizados solo se sabe por información de los fabricantes que son de tipo amínico, sin embargo, esta información no pudo ser corroborada ya que en una prueba en infrarrojo se encontró que ambos productos se encuentran dispersos en agua, lo que impide la detección de los grupos funcionales característicos.

Volumen de solución de inhibidor usado en cada prueba:

$V_{\text{prueba}} = 250 \text{ ml.}$

CONCENTRACION DE INHIBIDOR EN SOLUCIÓN DE PRUEBA (ppm)	VOLUMEN REQUERIDO DE SOLUCIÓN DE INHIBIDOR (ml)
25	0.625
50	1.25
75	1.875
100	2.5

Materiales y sustancias

Electrodo de trabajo:

Acero al carbón 1018

Área = 0.636 cm²

D = 1.0 cm

Montaje: Resina

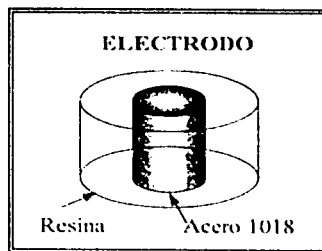


Fig. 2.1 Probeta de Acero al Carbón.

Sustancias:

Agua deionizada

Cloruro de sodio grado reactivo (J.T. Baker)

Inhibidor comercial AT-3026 (Aqua Treat)

Inhibidor comercial IC-21

Auxiliares.

Balanza analítica marca Oertling NA164.

Matraz aforado

Vidrio de reloj

Vaso de precipitado

Embudo de vidrio

Probeta 250 ml.

Lija de carburo de silicio No. 600

Cátodo de Grafito

Electrodo de calomel saturado

Papel pH, marca Crisa

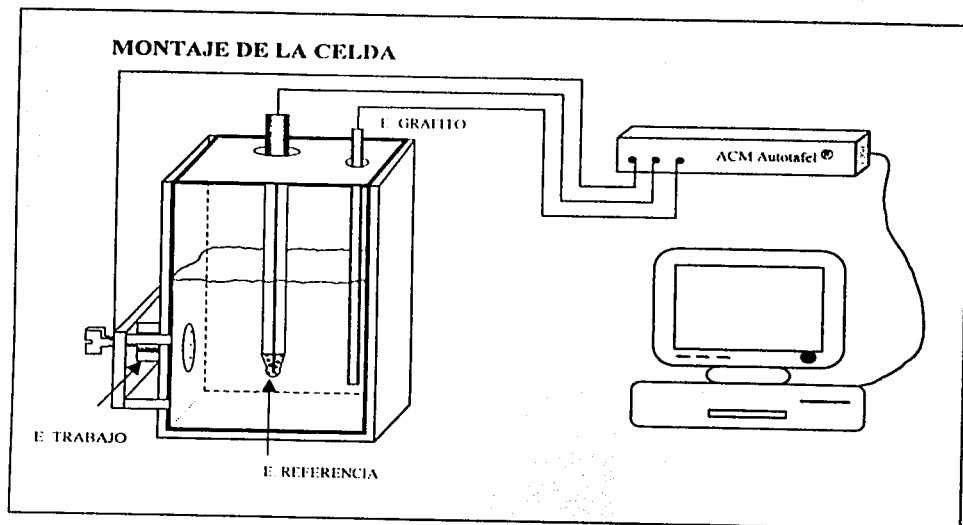


Fig. 2.2 Celda electroquímica y montaje del equipo

Procedimiento

Realizado el montaje de la celda y equipo, se ejecuta el programa Autotafel aplicando un barrido de potencial de -300 hasta 300 mV a una velocidad de 60 mV/min, (la cual ofrece una resolución adecuada, para observar los cambios en la pendiente de la curva de polarización); se obtiene así la respuesta de corriente resultante.

Se eliminan con acetona las impurezas de la superficie del electrodo y se asegura un ajuste adecuado al momento de montar la probeta a la celda para evitar fugas de solución.

Los electrodos de referencia (calomel) y auxiliar (grafito) se colocan a una distancia mínima del electrodo de trabajo, evitando así caídas ohmicas.

Debe cuidarse que no existan burbujas en la superficie del electrodo al iniciar cada prueba

Una vez que el potencial de corrosión se ha estabilizado se ejecuta la corrida experimental con el comando RUN de Software Autotafel; este software cuenta con comandos para la impresión de datos, gráficos generados, calculo de B_a y B_c y conversión a Excel.

Capitulo 3.

RESULTADOS

Tabla 3.1

Resultados promedio de la extrapolación de Tafel para el Inhibidor AT-3026.

Conc. de Inhibidor	0 ppm	25 ppm	50 ppm	75 ppm	100 ppm
BA(mV)	141.98	132.35	133.77	117.60	118.00
BC(mV)	593.78	576.10	571.70	443.40	361.43
Icorr (mA/cm ²)	0.2123	0.1320	0.0931	0.0373	0.0648
Ecorr (mV)	-460.88	-491.02	-521.22	-547.48	-479.97
Vcorr (mpy)	67.90	41.95	29.60	11.85	20.63
Vcorr (mm/año)	1.73	1.07	0.75	0.30	0.52
% inhibición		37.81	56.12	82.45	69.47

Tabla 3.2

Resultados promedio de la extrapolación de Tafel para el Inhibidor IC-21.

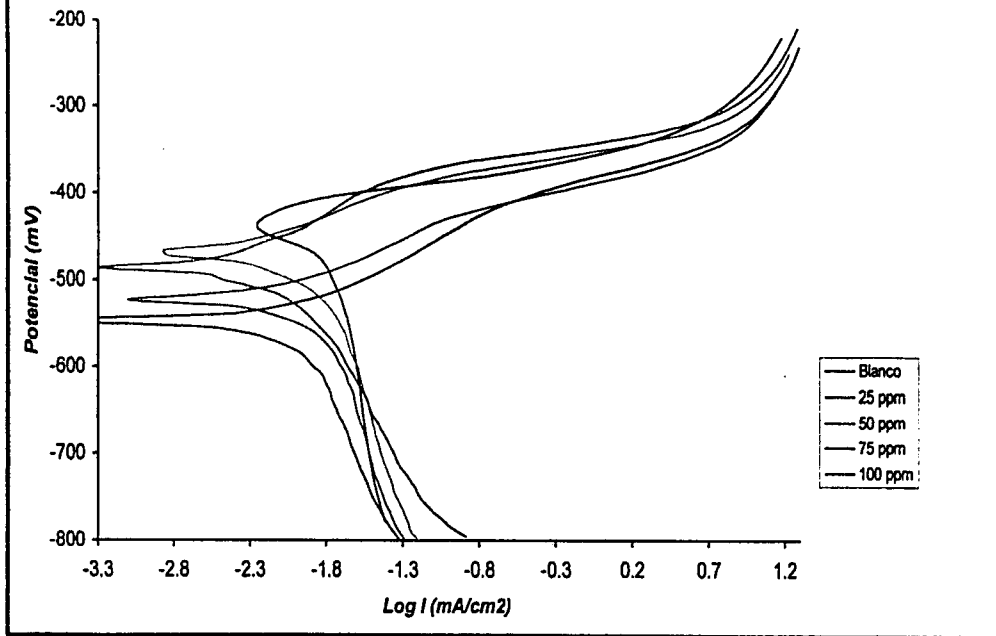
Conc. de Inhibidor	0 ppm	25 ppm	50 ppm	75 ppm	100 ppm
BA(mV)	141.98	118.45	120.30	144.60	118.95
BC(mV)	593.78	423.45	455.93	326.20	271.15
Icorr (mA/cm ²)	0.2123	0.1145	0.0896	0.0590	0.0391
Ecorr (mV)	-460.88	-466.26	-477.92	-536.90	-535.43
Vcorr (mpy)	67.90	36.40	28.47	18.80	12.40
Vcorr (mm/año)	1.73	0.93	0.72	0.48	0.32
% inhibición		46.05	57.79	72.20	81.58

El porcentaje de inhibición de cada compuesto se obtuvo mediante la siguiente ecuación (15).

$$\% \text{ Inhibición} = \frac{(I_{\text{corr}})_{\text{bco}} - (I_{\text{corr}})_{\text{c/inh}}}{(I_{\text{corr}})_{\text{bco}}} \times 100$$

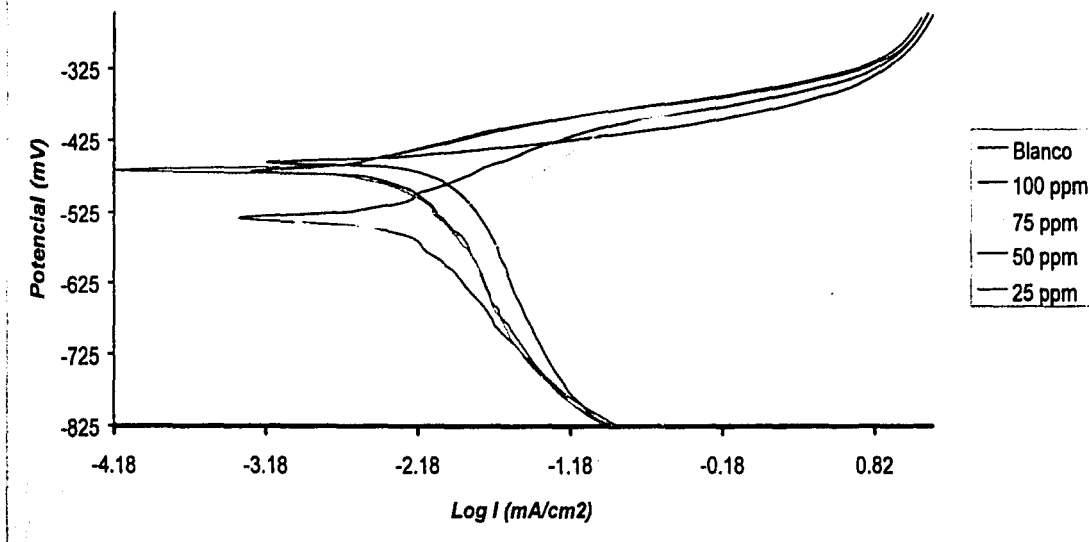
Donde $(I_{\text{corr}})_{\text{bco}}$ es la corriente de corrosión en ausencia de inhibidor y $(I_{\text{corr}})_{\text{c/inh}}$ la corriente de corrosión en presencia de inhibidor.

**Acero al carbón en una solución de cloruro de sodio de
30,000 ppm con diferentes concentraciones de inhibidor
AT-3026**



GRAFICA 3.1

**Acero al carbón en una solución de cloruro de sodio de
30,000 ppm con diferentes concentraciones de inhibidor
IC-21**



GRAFICA 3.2

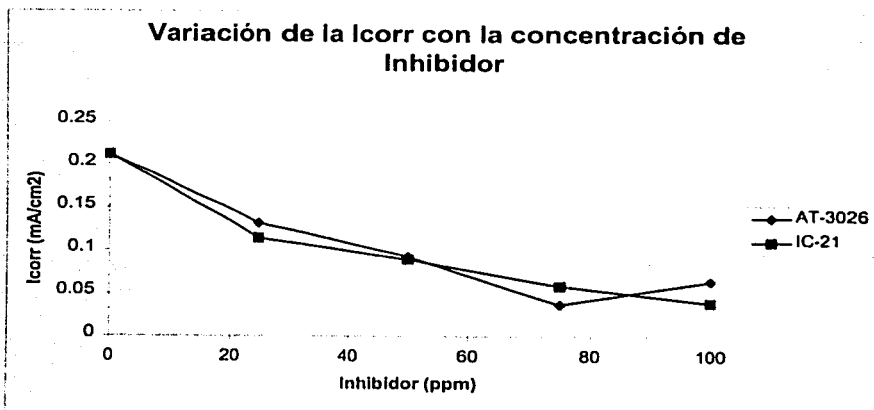


FIGURA 3.3

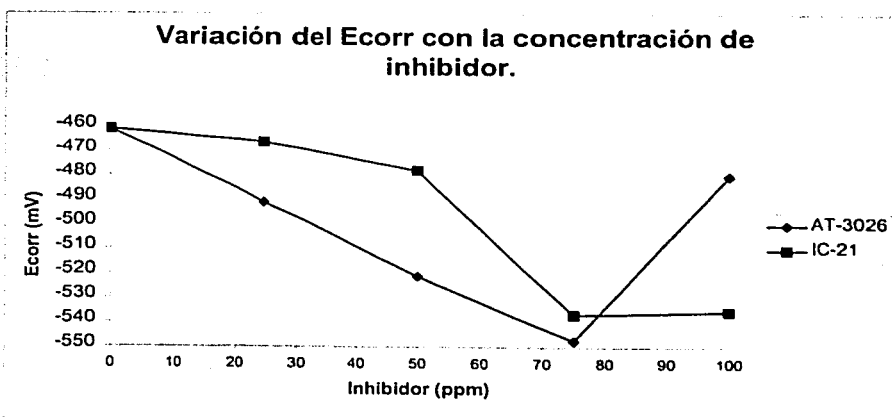
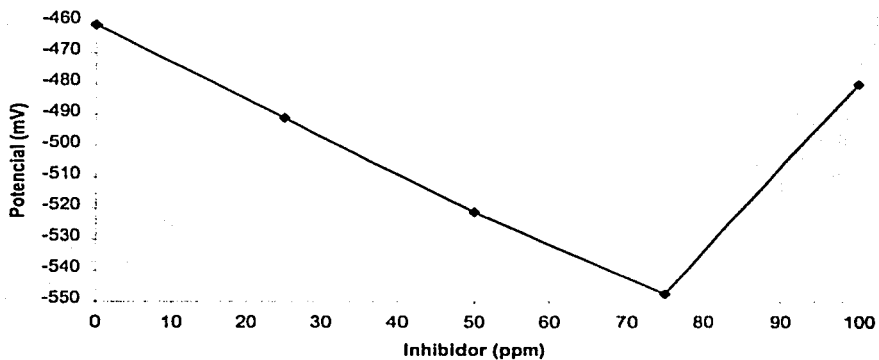


FIGURA 3.4

Variación del potencial de corrosión con la concentración de inhibidor AT-3026.



Variación de la i_{corr} con la concentración de inhibidor AT-3026

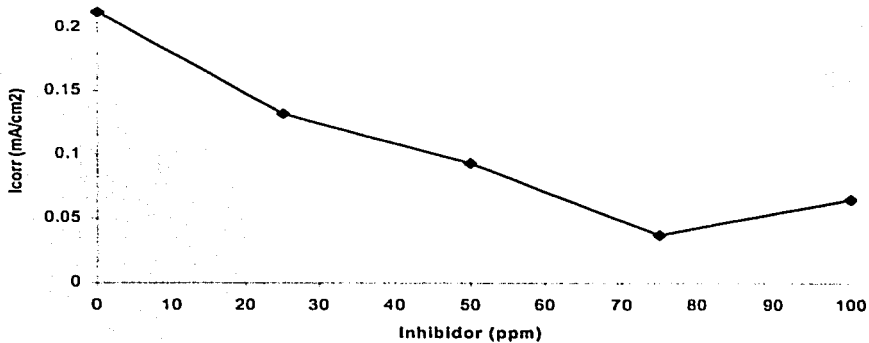


FIGURA 3.5 A Y B

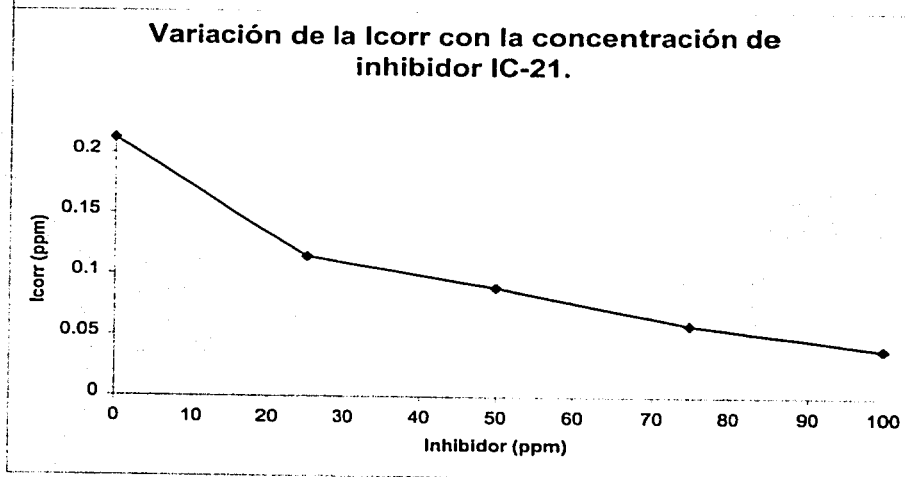
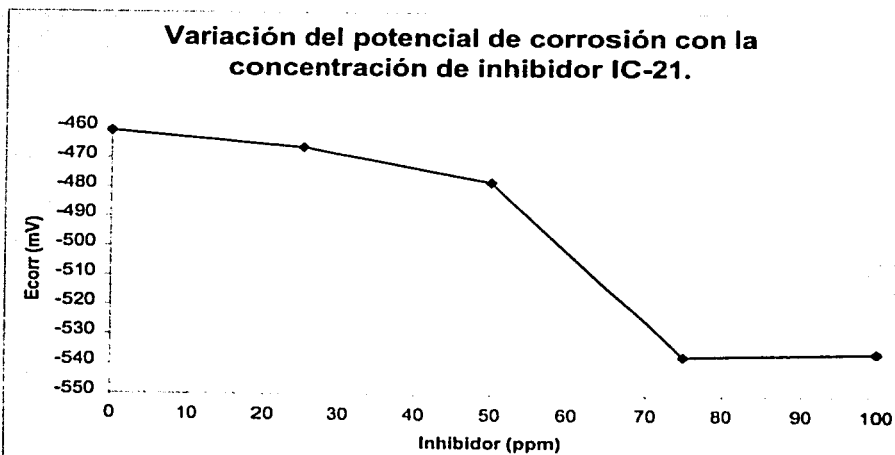


FIGURA 3.6 A Y B

Variación de las pendientes de Tafel con la concentración de inhibidor AT-3026.

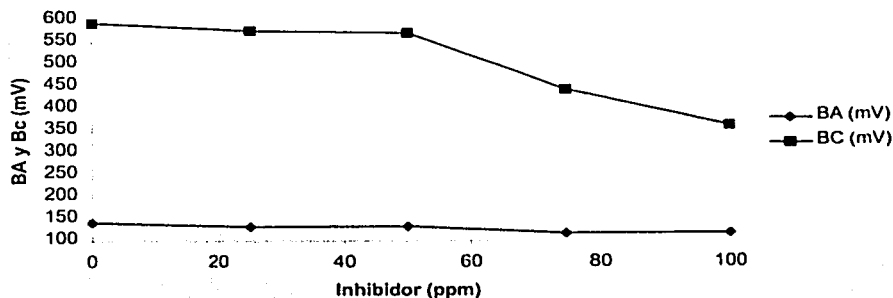


FIGURA 3.7

Variación de las pendientes de tafel con la concentración de inhibidor IC-21

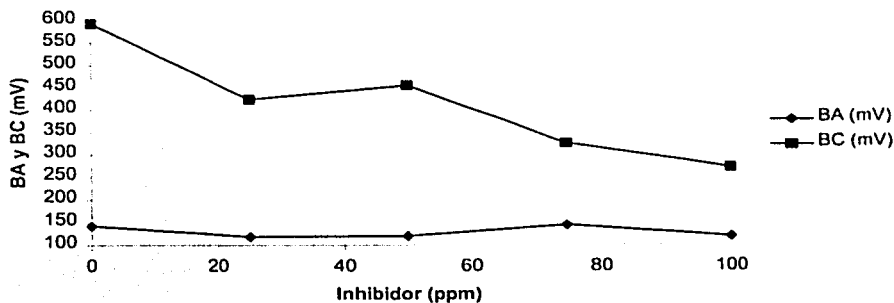


FIGURA 3.8

Capitulo 4.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

Los resultados obtenidos muestran tendencias claras que se representan en varias gráficas, de las que se realiza la discusión a continuación .

La figura 3.3 muestra la variación de la corriente de corrosión y por consiguiente la velocidad de corrosión del acero al carbón 1018 en una solución de cloruro de sodio de 30,000 ppm con diferentes concentraciones de los compuestos AT-3026 e IC21.

Se tiene que la velocidad de corrosión del acero al carbón disminuyó gradualmente con el incremento de la concentración de ambos compuestos.

Para el caso del AT-3026 se observó un incremento de la I_{corr} para la concentración de 100 ppm. Esto puede sugerir una acción catalítica de incremento en la velocidad de corrosión a elevadas concentraciones de este compuesto, ya se ha dicho que en muchas ocasiones, los inhibidores presentan concentraciones óptimas de inhibición, que también pueden ser críticas es decir, concentraciones por arriba o debajo de las cuales la velocidad de corrosión no disminuye, sino que aumenta. Por otro lado, en el caso del IC-21 se obtuvo un valor mínimo de I_{corr} a 100 ppm y este valor no mostró una variación significativa incluso en pruebas a concentraciones de 200 ppm (por esta razón no se incluye) .

En las tablas 3.1 y 3.2 así como en la figura 3.4 se observa una clara dependencia del potencial de corrosión con la concentración de inhibidor; así, se tiene un desplazamiento del E_{corr} en la dirección catódica o de potencial mas negativo con el incremento de la concentración de ambos compuestos.

Se observa también en este caso que para concentraciones de 100 ppm el AT-3026 muestra un cambio del potencial de corrosión hacia valores mas positivos.

**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**

En una comparación realizada mediante las figuras 3.5 A y B y 3.6 A y B para Icorr, Ecorr vs. Concentración de Inhibidor, se observa para ambos compuestos AT-3026 e IC-21, una disminución de los valores de Icorr y Ecorr con el incremento de la concentración; lo cual, según el criterio de J.A. González Fernández (ver Figura 1.4.5)(2) indica un comportamiento de inhibidor tipo catódico para ambos compuestos.

En las figuras 3.7 y 3.8 se muestra la variación de las pendientes de Tafel con la concentración de los compuestos AT-3026 e IC-26 respectivamente. En ambos casos se tiene que la variación de la pendiente anódica resulta poco significativa en comparación con la de la pendiente catódica, la cual muestra una clara modificación con el incremento de la concentración; todo esto avala un comportamiento catódico en ambos casos.

Los resultados de las tablas 3.1 y 3.2 indican que el inhibidor AT-3026 alcanzó un máximo de inhibición a 75 ppm siendo este valor máximo de 82.45 %. Mientras que con el IC-21 el valor máximo fue de 81.58 % con una concentración de 100 ppm.

Capitulo 5.

CONCLUSIONES

Con base en los resultados obtenidos en el desarrollo experimental se concluye que:

Ambos compuestos comerciales AT-3026 e IC-21, son inhibidores de la corrosión del acero al carbón en las condiciones analizadas (en una solución de cloruro de sodio de 30,000 ppm).

Ambos inhibidores son de tipo catódico.

La concentración óptima de los inhibidores es de 75 ppm para el AT-3026 y 100 ppm para el IC-21.

Capítulo 6.

BIBLIOGRAFÍA

- 1) Avila Mendoza Javier, Genescá Llongueras Juan: **Termodinámica y Cinética de los Procesos de Corrosión**, *Material Didáctico para el Diplomado en Ingeniería de Corrosión y Protección PEMEX Refinación*, Facultad de Química, UNAM, México 1994.
- 2) González Fernández José Antonio, **Teoría y Práctica de la Lucha Contra la Corrosión**, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, CNIM, Madrid, España, 1989.
- 3) González Fernández José Antonio, **Control de la Corrosión: Estudio y medida por técnicas electroquímicas**, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, CNIM, Madrid, España, 1989.
- 4) Feliu Matas Sebastián, Andrade Perdrix Maria del Carmen: **Corrosión y Protección Metálica, Vol. 1**, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, España, 1991.
- 5) Feliu Matas Sebastián, Andrade Perdrix Maria del Carmen: **Corrosión y Protección Metálica, Vol. 2**, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, España, 1991.
- 6) Unidad de Investigación y Asistencia Técnica en Materiales: **Corrosión, Primera Parte**, Facultad de Ingeniería, UNAM, México 1995.
- 7) Unidad de Investigación y Asistencia Técnica en Materiales: **Corrosión, Segunda Parte**, Facultad de Ingeniería, UNAM, México 1996.
- 8) Paredón Delgado Juan, **Aplicación de los Métodos Electroquímicos a los Estudios de Corrosión**, *Tecnolab*, pp. 23-37, México, octubre de 1986.
- 9) Meas V. Yunny, López G. Walter, Rodríguez L. Patricia, Avila M. Javier, Genscá Ll. Joan. **Tres métodos para evaluar la velocidad de corrosión**. *Ingeniería Hidráulica en México*, enero-abril de 1991.

- 10) J Korb Lawrence, L. Olson Davd, **Laboratory Testing ASTM Handbook**, Formerly Ninth edition, Metals Handbook Vol 13, 4 edition ASTM International, USA 1992.
- 11) National Association of Corrosion Engineers, **Corrosion Inhibitors**, Nathan C.C., Houston, Texas, USA 1973.
- 12) Mansfel Florian, **Corrosion Mechanisms**, Department of Materials Science, University of Southern, L.A. California, USA, 1987.
- 13) Tubert Iván, Talanquer Vicente, **Sobre adsorción**, *Educación Química*, Vol. 8, num. 4, pp 186-190 octubre diciembre 1997, UNAM .
- 14) Shreir L.L., **Corrosion: Corrosion Control**, Vol. 2, News-Butterworths, Singapore, 1979.
- 15) Aysar H. Nahlé, **Electrochemical studies of corrosion inhibition of a series of quaternary ammonium salts on iron in HCl solution**, *Corrosion Prevention and Control*, pp 99-105, American university of Beirut, Lebanon, August 1997.
- 16) S.S. Sawant, C. Venugopal and A.B. Wagh, **Corrosion inhibition by some organic compounds of mild steel in synthetic and natural seawater**, *Corrosion Prevention and Control*, pp 14-18, National Institute of Oceanography, Dona Paula, Goa, India, February 1994.
- 17) R. Galvele José, Feliu Sebastián, **Corrosión; Serie química, monografía 21**, Organización de los Estados Americanos, Departamento de materiales , Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires Argentina, 1979.