

00586



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

“DETERMINACION DEL MECANISMO DE CORROSION DE
UN ACERO X-70 EN MEDIOS AMARGOS”

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO

DR. EN INGENIERIA QUÍMICA

PRESENTA:

SERGIO ARZOLA PERALTA

ASESOR: DR. JOAN GENESCA LLONGUERAS

COMITÉ TUTURAL:

DR. JUAN MENDOZA FLORES

DR. RUBEN DURAN ROMERO

ABRIL 2004



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

ÍNDICE

RESUMEN	... ii
INTRODUCCIÓN	... iii
HIPOTESIS	... vi
OBJETIVOS	... vii
1.1. CAPITULO I (Antecedentes)	... 1
1.1.1. Corrosión del acero en presencia de H ₂ S	... 1
1.1.2. Influencia de las condiciones de flujo sobre la corrosión	... 8
2.1. CAPITULO II (Termodinámica de Corrosión)	... 11
2.1.1. Termodinámica del H ₂ S en soluciones acuosas	... 11
2.1.2. Equilibrio en celdas electroquímicas	... 12
2.1.3. El potencia eléctrico	... 12
2.1.4. La celda de Daniell y la fuerza electromotriz	... 13
2.1.5. Energía libre de Gibbs y el potencial de media celda	... 16
2.1.6. Ecuación de Nernst	... 17
2.1.7. Potenciales de electrodo	... 19
2.1.8. Diagramas de Pourbaix	... 21
2.2. Cinética de corrosión	... 22
2.2.1. Leyes de Faraday	... 22
2.2.2. Densidad de corriente de intercambio	... 26
2.2.3. Polarización electroquímica	... 27

2.2.4. Polarización por activación	...28
2.2.5. Polarización por concentración	...32
2.3. Teoría del Potencial Mixto	...33
3.1. CAPITULO III (Técnicas Electroquímicas)	...37
3.1.1. Tratamiento de Stern y Geary	...37
3.1.2. Resistencia a la Polarización	...39
3.1.3. Observaciones	...41
3.2. Ventajas y desventajas de la técnica de Resistencia a la Polarización	...42
3.3. Impedancia Faradaica	...42
3.4. Representación de los datos	...45
3.4.1. Diagrama de Nyquist	...45
3.4.2. Diagrama de Bode	...46
3.4.3. Elementos de circuitos eléctricos	...47
3.4.4. Elemento de fase constante	...50
3.5. Análisis de los circuitos equivalentes	...51
3.6. Ruido Electroquímico	...54
3.6.1. Proceso de generación de Ruido	...55
3.6.2. Fuentes de Ruido	...56
3.6.3. Corrosión uniforme	...56
3.6.4. Corrosión por picaduras	...57
3.7. Medidas de ruido electroquímico	...57
3.7.1. Configuración de la celda	...57
3.7.2. Interpretación de los datos de RE	...57
3.7.3. Relación entre ruido en potencial y ruido en corriente	...58

4.1. CAPITULO IV (Ácido Sulfhídrico, H₂S)	...59
4.1.1. Termodinámica del H ₂ S en soluciones acuosas	...59
4.1.2. Solubilidad del H ₂ S en agua de mar	...59
4.1.3. Ionización del H ₂ S	...60
4.1.4. Sulfuros minerales de hierro	...63
4.1.4.1. Comportamiento del acero en H ₂ S	...63
4.1.4.2. Mackinawita	...64
4.1.4.3. Grieguita	...64
4.1.4.4. Piritita	...65
4.1.5. El Sulfuro de hierro en soluciones acuosas	...66
4.2. Comportamiento del acero frente a la corrosión en medios con H ₂ S	...67
4.2.1. Mecanismo de formación de la mackinawita	...68
4.2.2. Definición de los límites de los productos de la mackinawita	...70
5.1. CAPITULO V (Flujo de Fluidos)	...72
5.1.1. El continuo	...72
5.1.2. Densidad	...72
5.1.3. Esfuerzo	...74
5.1.4. Sólido y Fluido	...75
5.1.5. Fluido	...76
5.1.6. Viscosidad	...76
5.1.7. Viscosidad cinemática	...77
5.1.8. El número de Reynolds	...77
5.1.9. Otros números adimensionales	...78
5.2. Mecanismos de transferencia de masa	...79
5.2.1. Primera ley de Fick	...80

5.2.2. Difusión en estado no estacionario	...82
5.2.3. Convección forzada	...83
5.2.4. Flujo turbulento en un electrodo plano	...84
5.3. Electrodo de Cilindro Rotatorio, ECR	...85
5.3.1. Construcción del ECR	...85
5.3.2. Comportamiento del fluido en el ECR	...86
5.3.3. Expresiones de transferencia de masa	...87
6.1. CAPITULO VI (Parte experimental)	...90
6.1.1. Valoración electroquímica del acero API X70	...90
6.1.2. Electrolitos	...92
6.2. Preparación de muestras	...96
6.2.1. Área de las muestras cilíndricas para condiciones estáticas	...96
6.2.2. Área del cilindro para condiciones de flujo turbulento	...97
6.3. Equipo	...97
6.4. Técnicas electroquímicas	...98
7.1. CAPITULO VII (Discusión de resultados c. estáticas)	...101
7.1.1. Medios Amargos	...101
7.2. Técnicas electroquímicas	...102
7.2.1. Potencial a circuito abierto	...102
7.2.2. Resistencia a la Polarización	...107
7.2.3. Impedancia Faradaica	...113
7.2.4. Ruido electroquímico	...123
7.2.5. Flujo turbulento	...133
7.3. Resistencia a la Polarización	...133
7.4. Impedancia Faradaica	...134
7.5. Curvas Potencio-dinámicas	...136
7.6. Velocidad de corrosión	...151

APENDICE A (Resultados condiciones estáticas)	...154
A.1.1. Potencial a circuito abierto	...154
A.1.2. Cloruro de sodio	...154
A.1.3. Solución de 3% NaCl con 100 ppm de H ₂ S	...155
A.1.4. Solución de 3% NaCl con 650 ppm de H ₂ S	...156
A.1.5. Solución de 3% NaCl con 2550 ppm de H ₂ S	...157
A.2. Impedancia Faradaica	...158
A.2.1. Cloruro de sodio	...158
A.2.2. Solución de 3% NaCl con 100 ppm de H ₂ S	...160
A.2.3. Solución de 3% NaCl con 650 ppm de H ₂ S	...161
A.2.4. Solución de 3% NaCl con 2550 ppm de H ₂ S	...162
A.3. Curvas de Tafel	...163
A.3.1. Curvas de Tafel para el acero API X70 en NaCl	...163
A.3.2. Cloruro de sodio	...163
A.3.3. Solución de 3% NaCl con 100 ppm de H ₂ S	...164
A.3.4. Solución de 3% NaCl con 650 ppm de H ₂ S	...165
A.3.5. Solución de 3% NaCl con 2550 ppm de H ₂ S	...166
A.4. Ruido electroquímico	...167
A.4.1. Cloruro de sodio	...167
A.4.2. Solución de 3% NaCl con 100 ppm de H ₂ S	...170
A.4.3. Solución de 3% NaCl con 2550 ppm de H ₂ S	...173
APENDICE B (Resultados condiciones dinámicas)	...185
B.1.1. Potencial a circuito abierto	...185
B.1.2. Cloruro de sodio	...185
B.1.3. Solución de 3% NaCl con 2550 ppm de H ₂ S	...186
B.2. Impedancia Faradaica	...187

B.2.1 Cloruro de sodio	...187
B.2.2. Solución de 3% NaCl con 2550 ppm de H ₂ S	...188
B.3. Curvas de Tafel	...189
B.4. Curvas Potencio-dinámicas catódicas	...193
APENDICE C (Película de FeS)	...197
C.1. Formación de la película de FeS (C. Estáticas)	...197
C.2. Formación de la película de FeS (C. Dinámicas)	...202
APENDICE D (El H ₂ S y la salud)	...208
CONCLUSIONES	...212
BIBLIOGRAFIA	...216

Lista de símbolos

Símbolo	Significado	Unidades
a	Actividad de una especie química	mol/m^3
a_i	Peso atómico del elemento de aleación	gmol
$a_{\text{mackinawita}}$	Actividad de la mackinawita	mol/m^3
a_{H^+}	Actividad del protón en solución	mol/m^3
$a_{\text{H}_2\text{Saq}}$	Actividad del H_2S en solución	mol/m^3
$a_{\text{Fe}^{2+}}$	Actividad del Fe^{2+} en solución	mol/m^3
$a_{\text{Zn}^{2+}}$	Actividad del ion zinc 2^+	mol/m^3
$a_{\text{Cu}^{2+}}$	Actividad del ion cobre 2^+	mol/m^3
A	Ampere	C/s
A_1, A_2, A_3	Área	cm^2
A_C	Área del cilindro	cm^2
c	Concentración de la especie	g/cm^3
C	Coulombs	C
c_i	Concentración de la especie i en solución	mol/m^3
CO_2	Dióxido de carbono	---
Cu	Cobre metálico	---
d_{ECR}	Diámetro del ECR	m
D_i	Coefficiente de difusión para una especie i	m^2/s
D_{H^+}	Coefficiente de difusión para el H^+	m^2/s
$D_{\text{H}_2\text{S}}$	Coefficiente de difusión para el H_2S	m^2/s
E	Potencial eléctrico	Volts
E_{revFe}	Potencial eléctrico para el hierro	Volts
E_{corr}	Potencial de corrosión	Volts
$E_{\text{Eq,M}}$	Potencial de equilibrio para una especie M	Volts
$E_{\text{Eq,Z}}$	Potencial de equilibrio para una especie Z	Volts
E_0	Amplitud de la señal sinusoidal	Volts
f_i	Fracción de masa	---
F	Constante de Faraday	C/equiv.
\vec{F}	Fuerza sobre un plano	N/m^2
F_D	Fuerza motriz para la difusión	---

F_N	Fuerza normal a un plano	N/m^2
\vec{F}_r	Fuerza tangencial a un plano	N/m^2
Fe	Símbolo químico del hierro	---
Fe^{2+}	Catión metálico del hierro	---
FeS	Sulfuro de hierro	---
FeS_{1-X}	Mackinawita	---
FeS_2	pirita	---
G_{mack}^T	Energía libre de Gibbs para la mackinawita a una temperatura T	J/mol
$G_{Fe^{2+}}^T$	Energía libre de Gibbs para el ion Fe^{2+} a una temperatura T	J/mol
$G_{H_2S}^T$	Energía libre de Gibbs para el H_2S a una temperatura T	J/mol
H^+	Protón	---
H_{ads}	Protón adsorbido	---
H_2S	Acido sulfhídrico	---
HS^-	Ion bi-sulfuro	---
i	Densidad de corriente	$A/cm^2, A/m^2$
i_0	Densidad de corriente de intercambio	$A/cm^2, A/m^2$
i_a	Densidad de corriente anódica	$A/cm^2, A/m^2$
i_c	Densidad de corriente Catódica	$A/cm^2, A/m^2$
i_{lim}	Densidad de corriente límite	$A/cm^2, A/m^2$
$i_{0,M}$	Densidad de corriente de para una especie M	$A/cm^2, A/m^2$
$i_{R,Z}$	Densidad de corriente de para una especie M	$A/cm^2, A/m^2$
J	Flujo de difusión	$mol/cm^2 \cdot s$
J_i	Flujo de difusión para una especie i	$mol/cm^2 \cdot s$
k o k_L	Coefficiente de transferencia de masa	m/s
K	Constante adimensional, 17 000	---
Kf	Constante de velocidad de reacción	---
Kr	Constante de velocidad de reacción	---
K_{FeS}	Constante de equilibrio para el FeS	---
K_0	Solubilidad de un gas	$mol \cdot l^{-1} \cdot atm^{-1}$

K_1	Primera constante de disociación para el H_2S	---
K_2	Segunda constante de disociación para el H_2S	---
M	Concentración Molar	gmol/l
N	Número de Avogadro	6.02×10^{23}
N_t	Velocidad de transferencia de masa	e/equiv. gmol/cm ² seg
N_{eq}	Índice del peso equivalente	---
n	Número de electrones intercambiados	---
n_i	Electrones intercambiados	---
pH	Concentración de iones H^+	mol/m ³
p_{H_2S}	Presión parcial del H_2S	bar
Pt_1	Platino 1	---
Q	Carga eléctrica	C
Q	Cociente de las actividades	---
R	Constante universal de los gases	J/K mol
Re	Número de Reynolds	adimensional
S	Salinidad de un medio acuoso	mol/l
S	Resistencia a la tensión	lb/in ²
Sc	Número de <i>Schmidt</i>	adimensional
Sh	Número de <i>Sherwood</i>	adimensional
T	Temperatura	°C, °K
U	Movilidad iónica	cm ² /s/volt
U/V	Velocidad	m/s
V	Volt	Volt
V_{corr}	Velocidad de corrosión	mpy
\bar{v}	Velocidad promedio del flujo	m/s
v_x	Velocidad en el eje x	m/s
v_y	Velocidad en el eje y	m/s
v_z	Velocidad en el eje z	m/s
W	Trabajo sobre un sistema	Joules

W_{el}	Trabajo eléctrico	Joules
Y	Distancia en el eje y	---
Z	Especie química en solución	---
Zn	Zinc metálico	---

Símbolos griegos

β_a	Pendiente de Tafel anódica	V/década
β_c	Pendiente de Tafel catódica	V/década
ΔG	Energía libre de Gibbs	J/mol
$\Delta G_{reacción}^T$	Energía libre de Gibbs a una temperatura T	J/mol
$\Delta G_{H^+}^T$	Energía libre de Gibbs para el protón a una temperatura T	J/mol
δ	Espesor de la capa límite	m
γ	Coefficiente de actividad	
λ_{H^+}	Conductividad molar del H^+	cm^2/mol
$\lambda_{H^+, 25^\circ C}$	Conductividad molar del H^+ a $25^\circ C$	cm^2/mol
μ	Viscosidad	$Kg/m \cdot s$
μ_i	Potencial químico para una especie i	J/mol
η	Coefficiente de viscosidad	
η	Sobrepotencial	Volts
η_a	Sobrepotencial anódico	Volts
η_c	Sobrepotencial Catódico	Volts
η_{conc}	Polarización por concentración	Volts
ν	Viscosidad cinemática	m^2/s
π	Constante	3.1416

ρ	Densidad	Kg/m^3
ϕ	Potencial eléctrico	Volts
ϕ_{Zn}	Potencial eléctrico para el zinc	Volts
ϕ_{Cu}	Potencial eléctrico para el cobre	Volts
σ	Esfuerzo de cedencia	lb/in^2
τ	esfuerzo de corte	N/m^2
τ_{ECR}	en la pared para el ECR	N/m^2
ω	velocidad de rotación	rad/s

Resumen

Se evaluó el comportamiento frente a la corrosión del acero micro-aleado API 5L X-70 utilizado en la fabricación de ductos que transportan hidrocarburos en lo que se conoce como medios amargos (aquellos que contienen ácido sulfhídrico). Se estudió el comportamiento frente a la corrosión de este acero en cuatro diferentes electrolitos: una solución de 3% de cloruro de sodio y tres soluciones de 3% de NaCl con concentraciones de 100, 650 y 2550 ppm de H₂S respectivamente.

La valoración electroquímica del acero consistió de un seguimiento durante 24 horas usando técnicas electroquímicas de Resistencia a la polarización, RP, Curvas de Tafel, Espectroscopia de Impedancia Electroquímica y Ruido Electroquímico. En el presente trabajo se estudió también la influencia que tienen las condiciones de flujo turbulento sobre el proceso de corrosión del acero API X70 en los medios antes mencionados. Para ello, se evaluaron adicionalmente dos diferentes condiciones; estáticas e hidrodinámicas. Para esta última condición se utilizó el electrodo de cilindro rotatorio (ECR), con el fin de controlar la condición de flujo turbulento. Se evaluaron dos diferentes temperaturas de prueba: 20 y 60°C.

En general se determinó que: factores como la concentración de sulfhídrico, la temperatura y la velocidad de rotación del electrodo de trabajo, tienen una influencia muy importante sobre el proceso general de corrosión, parámetros como la velocidad de corrosión aumentan a medida que lo hace la concentración de H₂S, los valores más altos para la velocidad de corrosión se alcanzan cuando la concentración de H₂S es la de saturación y la temperatura es de 60°C en ambas condiciones: estáticas y a 1000 rpm.

Abstract

This work presents electrochemical data measured during the corrosion of X70 pipeline steel immersed in aqueous environments containing dissolved H₂S. Four different conditions were evaluated; a 3wt% NaCl solution, 3wt% NaCl+100ppm H₂S, 3wt% NaCl+650ppm H₂S and a 3 wt% NaCl solution saturated with H₂S (approximately 2550 ppm). The following electrochemical techniques were used in this study at stationary conditions; linear polarization resistance (LPR), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and polarization curves. All this information is meant to gain understanding of the sour corrosion process in hydrocarbon transport pipelines.

A comparison between static and turbulent flow conditions was made in order to describe the corrosion behavior of API X70 steel. Flow conditions were controlled using the rotating cylinder electrode, RCE, in turbulent flow regime (1000 rpm) in a saturated H₂S solution. For all study conditions it was found that the hydrogen sulfide concentration, temperature and the rotation speed have a strong influence on the general corrosion process. parameters like the corrosion rate increase its value when the hydrogen sulfide concentration was of 2550 ppm and the temperature was 60°C for both static and turbulent flow conditions.

Introducción

En la exploración y búsqueda de nuevas fuentes petrolíferas en México y en el mundo, los sistemas para la extracción, transportación y refinación de gas y petróleo han tenido un importante crecimiento, debido a que en estos procesos se exploran terrenos más complejos los cuales pueden incluir el lecho marino que en muchas ocasiones implica la perforación de pozos en aguas profundas (hasta 620 metros). La perforación y producción de hidrocarburos en aguas profundas representan nuevos desafíos en términos ingenieriles y de diseño, especialmente en lo que se refiere al esfuerzo necesario para disminuir el fenómeno de corrosión de los metales en este tipo de procesos. En términos generales, el control de la corrosión se lleva a cabo a través del uso de revestimientos, materiales de construcción no metálicos, protección catódica, control e inspección metalúrgica, uso de inhibidores, etc.

Actualmente, los métodos de protección contra la corrosión deben proporcionar un rendimiento de las instalaciones por más de 30 años. Los costos de reparación han aumentado considerablemente con el incremento en la profundidad en la perforación marina; una falla puede generar costos directos y asociados de entre varios millones o cientos de millones de pesos.

Con la explotación creciente de los yacimientos de hidrocarburos, a finales del siglo XIX en Estados Unidos se comenzó a transportar el crudo desde los campos petrolíferos hasta los centros de refinación, consumo y puertos de embarque, a través de tuberías de gran diámetro y longitud denominadas oleoductos. Desde entonces, este tipo de transporte ha experimentado un notable auge. Las tuberías recorren grandes distancias en tramos que pueden ser superficiales, subterráneos o submarinos, y en su recorrido incorporan estaciones de distribución, impulsión o bombeo, encargadas de eliminar el aire que se puede acumular en el interior del conducto entorpeciendo la circulación del fluido.

Del transporte de crudos se pasó al de carburantes refinados, gasolina y otros líquidos con densidad y viscosidad adecuadas para ser impulsados por una tubería. Con la explotación industrial de los yacimientos de gas natural surgió el problema de su transporte, y así se crearon nuevas redes de tuberías a las que se denominó gasoductos. Dada la distribución geográfica de los campos de petróleo y gas, y la demanda global de estos productos, todos los continentes están recorridos por grandes conducciones que llevan los carburantes hasta los centros de consumo, aumentando anualmente la longitud y densidad de las redes nacionales y continentales. Los ductos de transporte llegan a tener diámetros entre 42 y 48 pulgadas (unidad aceptada internacionalmente para esta industria), equivalentes a 1 y 1.20 m, mientras que las de distribución oscilan entre 18 y 22 pulgadas (40 y 70 cm).

Otro método para aumentar la producción de los campos petrolíferos (uno de los logros más impresionantes de la ingeniería en las últimas décadas), es la construcción y empleo de equipos de perforación sobre el mar. Estos equipos de perforación se instalan, manejan y mantienen en una plataforma situada lejos de la costa, en aguas de una profundidad de hasta varios cientos de metros. La plataforma puede ser flotante o descansar sobre pilotes anclados en el fondo marino, y resiste a las olas, el viento. Con este método se han perforado con éxito pozos con una profundidad de más de 6.4 Km. desde la superficie

del mar. La perforación submarina ha llevado a la explotación de una importante reserva adicional de petróleo.

Por otra parte, en México es una práctica común encontrar pozos que contienen cantidades variables de ácido sulfhídrico H_2S denominados medios amargos, que contienen CO_2 denominados medios dulces o bien pozos en los que existe una combinación de ambos gases CO_2 y H_2S , estas condiciones demandan de materiales mejorados, en este caso de aceros estructurales de mayor resistencia; mecánica y a la corrosión fabricados para un propósito muy específico.

Los sistemas de recolección y transporte de hidrocarburos de la Zona Marina Suroeste de Petróleos Mexicanos, son principalmente de especificación API X52, con un intervalo de vida útil de entre 5 y 20 años*. Actualmente, países como Noruega que desarrollan nuevos proyectos de perforación en aguas profundas (en el mar del Norte), están utilizando aceros micro aleados con 0.5% de cromo en grado equivalente API X-65. Otros aceros están siendo desarrollados para uso en condiciones que implican grandes esfuerzos y medios altamente corrosivos; ejemplo de estos lo constituyen los aceros API X-65, X-70 y X-80. De esta gama de nuevos materiales, en el presente trabajo se escogió como material de estudio el acero API X-70.

Es por ello que es necesaria la utilización de aceros con alta resistencia mecánica y una adecuada resistencia a la corrosión en estructuras, tuberías y líneas de transporte en diferentes ambientes corrosivos durante los procesos de extracción, refinación, transportación, almacenamiento y producción de gas y crudo. Recientemente, se han desarrollado nuevos aceros con nuevas tecnologías: procesos termo-mecánicos controlados y micro aleados que se han ido implementado en lugar de aceros convencionales en aplicaciones donde la corrosión por H_2S es particularmente severa. Sin embargo, en muchos casos, estas aleaciones en ambientes amargos son susceptibles a otros fenómenos de corrosión, como agrietamiento por esfuerzos debido a sulfuros, corrosión localizada (picaduras) y agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos (SCC).

La utilización de diferentes técnicas en el monitoreo y estudio de la corrosión en medios en movimiento, permite de manera complementaria generar la información científica necesaria que conduzca no solo a un mejor conocimiento del fenómeno, sino también a determinar los mecanismos mediante los cuales éste se lleva a cabo, lo cual conducirá a la implementación y desarrollo de mejores sistemas de control y prevención contra la corrosión. La valoración electroquímica por sí sola constituye una importante herramienta en el monitoreo de la corrosión. En las últimas décadas con el desarrollo de nuevas tecnologías de análisis de superficie como lo son la microscopía electrónica de barrido y la de rayos-x han complementado apropiadamente la información generada mediante las técnicas electroquímicas para con toda esta información poder caracterizar el mecanismo de corrosión, morfología del ataque y los productos de corrosión.

* *Censo de Líneas de la Región Marina Suroeste, Coordinación Técnico Operativo, Comunicado Interno de Petróleos Mexicanos PEMEX, 1999.*

Influencia del Flujo

El proceso de la corrosión puede ser influenciado de diferentes formas por el movimiento relativo entre el metal y el ambiente corrosivo (electrolito), este movimiento relativo puede incrementar la transferencia de calor y de masa de los reactivos hacia o desde la superficie del metal que se corroe, lo que puede dar lugar al incremento de la velocidad de corrosión, además, si existen partículas sólidas presentes, puede ocurrir el desgaste y/o erosión de la superficie metálica (películas protectoras).

Muchos de los procesos industriales involucran el movimiento de líquidos corrosivos en contacto con estructuras metálicas por ejemplo, el transporte de mezclas de hidrocarburos, gas y agua en ductos, (Las condiciones más comunes de trabajo para este tipo de procesos industriales son de flujo turbulento). Por tanto, la condición de flujo tiene una influencia directa sobre el proceso de corrosión y es un parámetro importante a considerar en cuestiones de diseño y operación, esta influencia es compleja y contempla múltiples variables: metalúrgicas, hidrodinámicas, electroquímicas, ambientales, etc.

Debido a la necesidad de describir el proceso de corrosión de los metales bajo condiciones de flujo turbulento se han desarrollado y utilizado sistemas hidrodinámicos de laboratorio con diferentes grados de aceptación. Dentro de estos sistemas, el Electrodo de cilindro rotatorio (ECR), segmentos tubulares, segmentos tubulares concéntricos, circuitos cerrados (loops), han sido utilizados durante los años recientes y han permitido un mejor entendimiento del fenómeno de corrosión en condiciones de flujo turbulento.

Los parámetros hidrodinámicos de estudio son: velocidad de flujo, esfuerzos de corte en la superficie y coeficiente de transferencia de masa, los cuales, pueden relacionarse entre sí mediante números adimensionales (Reynolds, Schmidt, Sherwood, etc.).

En el presente trabajo se estudió el comportamiento frente a la corrosión del acero micro-aleado API X-70 en tres diferentes medios acuosos con H₂S (utilizado en conjunto con otros aceros; API X-52, X-65, X-80 y X-100), en la fabricación de ductos que transportan hidrocarburos en México, con la finalidad de generar información actualizada que contribuya a un mejor conocimiento del fenómeno de corrosión del acero en presencia de medios acuosos que contienen H₂S.

Hipótesis

El incremento en la temperatura de las soluciones amargas (que contienen H_2S), en combinación con una disminución en el pH, modificarán el comportamiento frente a la corrosión, de los aceros al carbono y de baja aleación. Los aceros micro aleados en medios amargos, pueden presentar una mayor resistencia a la corrosión.

El aumento en la velocidad de los fluidos incrementará la transferencia de masa de las especies en el medio amargo, esto modificará las cinéticas anódica y catódica del proceso de corrosión. Por otra parte, los esfuerzos de corte en la interfase metal/electrolito, se incrementan y pueden llegar a destruir las capas formadas de los productos de corrosión y acelerar el proceso corrosión.

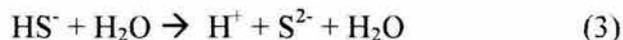
En condiciones hidrodinámicas de flujo turbulento ($Re > 200$), los números adimensionales de Reynolds, Schmidt y Sherwood permitirán describir el sistema si éste está controlado por la transferencia de masa.

En medios que contienen H_2S , la corrosión en medios amargos se da por los siguientes procesos:

Anódico:



Catódico:



Reacción neta:



Objetivos

El estudio del fenómeno de corrosión asistida por H_2S , que tienen lugar en el acero microaleado API 5L X70 propuesto para la construcción de ductos que transportan hidrocarburos en nuestro país.

Mediante la utilización de técnicas electroquímicas tales como: Resistencia a la Polarización, Espectroscopia de Impedancia Electroquímica y Ruido Electroquímico, determinar el mecanismo de corrosión para el Acero API X-70 + Salmuera + H_2S .

Determinar la influencia de las condiciones hidrodinámicas del medio sobre el proceso de corrosión del acero en medios con H_2S y su interrelación con flujo de fluidos, metalurgia y aspectos mecánicos.

CAPÍTULO I ...

1.1. ANTECEDENTES

1.1.1. CORROSIÓN DEL ACERO EN PRESENCIA DE H₂S

El estudio de la corrosión del acero en medios que contienen H₂S comúnmente llamados “medios amargos” ha sido ampliamente desarrollado en las últimas 5 décadas en una gran variedad de condiciones de laboratorio [1-9]. Muchos trabajos se han realizado con el fin de describir este fenómeno, una recopilación realizada por Smith [10] presenta de manera condensada una importante revisión de la corrosión del hierro y el acero en soluciones acuosas que contienen diferentes concentraciones de H₂S.

La corrosión de los metales y en particular la del acero en medios en los que esta presente el ácido sulfhídrico involucra varios procesos industriales; la separación de agua pesada, la fundición de hierro, y principalmente en la producción, transportación y refinación de crudo y gas natural.

Wikjord et al. [11] proponen que en ausencia de oxígeno disuelto en soluciones que contienen H₂S los productos de corrosión que se forman en la superficie del acero son sucesivamente: La mackinawita (FeS_{1-X}), el sulfuro de hierro cúbico (FeS), la troilita (con estructura hexagonal de FeS), la pirrotita (FeS_(1-X) hexagonal) y la pirita FeS₂, todas estas fases excepto la mackinawita, aparecen con una estructura geométrica característica.

Al variar las condiciones de presión y/o temperatura esta secuencia de formación puede cambiar. Wikjord postula que la corrosión del acero en medios acuosos con H₂S se llevará a cabo de acuerdo a las siguientes reacciones:

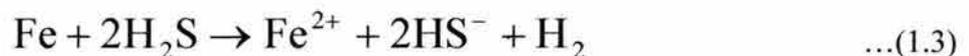
Reacción anódica:



Reacción catódica:



La reacción global:



Estas reacciones se muestran esquemáticamente en la Figura 1.1.

La reacción catódica esta representada por la reducción de las moléculas del sulfhídrico disuelto en lugar de la reducción de los protones (como proponen otros autores). Los iones ferrosos se generan de la disolución del metal y forman las diferentes fases meta

estables del sulfuro de hierro en la interfase metal/electrolito o bien migran hacia el seno de la solución. Estas fases se transforman eventualmente en troilita, pirrotita y finalmente pirita mediante la re-disolución del FeS primeramente formado.

ACERO AL CARBONO

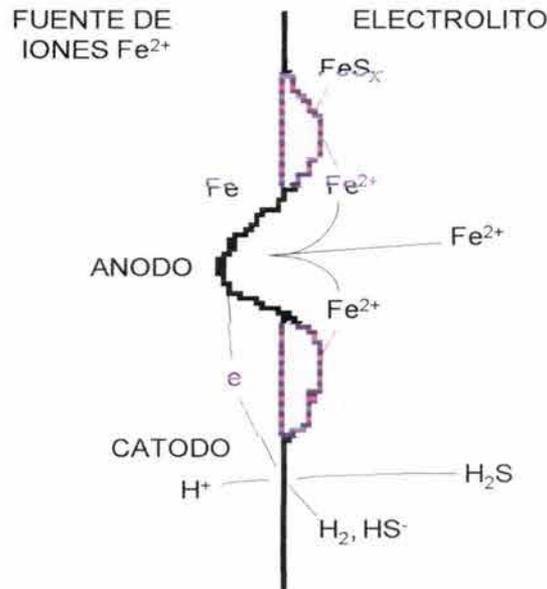


Figura 1.1. Representación esquemática de la formación de la película de FeS, de acuerdo al modelo propuesto por Wickjord.

Param et al. [12] proponen que el acero al carbono inmerso en soluciones con H₂S se corroe dando como resultado iones ferrosos con la formación posterior de una serie de sulfuros de hierro, de los cuales, la mackinawita es el primer producto de corrosión seguida por el sulfuro de hierro cúbico y finalmente la troilita, dependiendo de las condiciones del sistema. Este primer producto de corrosión (mackinawita), forma una película superficial que presenta grietas aún en las etapas iniciales de su formación. A una temperatura de estudio de 40°C el principal componente de este tipo de película es la mackinawita, sin embargo, de acuerdo a Param también es posible encontrar sulfuro de hierro cúbico que se distingue de la mackinawita por la particular apariencia de sus cristales.

Adicionalmente, Param et al. [12] proponen un mecanismo de disolución para la mackinawita que se convierte en una fuente de iones Fe²⁺, de la siguiente forma:





La mackinawita que se forma en la superficie del acero de manera casi instantánea reacciona con el protón (4) y se adsorbe sobre la superficie, ya no del acero si no de la mackinawita. Posteriormente, este complejo (FeSH^+) se adsorbe y desprende de esta superficie rápidamente (1.5) hacia el seno de la solución (1.6) para finalmente liberar los iones Fe^{2+} (1.7).

El trabajo de Shoemith [13] es uno de los que más se asemeja a las condiciones de estudio utilizadas en el presente trabajo sin embargo, no aborda la valoración electroquímica del acero en términos de la utilización de las diferentes técnicas electroquímicas que se tienen en la actualidad. En él, Shoemith reporta la formación de tres fases de monosulfuros de hierro en función del tiempo, del pH y de la corriente aplicada. Estos sulfuros de hierro son: la mackinawita FeS_{1-x} , el sulfuro de hierro FeS (cúbico) y la troilita. Para el caso de la mackinawita este autor describe su formación en términos de un mecanismo de estado sólido, mediante el cual, la mackinawita puede transformarse en otras fases, de acuerdo al mecanismo mostrado en la Figura 1.2.



Figura 1.2. Representación esquemática de la formación de la mackinawita y su posterior transformación para el acero/hierro inmerso en una solución saturada de H_2S a 21°C . De acuerdo al modelo propuesto por Shoemith [13].

Por su parte, Pound et al. [14] señalan que la mackinawita $\text{Fe}_{(1+x)}\text{S}$ (de acuerdo al autor, este compuesto presenta una deficiencia en el hierro y no en el azufre como proponen los anteriores autores), forma una película no-protectora sobre la superficie del acero, la cual se agrieta y desprende de la superficie modificando el comportamiento anódico del metal.

De acuerdo a sus datos experimentales, esta película que se forma en soluciones que contienen cloruros no se ajusta al modelo convencional de difusión de resistencia de poro.

Durante las primeras etapas de estudio (en los años 50's) de la corrosión del acero en presencia de H_2S , éste se realizó mediante medidas electroquímicas simples como la del potencial de corrosión o bien mediante métodos de análisis de rayos-X para analizar los productos de corrosión del acero en H_2S . Uno de los primeros trabajos al respecto lo constituye el propuesto por Meyer et al. [15] quienes denominaron a la película que ennegrece al acero en presencia de H_2S como "Kansita", con una composición química Fe_9S_8 .

Este compuesto se analizó mediante difracción de rayos-X sobre la superficie del metal. De acuerdo a estos autores, la Kansita forma una película que gradualmente disminuye su espesor con lo cual, la velocidad de corrosión se incrementa en soluciones con cloruros, H_2S y en un medio con agua destilada únicamente. En los tres casos detectaron por difracción de rayos-x la presencia de la Kansita que posteriormente fue llamada Mackinawita por Milton [16].

Robert A. Berner [17-19], en la década de los 60's constituye uno de los principales investigadores que se dedicó a la caracterización de los productos de corrosión que forma el acero en presencia de ácido sulfhídrico. En 1962 Berner propone que el primer producto de corrosión para este tipo de sistemas es el sulfuro de hierro tetragonal (FeS). Este sulfuro además tiene la particularidad de que al compararse sus patrones de difracción con los de la Kansita propuesta por Meyer et al. [15] éstos son esencialmente los mismos patrones, con lo cual, la conclusión de Berner es que el primer producto de corrosión del acero en H_2S a temperatura ambiente y presión atmosférica es la fase tetragonal de sulfuro de hierro FeS , cuya composición química es esencialmente FeS .

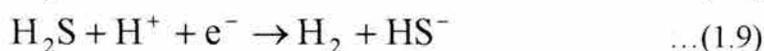
En 1970, Rinaldo de Médicis [20] postula que en ausencia de oxígeno disuelto en soluciones que contienen H_2S , el producto inicial de corrosión es el sulfuro de hierro tetragonal $Fe_{1+x}S$ (mackinawita) y la presencia de una nueva fase de FeS , un sulfuro de hierro cúbico meta estable con una estructura cristalina similar a la de la esfalerita (ZnS).

Años más tarde, Berner retoma [21], las conclusiones de Meyer et al. y puntualiza lo siguiente; dado que los patrones de difracción de la "Kansita" y el FeS tetragonal son prácticamente idénticos, es posible concluir que la Kansita es de hecho el FeS tetragonal. Sin embargo, esto puede llevar a un problema de la nomenclatura de los minerales debido a que un producto de corrosión (la kansita), no puede considerarse como un mineral. Para solucionar este problema, Milton [16] propone la utilización del nombre de "mackinawita" en lugar de Kansita en referencia a los depósitos minerales de FeS tetragonal encontrados en las minas de Mackinaw en el condado de Snohomish en Washington. Finalmente, en esta etapa de estudio de la identificación de los productos de corrosión que se forman en el acero en presencia de H_2S , Setsuo Takeno [22] sintetiza varios sulfuros de hierro a $50\text{ }^\circ\text{C}$ de temperatura y los caracteriza mediante la utilización de la técnica de difracción de rayos-X.

De esta revisión de la primera etapa de estudio del acero en H_2S , es posible notar como desde su inicio no existe un consenso acerca de cual es el primer producto de corrosión del acero en soluciones con H_2S aún cuando la mayoría de los autores propone que

es la “Mackinawita”. A pesar de que el consenso acerca de cual sulfuro de hierro se forma primero (dependiendo de las condiciones de estudio), se haya resuelto, la siguiente pregunta que es necesario responder es cual es su composición química. Mientras que algunos autores proponen que es un compuesto con exceso de hierro [14,23], en tal caso la composición química de la mackinawita se debe representar como; $\text{Fe}_{(1+X)}\text{S}$. Otros autores[24] en cambio, proponen a la mackinawita como uno de los pocos ejemplos de compuestos con una deficiencia de azufre en el sulfuro metálico, con lo que la composición química de la mackinawita queda representada como; $\text{FeS}_{(1-X)}$.

En años más recientes (de la década de los ochenta a la fecha), el estudio de la corrosión del acero incorporó las técnicas electroquímicas como una herramienta fundamental para la investigación de este fenómeno, tal es el caso del trabajo de Ogundele y White [25] quienes utilizaron para su estudio la curvas de Tafel y los diagramas termodinámicos potencial-pH para el sistema acero- H_2S a diferentes temperaturas, de 20 a 95°C. En su estudio termodinámico y cinético de la corrosión del acero en H_2S , Ogundele et al. [25] concluyen que para una solución saturada con H_2S la principal reacción catódica será la del H_2S , mediante la reacción (1.2). Adicionalmente, esta reacción puede llevarse a cabo mediante dos reacciones separadas:



Con lo cual señala que después de que el H_2S se adsorbe sobre la superficie del metal se reduce directamente a hidrógeno atómico y al ion bisulfuro (2). Por otra parte, para el proceso anódico de disolución del hierro, Ogundele propone las siguientes reacciones para describir el proceso:



La ecuación (1.12), representa la formación de la fase denominada “Pirita” que se forma a partir del primer sulfuro de hierro FeS , dependiendo de las condiciones de temperatura y/o presión para las condiciones particulares de estudio.

Un estudio muy similar al de Ogundele y White fue realizado por Morris et al. [26] quienes estudiaron la corrosión del acero en H_2S con la misma técnica que Ogundele y White pero esta vez Morris et al. incorporaron además, el movimiento hidrodinámico del electrolito mediante la utilización de un electrodo de disco rotatorio (EDR). En este estudio los autores proponen que en presencia de H_2S :

1. El potencial de corrosión del acero se vuelve más negativo, debido al cambio en el potencial del hierro por efecto del cambio en la concentración del H_2S , de acuerdo a la siguiente expresión:

$$E_{\text{rev}}\text{Fe} = -0.39 - 0.06\text{pH} - 0.03\log p_{\text{H}_2\text{S}} \quad \dots(1.13)$$

Esta ecuación de acuerdo a Morris et al. [26], surge de introducir en la ecuación de Nernst para el potencial de corrosión del hierro, la concentración del ion $[\text{Fe}^{2+}]$ en función de las constantes de disociación del H_2S y el producto de solubilidad del FeS .

2. La presencia del H_2S , no modifica las pendientes de Tafel de los procesos anódico y catódico dentro del intervalo de pH estudiado (4,7 y 11 en la escala de pH).
3. La densidad de corriente de intercambio del proceso anódico no se ve afectada por la presencia del H_2S .
4. El producto de corrosión (mackinawita), es esencialmente no adherente para las velocidades de rotación utilizadas (2 m/s), lo que equivale a un número de Reynolds = 28,000.

La primera y cuarta afirmaciones de Morris et al., parecen corresponder con los resultados experimentales obtenidos en el presente trabajo, sin embargo, las afirmaciones tres y cuatro son susceptibles a contradicciones incluso desde el punto de vista teórico. Un estudio similar fue presentado por Tewari et al. [27], solo que en esta ocasión se modificaron las condiciones de estudio y se utilizaron una alta temperatura (120°C) y una presión de 1.6 MPa. En este artículo los autores proponen que aún con el movimiento del electrolito por efecto de la rotación del electrodo de trabajo, el producto de corrosión que se forma en la superficie del acero está compuesto predominantemente por mackinawita. Sin embargo, para estas condiciones de estudio existe la interconversión de una fase a otras, de acuerdo a la siguiente secuencia:

Mackinawita
Sulfuro de hierro cúbico FeS
Troilita
Pirrotita
Greigita
Pirita
Marcasita

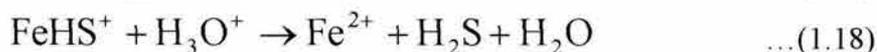
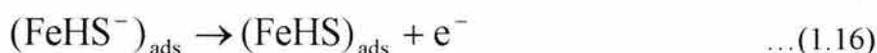
Como se mencionó anteriormente, la formación de estas fases depende de factores tales como la presión y/o temperatura. Los mecanismos mediante los cuales ocurren son complejos y poco claros aún, como se reporta en los diversos trabajos de investigación realizados durante las últimas 5 décadas.

Con el desarrollo tecnológico siempre creciente, fue posible incorporar más técnicas electroquímicas al estudio del fenómeno de corrosión del hierro y el acero en medios con H_2S , en las últimas tres décadas.

La espectroscopia de impedancia electroquímica ha sido desde entonces una herramienta por demás útil en el estudio de la corrosión del acero en diferentes medios, en presencia de H_2S , Vedage et al. [28] describen la corrosión de un acero 4130 inmerso en una solución de $NaCl$ al 3% saturada con H_2S , en términos de dos procesos diferentes: un proceso de transferencia de carga a altas frecuencias y un proceso de difusión a bajas frecuencias (el barrido utilizado por Vedage et al. fue de 100,000 a 0.0025 Hertz). Para el primer proceso, este autor propone el siguiente mecanismo de reacción en forma simplificada:



Con lo que el proceso de transferencia de carga queda representado por la oxidación del hierro y la reducción del protón en las interfases metal-película ($Fe-FeS$) y película-solución. Trabajos más recientes de un grupo de investigación japonés: Ma et al. [29-34] han investigado la corrosión del acero en soluciones con H_2S y otros ácidos como el sulfúrico y en presencia de otras sales como los sulfatos. Estos autores proponen un modelo matemático complejo para el mecanismo de reacción del acero en H_2S . Este modelo propone el siguiente mecanismo de reacción:



Este modelo presenta un mecanismo similar, en su parte final (la producción de iones Fe^{2+}) al propuesto por Param et al. [12], descrito en la parte inicial de esta sección, en el cual, el complejo $FeHS^+$ reacciona con el agua para liberar los iones ferroso.

En resumen, el estudio de la corrosión del hierro y/o el acero en medios que contienen H_2S ha pasado por al menos 3 diferentes etapas; en la primera, la investigación se enfocó fundamentalmente al estudio y clasificación de los productos de corrosión mediante técnicas basadas en patrones de difracción, en la segunda etapa se empezaron a incorporar técnicas electroquímicas (impedancia faradaica y ruido electroquímico), que permitieron iniciar el proceso de postulación de mecanismos de corrosión para este sistema y finalmente en la tercera etapa de estudio (que es la que transcurre actualmente), se está generando información que complementa (mediante la aplicación de las técnicas más nuevas como lo son impedancia y ruido electroquímicos), el conocimiento científico al respecto de la corrosión del acero en presencia de H_2S .

Por todo lo antes mencionado, en el presente trabajo se decidió abordar el estudio de este fenómeno aplicando las diferentes técnicas electroquímicas de que se dispone en la

actualidad a fin de contribuir en la descripción del comportamiento frente a la corrosión del acero X-70 en diferentes salmueras con H_2S .

1.1.2. INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE FLUJO SOBRE LA CORROSIÓN

El movimiento del medio o electrolito en la interfase metal-solución tiene una influencia directa sobre el tipo y mecanismo de corrosión, a pesar de que la mayoría de los estudios electroquímicos y en particular en corrosión se realizan en condiciones controladas de laboratorio que implican condiciones estáticas. La mayoría de los procesos de corrosión que tienen lugar en la industria se llevan a cabo en condiciones muy distintas a las simuladas en el laboratorio, tal es el caso de la corrosión en ductos por la transportación de crudo.

La mayoría de los casos de corrosión implican el movimiento relativo entre el metal y el medio en el que se encuentra inmerso. Este movimiento puede incrementar o disminuir los procesos que tienen lugar en condiciones estáticas [35] incluso, puede promover diferentes tipos de ataque, como el caso de la corrosión-erosión.

Las mediciones de parámetros electroquímicos pueden proporcionar datos muy importantes sobre el fenómeno de corrosión tales como:

- La velocidad general de corrosión
- La forma del ataque
- La utilización del efecto del flujo para predecir el tipo de mecanismo de corrosión
- Los *parámetros hidrodinámicos que caracterizan el sistema (metal-solución)*
- La composición del medio

Poulson [36], realizó un análisis teórico completo de la influencia que tiene el movimiento del medio sobre el comportamiento de los metales frente a la corrosión. Poulson resume las condiciones hidrodinámicas de los diferentes tipos de aparatos para simular condiciones de flujo mediante el número adimensional de Reynolds, en el siguiente esquema.

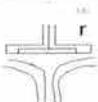
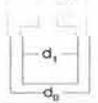
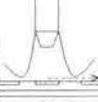
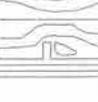
Disco Rotatorio		$Re = \frac{\omega r^2}{\nu}$ $Re_c = 1735 \times 10^5$
Cilindro Rotatorio		$Re = \frac{\omega r^2}{\nu} = \frac{\omega d^2}{2\nu}$ $Re_c \approx 200$
Jet de Impacto		$Re = \frac{dV}{\nu}$ $Re_c \approx 2000$
Tobera		$Re = \frac{d_o V_o}{\nu}$ $Re_c \approx 500$
Tubo		$Re = \frac{dV}{\nu}$ $Re_c \approx 2000$

Figura 1.3. El número de Reynolds para algunos sistemas hidrodinámicos.

Donde:

- Re = Número de Reynolds
- d = Diámetro del electrodo
- ω = Velocidad angular
- V = velocidad
- ν = Viscosidad cinemática
- r = radio del disco

Para el caso del cilindro rotatorio, Poulson [36] señala que al igual que en el disco rotatorio el movimiento del fluido formará remolinos debido al arrastre en la superficie. La intensidad de estos remolinos dependerá de la geometría del sistema. Para que este efecto se elimine sugieren Eisenberg et al. [37], un diseño experimental que implica el acoplamiento de dos cilindros concéntricos de diferentes diámetros. Eisenberg sintetiza en su trabajo el efecto de la velocidad de rotación sobre la rapidez de transferencia de masa, en primer término estudiada por Brunner [38]. Brunner encontró que el espesor de la capa difusa, δ , disminuye de acuerdo a $2/3$ el valor de la potencia. Sin embargo, Brunner no consideró el efecto del diámetro del rotor y/o la dependencia de las propiedades físicas del electrolito.

Eisenberg estableció:

- Las correlaciones entre las propiedades físicas de un sistema bajo diferentes condiciones geométricas e hidrodinámicas. Así como la rapidez a la cual se transfieren los iones de o hacia el electrodo rotatorio.
- Que las correlaciones generales de transferencia permiten realizar predicciones sobre la polarización por concentración y la corriente límite en estado estacionario.

La aportación más importante de Eisenberg et al. [37] al estudio de los procesos electroquímicos influenciados por el movimiento del electrodo de trabajo es la de la relación que permite determinar la corriente límite i_L :

$$i_L = 0.0791 n F C_i V^{0.70} d_i^{-0.30} \nu^{-0.344} D^{0.644} \quad \dots(1.19)$$

Donde:

i_L = Corriente límite

n = Número de electrones intercambiados

F = Constante de Faraday

D_i = Diámetro del cilindro

ν = Viscosidad cinemática

D = Coeficiente de difusión de las especies electroactivas

C_i = concentración de las especies electroactivas

Finalmente, Gabe [39-40] realizó el análisis de la teoría y las aplicaciones del ECR en términos de los procesos de transferencia de masa.

CAPÍTULO II ...

2.1. TERMODINÁMICA DE CORROSIÓN

2.1.1. Las tendencias energéticas [41]

Los metales poseen diferentes tendencias a corroerse en un medio determinado, lo cual puede expresarse en términos de que la posibilidad que tienen algunos metales a ionizarse es mayor que otros, mediante la reacción: $M \rightarrow M^{z+} + ze^{-}$, siendo M un átomo metálico de valencia z, M^{z+} es su forma ionizada y z es el número de electrones e^{-} , involucrados en el proceso.

Desde el punto de vista de la prevención de la corrosión, la misma situación puede ser expresada en términos de las diferentes cantidades de energía requerida para prevenir que las reacciones de corrosión tengan lugar.

El estudio de los cambios energéticos asociados con las reacciones químicas pertenece al dominio de la termodinámica, con la cual, es posible realizar determinaciones de las cantidades de energía involucradas en las reacciones. Esto puede ser utilizado para predecir si un proceso de corrosión natural puede ocurrir bajo un determinado conjunto de condiciones. Sin embargo, no proporcionará información acerca de la velocidad de corrosión o de la forma por la cual ocurrirá.

En una escala atómica, se puede decir que en el proceso de corrosión se lleva a cabo la remoción de uno o varios electrones de un átomo metálico para formar un ion y de aquí que deba de haber una cantidad de energía asociada con este evento.

Cuando un metal con una elevada energía de reacción se encuentra en un medio acuoso que contiene iones en solución (electrolito) y se le conecta por medio de un conductor electrónico a otro metal con una energía de reacción más baja situado éste en el mismo electrolito, existirá un flujo de electrones desde el nivel de energía más alto al nivel más bajo siempre y cuando exista un trayecto adecuado para ello. El flujo de electrones que se establece constituye una corriente eléctrica que puede ser medida por un amperímetro colocado en serie con la unión eléctrica entre los metales, si en lugar de un alambre conductor se colocara un voltímetro de resistencia infinita éste, registraría una diferencia de potencial (E), entre los metales.

Al realizar una serie de mediciones de potenciales eléctricos, se puede obtener un listado de metales en un electrolito dado, de aquellos que poseen la mayor tendencia a corroerse por un lado y de aquellos metales con la mínima tendencia a corroerse en el otro extremo, a esta lista se le conoce como la serie galvánica en donde la secuencia de los metales difiere para electrolitos diferentes. A continuación se presenta una serie galvánica de algunos metales en agua de mar.

Serie Galvánica para Agua de Mar	
Noble	Acero inoxidable 18/8 (pasivo)
	Ni pasivo
	Cu
	Bronce
	Ni activo
	Latón Naval
	Sn
	Acero inoxidable 18/8 (activo)
	Hierro
	Acero al carbono
	Al
Base	Zn

Tabla 2.1. Serie galvánica para algunos metales en agua de mar. Tomada de [41].

De acuerdo con la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada), se ha demostrado que los metales con el potencial más positivo sufren un mínimo de corrosión y se les conoce como metales noble, en tanto que aquellos metales con potenciales más negativos se corroen más fácilmente y se les conoce como metales base.

2.1.2. Equilibrio en celdas electroquímicas

Una celda electroquímica es un dispositivo que puede producir trabajo eléctrico. Un ejemplo de esto es la pila seca comercial, la cual es un cilindro sellado con dos terminales de conexión (positiva y negativa), al conectar las dos terminales a un motor pequeño por ejemplo, los electrones fluyen a través del motor desde la terminal negativa a la positiva de la celda. Se produce trabajo en el entorno y en el interior de la celda tiene lugar una reacción química, la reacción de la celda. El trabajo eléctrico producido, W_{el} , será menor o igual que la disminución en la energía de Gibbs de la reacción de la celda $-\Delta G$:

$$W_{el} \leq -\Delta G \quad \dots(2.1)$$

2.1.3. El potencial eléctrico

El potencial eléctrico en un punto en el espacio se define como el trabajo realizado para traer una unidad de carga positiva desde el infinito, (donde por definición el potencial es cero), hasta el punto en cuestión. Por tanto, si ϕ , es el potencial eléctrico en el punto y W es el trabajo requerido para traer una carga Q desde el infinito al punto entonces;

$$\phi = \frac{W}{Q} \quad \dots(2.2)$$

De manera análoga, si ϕ_1 y ϕ_2 son los potenciales eléctricos de dos puntos en el espacio y W_1 y W_2 son las cantidades de trabajo correspondientes necesarias para traer la carga Q a estos puntos se tiene:

$$W_1 + W_{12} = W_2 \quad \dots(2.3)$$

Donde:

W_{12} es el trabajo para llevar a Q del punto 1 al 2.

Esta relación es válida debido a que el campo eléctrico es conservativo. Por tanto, se necesita la misma cantidad de trabajo para llevar la carga Q hasta el punto 2, se lleva directamente, W_2 , o si se lleva primero al punto 1 y luego al punto 2, $W_1 + W_{12}$, de aquí que; $W_{12} = W_2 - W_1$, de acuerdo a la ecuación 2.2:

$$\phi_2 - \phi_1 = \frac{W_{12}}{Q} \quad \dots(2.4)$$

La diferencia de potencial eléctrico entre dos puntos es el trabajo realizado al llevar una carga positiva unitaria del punto 1 al 2. Aplicando la ecuación (2.4), a la transferencia de una carga infinitesimal, se obtiene el elemento de trabajo realizado sobre el sistema:

$$W_{12} = -dW_{el} = E \cdot dQ \quad \dots(2.5)$$

Donde: E , expresa la diferencia de potencial $\phi_2 - \phi_1$ y dW_{el} es el trabajo producido.

2.1.4. La celda de Daniell y la fuerza electromotriz, fem

Considérese la celda electroquímica de la Figura 2.1, conocida como celda de Daniell, la cual, consiste de dos sistemas de electrodo o dos medias celdas separadas por un puente salino, el cual, evita que las soluciones se mezclen pero permite el flujo de corriente entre los dos compartimientos. Cada media celda consiste de un metal, cinc o cobre, inmerso en una solución de una sal muy soluble del metal tal como $ZnSO_4$ o $CuSO_4$. Los electrodos están conectados al exterior mediante dos alambres de platino.

Supóngase que el interruptor del circuito externo está abierto y que los equilibrios electroquímicos locales se han establecido en las fronteras de fase y dentro de éstas. En las interfaces $Pt_I | Zn$ y $Cu | Pt_{II}$, el equilibrio se establece por el paso libre de los electrones a través de la interfaz, las condiciones de equilibrio en estas interfaces son:

$$\phi_I = \phi_{Zn}, \quad \phi_{Cu} = \phi_{II} \quad \dots(2.6)$$

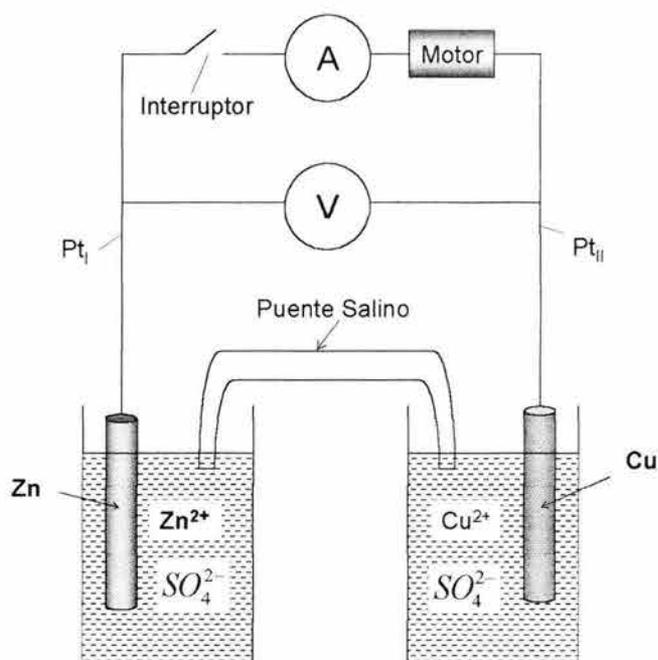


Figura 2.1. Celda de Daniell, formada por dos electrodos metálicos inmersos en una solución iónica y conector mediante un conductor externo.

Donde: ϕ_I y ϕ_{II} son los potenciales de las dos piezas de platino y ϕ_{Zn} es el potencial del electrodo de cinc en contacto con una solución que contiene al ion cinc.

Para esta celda cuya reacción química es espontánea y se transforma en energía eléctrica, se dice que es una fuente de fuerza electromotriz o *fem*, para invertir la reacción química espontánea de una celda galvánica y así convertirla en una celda electrolítica se debe imponer una fem externa, que sea mayor y opuesta a la que crea la celda galvánica. La diferencia de potencial eléctrico de cualquier celda (el potencial de la celda), está definido por:

$$E = \phi_{derecho} - \phi_{izquierdo} \quad \dots(2.7)$$

En este caso el potencial de la celda es:

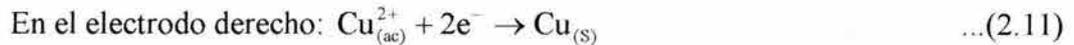
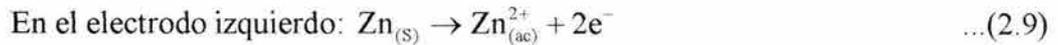
$$E = \phi_{II} - \phi_I = \phi_{Cu} - \phi_{Zn} \quad \dots(2.8)$$

Si se conectan los dos alambres de platino a través de un amperímetro a un motor pequeño es posible observar que:

- Se disuelve algo de cinc
- Algo de cobre se deposita en el electrodo de cobre

- En el circuito externo fluyen electrones del electrodo de cinc al de cobre.
- El motor se pone en marcha.

Estos cambios en la celda pueden resumirse como:



La transformación global, es la suma de estos cambios:



Esta reacción química es la reacción de la celda y el ΔG para esta reacción es:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \quad \dots(2.13)$$

El trabajo realizado sobre el sistema para mover los electrones desde el electrodo de cinc al electrodo de cobre es $-W_{el}$, donde:

$$-W_{el} = Q(\phi_{II} - \phi_I) = -2FE \quad \dots(2.14)$$

En la cual, se ha utilizado la ecuación (2.8), para $\phi_{II} - \phi_I$, el trabajo producido es:

$$W_{el} = -2FE \quad \dots(2.15)$$

Empleando este valor en la ecuación (2.1), para W_{el} ésta se transforma en:

$$-2FE \leq -\Delta G \quad \dots(2.16)$$

Donde: ΔG es el cambio en la energía de Gibbs para la reacción de la celda.

Si la reacción es reversible, el trabajo producido es igual a la disminución en la energía de Gibbs: $W_{el} = -\Delta G$, entonces se tiene:

$$-2FE = -\Delta G \quad \dots(2.17)$$

Al sustituir la ecuación (2.9), se transforma en:

$$2FE = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}} \quad \dots(2.18)$$

Si ambos electrodos se encuentran en sus estados estándar, $a_{Zn^{2+}} = 1$ y $a_{Cu^{2+}} = 1$, el potencial de la celda es el potencial de la celda estándar, E^0 , dividiendo entre $2F$, la ecuación se convierte en:

$$E = E^0 + RT \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}} \quad \dots(2.19)$$

Conocida como la Ecuación de Nernst. Esta ecuación relaciona el potencial de la celda con un valor estándar y el cociente de actividades de las sustancias en la reacción de celda.

2.1.5. Energía libre de Gibbs y el potencial de media celda

El resultado obtenido para la celda de Daniell en la ecuación (2.15), es un caso particular, si la reacción de celda contiene n electrones en vez de dos, la relación es:

$$nFE \leq -\Delta G \quad \dots(2.20)$$

La ecuación (2.16), es la relación fundamental entre el potencial de celda y el cambio de energía de Gibbs que acompaña a la reacción de celda. El valor de E depende de la corriente extraída en el circuito externo. El valor límite de E , medido conforme la corriente tiende a cero, se conoce como fuerza electromotriz de la celda (*fem* de la celda), o el potencial reversible de la celda, E_{rev} :

$$\lim_{I \rightarrow 0} E = E_{rev} \quad \dots(2.21)$$

con lo cual, la ecuación (2.16) se transforma en:

$$nFE_{rev} = -\Delta G \quad \dots(2.22)$$

La *fem* de la celda es proporcional a $(-\Delta G/n)$, la disminución en la energía libre de Gibbs de la reacción de celda por electrón transferido. La *fem* de la celda, es por tanto, una propiedad intensiva del sistema, no depende del tamaño de la celda ni de los coeficientes escogidos para balancear la ecuación química de la reacción de celda.

2.1.6. Ecuación de Nernst

Para cualquier reacción química, la energía de Gibbs se expresa.

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q \quad \dots(2.23)$$

Donde: Q es el cociente de las actividades, al combinar las ecuaciones (2.22) y (2.23), se tiene:

$$-nFE = \Delta G^0 + RT \ln Q \quad \dots(2.24)$$

El potencial de la celda estándar está definido por; $-nFE^0 = \Delta G^0$, dividiendo entre $-nF$, se tiene:

$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$, $E = E^0 - \frac{2.303RT}{nF} \log Q$, es una práctica común expresar la ecuación de Nernst en términos del \log_{10} , de la siguiente forma:

$$E = E^0 + \frac{2.303RT}{nF} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad \dots(2.25)$$

A pesar de que el potencial generado por una celda galvánica es en realidad la diferencia de potencial entre los dos electrodos, sería útil si se pudieran tabular los potenciales de varias medias celdas. La única forma de lograr esto es asignando un valor conveniente al potencial de una reacción de media celda estandarizada y luego medir el potencial de celda, cuando la media celda estándar se conecta a una media celda cuyo potencial es el que se desea medir. Para ello se selecciono una media celda estándar mejor conocida como Electrodo estándar de Hidrógeno.

Este electrodo se compone de un trozo de platino (Fig. 2.2), recubierto con platino finamente dividido denominado negro de platino, sumergido en una solución que contiene iones de hidrógeno 1M y gas H_2 a 1 atm de presión, el cual, se burbujea continuamente a través de la solución en la superficie de platino. El platino no participa en la reacción química, únicamente la soporta.

La reacción que se produce en la superficie del electrodo es:



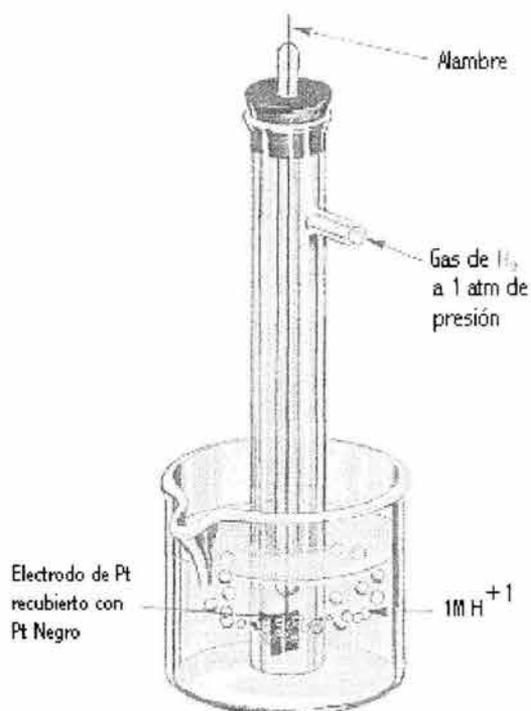


Figura 2.2. Electrodo Estándar de Hidrógeno.

Dependiendo de la media celda a la que se conecte, el electrodo de hidrógeno puede actuar como cátodo o como ánodo. Al conectar el ENH a una media celda formada por un trozo de cinc en una solución 1M de sus iones se forma la celda que se muestra en la Figura 2.3.

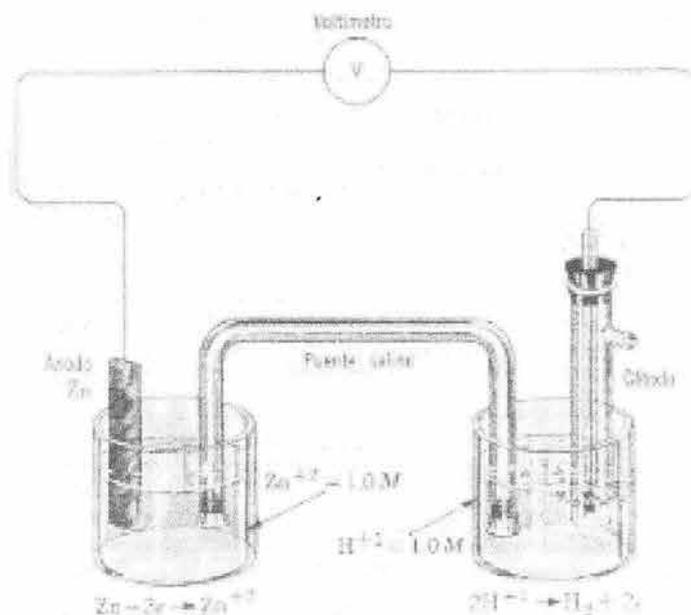
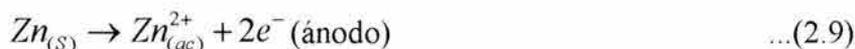


Figura 2.3. Medición del potencial de electrodo para la celda Hidrógeno-cinc.

El electrodo de cinc se comporta como ánodo, de manera que los electrones fluyen del electrodo de cinc y atraviesan el alambre que lo conecta con el electrodo de hidrógeno, las reacciones de media celda son:



y la reacción general será:

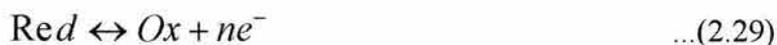


El potencial del electrodo de hidrógeno depende de la concentración de H^{+} , se debe especificar la temperatura y la presión del gas H_2 , bajo las condiciones de 1M de H^{+} y 1 atm de presión del gas H_2 , el potencial asignado al electrodo de hidrógeno es el de cero volts a cualquier temperatura.

2.1.7. Potenciales de electrodo

La información manejada en una serie galvánica carece de una base científica precisa, sin embargo ésta puede ser proporcionada al seleccionar un electrolito en particular y especificar rígidamente las condiciones de medición tales como la temperatura, la presión y las concentraciones del electrolito utilizado. En la práctica, no se utiliza un electrolito único sino que cada metal se observa en equilibrio con sus propios iones a una concentración activa de un ion-gramo por litro a una temperatura estandarizada de 25°C y a una presión también estándar de una atmósfera. Así por ejemplo, el níquel será medido en una solución de iones níquel y el cobre en una solución de iones cobre.

Una reacción electroquímica puede ser escrita de la siguiente forma general:



Donde: Red, representa la forma reducida de una especie química (y de cualquier otra especie con la cual reacciona durante la reacción electroquímica), Ox, representa la forma oxidada de la misma especie química y n, es el coeficiente estequiométrico del electrón e^{-} .

Una reacción electroquímica, tiene lugar en la interfase entre un metal y una solución y un campo eléctrico se desarrollara a través de esta interfase debido a la naturaleza de la reacción y a la disposición de las especies iónicas y dipolares en el lado del electrolito. Este campo eléctrico esta presente pero no puede ser medido directamente, en su lugar se puede efectuar una medición relativa que aporta información muy útil.

El circuito que se emplea para estas mediciones se muestra en la Figura 2.4 el electrodo de trabajo en investigación ET, se conecta a un electrodo de referencia ER, por

medio de un equipo que mide el voltaje E , el cual deberá poseer una alta impedancia de entrada ($> 10^9$ Ohms), el electrodo de referencia debe poseer un potencial conocido y estable, por convención el potencial de referencia es el de hidrógeno.

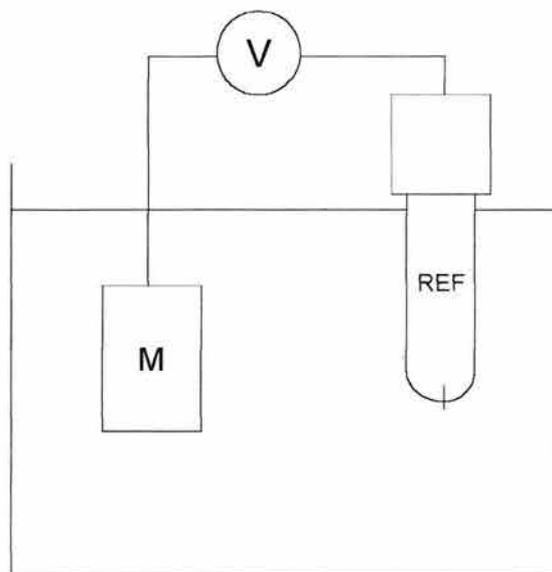


Figura 2.4. Circuito para medir el potencial de un electrodo de trabajo.

Una vez asignado el valor de cero para el electrodo normal de hidrógeno (*enh*), es posible medir el potencial de todos los demás sistemas de electrodos con el *enh*, estos resultados se presentan en la tabla 2.2, conocida como la Serie Electromotriz o Potenciales Redox.

Reacción de electrodo	ϕ^0 / V
$F_2 + 2e^- \leftrightarrow 2F^-$	2.87
$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \leftrightarrow PbSO_4 + 2H_2O$	1.685
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1.51
$Cl_2 + 2e^- \leftrightarrow 2Cl^-$	1.3595
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \leftrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1.33
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \leftrightarrow 2H_2O$	1.229
$Br_2 + 2e^- \leftrightarrow 2Br^-$	1.0652
$Ag^+ + e^- \leftrightarrow Ag$	0.7991
$Fe^{3+} + e^- \leftrightarrow Fe^{2+}$	0.771
$Hg_2SO_4 + 2e^- \leftrightarrow 2Hg + SO_4^{2-}$	0.6151
$I_2 + 2e^- \leftrightarrow 2I^-$	0.5355
$Cu^+ + e^- \leftrightarrow Cu$	0.521

$\text{Ag}(\text{NH}_3)^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag} + 2\text{NH}_3$	0.373
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}$	0.337
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	0.2676
$\text{AgCl} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0.222
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Sn}^{2+}$	0.15
$\text{AgBr} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag} + \text{Br}^-$	0.095
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2$	0.00
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}$	-0.036
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu} + 4\text{NH}_3$	-0.12
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Pb}$	-0.126
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Sn}$	-0.136
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Ni}$	-0.250
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cd}$	-0.4029
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}$	-0.440
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cr}$	-0.744
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Zn}$	-0.7628
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.8281
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Al}$	-1.662
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Mg}$	-2.362
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Na}$	-2.714
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Ca}$	-2.866
$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Ba}$	-2.906
$\text{K}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{K}$	-2.925
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Li}$	-3.045

Tabla 2.2. Serie electromotriz para diferentes equilibrios en el sentido de la reducción.

2.1.8. Diagramas de Pourbaix

Los diagramas Potencial-pH o diagramas de Pourbaix, son representaciones gráficas de los dominios de estabilidad de diferentes especies químicas: iones metálicos, óxidos y otras especies en solución. Las líneas que muestran los límites entre dos dominios, expresan el valor del potencial de equilibrio entre dos especies, como función del pH. Estas líneas se calculan a partir de datos termodinámicos tales como el potencial estándar, mediante la ecuación de Nernst (2.25). En los diagramas de Pourbaix, existen tres tipos de reacciones a considerar:

- Reacciones electroquímicas o de transferencia de carga
- Reacciones ácido base
- Reacciones que involucran a los protones, H^+ y a los electrones, e^- .

Los diagramas de Pourbaix, son una herramienta muy importante en el estudio del fenómeno de corrosión. En principio, muestran gráficamente la estabilidad de diferentes especies, en zonas de dominio. Estas zonas, pueden dividirse en zonas de corrosión, zonas de inmunidad y zonas de pasivación. La Figura 2.5. presenta el diagrama de Pourbaix para el hierro, en términos de estas tres zonas.

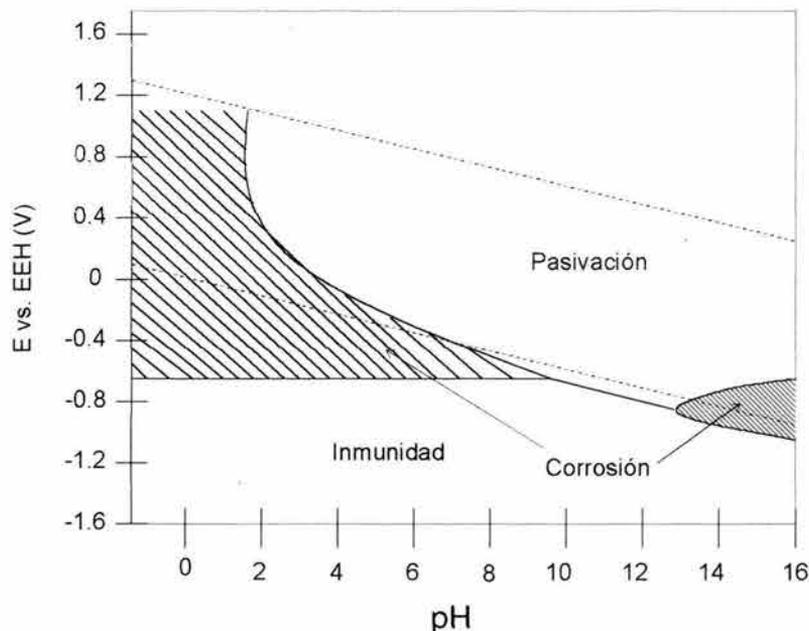


Figura 2.5. Diagrama de Pourbaix para el Hierro. Las líneas punteadas señalan los límites de estabilidad del agua.

2.2. Cinética de Corrosión

La corrosión es termodinámicamente posible para la mayoría de las condiciones ambientales. Sin embargo, es de vital importancia saber que tan rápido ocurrirá. La cinética química es el estudio de las velocidades de tales reacciones. La corrosión en sistemas acuosos esta gobernada principalmente por reacciones electroquímicas, por lo cual, es esencial el entendimiento de las leyes electroquímicas y cinéticas para desarrollar aleaciones más resistentes a la corrosión y proveer métodos de protección contra la corrosión.

2.2.1. Leyes de Faraday

En 1833, **Michael Faraday** describió los resultados de sus investigaciones electroquímicas al enunciar dos principios que hoy día se conocen como las **leyes de Faraday**. Las cuales pueden enunciarse de la siguiente manera:

1a. Ley: El grado de reacción química en un electrodo es directamente proporcional a la cantidad de carga que fluye por este electrodo durante una reacción electroquímica.

2a. Ley: Si la misma cantidad de carga (procedente de la corriente de la pila), actúa sobre dos o más especies químicas, el cambio químico en cada caso es proporcional a la masa equivalente en gramos de cada especie generadora.

Desde el punto de vista de una teoría moderna, las leyes de Faraday pueden resumirse en una sola proposición como sigue:

Un equivalente en gramos de un cambio químico ocurre en el electrodo con el paso del número de Avogadro en electrones. Por esta razón, la cantidad de carga representada por el número de Avogadro de los electrones, se denomina como la constante de Faraday. Matemáticamente:

$$\left(6.02 \times 10^{23} \frac{\text{electrones}}{\text{masaeqg}}\right) \left(1.60 \times 10^{-19} \frac{\text{coulombs}}{\text{electron}}\right) = 9.65 \times 10^4 \frac{\text{coulomb}}{\text{masaeqg}} \quad \dots(2.30)$$

Las leyes de Faraday exigen que para cualquier proceso de electrodo, el número de equivalentes eléctricos debe ser igual al número de equivalentes químicos. Enunciado matemáticamente;

$$\text{No. de equivalentes químicos} = \text{No. de equivalentes eléctricos} \quad \dots(2.31)$$

El trabajo de Faraday se conoce mejor por la referencia a las medias reacciones que ocurren durante la electrólisis. El cambio en el cátodo durante la electrólisis del cloruro de sodio fundido:



Indica que se requiere un electrón para producir un átomo de sodio. Se requiere un mol de electrones (número de Avogadro de electrones), para producir un mol de sodio metálico (22.9898g de Na). La cantidad de carga equivalente a un mol de electrones se llama **Faraday (F)**, y es igual a 96,485 Coulombs (c), el cual, generalmente se aproxima al valor de 96,500 C.

$$F = 96,500 \text{ C} \quad (2.33)$$

Si se utilizan 2F de electricidad, se producirán dos moles de Na al mismo tiempo que el equivalente de electrones a 1F de electricidad se agrega al cátodo, ese mismo número de electrones se saca del ánodo,



La extracción de una mol de electrones (1F) del ánodo, dará como resultado la descarga de un mol de iones Cl^- y la producción de 0.5 moles de cloruro gaseoso. Si 2F de

electricidad fluyen a través de la pila, dos moles de iones Cl^- se descargarán y 1 mol de Cl_2 gas se libera.

En las reacciones electroquímicas, se consumen o liberan electrones, por lo cual, el flujo de éstos hacia o desde la interface que esta reaccionando es una medida de la velocidad de reacción. El flujo de electrones convencionalmente es medido como corriente I , en Amperes, donde un Amper es igual a un Coulomb de carga (6.2×10^{18} electrones), por segundo. La proporción entre la corriente y la masa que reacciona, m , en una reacción electroquímica esta dada por la ley de Faraday:

$$m = \frac{Itp}{nF} \quad \dots(2.35)$$

Donde:

F = constante de Faraday (96,500 coulombs/equivalente)

n = Número de equivalentes intercambiados

p = Peso atómico

t = Tiempo

Utilizando la reacción anódica para el cinc como ejemplo, se tiene:



Dos equivalentes son transferidos por cada peso atómico que reacciona. Por lo tanto $n = 2$ y n es en efecto el número de electrones transferidos o el número de oxidación cambiado durante la reacción. Dividiendo la ecuación 2.35 entre t y el área de la superficie A , tendremos la velocidad de corrosión, r :

$$r = \frac{m}{tA} = \frac{ia}{nF} \quad \dots(2.36)$$

Donde i se define como la densidad de corriente y es igual a I/A . La ecuación muestra la pérdida de masa por unidad de área y por unidad de tiempo, la densidad de corriente tiene las unidades de ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$). La constante de proporcionalidad incluye a/nF y cualquier factor de conversión de unidades. La densidad de corriente, es proporcional a la velocidad de corrosión debido a que la misma concentración de corriente en una pequeña área superficial resulta en una velocidad de corrosión grande.

La densidad de corriente es fácilmente medible, sus valores pueden oscilar entre 10^{-9} A/cm^2 y varios A/cm^2 , por lo cual, las medidas electroquímicas son muy sensibles y permiten el estudio de la corrosión en el laboratorio y en campo.

La pérdida de peso puede ser una importante medida de la corrosión, si especímenes del mismo tamaño se ensayan por el mismo periodo de tiempo. La pérdida de peso generalmente se expresa como la pérdida en peso por unidad de área y por unidad de tiempo (corrosión).

Las unidades de penetración por unidad de tiempo resultan de dividir la ecuación (2.36) entre la densidad, D , del metal o aleación. Para la velocidad de corrosión en milésimas de pulgada (0.001 pulg), por año (mpy), la ecuación se transforma en:

$$\text{mpy} = \frac{\text{Peso perdido} \times 534}{(\text{área})(\text{Tiempo})(\text{Densidad})} \quad \dots(2.37)$$

Por las unidades de i , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, y D , g/cm^3 , la constante de proporcionalidad se transforma en: 0.00327 y 3.27 para $\text{mm}/\text{año}$ y $\mu\text{M}/\text{año}$. La equivalencia para el hierro entre la densidad de corriente de un $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y las milésimas por año mpy es:

$$1 \mu\text{A}/\text{cm}^2 = 0.129 \frac{(55.8)(1)}{(2)(7.87)} = 0.46 \text{ mpy} \quad \dots(2.38)$$

Una lista de velocidades de corrosión, equivalentes a $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ aparece en la tabla 2.3, para algunas aleaciones y metales puros. Para los cálculos de velocidad de corrosión, es necesaria la determinación de un peso equivalente (P.E.). Para lo cual, se puede utilizar la siguiente expresión [42]:

$$N_{\text{eq}} = \sum \left(\frac{f_i}{a_i/n_i} \right) = \sum \left(\frac{f_i n_i}{a_i} \right) \quad \dots(2.39)$$

Donde:

N_{eq} = Índice del peso equivalente

f_i = Fracción de masa

n_i = Electrones intercambiados

a_i = Peso atómico del elemento de aleación.

El peso equivalente esta dado por el recíproco de N_{Eq} .

$$\text{P.E.} = N_{\text{eq}}^{-1} \quad \dots(2.40)$$

Metal / Aleación	Elemento/ Estado de oxidación	Densidad	Peso Equivalente (gramos)	Velocidad de Corrosión (mmpy)
Hierro	Fe/2	7.87	27.92	0.46
Níquel	Ni/2	8.9	29.36	0.43
Cobre	Cu/2	8.96	31.77	0.46
Aluminio	Al/3	2.70	8.99	0.43
Plomo	Pb/2	11.34	103.59	1.12
Zinc	Zn/2	7.13	2.68	0.59
Estaño	Sn/2	7.3	59.34	1.05
Aleaciones de Aluminio				
AA 1100	Al/3	2.71	8.99	0.43
AA2024	Al/3, Mg/2, Cu/2	2.77	9.42	0.44
AA3004	Al/3, Mg/2	2.72	9.07	0.43
AA6070	Al/3, Mg/2	2.71	8.98	0.43
AA6061	Al/3, Mg/2	2.70	9.01	0.43
Aleaciones de Cobre				
CDA110	Cu/2	8.96	31.77	0.46
CDA260	Cu/2, Zn/2	8.39	32.04	0.49
CDA280	Cu/2, Zn/2	8.39	32.11	0.49
Acero Inoxidable				
304	Fe/2, Fe/3, Ni/2	7.9	25.12	0.41
321	Fe/2, Cr/3, Ni/2	7.9	25.13	0.41

Tabla 2.3. Velocidad de Corrosión con densidad de corriente de $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

2.2 2. Densidad de corriente de intercambio, i_0

Considerando la reacciones de reducción para el hidrógeno:



En el equilibrio, la velocidad de reacción de izquierda a derecha R_f es igual a la velocidad de derecha a izquierda R_r .

$$R_f = R_r = \frac{i_0}{nF} \quad \dots(2.41)$$

Donde: i_0 es la densidad de corriente de intercambio, equivalente a la velocidad reversible en el equilibrio. Debido a que la energía libre o el potencial de electrodo de media celda es el parámetro termodinámico fundamental característico de una reacción electroquímica, i_0 , es el parámetro análogo cinético fundamental. Ambos parámetros deberán ser determinados experimentalmente. La i_0 para el mercurio es solamente de 10^{-12} A/cm² (Figura 2.6), pero, es nueve veces mayor en magnitud que para el platino que es 10^{-3} A/cm². De hecho, el platino es conocido ampliamente como un catalizador debido a que muchas reacciones ocurren rápidamente en superficies de platino, en tanto éste permanece sin reaccionar.

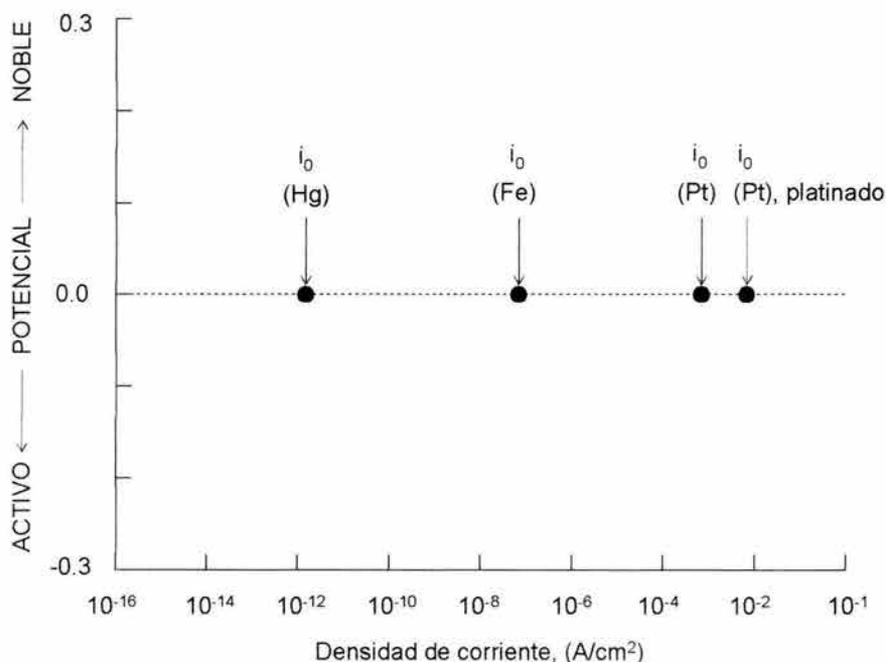


Figura 2.6. Efecto de la superficie de reacción sobre el potencial de electrodo y la densidad de corriente de intercambio para la reacción de hidrógeno.

2.2.3. Polarización electroquímica

La polarización, η , es el cambio de potencial, $E - E_{eq}$, a partir del potencial de equilibrio, E , causado por una reacción en la superficie, para la reacción de media celda. Para la polarización catódica, η_c , los electrones son enviados a la superficie donde se concentran debido a las bajas velocidades de reacción lo que causa que el potencial, E , sea más negativo que E_{eq} . De aquí que η_c sea negativo por naturaleza.

Para la polarización anódica, η_a los electrones son removidos del metal, lo cual resulta en un cambio de potencial, debido a la lenta liberación de electrones por la reacción en la superficie, por lo cual, η_a deberá ser positivo. La polarización se divide en dos tipos: Polarización por activación y Polarización por concentración.

2.2.4. Polarización por activación

Cuando una etapa de la reacción de media celda controla la velocidad de flujo de carga eléctrica, la reacción se encuentra bajo activación o bajo control de transferencia de carga. Para la reacción del hidrógeno (2.27), la cual ocurre en tres: el primero, el H^+ reacciona con un electrón del metal, para formar un átomo de hidrógeno adsorbido en la superficie.



Dos de estos átomos adsorbidos deben reaccionar en un segundo paso para formar la molécula de hidrógeno



El tercer paso requiere de suficientes moléculas, para cambiar y nuclear una burbuja de hidrógeno en la superficie. Cualquiera de estos pasos, puede controlar la velocidad de reacción y causar la polarización por activación.

La relación entre la polarización por activación, el sobrepotencial, η , y la velocidad de reacción representada por la densidad de corriente i_a o i_c , es:

$$\eta_a = \beta_a \log \frac{i_a}{i_0} \text{ Polarización anódica} \quad \dots(2.44)$$

$$\eta_c = \beta_c \log \frac{i_c}{i_0} \text{ Polarización Catódica} \quad \dots(2.45)$$

El sobrepotencial, es un término utilizado con frecuencia para la polarización, para un sobrepotencial anódico η_a es positivo y β_a deberá ser positiva también. Para la polarización catódica β_c es negativa ya que η_c es negativo. β_a y β_c se conocen como las constantes de Tafel para la reacción de media celda. Las corrientes anódica i_a y catódica i_c fluyen en direcciones opuestas.

Las relaciones de Tafel descritas en las ecuaciones (2.44) y (2.45), han sido observadas mediante experimentos de polarización por activación. Estas indican que una gráfica de sobrepotencial vs. $\log i$, será lineal para ambas polarizaciones, Figura 2.7. Las pendientes están dadas por las constantes de Tafel. las cuales, se suponen de 0.1V para $\eta = 0$, cualquiera de ellas se reduce a $i = i_0$.

Cuando la velocidad es medida por i_a o i_c , ésta se incrementa un orden de magnitud, para un cambio en el sobrepotencial de + 0.1V, para la polarización anódica y de -0.1V para la polarización catódica.

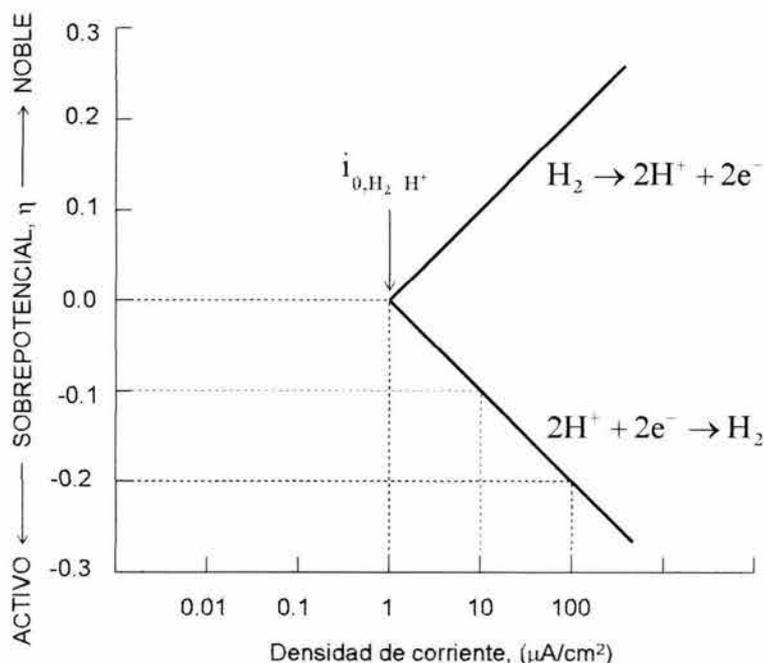


Figura 2.7. Sobrepotencial de activación mostrando el comportamiento de Tafel.

Para la reacción (2.27), el potencial de media celda se establece cuando la reacción alcanza el equilibrio. La velocidad hacia la derecha se encuentra en balance con la velocidad hacia la izquierda. La presencia de un sobrepotencial, sugiere la existencia de barreras de energía (Energías de activación), ΔG_f^* y ΔG_r^* correspondientes a las reacciones derecha e izquierda, respectivamente. Lo cual, se observa en la figura 3. La diferencia del potencial de activación, esta relacionada al potencial de electrodo mediante la expresión:

$$\Delta G_f^* - \Delta G_r^* = \Delta G_{H^+/H_2} = -nFE_{H^+/H_2} \quad \dots(2.46)$$

La ley de distribución de Maxwell, proporciona la distribución de energía de las especies que reaccionan y las expresiones de las velocidades de ambas reacciones, como función de las energías de activación.

$$R_f = K_f \exp\left[-\frac{\Delta G_f^*}{RT}\right] \quad \dots(2.47)$$

$$R_r = K_r \exp\left[-\frac{\Delta G_r^*}{RT}\right] \quad \dots(2.48)$$

Donde: K_f y K_r son las constantes de velocidad de reacción, para la reacciones a la derecha f y hacia la izquierda r . En el equilibrio:

$$R_f = R_r = \frac{i_0}{nF} \quad \dots(2.41)$$

Al igualar (2.27) y (2.48), se tiene:

$$i_0 = K_f \exp\left[-\frac{\Delta G_f^*}{RT}\right] = K_r \exp\left[-\frac{\Delta G_r^*}{RT}\right] \quad \dots(2.49)$$

De aquí se observa que; i_0 es función de la energía de activación. Cuando un sobrepotencial catódico η_c es aplicado al electrodo, la velocidad de reacción de descarga se reduce y la de ionización se incrementa.

Esto es debido a la disminución de la energía de activación, para la reacción de descarga por una cantidad de $\alpha nF\eta_c$, y el aumento para la reacción de ionización por una cantidad de $(1-\alpha)\alpha nF\eta_c$. Como lo indica la línea punteada en la Figura 2.8. Los factores α y $(1-\alpha)$ son las fracciones de η_c tomados de las reacciones derecha e izquierda, respectivamente.

La velocidad de reacción para la descarga catódica en términos de la densidad de corriente:

$$i_c = K_r \exp\left[-\frac{\Delta G_f^* - \alpha nF\eta_c}{RT}\right] \quad \dots(2.50)$$

La velocidad de la reacción anódica es:

$$i_a = K_f \exp\left[-\frac{\Delta G_r^* - (1-\alpha)nF\eta_c}{RT}\right] \quad \dots(2.51)$$

La corriente total, es entonces:

$$i_{tot} = i_c - i_a = i_0 \exp\left[\frac{\alpha nF\eta_c}{RT}\right] - i_0 \exp\left[\frac{-(1-\alpha)nF\eta_c}{RT}\right] \quad \dots(2.52)$$

Para una corriente anódica aplicada se favorece la ionización de H^+ .

$$i_{tapl,a} = i_a - i_c = i_0 \exp\left[\frac{\alpha nF\eta_a}{RT}\right] - i_0 \exp\left[\frac{-(1-\alpha)nF\eta_a}{RT}\right] \quad \dots(2.53)$$

Donde α es ahora la fracción de η_a tomada de la reacción anódica de ionización, la ecuación se simplifica como sigue:

$$i_{\text{tapl},a} = i_a - i_c = i_0 \exp\left[\frac{\alpha n F \eta_c}{RT}\right] \quad \dots(2.54)$$

Para altos valores de η_c , la ecuación (2.54) es igual a:

$$\eta_{\text{act} > c} = \beta_c \log \frac{i_c}{i_0} \quad \dots(2.55)$$

Con $\beta_c = \frac{2.3RT}{\alpha n F}$, la ecuación (2.53) se transforma en:

$$\eta_{\text{act} > a} = \beta_a \log \frac{i_a}{i_0} \quad \dots(2.56)$$

Para altos valores de η_a y $\alpha = 0.5$, β_c o β_a es 0.12V, que esta cercano al valor de 0.1V usado para cálculos de aproximación.

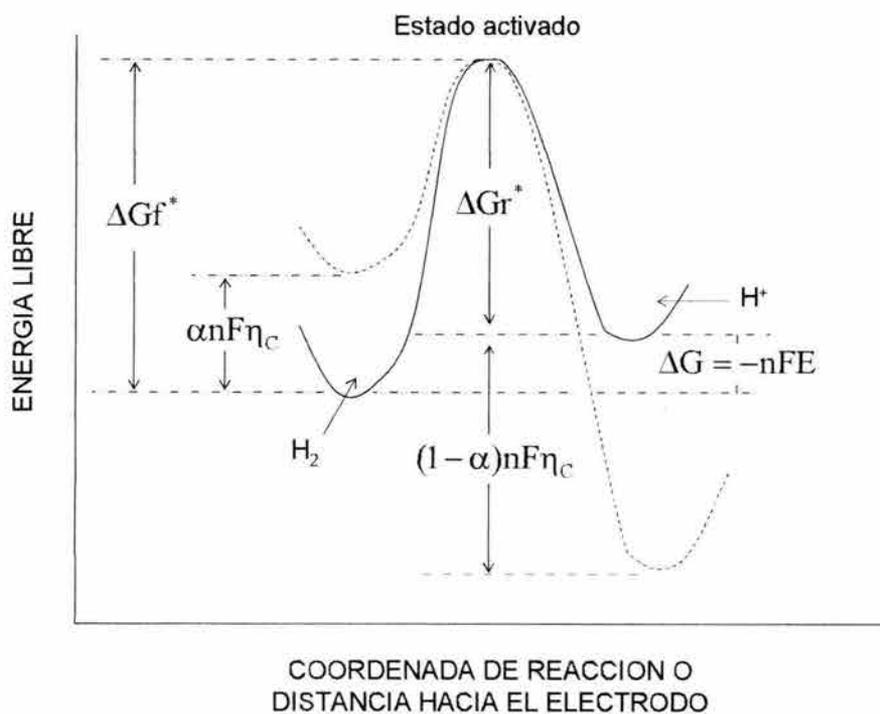


Figura 2.8. Energía de activación y sobrepotencial, estado de equilibrio (—), estado polarizado (-----).

2.2.5. Polarización por concentración

Para el caso de la reducción del H^+ , el potencial de electrodo de la especie reducida, está dado por la ecuación de Nernst, como una función de su concentración H^+ . El potencial de electrodo, E , disminuye cuando H^+ es reducido en la superficie. Esta disminución en el potencial (cambio en el potencial), es conocida como “polarización por concentración”, η_{conc} , y es una función de la densidad de corriente i_o :

$$\eta_{conc} = \frac{2.3RT}{nF} \log \left[1 - \frac{i_c}{i_L} \right] \quad \dots(2.57)$$

Al graficar la ecuación 2.57 en la [Figura 2.9, se observa que η_{conc} , es pequeña hasta un límite i_L . Esta corriente límite i_L , es la medida de la máxima velocidad de reacción que no debe excederse debido a un límite en la velocidad de difusión de H^+ en solución.

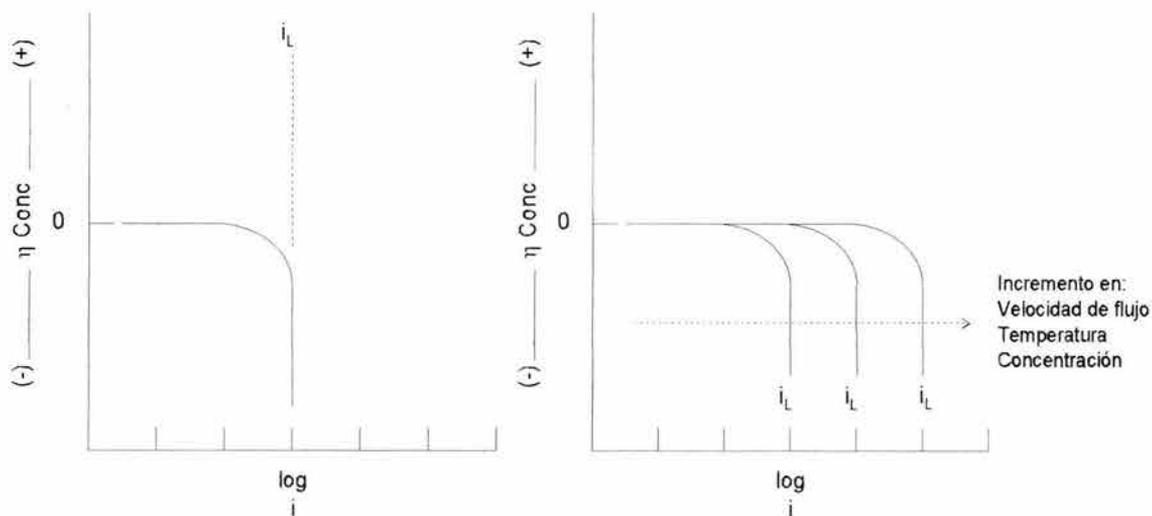


Figura 2.9. Polarización catódica por concentración. a) Graficada vs. i_o . b) efecto de las condiciones de la solución.

La densidad de corriente límite se puede calcular a partir de:

$$i_L = \frac{D_z n F C_B}{\delta} \quad \dots(2.58)$$

Donde:

D_z = Constante de difusión del ion que se reduce (H^+ en el ejemplo)

n y F tienen el mismo significado que en (2.35)

δ = Espesor de la capa del electrolito próxima a la superficie del electrodo

C_B = Concentración en moles/litro del ion que se difunde.

La densidad de corriente límite i_L se incrementa al incrementarse la temperatura, la concentración en la solución como se observa en la Figura 2.9.

La polarización por concentración de la reacción anódica, es posible a muy altas velocidades de corrosión o durante una disolución anódica provocada por corriente impresa, cuando las velocidades están limitadas por el transporte de productos solubles de oxidación, fuera de la superficie.

La polarización catódica, $\eta_{T,c}$ es la suma de la polarización por activación y concentración:

$$\eta_T = \eta_{act} + \eta_{conc} \quad \dots(2.59)$$

La cual puede expresarse como:

$$\eta_{T,c} = \beta_c \log \frac{i_c}{i_0} + \frac{2.3RT}{nF} \log \left[1 - \frac{i_c}{i_L} \right] \quad \dots(2.60)$$

2.3. Teoría del potencial mixto

Si bien los conceptos de la teoría del potencial mixto ya eran conocidos antes de 1900, una presentación formal de esta teoría se realizó en 1938 y se atribuye a Wagner y Traud [43]. La teoría del potencial mixto consiste básicamente de dos hipótesis:

a) Cualquier reacción electroquímica puede ser dividida en dos o más reacciones parciales de oxidación y reducción.

b) No puede haber acumulación neta de carga durante una reacción electroquímica.

La primera hipótesis puede demostrarse experimentalmente, ya que una reacción electroquímica estará compuesta de dos o más reacciones parciales de oxidación o reducción. En tanto que la segunda hace referencia a la ley de la conservación de carga. Esto es, un metal inmerso en un electrolito, no puede acumular carga eléctrica espontáneamente. De aquí, se deriva que: *durante la corrosión de un metal aislado eléctricamente, la velocidad total de oxidación deberá ser igual a la velocidad total de reducción.*

La utilización de la teoría del potencial mixto puede visualizarse al considerar electrodos mixtos. Un electrodo mixto es un metal o electrodo que esta en contacto con uno o más sistemas de oxidación-reducción. Por ejemplo, el Zinc inmerso en una solución ácido clorhídrico, bajo estas condiciones el zinc se corroe rápidamente por el ácido, las reacciones electroquímicas que ocurren, están representadas en la figura 2.10.

Si se considera al zinc como un electrodo en equilibrio con sus iones, éste se podrá representar mediante un potencial reversible, correspondiente a la reacción de electrodo

zinc-zinc(ion), y le corresponderá cierta densidad de corriente de intercambio. De igual manera, al considerar la reacción del hidrógeno, la cual, ocurre sobre la superficie del zinc bajo condiciones de equilibrio, este equilibrio particular, será representado mediante el potencial reversible del electrodo de hidrógeno y le corresponderá cierta densidad de corriente de intercambio para esta reacción sobre la superficie del zinc.

Observando la Figura 2.10, el único punto del sistema donde las velocidades totales de oxidación y reducción son iguales, es en la intersección representada por el potencial de corrosión E_{corr} . En este punto, la velocidad de disolución del zinc es igual a la velocidad de evolución de hidrógeno, expresada en términos de densidad de corriente.

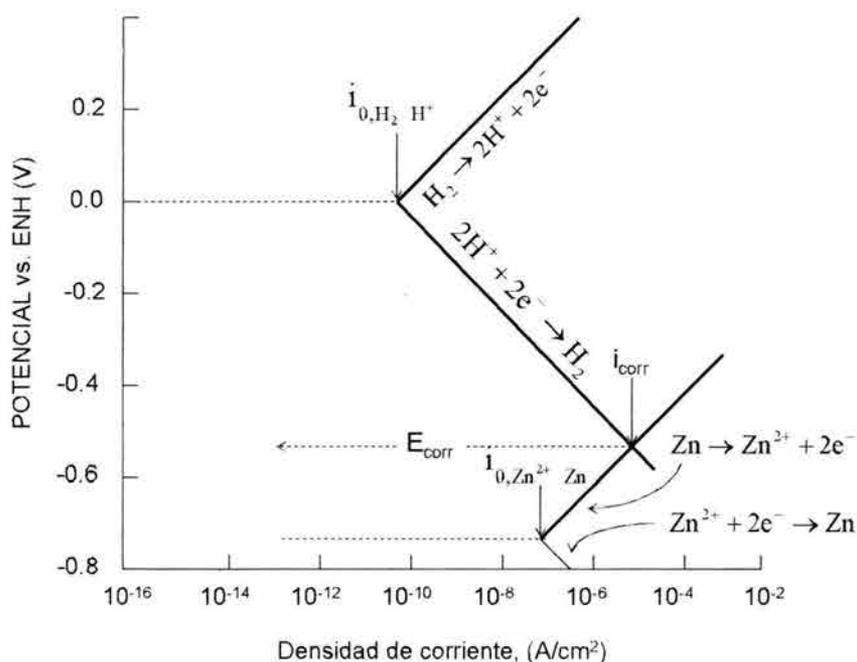


Figura 2.10. Reacciones anódica y catódica simultáneas para el Zinc en una solución ácida.

Para cada ion de zinc liberado, dos electrones serán requeridos para la formación de una molécula de hidrógeno, y únicamente en este punto la conservación de carga se mantiene. La densidad de corriente correspondiente a este punto, es usualmente llamada densidad de corriente de corrosión i_{corr} , y representa la velocidad de disolución del zinc, la cual también corresponde a la velocidad con la cual el hidrógeno (gas), evoluciona.

Para ilustrar la importancia de los factores cinéticos en el comportamiento frente a la corrosión de un metal, se puede tomar como ejemplo el comportamiento del hierro en una solución de ácido diluido. La Figura 2.11, representa cualitativamente este sistema en particular. Las dos reacciones que están ocurriendo son: la disolución del hierro ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$), y la evolución de hidrógeno ($2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$). El estado de equilibrio para este sistema, ocurre en la intersección entre las curvas de polarización para la disolución de hierro y la evolución de hidrógeno.

Si bien la energía libre para la disolución del hierro es más baja que la del zinc (el potencial de media celda para el hierro y el hidrógeno bajo condiciones estándar es de -0.440V , y para el zinc es de -0.76), la velocidad de corrosión para el hierro es más grande que la del zinc puro, cuando éste se expone a condiciones idénticas de concentración del ácido. Lo cual, es debido a la baja densidad de corriente de intercambio para la reacción de evolución de hidrógeno sobre la superficie del zinc.

Por otra parte, el cambio de energía libre para la corrosión del zinc es negativo y mayor que el del hierro, la velocidad de corrosión del zinc es menor que la del hierro, lo cual ilustra el error que puede introducirse si se asume que el cambio de energía libre y la velocidad de corrosión son proporcionales.

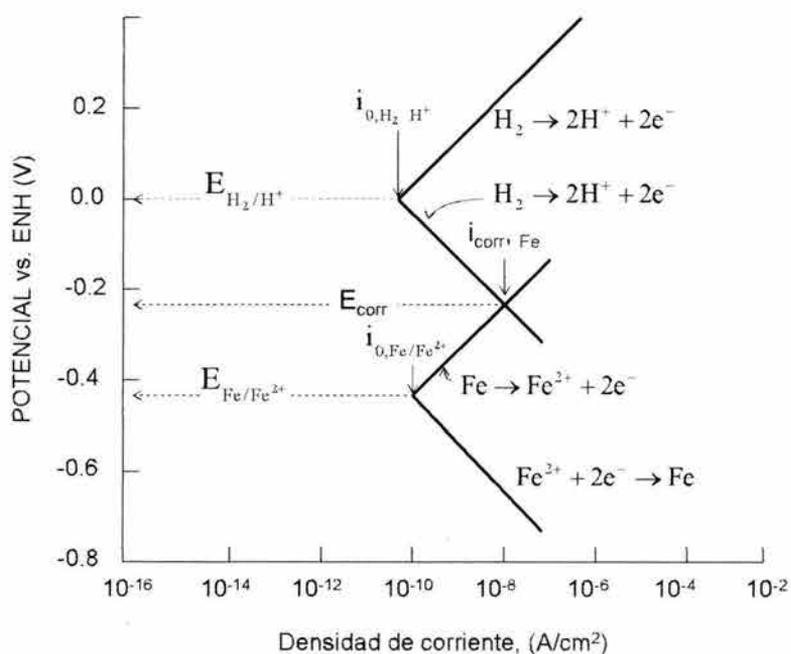


Figura 2.11. Potenciales de equilibrio y de corrosión para el Fe inmerso en una solución ácida.

Los dos sistemas descritos se encuentran bajo polarización por activación. Los mismos principios pueden aplicarse a sistemas donde uno o más de los procesos de reducción se encuentran bajo polarización por concentración. En la Figura 2.12, representa la corrosión de un metal M en una solución ácida débil donde los procesos de reducción están bajo polarización por concentración.

El metal sigue la típica reacción de disolución anódica bajo polarización por activación de acuerdo a la ecuación (2.60), el proceso de reducción está descrito por la ecuación (2.58). Inicialmente, la velocidad de reducción de los iones de hidrógeno está controlada por la polarización por activación, a elevadas corrientes de reducción está controlada por polarización por concentración. La velocidad de corrosión del sistema es

igual a i_{corr} o i_L y como antes, está determinada por la intersección entre la velocidad total de reducción y la velocidad total de oxidación.

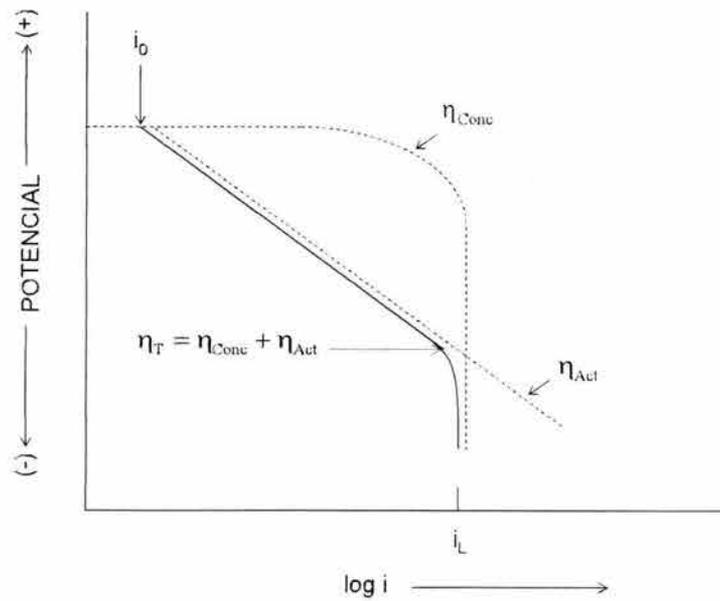


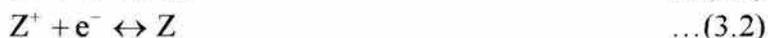
Figura 2.12. Corrosión de un metal M bajo condiciones de polarización por activación y concentración.

CAPÍTULO III ...

3.1. TECNICAS ELECTROQUIMICAS

3.1.1. Tratamiento de Stern y Geary

Stern y Geary [44-46], han proporcionado una importante base teórica para la medida de la resistencia a la polarización. A continuación se presenta de manera resumida tal derivación. Para un sistema que se corroe, coexisten dos reacciones electroquímicas:



Donde: M es el metal que se corroe y Z es una especie en solución. La relación corriente/potencial de un par redox, se muestra en la Figura 3.1. Los potenciales de equilibrio de los pares en las ecuaciones 3.1 y 3.2, son respectivamente $E_{Eq,M}$ y $E_{Eq,Z}$.

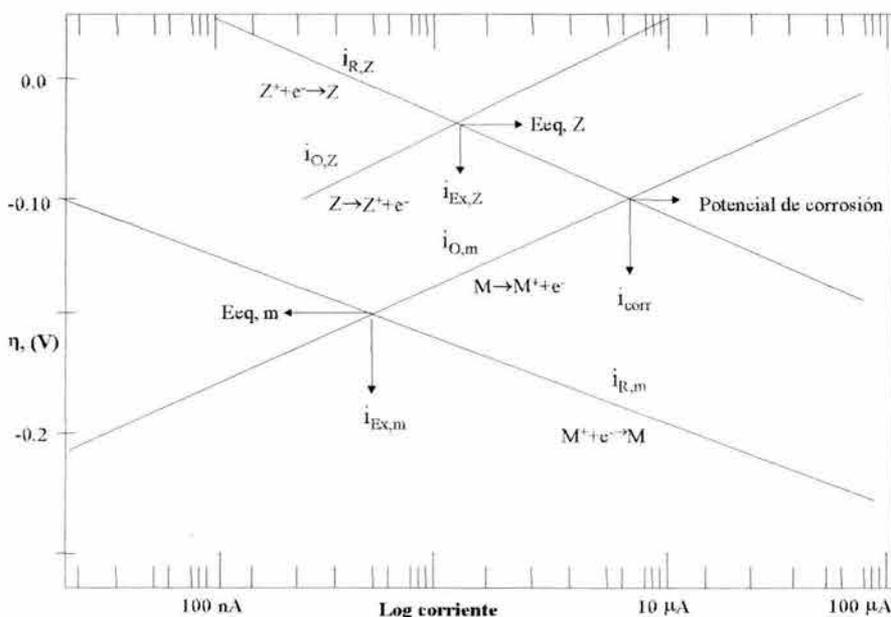


Figura 3.1. Relación corriente-potencial para un electrodo mixto que consiste de dos reacciones electroquímicas.

En la Figura 3.1, cuando el potencial de corrosión se desplaza lo suficiente (a valores más anódicos), a partir de $E_{Eq,M}$ y $E_{Eq,Z}$ la velocidad de reducción de M^+ se vuelve insignificante comparada con la velocidad de oxidación de M, y la velocidad de oxidación de Z se vuelve insignificante con respecto a la reducción de Z.

El potencial de corrosión es el potencial al cual la velocidad de oxidación de M (definida por la corriente $i_{O,M}$, es igual a la velocidad de reducción de Z^+ (definida por la corriente $i_{R,Z}$). Dado que, la corriente total es la diferencia entre la corriente de oxidación y la de reducción, la corriente medida con un dispositivo externo será cero.

$$i_{Medida} = i_{O,M} - i_{R,Z} = 0 \quad a \quad E_{corr} \quad \dots(3.3)$$

y

$$i_{corr} = i_{O,M} = i_{R,Z} \quad \dots(3.4)$$

Cuando un potencial se impone en la superficie del metal mediante una fuente externa, como un potenciostato, se tendrá un paso de corriente de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$i_{Medida} = i_{O,M} - i_{R,Z} \quad \dots(3.5)$$

Las corrientes anódica y catódica obedecen la ecuación de Tafel:

$$\eta = \beta_A \log \frac{i_{O,M}}{i_{corr}} \quad \dots(3.6)$$

$$\eta = \beta_C \log \frac{i_{R,Z}}{i_{corr}} \quad \dots(3.7)$$

Donde:

η = sobrepotencial, es la diferencia entre el potencial impuesto a la muestra y el potencial de corrosión, $\eta = E_{AP} - E_{CORR}$.

Reordenando las ecuaciones (3.6) y (3.7):

$$\log \frac{i_{O,M}}{i_{corr}} = \frac{\eta}{\beta_A} \quad \dots(3.8)$$

$$\log \frac{i_{R,Z}}{i_{corr}} = -\frac{\eta}{\beta_C} \quad \dots(3.9)$$

Dado que $\log x = y$ es igual a $10^y = x$, las ecuaciones (3.8) y (3.9) pueden escribirse como:

$$10^{\eta/\beta_A} = \frac{i_{O,M}}{i_{corr}} \quad \dots(3.10)$$

$$10^{-\eta/\beta_C} = \frac{i_{R,Z}}{i_{corr}} \quad \dots(3.11)$$

Al sustituir las ecuaciones (3.10) y (3.11) en la ecuación (3.5), se obtiene la ecuación conocida de Butler-Volmer [47]:

$$i_{Medida} = i_{corr} \left(10^{\frac{\eta}{\beta_A}} - 10^{-\frac{\eta}{\beta_C}} \right) \quad \dots(3.12)$$

Matemáticamente, 10^x puede aproximarse mediante una serie de potencias como sigue:

$$10^x = 1 + 2.3x + \frac{(2.3x)^2}{2!} + \dots + \frac{(2.3x)^n}{n!} \quad \dots(3.13)$$

Si x en la serie es muy pequeña, a partir del tercero y el último término de la serie pueden ser despreciados, sin que por ello se tenga un error significativo; sustituyendo x por η/β_A y $-\eta/\beta_C$ se tiene:

$$10^{\frac{\eta}{\beta_A}} = 1 + 2.3 \frac{\eta}{\beta_A} \quad \dots(3.14)$$

$$10^{-\frac{\eta}{\beta_C}} = 1 - 2.3 \frac{\eta}{\beta_C} \quad \dots(3.15)$$

Finalmente, sustituyendo en la ecuación de Butler-Volmer se tiene:

$$i_{Medida} = 2.3i_{corr}\eta \frac{\beta_A + \beta_C}{\beta_A \beta_C}, \quad Rp = \frac{\beta_A \beta_C}{2.3i_{corr}(\beta_A + \beta_C)} \quad \dots(3.16)$$

Esta ecuación corresponde a la ecuación de Stern y Geary [44].

Es importante considerar que la validez de la ecuación (3.16), se presenta sólo bajo la suposición hecha en la ecuación (3.13) donde η/β es pequeño. Lo cual, significa que η es pequeño en comparación a β . Un valor típico de β es de 100 mV/década. El sobrepotencial en este caso deberá ser menor a 10 mV.

3.1.2. Resistencia a la polarización o Polarización lineal

La medida de la resistencia a la polarización se lleva a cabo, mediante un barrido en potencial en un intervalo muy cercano al potencial de corrosión (potencial a circuito abierto), E_{corr} (Figura 3.2). El intervalo de potencial se ubica generalmente en ± 20 mV respecto al E_{corr} .

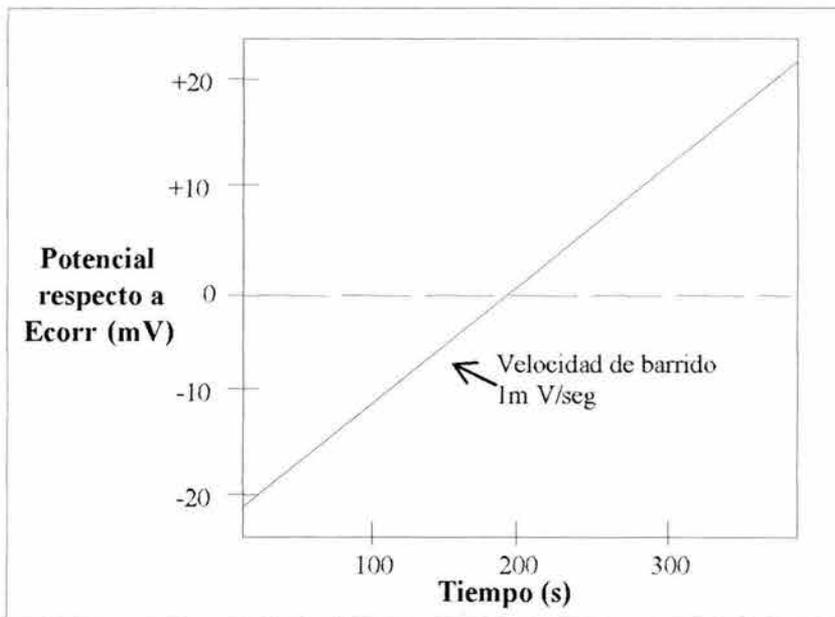


Figura 3.2. Forma de la excitación para la resistencia a la polarización.

La corriente resultante, se grafica vs. el potencial, como se observa en la Figura 3.3. La corriente de corrosión i_{corr} , se relaciona con la pendiente de la gráfica corriente vs. potencial mediante la siguiente ecuación de Stern y Geary [44]:

$$\frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{\beta_A \beta_C}{2.3(i_{corr})(\beta_A + \beta_C)} \quad \dots(3.17)$$

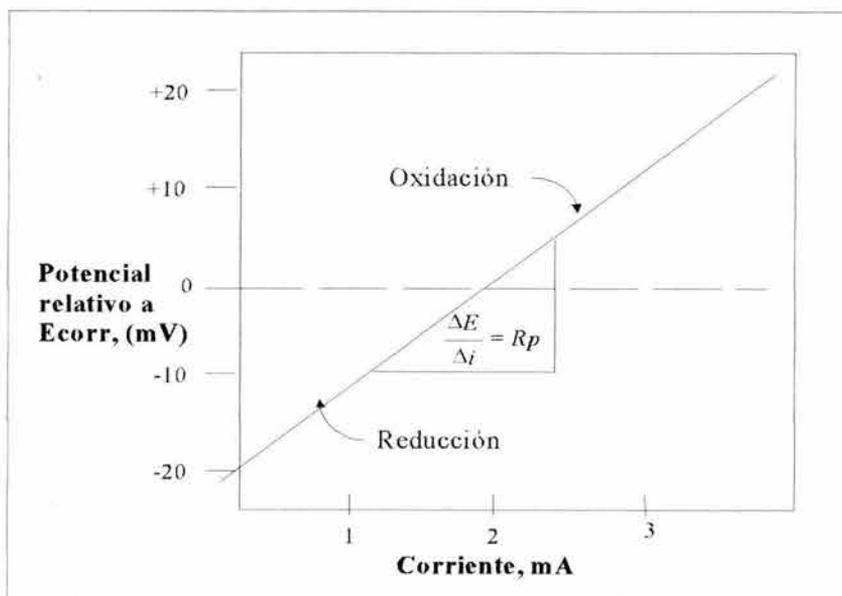


Figura 3.3. Medida experimental de la resistencia a la polarización.

Donde:

$\frac{\Delta E}{\Delta i}$ = Pendiente de la gráfica de resistencia a la polarización. ΔE se expresa en volts

y Δi esta expresada en A. La pendiente por tanto, tiene unidades de resistencia, resistencia a la polarización.

β_A y β_C = son las constantes de Tafel anódica y catódica respectivamente (éstas deberán determinarse a partir de una curva de Tafel. Estas constantes tienen unidades de Volt/década de corriente. En tanto que i_{corr} posee unidades de A.

Al reordenar la ecuación (3.17) y dado que $\frac{\Delta E}{\Delta i} = Rp$ se tiene:

$$i_{corr} = \frac{\beta_A \beta_C}{2.3(\beta_A + \beta_C)} \frac{\Delta i}{\Delta E}, \quad i_{corr} = \frac{\beta_A \beta_C}{2.3(\beta_A + \beta_C)} \frac{1}{Rp} \quad \dots(3.18)$$

La corriente de corrosión i_{corr} , puede relacionarse de manera directa a la velocidad de corrosión de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\text{Velocidad de corrosión} = \frac{(0.13)(I_{corr})(P.E.)}{d} \quad \dots(3.19)$$

Donde:

P.E. = peso equivalente de las especies que se corroen

d = Densidad de las especies que se corroen.

I_{corr} = Densidad de corriente de corrosión, medida en $\mu A/cm^2$.

3.1.3. Observaciones

La resistencia a la polarización es una técnica rápida para la determinación de la velocidad de corrosión. A una velocidad de barrido de 0.1 mV/s para un intervalo de potencial de 50 mV se requiere menos de 10 minutos. La rapidez de las mediciones, permite que la Rp sea útil para experimentos tales como la evaluación de un inhibidor.

Dado que el potencial aplicado es muy pequeño, la superficie del espécimen no se ve afectada considerablemente por el experimento, por lo que es posible realizar más de una medición para la misma muestra.

Para obtener resultados más precisos, las constantes de Tafel, β_A y β_C , ser deben determinar de manera independiente, a partir de una curva de Tafel.

Experimentalmente, los datos de polarización lineal pueden exhibir una curvatura significativa dentro de 10-20 mV a partir del potencial de corrosión. Esta desviación de la linealidad está teóricamente reconocida por varios autores [48-50].

3.2. VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LA TÉCNICA DE RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN [51]

3.2.1. Ventajas

La determinación de las velocidades de corrosión como densidades de corriente ofrece una sensibilidad prácticamente ilimitada, dado que la velocidad medida es instantánea, a diferencia de otros procedimientos clásicos que sólo proporcionan una velocidad media de ataque.

La adecuada sensibilidad permite reproducir las condiciones de servicio, en diferentes sistemas reales metal/medio,.

Es una prueba relativamente rápida y precisa. Electroquímicamente, se puede llegar a una estimación de la velocidad de ataque en tiempos muy cortos.

3.2.2. Desventajas

Es necesario determinar las constantes de Tafel, β_a y β_c , de manera independiente, esto es, mediante la extrapolación de Tafel.

Es necesario que no se produzcan caídas óhmicas apreciables en las capas de los productos de corrosión que eventualmente puedan recubrir los electrodos o a través del electrolito.

3.3. IMPEDANCIA FARADAICA

3.3.1. Conceptos básicos [52-56]

La resistencia eléctrica es la habilidad de un elemento de un circuito eléctrico a resistir el flujo de una corriente. La ley de Ohm define la resistencia en términos de la relación voltaje, E , y corriente, I .

$$R = \frac{E}{I} \quad \dots(3.20)$$

La ecuación anterior, sin embargo, es aplicable solo a un elemento de un circuito en particular, el resistor ideal, el cual, posee ciertas características:

- Sigue la ley de Ohm en todos los niveles de corriente y potencial.
- El valor de la resistencia es independiente de la frecuencia.
- Las señales de corriente AC y el voltaje a través de un resistor están en fase una con otra.

En la realidad, los elementos de un circuito eléctrico poseen un comportamiento mucho más complejo, por lo que es necesario definir un concepto más completo acerca de la resistencia. La Impedancia, al igual que la resistencia, es la habilidad que presentan los elementos de un circuito eléctrico a resistir el flujo de una corriente eléctrica. La impedancia por otro lado, no se encuentra limitada por las propiedades antes citadas para un resistor ideal.

En la técnica de impedancia electroquímica, se mide la respuesta de un sistema (celda electroquímica), a la aplicación de una pequeña perturbación, impuesta mediante una señal de Corriente alterna, ca, ya sea en potencial o en corriente. Al aplicar un potencial sinusoidal, la respuesta será una corriente AC que contenga la frecuencia de excitación más sus armónicos. Esta señal en corriente puede ser analizada como una suma de funciones sinusoidales (serie de Fourier).

Debido al tamaño de la señal de excitación, el cual oscila entre 1 y 10 mV, se espera que la respuesta del sistema sea pseudo-lineal. En un sistema lineal o pseudo-lineal, la respuesta en corriente a un potencial sinusoidal será sinusoidal a la misma frecuencia, pero a diferente fase (ver Figura 3.4).

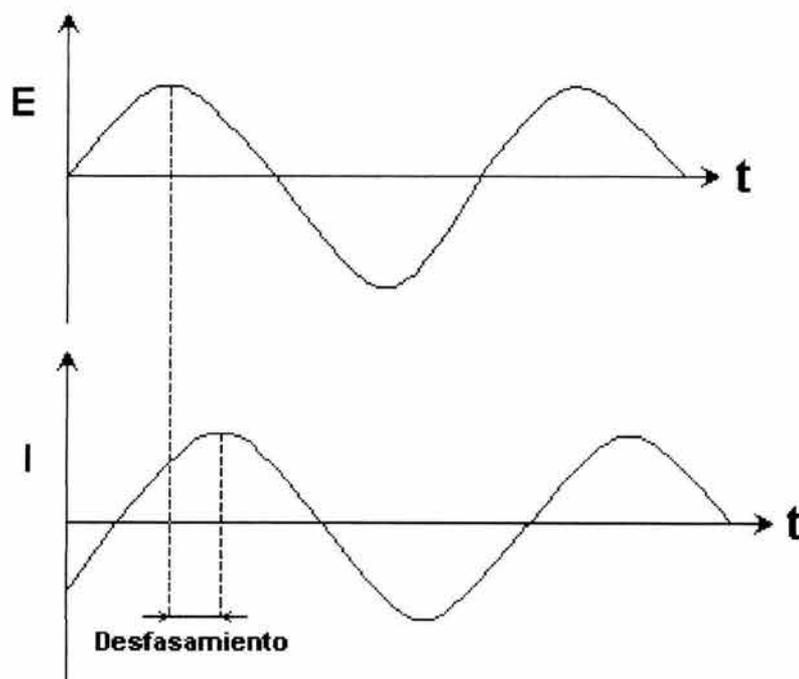


Figura 3.4. Respuesta sinusoidal en corriente para un sistema lineal, como respuesta a la aplicación de una señal en potencial.

Si se expresa la señal de excitación como una función del tiempo, se tiene:

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) \quad \dots(3.21)$$

$E(t)$ es el potencial al tiempo t , E_0 es la amplitud de la señal, y ω es la frecuencia radial. La relación entre la frecuencia radial ω (expresada en radianes/segundo), y la frecuencia f (expresada en Hertz), está dada por:

$$\omega = 2 \pi f \quad \dots(3.22)$$

En un sistema lineal, la señal de respuesta, I_1 esta desfasada (ϕ), y posee una amplitud diferente, I_0 :

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t - \phi) \quad \dots(3.23)$$

Sustituyendo las ecuaciones (3.21) y (3.23) en la ley de Ohm, se tiene:

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \cos(\omega t)}{I_0 \cos(\omega t - \phi)} = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t - \phi)} \quad \dots(3.24)$$

La impedancia por tanto se expresa en términos de la magnitud Z_0 y un ángulo de fase, ϕ . Al graficar la señal sinusoidal aplicada y la señal de respuesta sinusoidal, se obtiene una gráfica que muestra una Figura en forma de óvalo, conocida con el nombre de “Figura de Lissajous” (Figura 3.5).

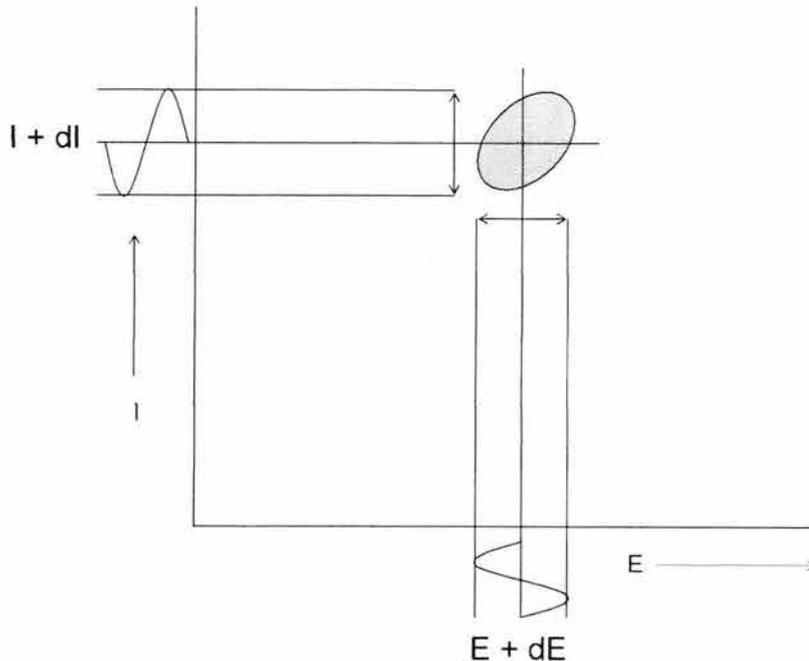


Figura 3.5. Obtención de la Figura de Lissajous a partir de la señal de entrada y salida en potencial y en corriente, respectivamente.

Utilizando la relación de Euler, se tiene:

$$\exp(j\phi) = \cos\phi + j\sen\phi \quad \dots(3.25)$$

Es posible expresar la impedancia como una función compleja, en la cual el potencial se describe como:

$$E(t) = E_0 \exp(j\omega t) \quad \dots(3.26)$$

y la respuesta en corriente como:

$$I(t) = I_0 \exp(j\omega t - j\phi) \quad \dots(3.27)$$

Ahora se expresa la impedancia en términos de un número complejo:

$$Z = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(j\phi) = Z_0(\cos\phi + j\sen\phi) \quad \dots(3.28)$$

3.4. REPRESENTACIÓN DE LOS DATOS

3.4.1. Diagrama de Nyquist

A partir de la ecuación (3.28), se observa que la expresión Z_0 esta compuesta de una parte real y una imaginaria. Al graficar la parte real en el eje de las x's y la parte imaginaria en el eje de las y's se obtiene el diagrama denominado de "Nyquist". La parte imaginaria es por tanto negativa en el diagrama. Cada punto en el diagrama representa la impedancia a una frecuencia determinada.

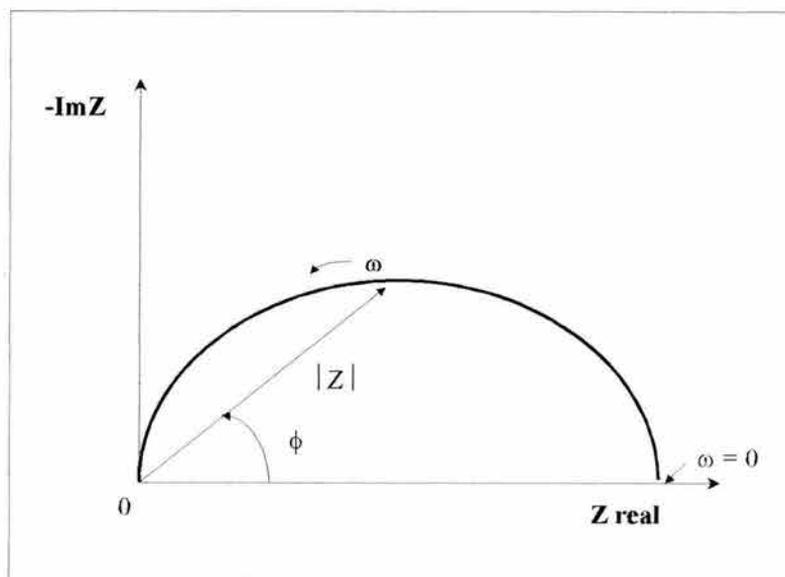


Figura 3.6. Diagrama de Nyquist, Impedancia real vs. Impedancia Imaginaria.

En la Figura 3.6, se observa que los datos de baja frecuencia se localizan en el lado derecho del diagrama y los de altas frecuencia a la izquierda del mismo. Sobre el diagrama de Nyquist, la impedancia puede representarse como un vector de magnitud $[Z]$, el ángulo entre éste y el eje x es ϕ , donde: $\phi = \arctan(Z)$. En este diagrama, es posible determinar el valor de la resistencia de la solución, al leer el valor de la intersección del diagrama con la Z real a elevadas frecuencias, esto es, cerca del origen. Por otra parte, a valores de bajas frecuencias, la intersección del diagrama con el eje Z real es igual a la suma de la resistencia de la solución mas la resistencia a la polarización del electrodo. Por lo que la resistencia a la polarización (ó resistencia a la transferencia de carga), será igual al diámetro del semicírculo.

El diagrama de Nyquist se obtiene a partir de un circuito como el que se muestra en la Figura 3.7. El semicírculo en el diagrama es característico de una constante de tiempo. En general, los diagramas de impedancia pueden presentar más de una constante de tiempo.

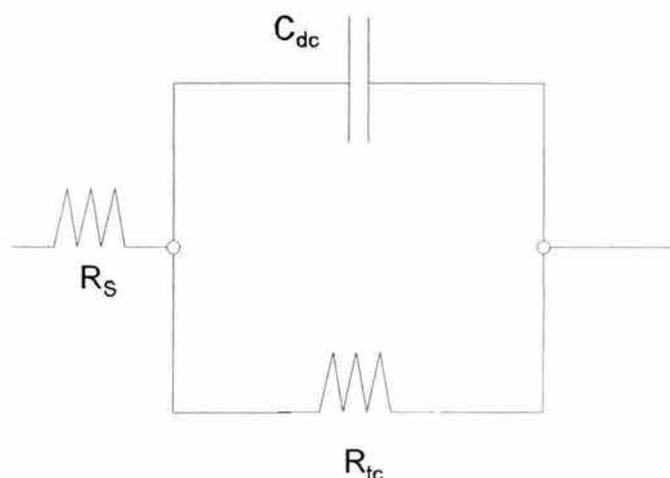


Figura 3.7. Circuito equivalente con una constante de tiempo. El circuito está formado por la resistencia de la solución, R_s , la capacitancia de la doble capa electroquímica, C_{dc} y la resistencia a la transferencia de carga R_{tc}

3.4.2. Diagrama de Bode

Otra representación característica de los resultados obtenidos por impedancia es el diagrama de Bode, en el cual se grafica en el eje de las x 's el logaritmo de la frecuencia, en tanto que en el eje de las y 's se grafica tanto el \log de (Z) , como el valor del ángulo de fase. A diferencia del diagrama de Nyquist, el de Bode sí ofrece información explícita acerca de los valores de frecuencia en un punto determinado.

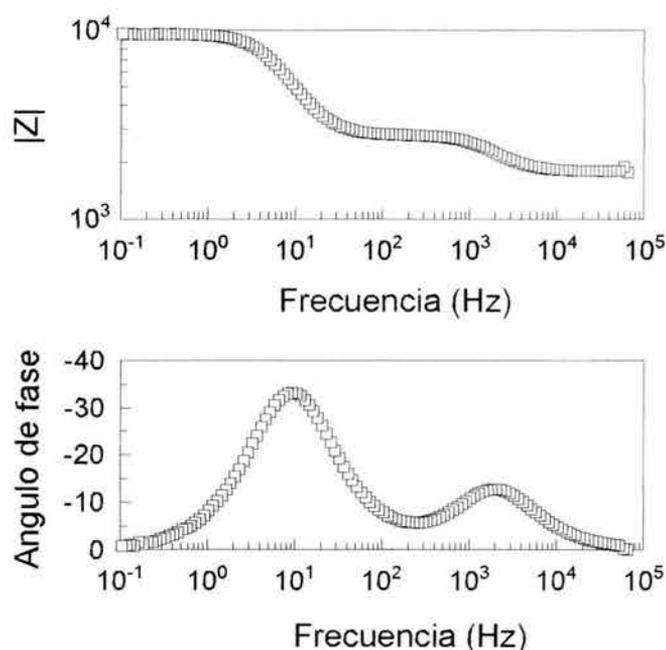


Figura 3.8. Diagrama de Bode. Se obtiene al graficar el módulo de la impedancia $[Z]$, y el ángulo de fase vs. el logaritmo de la Frecuencia.

A partir de este diagrama, también es posible realizar una determinación de los valores correspondientes a la resistencia de la solución, R_S y de la resistencia a la transferencia, R_{tc} , al hacerse una lectura directa sobre el eje del \log de (Z) .

3.4.3. ELEMENTOS DE CIRCUITOS ELÉCTRICOS

Con el fin de analizar la variación de la impedancia en una celda electroquímica, es conveniente considerar un circuito equivalente, CE, es cual, se forma mediante la combinación de ciertos elementos de circuitos eléctricos (resistores, capacitores, inductores, etc), los cuales, se comportan de manera similar a un electrodo que se corroe. El circuito equivalente de Randles [57], es uno de los más ampliamente utilizados (Figura 3.7). Este circuito está formado por una resistencia, R_S , la cual, representa la resistencia de la solución, en combinación con un resistor, R_{tc} y un capacitor en paralelo, C_{dc} , los cuales, representan la interfase que se corroe.

C_{dc} es la capacitancia de la doble capa electroquímica que resulta del ordenamiento de los iones adsorbidos y las moléculas de agua, en tanto, R_{tc} es la resistencia a la transferencia de carga. En un sistema controlado por activación, R_{tc} , representa la velocidad de la reacción de corrosión y es una medida de la transferencia de electrones a través de la interfase. En términos del diagrama de Nyquist, el comportamiento de este CE se presenta en la Figura 3.9.

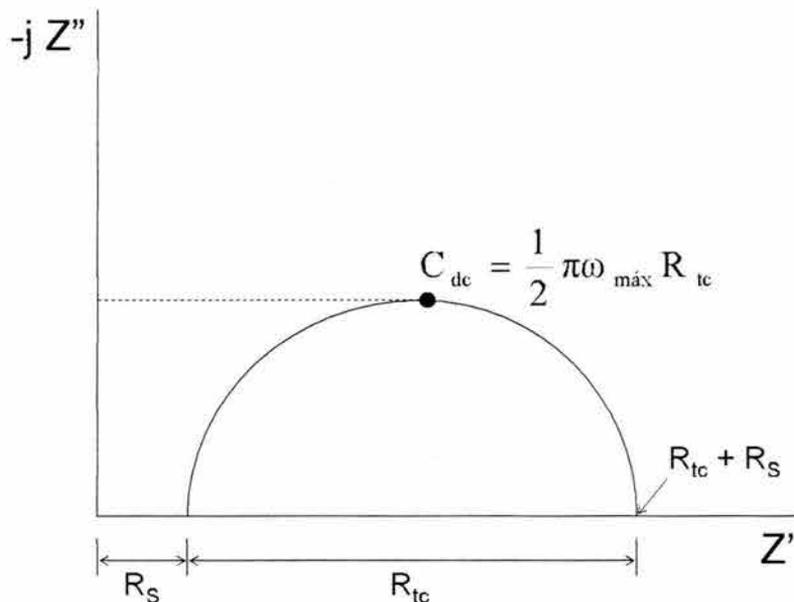


Figura 3.9. Diagrama de Nyquist para el circuito de Randles. Las intercepciones con el eje Z' a altas y bajas frecuencias son respectivamente: R_S y R_{tc} .

Es poco probable que en la práctica se presente un caso como el que describe el circuito de Randles, ya que en general, también se presentan efectos debidos a la concentración. Para representar tales efectos, es necesario incluir en un circuito de Randles, el elemento de Warburg [58], W , en serie con la R_{tc} como se muestra en la Figura 3.10.

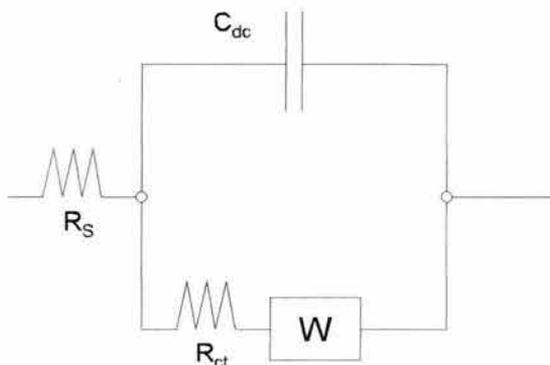


Figura 3.10. Circuito equivalente de Randles con la adición de un elemento de Warburg, W , el cual, esta en serie con la resistencia a la transferencia de carga.

El elemento de Warburg, describe la impedancia relacionada al proceso de difusión causado por un gradiente de concentración, esta impedancia se expresa en términos de un número complejo como sigue:

$$W = \sigma\omega^{\frac{1}{2}} - j\sigma\omega^{\frac{1}{2}} \quad \dots(3.29)$$

Donde:

ω = frecuencia angular (rad/s)

σ = el coeficiente de Warburg y esta dado por:

$$\sigma = \frac{RT}{n^2F^2\sqrt{2}} \left(\frac{1}{D_{Ox}^{\frac{1}{2}}C_{Ox}} + \frac{1}{D_R^{\frac{1}{2}}C_R} \right) \quad \dots(3.30)$$

Donde:

R = constante universal de los gases

T = Temperatura

N = número de electrones intercambiados

F = constante de Faraday

D_{Ox} = Coeficiente de difusión de las especies oxidadas

C_{Ox} = Concentración de las especies oxidadas

D_R = Coeficiente de difusión de las especies reducidas

C_R = Concentración de las especies reducidas

Para la ecuación 3.29, a cualquier frecuencia, ω , las componentes real e imaginaria de la impedancia de Warburg son iguales y proporcionales a $\omega^{-1/2}$. En un diagrama de Nyquist, esta impedancia esta representada por una línea recta con pendiente $\sim 45^\circ$ (Figura 3.11). A altas frecuencias, el término $\omega^{-1/2}$ es muy pequeño, dado que la impedancia de Warburg describe un proceso de transferencia de masa que involucra la difusión iónica, solo puede ser observado a bajas frecuencias (Figura 3.11).

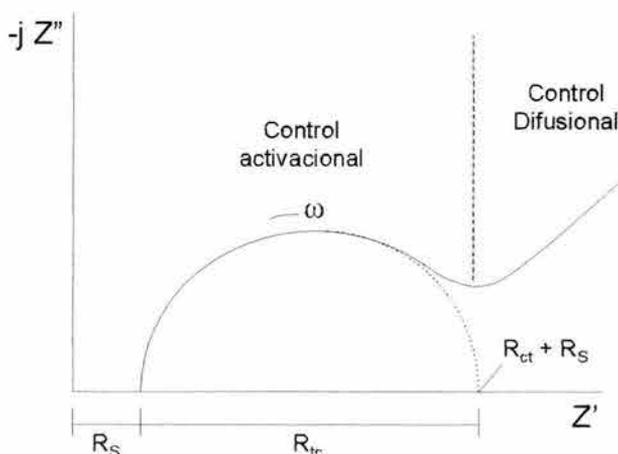


Figura 3.11. Diagrama de Nyquist para el circuito equivalente de la Figura 3.10. en él, se observan dos procesos diferentes: a altas frecuencias un proceso activacional en tanto que, a bajas frecuencias se observa un proceso difusional.

Es práctica común que los datos de impedancia sean analizados mediante circuitos eléctricos equivalentes [59-60]. La mayoría de los elementos de estos circuitos son: resistores, capacitores e inductores, los cuales a su vez representan las contribuciones particulares del sistema, por ejemplo un resistor simula la resistencia de un electrolito. En la siguiente tabla se listan algunos de estos elementos, la ecuación que relaciona el voltaje y la corriente y la expresión para el cálculo de la impedancia.

Componente	Corriente vs. Voltaje	Impedancia
Resistor	$E = IR$	$Z = R$
Inductor	$E = L \frac{dI}{dt}$	$Z = j\omega L$
Capacitor	$I = C \frac{dE}{dt}$	$Z = \frac{1}{j\omega C}$

Tabla 3.1. Algunos elementos eléctricos y la función de impedancia para ellos.

De la Tabla 3.1, es posible observar que: en un resistor la impedancia es independiente de la frecuencia, por tanto la corriente siempre se encuentra en fase con el voltaje. En un inductor, en cambio, la impedancia se incrementa en tanto se incrementa la frecuencia. Un inductor tiene un componente de impedancia imaginario, por lo que la corriente en él estará desfasada 90° con respecto al voltaje. En un capacitor, la impedancia disminuye a medida que la frecuencia aumenta. Un capacitor tiene un componente imaginario para la impedancia, por lo que la corriente estará desfasada -90° con respecto al voltaje.

3.4.4. Elemento de fase constante

Es práctica común, que para ajustar los datos de un espectro de impedancia que presenta cierta “depresión”, se utilice un elemento de fase constante, CPE (por sus siglas en inglés). Este CPE es en realidad una expresión matemática que puede representar a varios elementos de un circuito eléctrico. La impedancia de un CPE esta dada por la siguiente expresión [61]:

$$Z_{CPE} = Z_0(j\omega)^{-n} \quad \dots(3.31)$$

De acuerdo a esta expresión, cuando $n = 0$, el CPE se comporta como un resistor donde; $R = Z_0$. Si $n = 1$, el CPE se comporta como un capacitor con $C = Z_0^{-1}$. Sin embargo, debido a que el origen físico de la depresión de los espectros de impedancia no se conoce con certeza, el parámetro n también carece de claridad, hasta el momento. En términos prácticos, se considera que: cuando $n > 0.8$ el CPE se comporta como un capacitor. La Figura 3.12, muestra la variación de los diagramas de Nyquist obtenidos mediante la utilización de un CPE con diferentes valores para n .

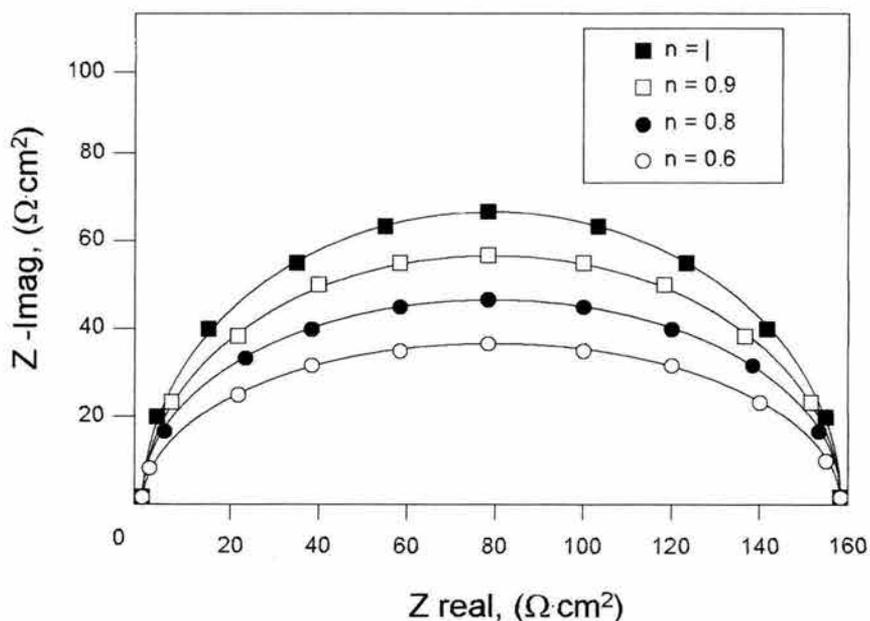


Figura 3.12. Diferentes espectros de impedancia, obtenidos mediante la utilización de un CPE con diferentes valores para n.

3.5. Análisis de los circuitos equivalentes, CEs

A continuación se describe un breve análisis de los circuitos equivalentes utilizados en el presente trabajo. Este análisis incluye la determinación de las expresiones que permiten calcular la impedancia total para cada circuito. La Figura 3.13, muestra los tres diferentes circuitos utilizados.

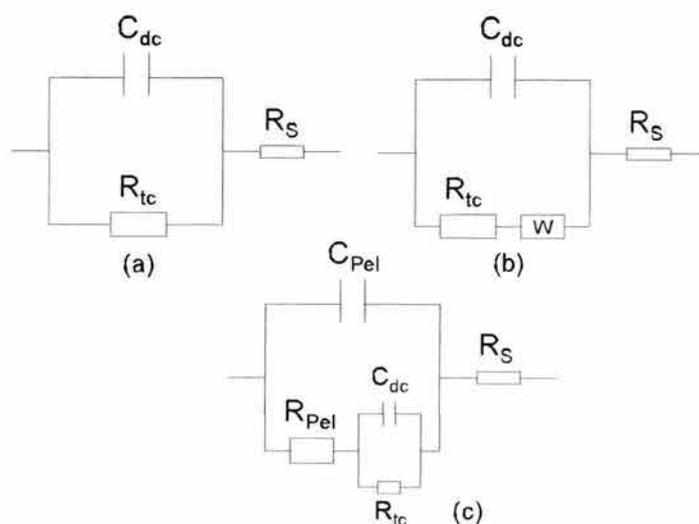


Figura 3.13. circuitos equivalentes utilizados en el presente trabajo. a) de Randles, b) de Randles con un elemento de Warburg y c) un circuito con dos constantes de tiempo.

a) La impedancia total para este circuito esta dada por [62]:

$$Z = R_s + \left[\frac{1}{R_{ct}} + j\omega C_{dc} \right] \quad \dots(3.32)$$

Donde: $\frac{1}{R_{ct}}$ y $j\omega C$ son las admitancias de R_{tc} y de C_{dc} respectivamente. Realizando la suma de la ecuación (3.32) y tomando el recíproco del segundo término se tiene se tiene:

$$Z = R_s + \left[\frac{R_{ct}}{1 + j\omega C_{dc} R_{tc}} \right] \quad \dots(3.33)$$

Multiplicando el segundo término de la expresión (3.33) por el conjugado; $1 - j\omega C_{dc} R_{tc}$, se tiene:

$$Z_{Total} = R_s + \left[\frac{R_{ct}}{1 + j\omega C_{dc} R_{tc}} \right] \frac{(1 - j\omega C_{dc} R_{tc})}{(1 - j\omega C_{dc} R_{tc})} = R_s + \left[\frac{R_{ct} - j\omega C_{dc} R_{tc}^2}{1 - j^2 \omega^2 C_{dc}^2 R_{tc}^2} \right] \quad \dots(3.34)$$

Dado que $j^2 = -1$:

$$Z_{Total} = R_s + \left[\frac{R_{tc}}{1 + \omega^2 C_{dc}^2 R_{tc}^2} - \frac{j\omega C_{dc} R_{tc}^2}{1 + \omega^2 C_{dc}^2 R_{tc}^2} \right] \quad \dots(3.35)$$

que es la expresión para la impedancia del circuito a).

b) La impedancia total para este circuito esta dada por:

$$Z = R_s + \left[\frac{1}{(R + Z_w)^{-1} + j\omega C} \right] \quad \dots(3.36)$$

Donde: $R = R_{tc}$ y $C = C_{dc}$. Multiplicando es segundo término de esta expresión, se tiene:

$$Z = R_s + \left[\frac{1}{(R + Z_w)^{-1} + j\omega C} \right] \left[\frac{(R + Z_w)^{-1} - j\omega C}{(R + Z_w)^{-1} - j\omega C} \right] \quad \dots(3.37)$$

Desarrollando los términos se llega a la expresión:

$$Z = R_s + \frac{R + Z_w}{1 + \omega^2 C^2 (R + Z_w)^2} - \frac{j\omega C (R + Z_w)^2}{1 + \omega^2 C^2 (R + Z_w)^2} \quad \dots(3.38)$$

Sustituyendo $Z_w = \sigma\omega^{-\frac{1}{2}} - j\sigma\omega^{-\frac{1}{2}}$ en (3.38), se llega a las expresiones par Z' y Z'' , impedancia real e imaginaria, respectivamente:

$$Z = R_s + \frac{(R + \sigma\omega^{-\frac{1}{2}})}{\left[(1 + \sigma\omega^{\frac{1}{2}}C)^2 + \omega^2 C^2 (R + \sigma\omega^{-\frac{1}{2}})^2 \right]} \quad \dots(3.39)$$

$$Z = R_s + \frac{\omega C (R + \sigma\omega^{-\frac{1}{2}})^2 + \sigma\omega^{-\frac{1}{2}} (1 + \sigma\omega^{\frac{1}{2}}C)}{\left[(1 + \sigma\omega^{\frac{1}{2}}C)^2 + \omega^2 C^2 (R + \sigma\omega^{-\frac{1}{2}})^2 \right]} \quad \dots(3.40)$$

Donde σ está dado por:

$$\sigma = \left(\frac{RT}{\sqrt{2n^2F^2}} \right) \left(\frac{1}{C_{OX} D_{OX}^{\frac{1}{2}}} + \frac{1}{C_{Red} D_{Red}^{\frac{1}{2}}} \right) \quad \dots(3.41)$$

De aquí, se desprenden dos casos:

Cuando $\omega \rightarrow 0$. En este caso, los términos de mayor orden que $\omega^{1/2}$ son insignificantes y Z' y Z'' se reducen a: $Z_{\omega \rightarrow 0} = R_s + R + \sigma\omega^{-\frac{1}{2}}$ y $Z_{\omega \rightarrow \infty} = 2\sigma^2 C + \sigma\omega^{-\frac{1}{2}}$, igualando ambas ecuaciones se tiene: $Z_{\omega \rightarrow 0}^1 = 2\sigma^2 C - R_s - R + Z_{\omega \rightarrow 0}^R$ que describe una relación lineal con pendiente 45° y cuya extrapolación intercepta en:

$$R_s + R - 2\sigma^2 C \quad \dots(3.42)$$

Cuando $\omega \rightarrow \infty$, en este caso $R + \sigma\omega^{-1/2} \approx R$ con lo que se tiene:

$$Z_{\omega \rightarrow \infty}^R = \frac{R_s + R}{(1 + \omega^2 C^2 R^2)} \quad \dots(3.43)$$

$$Z_{\omega \rightarrow \infty}^1 = \frac{\omega C R^2}{(1 + \omega^2 C^2 R^2)} \quad \dots(3.44)$$

Para el caso c), la impedancia total esta dada por:

$$Z = R_s + \left[\left(\frac{1}{R_{pel}} + j\omega C_{pel} \right) + \left(\frac{1}{R_{te}} + j\omega C_{dc} \right) \right] \quad \dots(3.45)$$

Realizando la operación de suma, se tiene:

$$Z = R_s + \left[\left(\frac{1 + j\omega C_{pel} R_{pel}}{R_{pel}} \right) + \left(\frac{1 + j\omega C_{dc} R_{tc}}{R_{tc}} \right) \right] \quad \dots(3.46)$$

Tomando el recíproco de esta expresión, la ecuación 3.46 se transforma en:

$$Z = R_s + \left[\left(\frac{R_{pel}}{1 + j\omega C_{pel} R_{pel}} \right) + \left(\frac{R_{tc}}{1 + j\omega C_{dc} R_{tc}} \right) \right] \quad \dots(3.47)$$

Multiplicando el segundo término de la expresión por el conjugado; $1 - j\omega C_{pel} R_{pel}$ y $1 - j\omega C_{dc} R_{dc}$ y dado que $j^2 = -1$, se tiene:

$$Z = R_s + \left[\left(\frac{R_{pel} - j\omega C_{pel} R_{pel}}{1 - j^2 \omega^2 C_{pel}^2 R_{pel}^2} \right) + \left(\frac{R_{tc} - j\omega C_{dc} R_{tc}}{1 - j^2 \omega^2 C_{dc}^2 R_{tc}^2} \right) \right] \quad \dots(3.48)$$

Finalmente, esta expresión en su parte real e imaginaria es:

$$Z = R_s + \left[\left(\frac{R_{pel}}{1 + \omega^2 C_{pel}^2 R_{pel}^2} - j \frac{\omega C_{pel} R_{pel}}{1 + \omega^2 C_{pel}^2 R_{pel}^2} \right) + \left(\frac{R_{tc}}{1 + \omega^2 C_{dc}^2 R_{tc}^2} - j \frac{j\omega C_{dc} R_{tc}}{1 + \omega^2 C_{dc}^2 R_{tc}^2} \right) \right] \quad \dots(3.49)$$

3.6. RUIDO ELECTROQUÍMICO [63-67]

Ruido electroquímico (**RE**), es el término utilizado para caracterizar las fluctuaciones aleatorias (sin excitar al sistema), en corriente y/o en potencial, las cuales, que tienen lugar en un proceso electroquímico (Figura 3.14). Los niveles de ruido electroquímico en corrosión y particularmente en corrosión localizada, son significativamente mayores que los observados en sistemas redox.

El RE asociado a la corrosión, es el resultado de pulsos estocásticos (aleatorios) de corriente, generados por ejemplo; por la repentina ruptura de una capa sobre la superficie del metal, la propagación de una grieta, o eventos discretos que involucran la disolución de un metal, etc. El tratado teórico del fenómeno de RE se encuentra aún en desarrollo, sin embargo, se han tenido extraordinarios avances que permite su aplicación en estudios de carácter científico, y en las aplicaciones en el monitoreo de la corrosión.

El uso de las medidas de RE posee considerables ventajas: las mediciones no involucran la aplicación de una perturbación externa al sistema de corrosión en estudio, por lo cual puede ser aplicado al monitoreo de estructuras reales.

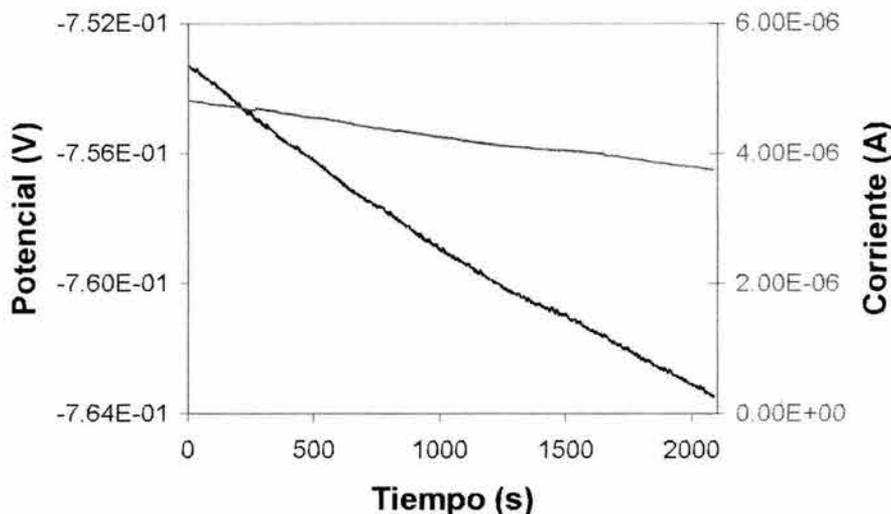


Figura 3.14. Ruido en potencial (negro) y en corriente (azul), para una muestra de acero API X-70, inmerso en una solución de 3% NaCl.

Los instrumentos para realizar las mediciones son razonablemente simples en particular con la facilidad de la adquisición y manipulación de datos usando una computadora. En procesos de corrosión localizada, la cual en general puede ser difícilmente monitoreada por otras técnicas, tiende a generar señales de ruido, particularmente de intensidad significativa y/o características.

Por otro lado, en muchos casos, a partir del análisis de las señales y su tratamiento en conjunto con evidencia de la morfología de corrosión resultante, el mecanismo de corrosión puede ser elucidado y es posible obtener información acerca de la velocidad de corrosión.

3.6.1. Proceso de generación de ruido [63]

El punto de partida para el desarrollo de la técnica de ruido electroquímico (RE), consiste en un análisis teórico del ruido asociado con una ocurrencia aleatoria, un leve pulso de carga, con la ocurrencia de cada evento siendo independiente de cualquier otro. Esto es conocido como un proceso de Poisson, y el ejemplo más simple de ello es el flujo de una corriente electrónica, en el cual, cada evento consiste en el paso de un electrón individual a través de un circuito. Si se define el ruido en corriente, I_n , como la corriente instantánea menos la corriente promedio, es posible demostrar que el ruido en corriente está dado por:

$$\overline{I_n^2} = 2eIb \quad \dots(3.50)$$

Donde:

$\overline{I_n^2}$ = raíz del ruido promedio en corriente

e = la carga del electrón

I = la corriente promedio

b = ancho de banda de la medición

El resultado de este proceso es conocido como "shot noise" el cual es una mínima cantidad de ruido en corriente asociada al flujo de corriente. Considerando una reacción electroquímica, y considerando que es posible tratar el fenómeno de la disolución como una serie de pequeños eventos, se puede utilizar un análisis similar al anterior, para predecir el ruido en corriente.

$$\overline{I_n^2} = 2qIb \quad \dots(3.51)$$

Donde:

q = carga en cada evento en la disolución

Si un evento en la disolución tiene una duración significativa, el ruido a altas frecuencias (donde el período se vuelve menor a la duración del evento), caerá debido a la reacciones individuales (por ejemplo, la carga se volverá un número de veces de los electrones involucrados en la reacción).

La pendiente del espectro de potencia para las bajas y altas frecuencia será una función de la forma de los transitorios asociados con los eventos individuales, sin embargo, la pendiente será distinguible únicamente si q corresponde a un número considerable de electrones.

3.6.2. Fuentes de ruido

Las fuentes de ruido electroquímico dependen de las circunstancias particulares de un sistema bajo corrosión, estas pueden ser:

El resultado de efectos mecánicos o esfuerzos combinados $\left\{ \begin{array}{l} \text{Propagación de grietas} \\ \text{Abrasión} \\ \text{Corrosión bajo tensión} \end{array} \right.$

El resultado de efectos químicos $\left\{ \begin{array}{l} \text{Adsorción} \\ \text{ruptura de una capa pasiva} \\ \text{Picaduras} \end{array} \right.$

3.6.3. Corrosión Uniforme

La corrosión uniforme se esperaría que estuviera libre de ruido, con los átomos ionizados dejando la superficie del metal a una velocidad uniforme. Sin embargo, aún en un proceso perfectamente homogéneo, se tendrán algún tipo de fluctuaciones. Más aún, existe un número de mecanismos para los cuales se puede esperar que; aún para un proceso de disolución uniforme ocurrirá como una serie de eventos discretos. Para un proceso de

disolución uniforme, se espera que el valor de q corresponda a la carga liberada por 10^2 a 10^6 átomos.

3.6.4. Corrosión por picaduras.

El proceso de corrosión por picaduras se ubica frecuentemente como el resultado de la nucleación y propagación de picaduras [63], incrementando con ello los transitorios de corriente con duración de incluso 1 segundo, e involucrando cargas del orden de 10^{-6} C (que corresponden a 10^{12} átomos aproximadamente). Por tanto, el ruido asociado con las picaduras, es mucho más grande comparado con el observado en corrosión uniforme.

3.7. MEDIDAS DE RUIDO ELECTROQUÍMICO

3.7.1. Configuración de la celda

Existen en general dos arreglos diferentes para las mediciones de RE:

- El ruido en potencial de una muestra, medido en relación a un electrodo de referencia.
- El ruido en corriente entre un par de electrodos “nominalmente idénticos”.

Es posible incluso, combinar éstas técnicas midiendo el ruido en corriente entre dos electrodos idénticos y al mismo tiempo medir el ruido en potencial de los electrodos en relación a un electrodo de referencia.

La mayoría del ruido generado electroquímicamente tiene lugar a frecuencias relativamente bajas (del orden de 1 Hz o incluso menores).

3.7.2. Interpretación de los datos de RE

Los métodos estándar de análisis son utilizados para mostrar los datos de ruido como espectro (Figura 3.15), estos son representaciones de la serie de tiempo como promedios en el dominio de la frecuencia. Existen dos procedimientos matemáticos utilizados para convertir la series de tiempo a espectros en el dominio de la frecuencia, estos son: la transformada rápida de Fourier (FFT) y el método de máxima entropía (MEM), ambas abreviaturas provienen del inglés.

El método de la FFT, se utiliza ampliamente en muchas ramas de la ingeniería y la ciencia, el cual produce de alguna manera un espectro más "ruidoso" y es apropiado para señales repetitivas, con un razonable número de puntos muestra ($> 1040, 2080$). El MEM, desarrollado para analizar un número determinado de puntos en estudios geofísicos, utiliza coeficientes filtro para describir los datos. El MEM produce curvas espectrales más “suavizadas”, de las cuales, las pendientes y las frecuencias características pueden ser fácilmente evaluadas.

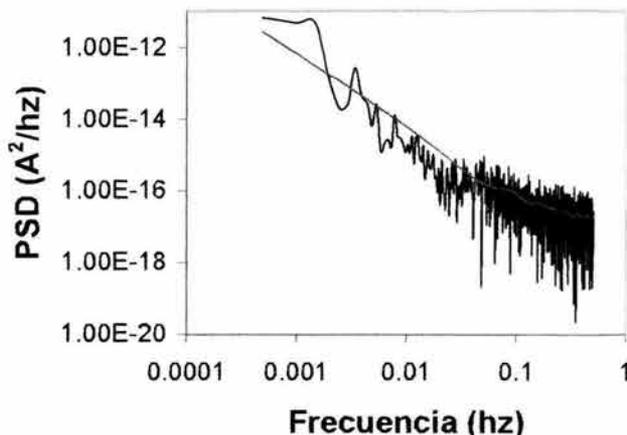


Figura 3.15. Espectro de potencia para el acero API X-70 en una solución de NaCl con 100 ppm de H₂S, se observan ambos métodos de análisis, en negro el método de FFT.

Los espectros de ruido son representados como espectros de potencia (power spectral density PSD), o gráficas de amplitud (dB). En ambos casos el log de la frecuencia (Hz), se grafica contra log PSD (V/Hz o A/Hz) o contra la amplitud (dB), como log PSA (power spectral amplitud V/ $\sqrt{\text{Hz}}$ o A/ $\sqrt{\text{Hz}}$).

3.7.3. Relación entre ruido en potencial y ruido en corriente

El proceso fundamental que genera ruido electroquímico, es el que se refiere a las fluctuaciones en la velocidad de las reacciones electroquímicas. Este proceso esencialmente genera ruido en corriente. Por ejemplo, cuando una picadura nuclea y se propaga, crea un transitorio en corriente. En general, puede decirse que el proceso anódico es el responsable por el ruido en corriente, aún cuando en sistemas reales el caso no es tan simple.

Si se ignoran los efectos de la resistencia de la solución, la impedancia de la interfase metal-solución a bajas frecuencias está dada por la resistencia a la polarización, R_p .

$\sqrt{E_n^2} = \sqrt{I_n^2} \cdot R_p$, despejando a R_p , se tiene:

$$R_p = \frac{\sqrt{E_n^2}}{\sqrt{I_n^2}} \quad \dots(3.52)$$

Por lo que es posible estimar R_p , al dividir el ruido en potencial entre el ruido en corriente (la desviación estándar de ambos). El parámetro resultante es conocido como la resistencia de ruido electroquímico y varios estudios [68-70], han mostrado que proporciona una buena indicación de la velocidad de corrosión, tomando en cuenta que la resistencia de la solución es pequeña, en comparación con la resistencia a la transferencia de carga.

CAPÍTULO IV ...

4.1. ÁCIDO SULFHÍDRICO (H₂S)

En 1893 Gautier [71] estableció que el H₂S es uno de los productos de la putrefacción de la materia orgánica, más tarde, Beijerinck [72] demostró la existencia de un tipo de bacteria que era capaz de reducir los sulfatos a H₂S y fue así como se inició la compleja interacción entre las disciplinas de la química, la biología y la geología.

Durante la primera parte del siglo 20 no se tuvo un gran avance en el estudio de la formación de los sulfuros de hierro. En 1912, Doss [73] describió el mineral llamado “Melnikovita” encontrado en el estado de Melnikov en Rusia. Doss supuso que la pirita se formaba mediante la transformación de la troilita (gel) en melnikovita y finalmente en pirita. Este trabajo se ignoró hasta la década de los 60's cuando la melnikovita fue descrita como una mezcla negra de pirita y una sustancia desconocida que formaba depósitos minerales. Para esta época, el trabajo más reconocido en el mundo de la investigación fue el de Allen et al. [74] en el cual definen la formación de tres fases para el sistema azufre-hierro; la pirita, la marcasita y la pirrotita.

4.1.1. TERMODINÁMICA DEL H₂S EN SOLUCIONES ACUOSAS

4.1.2. Solubilidad del H₂S en agua y en agua de mar

Un aspecto crítico en el análisis de la formación de los diferentes sulfuros de hierro, es la química del sistema H₂S y otros compuestos inorgánicos de azufre en soluciones diluidas y en agua de mar. La química del H₂S no es muy distinta de la del ácido carbónico. Las primeras consideraciones son la solubilidad del gas y la disociación diprótica resultante.



La solubilidad del H₂S en agua y en agua de mar ha sido determinada por un gran número de autores, de los cuales el trabajo de Douabul y Riley [75] es uno de los más extensos. En él, se determinó que la solubilidad del H₂S disminuye con el incremento de la temperatura y de la salinidad. La solubilidad de un gas en agua y agua de mar se puede determinar mediante la ecuación:

$$\ln K_0 = -41.0563 + 66.4005 \left[\frac{100}{T} \right] + 15.1060 \ln \left[\frac{T}{100} \right] + \text{S} \left[-0.60583 + 0.379753 (T/100) - 0.60234 (T/100)^2 \right] \quad \dots(4.4)$$

Donde:

S = la salinidad

T = temperatura

K_0 = Solubilidad del gas

De este trabajo junto con el de Millero y Schreiber [76] se concluye que dado que el coeficiente de actividad del H_2S en agua de mar es cercano a la unidad, la interacción del H_2S con la mayoría de las sales del agua de mar será prácticamente nula.

4.1.3. Ionización del H_2S

El H_2S se puede disociar dos veces en soluciones acuosas como un ácido diprótico. Varios autores han determinado el valor de la primera constante de ionización (K_1). Almgren et al. [77] realizó una recopilación en donde propone los valores en términos de pK_1 que a continuación se tabulan:

Valor del pK_1	Autor(es)	Referencia
7.07	Tumanova et al. 1957	[78]
7.06	Loy y Himmelblau 1961	[79]
7.05	Ringbom 1953	[80]
7.04	Bruner y Zawadki 1909 Thiel y Gessner 1914	[81]
7.02	Ellis y Golding 1959	[82]
7.00	Goates 1952	[83]
6.00	Kubli 1946 Konopik y Lebel 1949	[84]
6.98	Khodakovskii et al. 1965	[85]
6.97	Wright y Maass 1932 Kapustinskii 1940	[86]
6.96	Latimer (1952)	[87]
7.01±0.02	Promedio	

Tabla 4.1. Valores para la constante de ionización en términos del pK_1 del H_2S en agua a 25°C.

El valor de K_1 se relaciona con las concentraciones y los coeficientes de actividad mediante la expresión:



Cuya constante de equilibrio en términos de las concentraciones, se expresa:

$$K_1 = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} \quad \dots(4.3)$$

En términos de las actividades en lugar de las concentraciones, se tiene:

$$K_1 = \frac{a_{H^+} a_{HS^-}}{a_{H_2S}} \quad \dots(4.4)$$

Los valores experimentales para la segunda constante de ionización del H₂S no coinciden tanto como los valores para de la primera constante, Goldhaber y Kaplan [88] resumen en la siguiente tabla los valores para esta constante así como el método de obtención de la misma.

Valor del pK ₂	Método	Referencia
12.44	Potenciométrico	Kubli 1946 [84]
13.10	Colorimétrico	Konopik y Lebrél 1949 [89]
14.10	Espectrofotométrico	Ellis y Golding 1959 [82]
14.15	Potenciométrico	Widmer y Schwarzenbach 1964 [90]
14.0	Espectrofotométrico	Ellis y Milestone 1967 [91]
17.1	Espectrofotométrico	Giggenbach 1971 [92]
14.92	Solubilidad	Knox 1906 [93]
13.78	Potenciométrico	Maronny 1959 [94]
13.85	Espectrofotométrico	Muhammad y Sundarahm 1961 [95]
13.78 ± 0.74	Promedio	---

Tabla 4.2. Valores para la constante de ionización pK₂ del H₂S en agua a 25°C.

Si se toma para K₁ el valor de 1.1 X 10⁻⁷ que corresponde al valor propuesto por Latimer (tabla 4.1), la cantidad de H₂S que se ioniza es muy pequeña en comparación con la concentración original de H₂S. Por otra parte, las concentraciones de H⁺ y HS⁻ no se alteran significativamente por la ionización secundaria K₂ = 1.0 X 10⁻¹⁴ con lo que, para una solución que contiene 0.10 M de H₂S se tiene:



$$K_1 = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = 1.1 \times 10^{-7} \quad \dots(4.6)$$

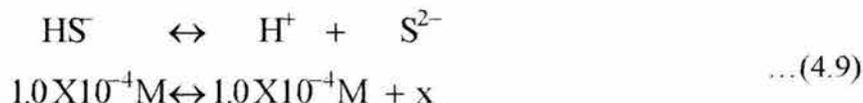
Sustituyendo en la expresión (4.5), se tiene:

$$\frac{x^2}{0.10} = 1.1 \times 10^{-7} \quad \dots(4.7)$$

De esta expresión, se obtiene el valor para x:

$$x = [\text{H}^+] = [\text{HS}^-] = 1.0 \times 10^{-4} \text{M} \quad \dots(4.8)$$

Lo anterior es válido para el caso en el que se tiene una solución básica donde: $[\text{H}^+] \ll 10^{-4}$. Es posible utilizar estos valores para determinar la concentración del S^{2-} para la segunda disociación del H_2S como sigue:



$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = 1.0 \times 10^{-14} \quad \dots(4.10)$$

Este valor para K_2 , corresponde al valor propuesto por Ellis y Milestone [91].

Sustituyendo en esta última expresión, se tiene:

$$\frac{[1 \times 10^{-4}][\text{S}^{2-}]}{[1 \times 10^{-4}]} = 1.0 \times 10^{-14} \text{M} \quad \dots(4.11)$$

$$[\text{S}^{2-}] = 1.0 \times 10^{-14} \text{M} \quad \dots(4.12)$$

La concentración del ion S^{2-} es igual a K_2 en cualquier solución de H_2S que no contenga iones derivados de otro electrolito. El producto de las expresiones para las dos ionizaciones del H_2S es la siguiente:

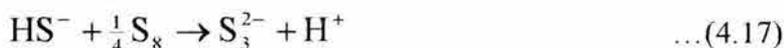
$$\left(\frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} \right) \left(\frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} \right) = K_1 K_2 \quad \dots(4.13)$$

$$\frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = (1.1 \times 10^{-7})(1.0 \times 10^{-14}) = 1.1 \times 10^{-21} \quad \dots(4.14)$$

Sin embargo, esta relación puede conducir a equivocaciones. Aparentemente, parece que ocurre un proceso en el cual se produce un ion sulfuro por cada dos iones de H^+ . sin embargo, la ionización del H_2S no ocurre de esta forma. En cualquier solución de H_2S la concentración de H^+ es mucho mayor que la concentración del ion sulfuro. La mayoría de las moléculas de H_2S que se ionizan lo hacen únicamente hasta el HS^- y los iones S^{2-} resultan solo de la ionización del ion secundario que constituye una pequeña cantidad de ellos en comparación con los demás iones. En resumen, a 25°C una solución 0.10M de H_2S estará saturada si:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[0.10]} = 1.1 \times 10^{-21} \text{ y } [\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}] = 1.1 \times 10^{-22} \quad \dots(4.15)$$

Con lo que puede determinarse a través de esta expresión la concentración del ion sulfuro para una solución cuyo pH sea conocido y que ha sido saturada con H_2S . Cuando el H_2S se burbujea en una solución libre de oxígeno disuelto, se forma una solución de color claro. Si la solución contiene O_2 y un pH entre 6 y 9, se puede generar una amplia variedad de colores verdosos, la intensidad del color depende de la concentración del ion sulfuro y esta relacionado con la formación de iones polisulfuro S_n^{2-} a través de interacción del S con el ion HS^- , de acuerdo con Boulegue y Michard [96] mediante las siguientes reacciones:



Las especies S_n^{2-} pueden reaccionar adicionalmente con H^+ para formar los complejos HS_n^{2-} :



Para un pH dado, la concentración total del ion sulfuro se puede calcular mediante la siguiente expresión :

$$S_T = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}] + [S_4^{2-}] + [HS_4^-] + [S_5^{2-}] + [S_6^{2-}] \quad \dots(4.23)$$

4.1.4. Sulfuros minerales de hierro

Los sulfuros minerales más comunes son; el FeS amorfo, el cual es posiblemente una fina mezcla de greigita y mackinawita, la mackinawita algunas veces citada como un sulfuro tetragonal o Kansita cuya composición química sugerida por Ward [97] es $Fe_{0.995-1.023}S$, la greigita Fe_3S_4 , y la pirita FeS_2 . El sulfuro amorfo, FeS, la mackinawita y la greigita, generalmente son solubles en HCl, por lo que ocasiones se les conoce también como los “ácidos volátiles de sulfuro” o simplemente sulfuros meta-estables de hierro.

4.1.4.1. Sulfuro de hierro amorfo, FeS

Este sulfuro se produce mediante la reacción entre el H_2S y los iones Fe^{2+} en soluciones acuosas con pH neutro. Su composición exacta así como sus propiedades han sido fuente de desacuerdos a través de los años.

En 1964, Berner [21] determinó que este compuesto era amorfo en base a la difracción de rayos-X y por la mayor solubilidad de éste en comparación con la mackinawita. Berner sugiere que este sulfuro puede ser una mezcla de granos finos de mackinawita y greigita. En 1969 Rickard [98] determinó picos característicos de la mackinawita. Kornicker [99] determinó que el FeS amorfo se transforma en mackinawita si se agita una solución saturada con H₂S en el transcurso de días a temperatura ambiente. Sweeney y Kaplan [100] encontraron que el precipitado inicial tiene una composición que fluctúa entre FeS_{0.87} y FeS_{0.92}, mientras Berner y Rickard [21,98] determinaron composiciones de hasta FeS_{1.1}. Sin embargo, es posible que todos estos desacuerdos se deban en gran medida a los diferentes métodos de preparación en sus respectivos estudios. En resumen, este sulfuro presenta una composición química muy similar a la de la mackinawita y posee una mayor solubilidad que ésta y es probablemente el compuesto que se forma previamente a la mackinawita.

4.1.4.2 Mackinawita

La mackinawita es un sulfuro tetragonal con deficiencia de azufre de hierro, FeS_{1-x}. Milton y Milton [101] describieron la aparición de este sulfuro mineral de la mina de Mackinaw en el estado de Washington, EU. La mackinawita es idéntica a otras fases descritas previamente como la Kansita Meyer et al., de tal forma que en la literatura todavía se manejan estos términos como sinónimos. En 1962, Berner identificó esta fase como un sulfuro tetragonal de hierro.

La estructura cristalina de la mackinawita es similar a la del FeSe (Figura 4.1), de acuerdo a Kuovo et al. [102]. Esta formada por un arreglo distorsionado cúbico compacto de átomos de azufre con los de hierro en los intersticios tetraédricos y vacancias en los espacios octaédricos más grandes.

Taylor y Finger [103] han encontrado evidencia cristalográfica que confirma las suposiciones analíticas de que la mackinawita es un sulfuro con deficiencia de azufre. Es el primer mineral que demuestra este fenómeno. La cantidad de enlaces metal-metal en la estructura tiene una pequeña separación, lo cual puede reducir la fuerza de los enlaces y dejar libre al azufre. Por lo tanto, la composición química de la mackinawita debe escribirse FeS_{1-x} en lugar de Fe_{1-x}S, para indicar que es un compuesto deficiente en azufre. Esta composición tiene variaciones de acuerdo a lo propuesto por Rickard [104] quien determinó la fórmula de la fase sintética de FeS_{0.9}.

Clark y Clark [105] encontraron relaciones de FeS_{0.9} a FeS_{0.946}. Ward [97] realizó una revisión de los datos de la composición disponibles en la literatura y concluyó que la composición ideal mediante la que se puede representar a este compuesto es FeS_{0.94}.

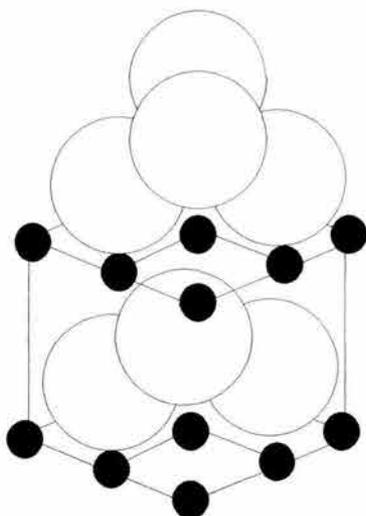


Figura 4.1. Estructura cristalina de la mackinawita.

La síntesis de la mackinawita ha demostrado que es una fase pura en el sistema hierro-azufre, sin embargo, la mackinawita natural generalmente se encuentra con contenidos importantes de otros metales de transición. La mackinawita puede contener cantidades considerables de Ni, Co y Cu.

4.1.4.3 Greigita

La greigita es la tio-espinela del hierro, Fe_3S_4 . Es un sulfuro análogo a la magnetita y tiene una estructura de espinela similar, la composición química para la greigita es $\text{Fe}_{3.00}\text{S}_{4.00}$ [106]. Otros investigadores proponen que la composición para la greigita es similar a la de la melnikovita y que fluctúa entre los valores de $\text{Fe}_{2.83}\text{S}_4$ a $\text{Fe}_{3.11}\text{S}_4$.

4.1.4.4. Pirita

La estructura cristalina de la pirita es una de la que se analizó primeramente mediante la difracción de Rayos-X. La pirita es un poli-sulfuro de hierro (II) y tiene una estructura cúbica con los átomos metálicos ubicados en las esquinas y el centro de las caras y dos aniones juntos (S_2)²⁻ ubicados en el centro del cubo y en los puntos intermedios de las caras del cubo (Figura 4.2). El grupo de S_2 ocupa los sitios que ocupa el cloro en la estructura del NaCl, en tanto que los átomos de hierro ocupan la posición del sodio.

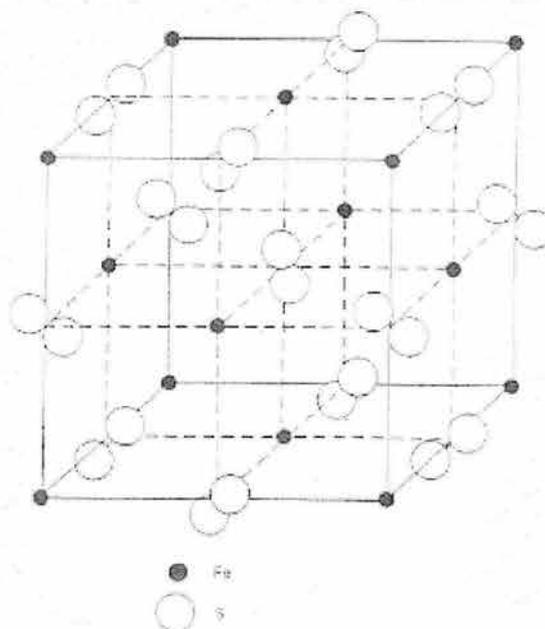


Figura 4.2. Estructura cristalina de la pirita.

4.1.5. EL SULFURO DE HIERRO EN SOLUCIONES ACUOSAS

En 1967 Berner [21] y en 1968 Doyle [107], realizaron diversos estudios de laboratorio acerca de la solubilidad de los sulfuros meta-estables de hierro, en tanto que Berner utilizó fases sintéticas, Doyle utilizó sedimentos naturales y trataron de establecer cuál de las fases que se forman controla la solubilidad del sulfuro de hierro. A partir de estos estudios no es posible evaluar la influencia que tienen sobre la solubilidad de las fases factores tales como: la temperatura, la presión y la salinidad. Otro problema asociado a estos estudios es el hecho de que la solubilidad del sulfuro de hierro depende directamente de las constantes de disociación del H_2S , las cuales tienen diferentes valores y difieren considerablemente entre sí sobre todo en lo que se refiere al valor de la K_2 .

Goldhaber y Kaplan [88] sugieren que es posible evitar los problemas que causa la utilización de la K_2 , considerando que la reacción de solubilidad se lleva a cabo mediante la siguiente reacción:

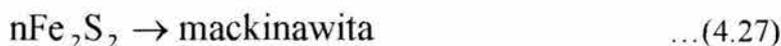
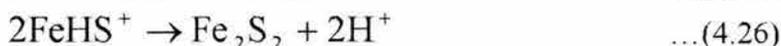
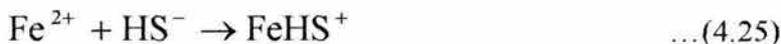


Con lo cual, es posible escribir el producto de solubilidad como:

$$K_{ps} = \frac{[M^{2+}][HS^-]}{[H^+]} \quad \dots(4.24)$$

Con lo cual, se evita la utilización de K_2 de la disociación del H_2S .

En 1980, Taylor [108] sugiere que la formación de la mackinawita y probablemente del sulfuro de hierro amorfo se lleva a cabo mediante las siguientes reacciones, las cuales, no involucran al H_2S .



Taylor sugiere el uso de las concentraciones totales de los reactivos en lugar de las actividades para expresar la solubilidad. Por otra parte, la solubilidad de los sulfuros de hierro minerales se representa mediante el producto de las actividades calculadas a partir de los datos obtenidos por Berner y la solubilidad del H_2S propuesta por Douabul y Riley [75] a $25^\circ C$ y 1 atm de presión. Se tiene:

Para el FeS amorfo:



$$K_{PS} = \frac{a_{Fe^{2+}} a_{HS^-}}{a_{H^+}} \quad \dots(4.29)$$

$$K_{PS-FeS(A)} = 1.14 (\pm 0.23) \times 10^{-3} \quad \dots(4.30)$$

$$pK_{FeS(A)} = 2.95 (\pm 0.09) \quad \dots(4.31)$$

Para la mackinawita:

$$K_{PS-mack} = 2.86 (\pm 0.57) \times 10^{-4} \quad \dots(4.32)$$

$$pK_{mack} = 3.55 (\pm 0.09) \quad \dots(4.33)$$

En tanto que, los valores para la greigita y la pirita son respectivamente:

$$pK_{greig} = 12.85 \pm (0.15) \quad \dots(4.34)$$

$$pK_{pirita} = 16.4 \quad \dots(4.35)$$

4.2. COMPORTAMIENTO DEL ACERO FRENTE A LA CORROSION EN MEDIOS CON H_2S

Se ha observado que el primer producto de la corrosión del acero en medios que contienen H_2S , es la mackinawita, la cual, se forma con pequeñas concentraciones de H_2S que se encuentran en los fluidos corrosivos. En el trabajo de Smith [10], se propone que la mackinawita se forma mediante una reacción superficial entre el H_2S en solución y el hierro en lugar de una reacción de precipitación del sulfuro ferroso de la solución.

Aún cuando las condiciones para la formación de la mackinawita son favorables sobre la superficie del hierro, tan pronto se forma en la superficie, inmediatamente comienza a disolverse. Sin embargo, dado que la reacción de formación es mucho más rápida que la velocidad de disolución, se forma una película que influye sobre la posterior velocidad de corrosión del acero.

La mackinawita fue identificada como producto de la corrosión por Prange [19] quien la llamo kansita. La mackinawita se había observado como producto de la corrosión en un número considerable de sistemas de producción de crudo en Kansas y en Texas [10]. El nombre mineral oficial mackinawita se adoptó hasta 1964. La mackinawita es la forma termodinámicamente metaestable del sulfuro de hierro y eventualmente se descompone en pirrotita. Sin embargo, si las condiciones se mantienen esta descomposición puede no darse en un lapso de semanas o incluso meses. Al igual que la pirrotita la mackinawita es ferromagnética y puede ser altamente reactiva cuando polvos finos se exponen al oxígeno.

Para el sulfuro de hierro conocido como mackinawita, algunos autores [14,23] proponen la opción de exceso de iones ferrosos donde la composición se expresa como $Fe_{(1+X)}$, otros autores [24] sin embargo, presentan a la mackinawita como el único ejemplo de un sulfuro metálico deficiente en azufre, en tal caso la composición química puede expresarse como $Fe_{(1-X)}$.

4.2.1 Mecanismo de formación de la mackinawita

Termodinámicamente, la pirrotita y la pirita son favorecidas como los primeros productos de corrosión sobre la mackinawita, sin embargo, la rápida cinética de formación de la mackinawita parece favorecerla para que sea el producto de sulfuro de hierro inicial de la corrosión del hierro/acero. La formación de la mackinawita es muy rápida (prácticamente instantánea), en la superficie del acero sumergido en una solución saturada con H_2S a temperatura ambiente. Shoesmith [13] propone como primera etapa de la corrosión del acero al carbono en soluciones acuosas de H_2S , la formación de la película de mackinawita mediante un mecanismo de estado sólido.

Una posible explicación para la preferencia de la formación de la mackinawita via estado sólido sobre la pirrotita es que el equilibrio del Fe^{2+} y la concentración del H_2S en la solución no llevan a la precipitación de la pirrotita como esta es determinado por el producto de solubilidad de la pirrotita. Sin embargo, la actividad del ion Fe^{2+} en la superficie del acero al carbono se aproxima a 1.0 dado que la actividad del Fe en la superficie del mismo es 1.0. si la combinación del incremento de la actividad del ion Fe^{2+} y la actividad local del H_2S excede la constante de equilibrio para la formación de la mackinawita sobre la superficie metálica, se formara una película oscura de mackinawita mediante una reacción en la superficie del acero. Rickard [98] ha estudiado la cinética de estas reacciones y son extremadamente rápidas, la mackinawita puede observarse después de un tiempo menor a 0.1 segundos de exposición en una solución 10^{-3} M de Na_2S a pH 7.

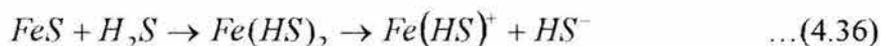
En comparación la cinética de formación de la pirrotita parece ser muy lenta, Shoesmith [13] y Wikjord [11] han reportado la presencia de troilita (el FeS

estequiométrico), y pirrotita únicamente en exposiciones mayores a 5 horas, por lo tanto la formación de la mackinawita será favorecida cinéticamente sobre la formación de la pirrotita. Sin embargo, si la actividad del Fe^{2+} en el seno de la solución es menor que el producto de solubilidad de la mackinawita, ésta será aún soluble e inmediatamente empezará a disolverse a medida que los iones Fe^{2+} se alejen de la superficie del acero. Si la actividad de los iones Fe^{2+} en el seno de la solución esta por encima del producto de solubilidad para el FeS estable, pirrotita, el FeS empezará a precipitarse de la solución.

La fuerza motriz para la disolución de la mackinawita se reducirá a medida que la concentración de los iones Fe^{2+} disminuya. Esta combinación provee las condiciones que conducen a la formación de la pirrotita. Dado que la cinética de formación de la mackinawita es muy rápida, Tewari [7] encontró que la velocidad de la corrosión en una superficie cubierta con mackinawita esta determinada por la combinación de las reacciones de disolución de FeS y la difusión del producto de corrosión. De hecho, Tewari sugiere la existencia de un complejo $\text{Fe}(\text{HS})^+$ basado en los valores de difusividad de los productos de corrosión. Otros autores también han discutido la presencia de este complejo basados en la disolución del FeS.

Por tanto, se espera que la mackinawita se forme bajo condiciones donde la combinación de las actividades del Fe^{2+} y el H_2S son inadecuadas para que precipite el FeS, pero donde la actividad del H_2S es suficiente para formar mackinawita, si la actividad del Fe^{2+} en la superficie del acero se considera 1.0.

El H_2S difunde hacia la superficie del metal y reacciona con ella para formar en primer término un FeS molecular adsorbido, el cual después se combina para formar la mackinawita. Sin embargo, dado que el FeS es aún soluble en el seno de la solución, la mackinawita inmediatamente empieza a disolverse para formar $\text{Fe}(\text{HS})^+$, probablemente mediante una reacción como la siguiente:



Tan pronto como el $\text{Fe}(\text{HS})^+$ ha tenido la oportunidad de difundirse, una superficie nueva de acero queda expuesta y puede inmediatamente reaccionar con el H_2S para formar mas mackinawita. El mecanismo, por tanto, asume lo siguiente:

- FeS pirrotita esta saturada en solución
- H_2S se difundirá hacia la superficie del Fe
- Una reacción entre el Fe y el H_2S tiene lugar en la superficie para formar FeS,
- FeS se empieza a disolver para formar $\text{Fe}(\text{HS})^+$ y HS^-
- El $\text{Fe}(\text{HS})^+$ se difunde hacia el seno de la solución y
- Más H_2S se mueve hacia la superficie para reaccionar con el Fe expuesto.

Esto produce una delgada película de mackinawita que se forma y disuelve continuamente. Esto es consistente con la observación de que la mackinawita nunca se observa como la escama delgada que se forma cuando la pirrotita es el producto de corrosión. Esto explica los pobres patrones de difracción de rayos x frecuentemente

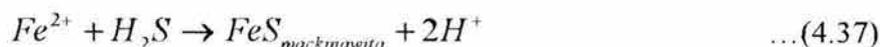
encontrados en la mackinawita [16]. La delgada película de FeS, en combinación con el fino tamaño del cristal encontrado en la película opaca, produce un amplio espectro de difracción [10]. Esto ocurre incluso para la reflexión del plano cristalino (001), que produce el pico 100% I para la mackinawita. Lo cual con frecuencia en una no identificación de la mackinawita, es decir, los analizadores computarizados de picos en la difracción de rayos x no pueden identificarlos. El problema se complica por el bajo ángulo de difracción producido por el espaciamiento 5.03 Å del plano (001), el cual puede desaparecer en el ruido de fondo producido por la señal común de excitación Cu-K $_{\alpha}$ [10].

4.2.2. Definición de los límites de los productos de la mackinawita

Asumiendo que la explicación para la formación de la mackinawita es correcta, las condiciones límites entre el producto de corrosión mackinawita y los otros productos de corrosión se pueden definir como sigue:

Límite con la región Fe $^{2+}$

La mayoría de las aguas en la industria del petróleo tienen valores de pH entre 3 y 6, la mayoría de los sulfuros encontrados en este campo existen como H $_2$ S en lugar de HS $^{-}$ o S $^{2-}$. La reacción de equilibrio entre las regiones de los productos de corrosión para el Fe $^{2+}$ y la mackinawita pueden expresarse mediante la reacción:



Berner [17] reporta la energía libre estándar de formación para la mackinawita, por su parte, MacDonald [109] describe un procedimiento para estimar este parámetro en función de la temperatura. Esta energía libre calculada puede ser utilizada para el cálculo de un valor para la K $_{eq}$ como función de la temperatura.

Para una temperatura T y asumiendo el valor de 1.0 para la actividad molar para todos los reactantes y productos:

$$\Delta G_{reacción}^T = (G_{mack}^T + 2 * G_{H^+}^T) - (G_{Fe^{2+}}^T + G_{H_2S}^T) \quad \dots(4.38)$$

Corrigiendo el hecho de que los productos y reactantes normalmente no están presentes con una actividad unitaria:

$$\Delta G_{reacción}^T = (G_{reacción}^T - RT \ln K_{FeS}) \quad \dots(4.39)$$

Donde: la constante de equilibrio para la reacción descrita en la ecuación (4.37) es:

$$K_{FeS/Fe^{2+}} = \frac{(a_{mack} * (a_{H^+})^2)}{(a_{Fe^{2+}} * a_{H_2S(aq)})} \quad \dots(4.40)$$

Donde:

$a_{mackinawita}$ es la actividad de la mackinawita en la película superficial

a_{H^+} es la actividad del protón en la solución

$a_{H_2S(aq)}$ es la actividad del H₂S disuelto en la solución

$a_{Fe^{2+}}$ es la actividad del Fe²⁺ en la solución

El valor del H₂S que define el límite Mackinawita/Fe²⁺ puede calcularse a partir de la ecuación (4.40). Sin embargo, la actividad del H₂S disuelto en solución es generalmente un valor no disponible. Esto puede corregirse determinando la actividad del H₂S acuoso a partir de su fugacidad en la fase gaseosa.



$$K_{H_2S(ac)/H_2S(vap)} = \frac{a_{H_2S(ac)}}{a_{H_2S(vap)}} \quad \dots(4.42)$$

Dado que la $a_{mackinawita} = 1.0$ y $a_{Fe^{2+}}$ es igual a 1.0 en la superficie, las ecuaciones 4.40 y 4.42 se pueden combinar de la siguiente forma:

$$K_{FeS/Fe^{2+}} = \frac{a_{H^+}^2}{K_{H_2S(ac)/H_2S(vap)} * a_{H_2S(vap)}} \quad \dots(4.43)$$

Es importante notar que, la actividad crítica del H₂S para la formación de la mackinawita es altamente dependiente del pH. De hecho, la acidez H⁺ es una función de segundo orden y por lo tanto mucho más importante en la definición del límite. Por eso es importante especificar el pH así como la H₂S concentración en fase gaseosa.

Si bien esta ecuación parece simple, el hecho de que los valores aparezcan como actividades como la concentración de H₂S acuoso o en la presión parcial de un gas, hace difícil la aplicación de la misma. Si se conoce la concentración de la fase acuosa de H₂S, el coeficiente de actividad para el H₂S disuelto el cual, con frecuencia se desvía de la unidad se debe conocer primero el límite con cierto grado de seguridad. Si la presión parcial del gas H₂S se conoce, entonces el coeficiente de fugacidad debe definirse y las fases acuosa y gaseosa deberán considerarse en equilibrio antes de que se determine la actividad de la fase acuosa de H₂S.

CAPÍTULO V ...

5.1. CONCEPTOS SOBRE FLUJO DE FLUIDOS

Muchos de los casos de corrosión implican el movimiento relativo entre el metal que se está corroyendo y el medio que lo rodea (en soluciones acuosas, el electrolito). Tal movimiento puede incrementar o disminuir los procesos que se llevan a cabo en condiciones estáticas e incluso puede promover diferentes tipos de ataque como es el caso de la corrosión-erosión. El movimiento relativo del fluido puede incrementar la transferencia de calor y de masa de las especies electroquímicas hacia o desde la superficie del metal que se corroe.

La mayoría de los procesos industriales involucran el movimiento de líquidos corrosivos a través de estructuras metálicas. Por ejemplo, la extracción, el transporte y almacenamiento de mezclas de hidrocarburos y gas a través de los ductos. Por tanto la condición de flujo tiene una influencia directa sobre el proceso de corrosión y es un parámetro importante a considerar en cuestiones de diseño y operación, esta influencia es compleja y contempla múltiples variables: metalúrgicas, hidrodinámicas, electroquímicas, ambientales, etc.

5.1.1. El Continuo

En general las definiciones de los líquidos y los sólidos están referidas a un continuo, es decir, un medio del cual se asume que posee propiedades bien definidas en todos sus puntos en el espacio en cualquier instante. La aproximación del “continuo” se utiliza no únicamente porque simplifica el análisis en mecánica de fluidos sino principalmente debido a que el comportamiento exacto de las moléculas individuales que conforman un fluido no es de interés para esta rama de la ciencia. Como ejemplo de esto puede mencionarse que existen aproximadamente 3×10^{12} moléculas de aire en 10^{-4} mm^3 de aire en condiciones atmosféricas, por tanto solo es de interés el comportamiento promedio de estas moléculas. Este comportamiento puede ser observable, medible y en ocasiones controlable [110].

5.1.2. Densidad

La densidad en un punto en el continuo se refiere a la densidad de una partícula situada en un punto en cierto instante y está definida como el cociente de la masa de todas las partículas entre el volumen de la partícula. Esta definición considera un punto $B(x,y,z)$ con coordenadas x , y y z en el continuo. Si se toma un volumen dV que rodea al punto B (Figura 5.1), la bolsa de material dentro de dV tendrá una masa dM . La densidad promedio de la bolsa será dM/dV . Si se reduce el volumen dV hacia el punto B , la densidad promedio dM/dV cambiará debido a posibles irregularidades en la distribución de masa en el continuo.

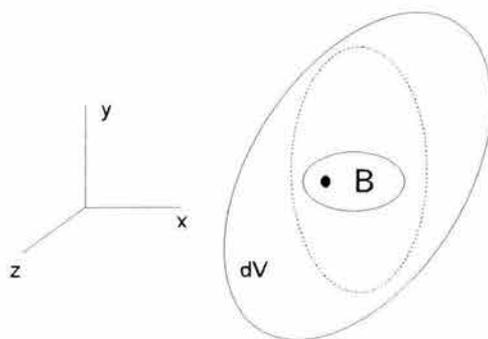


Figura 5.1. Volumen que rodea un punto en el continuo.

Sin embargo, cuando dV es suficientemente pequeño esta variación disminuye y dM/dV se aproxima a un límite finito (la línea punteada en la Figura 5.1). Cuando dV es muy pequeño, digamos $\ll dV$ contiene un número pequeño de partículas y cuando dV tiende a cero aumenta la inexactitud de la relación dM/dV , como se observa en la Figura 5.2. Por lo tanto, en el enfoque molecular la densidad en un punto B no tiene sentido. Sin embargo, en el enfoque del continuo es posible tomar un valor límite de la relación dM/dV cuando dV se aproxima a \underline{dV} y definir la densidad como:

$$\rho(\text{de una partícula en un punto } B) \cong \lim_{dV \rightarrow \underline{dV}} \frac{dM}{dV} \quad \dots(5.1)$$

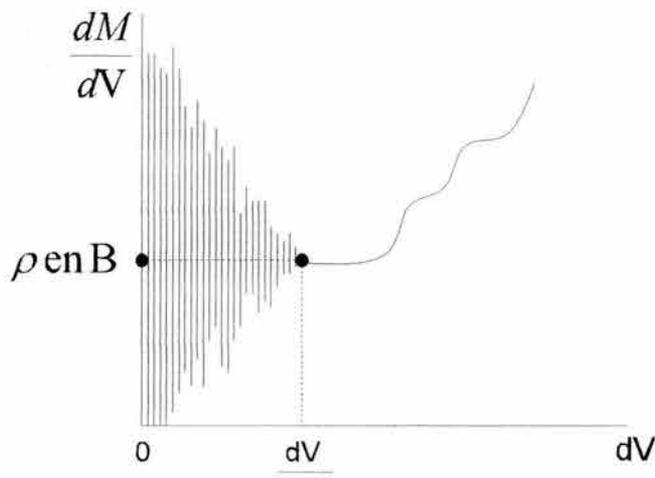


Figura 5.2. Variación de la densidad promedio.

De aquí la bolsa de material con volumen dV alrededor del punto B es lo que llamamos la partícula en B. Por lo tanto, una partícula de fluido es matemáticamente un punto, pero físicamente es un congregado de moléculas incontables.

5.1.3. Esfuerzo

Tomando en cuenta nuevamente el continuo, a través de un punto B consideremos un plano que tiene una orientación angular fija (Figura 5.3). Este plano está dividido en dos partes en la vecindad al punto B en el continuo, de aquí se generan fuerzas de contacto ejercidas por las partículas del material que forma el plano, de tal manera que actúan como el vector fuerza que se observa en la Figura 5.3.

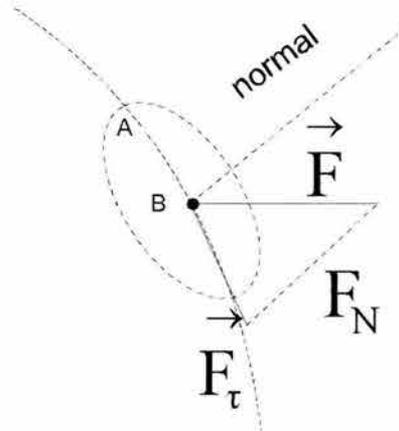


Figura 5.3. Corte para el esfuerzo en un plano A.

Si esta fuerza \vec{F} , se descompone en sus componentes normal F_N y tangencial \vec{F}_τ a (o en corte con), el área A, matemáticamente \vec{F}_τ es un vector plano y F_N es una componente en la dirección normal al área, A. De manera similar a la definición de densidad, es posible definir el esfuerzo normal σ y el esfuerzo vectorial de corte o el esfuerzo tangencial $\vec{\tau}$ en el punto B como:

$$\text{Esfuerzo normal: } \sigma \cong \lim_{A \rightarrow 0} \frac{F_N}{A} \quad \dots(5.2)$$

$$\text{Esfuerzo tangencial: } \vec{\tau} = \lim_{A \rightarrow 0} \frac{\vec{F}_\tau}{A} \quad \dots(5.3)$$

El elemento de área infinitesimal sobre la cual σ y $\vec{\tau}$ actúan tienen dos características geométricas; la ubicación $B(x,y,z)$ y la orientación angular. Las unidades básicas para los esfuerzos normal y de corte son N/m^2 las cuales equivalen a un Pascal (Pa), de éstas últimas la más utilizada es el kPa. Los esfuerzos son intensidad de fuerza por unidad de área.

5.1.4. Sólido y Fluido

Las siguientes características distinguen los fluidos de los sólidos:

- 1) El esfuerzo de corte esta ausente en los fluidos que se mueven como cuerpos rígidos
- 2) Un fluido bajo un esfuerzo de corte deberá estar en movimiento de cuerpo rígido continuamente en tanto que un sólido lo estará únicamente por un intervalo pequeño de tiempo.

Si se colocan dos placas paralelas a un bloque sólido como se observa en la Figura 5.4 y se fija la placa inferior y se aplica una fuerza tangencial \vec{F}_τ a la placa superior, se encontrará que esta placa puede moverse cierta distancia únicamente (cero para un cuerpo rígido), y después se detiene.

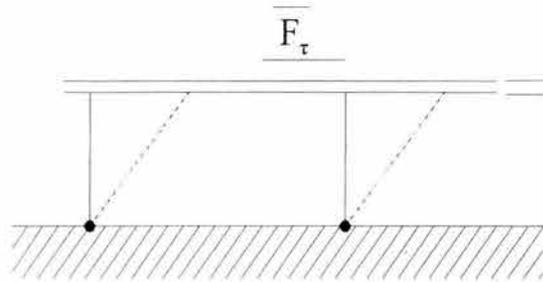
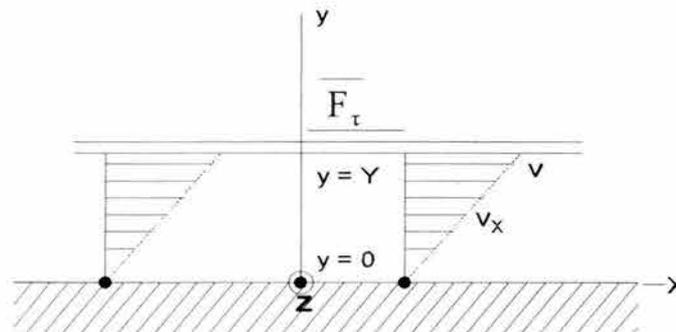


Figura 5.4. Un sólido bajo esfuerzo de corte.

En el momento inicial, el sólido se encuentra en movimiento diferente al de un cuerpo rígido. Posteriormente, en reposo aún, esta sujeto a esfuerzos de corte. Si \vec{F}_τ se retira repentinamente, el bloque regresará a su forma original y todas sus partículas regresaran a sus posiciones originales. Si esta misma situación ocurre con un fluido, se observará que: no importando lo pequeña que sea la fuerza \vec{F}_τ , siempre que sea diferente de cero, la placa superior se moverá continuamente. Se detendrá cuando la fuerza de corte no exista, pero sus partículas no regresaran a sus posiciones originales como en el caso del sólido.



5.5. Un fluido bajo esfuerzo de corte.

En general se distinguen los siguientes tipos de movimiento para un fluido:

- Reposo
- En movimiento independiente respecto del tiempo (Velocidad constante para todas sus partículas)
- En movimiento uniforme
- Rotando como un cuerpo rígido con una velocidad angular constante alrededor de ejes fijos.

5.1.5. Fluido

Un fluido es un continuo que no exhibe esfuerzos de corte cuando se encuentra en movimiento de cuerpo rígido o bien, un fluido es un continuo que no sostiene ningún esfuerzo de corte cuando se mueve como un cuerpo rígido.

5.1.6. Viscosidad

En referencia a la Figura 5.5, considerando el fluido bajo esfuerzo de corte entre dos placas paralelas, éstas son muy grandes en comparación a la distancia en y . Inmediatamente después que el movimiento se ha iniciado, con una velocidad, V , suficientemente pequeña, se observa que la distribución en los ejes coordenados x , y , y z de la velocidad para las partículas del fluido esta dada por:

$$v_x = V(y/Y); v_y = 0; v_z = 0 \quad \dots(5.4)$$

Este tipo de fluido es unidireccional, independiente de x , z y t , del tiempo y plano. La distribución de velocidad mostrada en la Figura 5.5, se conoce como el perfil de velocidad representado por la expresión (5.4), este tipo de flujo se conoce como el flujo de Petrov. Para mantener en movimiento este tipo de flujo es necesario aplicar una fuerza F_τ a la placa superior en la dirección X . Para obtener un valor numérico del esfuerzo de corte es necesario medir la fuerza F_τ y el área A en contacto con el fluido de la placa superior denominada como el área humedecida. La magnitud del esfuerzo de corte aplicado en la placa superior es:

$$\tau = F_\tau / A \quad \dots(5.5)$$

Esta última expresión es proporcional a V/Y y en forma de igualdad se tiene:

$$\tau = \frac{F_\tau}{A} = \mu \frac{V}{Y} \quad \dots(5.6)$$

Donde; la constante de proporcionalidad μ es por definición la viscosidad del fluido:

$$\mu \cong \frac{\tau}{V/Y} \quad \dots(5.7)$$

Esta ecuación se conoce como la ley de Newton para la viscosidad. Los fluidos que cumplen esta ley se conocen como fluidos Newtonianos y los que no como no-Newtonianos. Ejemplos de fluidos Newtonianos son: el aire y el agua, en tanto que la sangre y la tinta son ejemplos de fluidos no-Newtonianos.

5.1.7. Viscosidad cinemática

En mecánica de fluidos es común que en los cálculos aparezca con frecuencia el cociente μ/ρ , por lo que es conveniente darle un nombre y un símbolo particulares. Por definición $\nu = \mu/\rho$ se denomina la viscosidad cinemática de un fluido. En general; $\nu = \nu(T,p)$. A partir de las definiciones de μ y ν es fácil determinar las unidades de la viscosidad cinemática. En la literatura las unidades básicas para μ son $N \times s/m^2$ denominado como poiseuille, abreviado Pl. Las unidades básicas para ν son m^2/s o mm^2/s , la literatura se utiliza con frecuencia el cm^2/s denominado Stoke y un centistoke es igual a mm^2/s .

5.1.8. El número de Reynolds (dos tipos de flujo)

El flujo de un fluido puede clasificarse en varios tipos: el flujo independiente del tiempo, dependiente del tiempo, flujo plano, unidireccional, de Petrov, de Poiseuille, etc. Sin embargo, es importante discutir con más detalle una forma particular de dividir o clasificar todos los flujos en dos tipos, laminar y turbulento.

El experimento de Reynolds

En 1883, Osborne Reynolds del colegio Owen [110] (Universidad de Manchester ahora), realizó un experimento por demás importante; en el que descubrió la existencia de la transición de un tipo de flujo a otro. Al igual que muchos experimentos en la ciencia, el experimento de Reynolds es simple y es más cualitativo que cuantitativo. Reynolds observó el comportamiento del flujo del agua en un tubo largo de vidrio, colocó tinte a la entrada del tubo y realizó múltiples ensayos en los cuales calculó el valor numérico de la relación:

$\frac{\rho \bar{v} D}{\mu}$, en la cual, D es el diámetro interno del tubo, \bar{v} es la velocidad promedio del flujo igual a $(Q/\pi D^2/4)$ y ρ y μ son la densidad y la viscosidad del agua respectivamente. Esta relación es ahora conocida como el número de Reynolds:

Reynolds determinó además que a un valor aproximado de $Re < 2000$ el flujo de agua fue paralelo a la pared del tubo indicando que el flujo era regular. A este tipo de flujo regular lo denominó **Laminar** (en este tipo de flujo no existe la mezcla del fluido). En cambio, cuando el valor del número de Reynolds fue mayor a 2000 el flujo formaba un patrón irregular a lo

largo del tubo y llamó a este tipo de flujo **Turbulento** (en este tipo de flujo no existe la mezcla del fluido). Finalmente cuando el Re se aproximaba al valor de 2000 el flujo se acercaba a un cambio de régimen o de tipo de flujo.

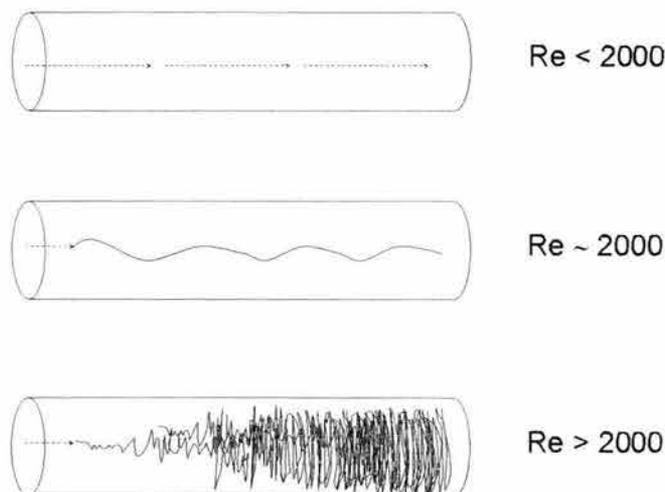


Figura 5.6. Tipos de flujo de acuerdo al valor del Re .

Este resultado para el flujo en un tubo puede generalizarse para otras situaciones de flujo con diferentes geometrías. Para ello, primero se selecciona la longitud L como representativa del tamaño del aparato donde se ha de determinar el flujo, después se selecciona V como la velocidad representativa de la rapidez del flujo, con lo cual el número de Reynolds se puede describir como:

$$Re = \frac{\rho VL}{\mu} \quad \dots(5.8)$$

Por lo tanto, el flujo será laminar si $Re < Re_{CR}$ y turbulento si $Re > Re_{CR}$ donde Re_{CR} significa el valor crítico del Re en el cual ocurre la transición de flujo laminar a flujo turbulento.

Estos resultados obtenidos para el flujo en un tubo se pueden generalizar para diferentes condiciones de flujo, como lo es el caso del electrodo de cilindro rotatorio (ECR).

5.1.9. Otros números adimensionales

Debido a la complejidad de la descripción teórica del proceso de transferencia de masa bajo condiciones de flujo turbulento, se ha propuesto el uso de una aproximación basada en el análisis de datos experimentales, basado en la utilización de números adimensionales.

Los números adimensionales son grupos de variables a las que puede considerarse que representan ciertas características de un fluido. Algunos de los números adimensionales más utilizados en estudios de corrosión en ambientes que fluyen son: El número de Reynolds (Re), el número de *Schmidt* (Sc) y el número de *Sherwood* (Sh).

El número de *Schmidt* (Sc): Este número está relacionado con las propiedades de transferencia de masa de un fluido y se define para una especie i como:

$$Sc_i = \frac{\mu}{\rho D_i} = \frac{v}{D_i} \quad \dots(5.9)$$

Donde: μ es la viscosidad, ρ es la densidad y D_i es el coeficiente de difusión de la especie i en el fluido.

El número de *Sherwood* (Sh): Este número se asocia al coeficiente de transferencia de masa k de una especie determinada en un fluido. Se define para una especie i como:

$$Sh_i = \frac{k_i}{D_i} \quad \dots(5.10)$$

En términos generales para un sistema electroquímico, k_i puede definirse como la velocidad a la cual tiene lugar la transferencia de masa de una especie i en un fluido, dividido por la diferencia de concentración de i , entre el seno de la solución y la superficie del electrodo. Los estudios de análisis de flujo con el ECR señalan que el parámetro “ l ” utilizado en el cálculo de los números adimensionales de Re y Sh es igual al diámetro del ECR d_{ECR} por lo que es posible una ecuación que relaciona los números de Sh , Sc y Reynolds, como sigue:

$$Sh_{i, ECR} = 0.0791 Re_{ECR}^{0.7} Sc_i^{0.356} \quad \dots(5.11)$$

5.2. MECANISMOS DE TRANSFERENCIA DE MASA

Las reacciones electródicas tienen lugar a una velocidad finita que implica el movimiento de los reactantes entre el electrodo y la solución que lo rodea. En la ausencia de turbulencia en el fluido [111], los iones se transfieren de la solución al electrodo mediante tres principales mecanismos:

- (a) Migración
- (b) Difusión
- (c) Convección

Para una especie electroquímica en particular, la velocidad de transferencia por unidad de área en la dirección y , en cualquier punto en un fluido, puede expresarse mediante la ecuación:

$$N_t = cU \frac{\partial \phi}{\partial y} - D \frac{\partial c}{\partial y} + Vc \quad \dots(5.12)$$

Donde:

- N_t = velocidad total de la transferencia, gramos(iones)/cm²-segundo,
- c = concentración de la especie gramos(iones)/cm³
- U = Movilidad, cm²/segundo-volt
- ϕ = Potencial, en Volts
- y = distancia en la dirección de la transferencia, cm.
- D = coeficiente de difusión, cm²/seg.
- V = velocidad del seno del fluido en dirección de la transferencia, cm/seg.

Los tres términos del lado derecho representan respectivamente las contribuciones de la migración, la difusión y la convección.

5.2.1. Primera ley de Fick (difusión en estado estacionario)

En el proceso de difusión, el gradiente de potencial químico resultante de la diferencia en concentración, es “equivalente” a una fuerza causante del desplazamiento por difusión (Figura 5.7).

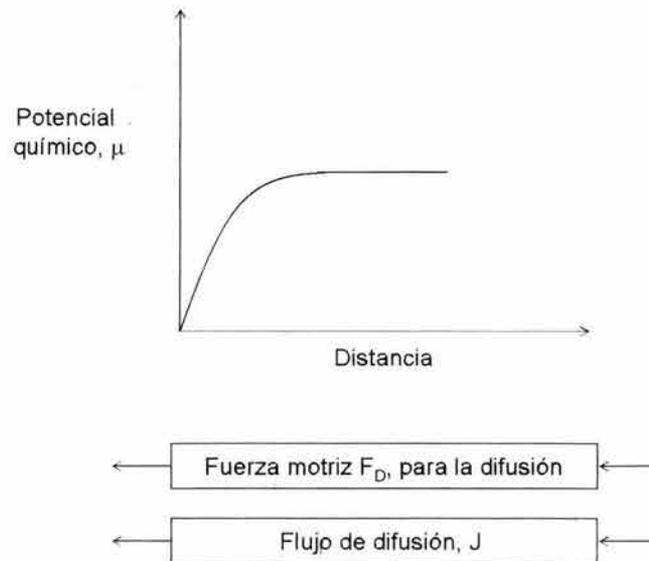


Figura 5.7. dirección de la Fuerza motriz para la difusión.

Cuando la difusión está ocurriendo, la fuerza motriz, F_D , y el flujo, J , poseen valores que no cambian con el tiempo, con lo cual, han alcanzado el estado estacionario. En este caso, la relación entre F_D y el flujo puede representarse mediante la siguiente expresión:

$$J = A + BF_D + CF_D^2 + DF_D^3 + \dots \quad \dots(5.13)$$

Donde:

A , B , C , etc, son constantes. Sin embargo, si F_D , es suficientemente pequeña, la ecuación (5.13) puede describirse:

$$J = A + BF_D \quad \dots(5.14)$$

La constante A , deberá ser igual a cero en el estado de equilibrio, sin difusión. Por lo que, finalmente se tiene una relación lineal entre el flujo y la fuerza motriz.

$$J = BF_D \quad \dots(5.15)$$

La fuerza motriz que actúa sobre 1 mol de iones está expresada mediante:

$$F_D = -\frac{d\mu_i}{dx} \quad \dots(5.16)$$

Donde:

μ_i = Potencial químico para una especie i

Si se conoce la concentración de i , c_i , moles por unidad de volumen, la fuerza motriz a través de un plano de difusión (Figura 5.8), será:

$$-c_i \left(\frac{d\mu_i}{dx} \right) \quad \dots(5.17)$$

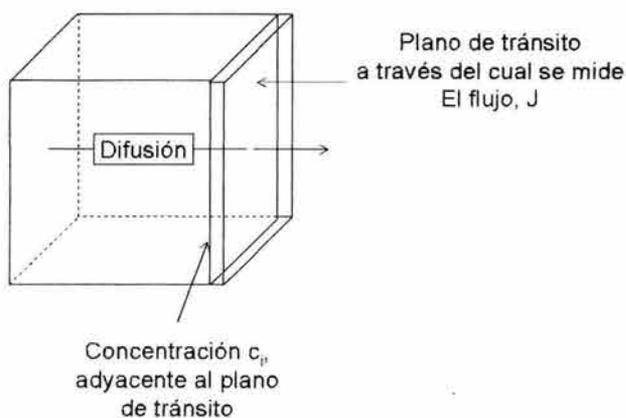


Figura 5.8. Plano de tránsito para la difusión en estado estacionario.

A partir de la ecuación (5.15), se tiene:

$$J_i = -Bc_i \left(\frac{d\mu_i}{dx} \right) \quad \dots(5.18)$$

Dado que:

$$\mu_i = \mu^0 + RT \ln c_i \quad \dots(5.19)$$

Finalmente, se tiene:

$$J_i = -Bc_i \frac{RT}{c_i} \frac{dc_i}{dx} = -BRT \frac{dc_i}{dx} \quad \dots(5.20)$$

Donde:

BRT = El coeficiente de difusión, D (cm seg⁻¹).

Con lo que se obtiene la ecuación de la primera ley de Fick:

$$J_i = -D \frac{dc_i}{dx} \quad \dots(5.21)$$

5.2.2. Difusión en estado no estacionario (2ª Ley de Fick)

En 1879 Weber [112] señaló la importancia de los cambios de concentración que tienen lugar en la proximidad al electrodo de trabajo en soluciones electrolíticas. En 1900 Sand [113] hizo un intento por ampliar las teorías de Weber tomando en cuenta un modelo con un electrodo al final de una celda cilíndrica semi-infinita. Supuso que no había movimiento del electrolito y que la transferencia de masa ocurría únicamente por difusión y el coeficiente de difusión independiente de la concentración con lo cual, se tiene la siguiente expresión:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \dots(5.22)$$

A través de la integración de la ecuación (5.22), con condiciones a la frontera:

$$\text{En } x = 0, N_d = D \frac{\partial c}{\partial x}$$

Al tiempo t = 0, entre x = 0 y x = ∞, c = c_b

La solución es:

$$c(x,t) = c_b - \frac{N_d}{\sqrt{\pi D}} \int_0^t \frac{dt}{\sqrt{t}} \exp\left[\frac{-x^2}{4Dt}\right] \quad \dots(5.23)$$

Donde:

$c_{x,t}$ = concentración en la distancia x hacia el electrodo a cualquier tiempo

C_b = concentración original uniforme

D = Coeficiente de difusión

N_d = velocidad de remoción de los iones en el electrodo

t = tiempo

Para $x = 0$, en el electrodo, esta expresión se reduce a:

$$c_{0,t} = c_b - 1.1285 N_d \sqrt{\frac{t}{D}} \quad \dots(5.24)$$

Mediante esta ecuación, Sand [113] pudo determinar los coeficientes de difusión observando el tiempo necesario para que una determinada densidad de corriente causará la disminución de la concentración de un ion en la superficie del electrodo.

5.2.3. Convección forzada

El tratamiento de una celda electrolítica en la cual los iones son transferidos mediante la convección forzada fue realizado por Nernst y Bruner [114,115], éste último propuso el siguiente argumento: en una celda debido a la convección natural y forzada, la concentración en el seno de la solución puede considerarse como uniforme, siendo posible asumir que existe una capa estancada de electrolito de espesor δ entre el seno de la solución y la superficie del electrodo, a través de la cual la transferencia de masa es posible únicamente por difusión y migración. La magnitud de δ depende únicamente de las condiciones hidrodinámicas, como la agitación o rotación y de la viscosidad de la solución.

En estado estacionario el gradiente de concentración en la capa difusa es constante y la velocidad de difusión es igual a la velocidad del proceso electrodo. Bruner [115] determinó que el espesor de la capa de difusión para algunos arreglos geométricos varía con la velocidad de agitación y sugirió la relación:

$$\delta = \frac{a}{R^{2/3}} \quad \dots(5.25)$$

Donde:

R = velocidad de agitación (rotación), rpm.

a = una constante adimensional para un determinado solvente, geometría y temperatura.

En soluciones moderadamente agitadas se encontró que δ varió de 0.02 a 0.05 mm. Glastone [116] sugiere que $a = 0.05$ es un valor que concuerda con los hallazgos experimentales. Los métodos de estudio que involucran condiciones hidrodinámicas fueron realizados en primer término por Euken [117] para predecir el efecto de la convección forzada sobre la velocidad de transferencia de masa en superficies (Figura 5.7). La corriente límite en el caso de un flujo laminar en la dirección y que pasa por un electrodo de altura h y ancho l fue evaluada para el caso en el que la velocidad de flujo se incrementó linealmente con la distancia al electrodo.

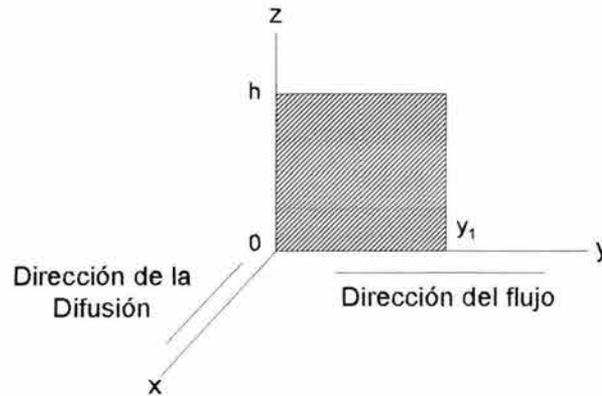


Figura 5.7. Flujo laminar a través de un electrodo.

5.2.4. Flujo turbulento en un electrodo plano

Levich [118] consideró la formación de una capa límite sobre un electrodo dividida en tres regiones con respecto al momento y la transferencia. En la región I, adyacente a la superficie, las pulsaciones turbulentas son suficientes para que la transferencia del momento ocurra así como la transferencia de masa por difusión molecular. En la región II, las pulsaciones turbulentas son lo suficientemente grandes para causar la transferencia de masa mediante el mecanismo de difusión de *eddy* o pulsaciones turbulentas y debido a la alta viscosidad cinemática del líquido el momento se transfiere por corte. En la región III, la magnitud de las pulsaciones turbulentas es suficiente para causar la transferencia de masa y de momento. De acuerdo a lo anterior, es posible obtener una expresión que relacione la corriente límite con la transferencia de masa de acuerdo a la relación:

$$I_L = \frac{nFC_f V_0 c_0}{2 \left[A + (\alpha Sc^{3/4} - A) B \sqrt{\frac{C_f}{2}} \right]} \quad \dots(5.26)$$

Donde:

C_f = coeficiente de resistencia o factor de fricción

V_0 = velocidad del flujo a través de la placa o electrodo

C_0 = concentración de las especies transferidas en el seno de la solución
 A, B y α = constantes experimentales

Para condiciones de flujo turbulento el coeficiente de resistencia puede escribirse en términos del número de Reynolds como:

$$C_f = 0.07 \text{Re}^{-0.2} \quad \dots(5.27)$$

En general, C_f depende de la rugosidad de la superficie y del número de Reynolds de tal forma que no permite hacer ninguna generalización. Como una relación más general para condiciones de flujo turbulento Levich [118] propone:

$$I_L = nFC_f c_0 V_0 \varphi(\text{Sc}, \text{Re}) \quad \dots(5.28)$$

Donde:

$\varphi(\text{Sc}, \text{Re})$ es una función que debe ser determinada experimentalmente
 $\text{Sc} = \nu/D$ = número de Schmidt.

5.3. ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO (ECR)

Los electrodos rotatorios como el electrodo de disco rotatorio (EDR), el electrodo de anillo rotatorio (EAR) y recientemente el electrodo de cilindro rotatorio (ECR) han sido utilizados de manera más extensa en electroquímica [119], debido a sus ventajas prácticas sobre otro tipo de electrodos y debido a la base teórica que describe su comportamiento, es evidente que en la actualidad los electrodos rotatorios han adquirido una posición importante en electroquímica, en los estudios de transporte de masa, transferencia de calor, hidrodinámica y por su puesto en el área de corrosión.

El ECR resuelve la mayoría de los problemas relacionados con los electrodos sólidos, desde un punto de vista teórico y experimental, ya que facilita limpieza de su superficie mediante el pulido, sin modificar su geometría, y permite cambiar fácilmente las condiciones experimentales, como la velocidad del fluido, mediante la velocidad de rotación del ECR. En general, los diferentes parámetros obtenidos con el ECR, pueden ser relacionados y graficados vs. la velocidad de rotación.

5.3.1. Construcción del ECR

Los primeros diseños del ECR pusieron poca atención en las condiciones hidrodinámicas del sistema [120]. Su enfoque estuvo centrado en desarrollar una velocidad de rotación particular. La tendencia general en la literatura es la de no considerar la hidrodinámica del fluido en el ECR y la de no describir la construcción de los diseños utilizados en la construcción del ECR. Por ejemplo, Swalheim [121] realizó una aportación importante tanto al diseño como a la aplicación del ECR, pero no investigó los efectos de la geometría de la celda, lo cual fue posteriormente investigado por Eisenberg et al. [37]. El

diseño del ECR posee características similares al electrodo de disco rotatorio, EDR, en cuanto puede rotar tanto a bajas como a altas velocidades, manteniendo la velocidad constante. Una de las descripciones más detalladas para el diseño del ECR es la que proporcionan Swalheim y Eisenberg en sus respectivos trabajos.

Swalheim [121] realizó un diseño que se enfocó en la celda que contenía al ECR. Para ello utilizó placas para disminuir los vórtices y asegurar un flujo turbulento. Posteriormente, Eisenberg et al. [37] mostró que el variar los tamaños de la celda tenía poca influencia en el comportamiento hidrodinámico del fluido, ya que la presencia del estado de turbulencia depende del número de Reynolds, el cual se define por el diámetro del ECR. El Valor crítico para el Reynolds varía entre 100 y 200.

5.3.2. Comportamiento del fluido en el ECR

La viscosidad de un fluido esta relacionada mediante la ley de Newton (descrita en la sección 5.1.6), con el esfuerzo de corte requerido para causar un esfuerzo entre placas adyacentes de un fluido en movimiento y el gradiente de velocidad a través de las placas:

$$\tau = \eta \frac{dU}{dy} \quad \dots(5.29)$$

Donde:

η es el coeficiente de viscosidad.

Para el caso de un ECR como el diseñado por Eisenberg et al. [37], se tienen dos cilindros concéntricos con radios externo y externo, R_1 y R_2 respectivamente y sus velocidades angulares ω (para el cilindro exterior $\omega = 0$). Los perfiles de velocidad para el flujo laminar y turbulento se muestran en la Figura 5.8. El perfil del flujo laminar se expresa con frecuencia mediante una relación parabólica, en tanto que el perfil para el flujo turbulento presenta una relación más compleja.

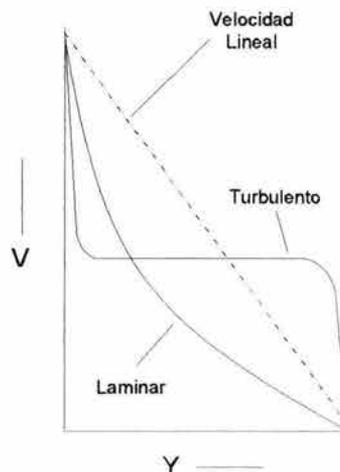


Figura 5.8. Perfiles de velocidad en el ECR.

El uso del ECR como un sistema hidrodinámico de laboratorio ha ido ganando popularidad en estudios de corrosión durante los años recientes, debido principalmente a sus características.

Permite trabajar en condiciones de flujo turbulento.

La transición de flujo laminar a turbulento se ha sugerido que ocurre a valores de Reynolds de 200 aproximadamente. Este valor del número de Reynolds será equivalente a una velocidad periférica de 0.02 m/s (≈ 38 rpm) para un cilindro de 0.01 m de diámetro inmerso en un fluido de $\nu = 1 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (agua pura). La Figura 5.9. muestra el esquema simplificado de un electrodo de cilindro rotatorio.

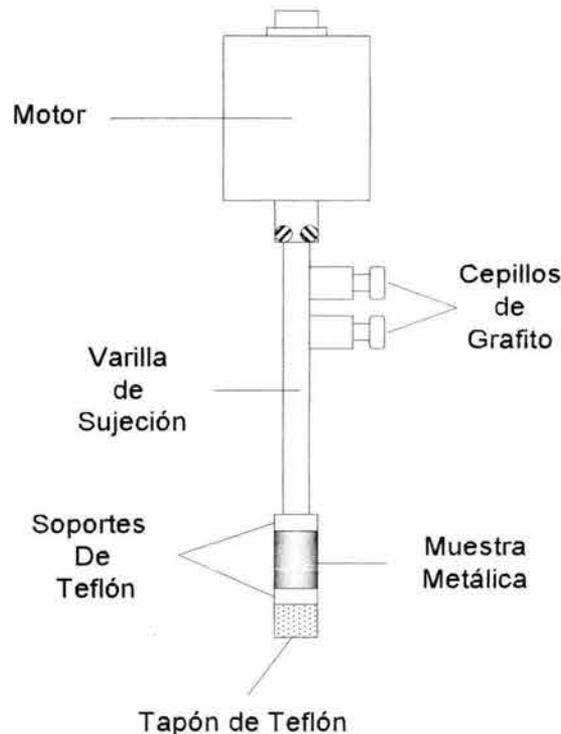


Figura 3.9. Esquema del Electrodo de Cilindro Rotatorio.

5.3.3. Expresiones de Transferencia de Masa para el ECR

En 1954, Eisenberg, Tobias y Wilke publicaron los resultados de su trabajo [37], el cual es hasta estos días uno de los estudios más completos e importantes del proceso de transferencia de masa que caracteriza al ECR. Con base en el estudio de la reacción de oxidación-reducción de los iones $Fe(CN)_6^{3-} / Fe(CN)_6^{4-}$ Eisenberg et al., determinaron la relación entre la densidad de corriente límite de una especie electro-activa i , en solución (i_{lim}) y la velocidad de rotación del ECR, representada por la siguiente expresión:

$$i_{\text{lim}, i} = 0.0791 nFC_{b,i} d_{\text{ECR}}^{-0.3} \nu^{-0.344} D_i^{0.644} u_{\text{ECR}}^{0.7} \quad \dots(5.30)$$

Donde:

n = número de electrones intercambiados

F = constante de Faraday

$C_{b,i}$ = concentración de la especie i en el seno de la solución

ν = viscosidad cinemática

D = coeficiente de difusión de la especie electro-activa

u = velocidad del ECR

Esta ecuación predice para solución isotérmica, una relación lineal entre la i_{lim} medida experimentalmente y la velocidad de rotación del electrodo elevada a una potencia de 0.7:

$$i_{\text{lim}, i} = Au_{\text{ECR}}^{0.7} \quad \dots(5.31)$$

El ECR tiene las siguientes características [122]:

- Alcanza un flujo turbulento para $Re > 100$, por lo cual, genera condiciones de flujo turbulento a velocidades de rotación relativamente bajas.
- La distribución de potencial y corriente, son considerablemente uniformes, lo cual, promueve velocidades de reacción más uniformes sobre la superficie.
- Las ecuaciones de transferencia de masa ya han sido desarrolladas y están completamente establecidas.
- El diseño del montaje experimental es relativamente sencillo y permite: que el electrodo activo (ECR) sea cátodo o ánodo.

Finalmente, dentro de las múltiples aplicaciones que tiene el ECR las más importantes incluyen:

- **Electro-análisis (Reactores):** En los reactores electroquímicos el ECR tiene una aplicación clave en la remoción o extracción de iones metálicos a partir de soluciones diluidas, donde el ion metálico puede ser depositado sobre la superficie del ECR en condiciones de flujo turbulento.
- **Electro-depósito:** La morfología de los depósitos metálicos, puede estudiarse cuantitativamente como una función de la densidad de corriente (i) y la velocidad de rotación (ω), utilizando el ECR. El diagrama resultante de i vs ω , proporciona una descripción de los tipos y zonas de electrocristalización.
- **Voltametría :** Uno de los principales objetivos de esta técnica, es el de utilizar los valores de corriente (determinados a partir de la relación corriente-potencial), para medir ciertas características de un medio en particular (concentraciones iónicas, coeficientes de difusión, etc). Para lograr este propósito, se requiere de condiciones hidrodinámicas bien definidas.

Por ello se ha empezado a utilizar el ECR, sobre todo para condiciones donde se requiere que el régimen de flujo sea turbulento (lo cual no es posible de realizar con el electrodo de disco rotatorio, EDR)

- Corrosión: El ECR en estudios de corrosión en el laboratorio es una herramienta útil para el estudio de los procesos de transferencia de masa, efectos de películas superficiales, fenómenos de inhibición, etc.

6.1. DESARROLLO EXPERIMENTAL

6.1.1. Valoración electroquímica del acero API 5L X-70 en medio amargo en condiciones estáticas.

Con el fin de determinar el comportamiento electroquímico del acero API 5L X-70 en los medios de prueba, se realizó una primera evaluación en condiciones estáticas para cuatro diferentes medios acuosos o electrolitos. Una condición típica para evaluar el acero en medios amargos es una solución saturada con H_2S , en este trabajo se evaluaron cuatro diferentes electrolitos; en el primer caso se trató de una solución de 3% de cloruro de sodio (NaCl), la cual, sirvió como referencia del comportamiento del acero API 5LX-70 en ausencia de ácido sulfhídrico (H_2S), las otras tres condiciones de estudio las formaron soluciones con 100, 650 y 2550 partes por millón (ppm) de H_2S .

Acero API 5L X-70

El acero API 5L X-70 [123], es un acero micro-aleado de la serie API (American Petroleum Institute). API 5L, es la clasificación que da este instituto a los aceros utilizados en la fabricación de ductos. X-70 es el grado del acero, en este caso, el X-70 tiene un punto de cedencia de 70, 000 lb/in². La composición química de este acero es: 0.26 %C, 1.65 %Mn, 0.03 %P y 0.03 %S. Sin embargo, se fabrican otros aceros de este grado con composiciones nominales diferentes: 0.03 – 0.08 %C, 1.40-1.60 %Mn, 0.04-0.08 %V, 0.03-0.08 %Nb y 0.005 %S.

En el presente trabajo, la composición química del acero, se determinó mediante dos técnicas diferentes: el análisis puntual del microscopio electrónico de barrido y el método de espectroscopia de emisión. La Tabla 6.1, muestra la composición del acero determinada mediante el primer método. En tanto la Tabla 6.2, presenta los datos de composición química en base al análisis de espectroscopia de emisión.

Elemento	% Peso	% Atómico
C	5.16	20.04
Al	0.40	0.68
S	0.53	0.92
Cr	0.48	0.34
Mn	1.49	1.27
Fe	91.94	76.75
Total	100.00	100.00

Tabla 6.1. Composición química del acero X-70, obtenida mediante un estudio de MEB.

La microestructura del acero API X-70 se presenta en la Figura 6.1. En ella, las fases principales las constituyen la perlita (zonas oscuras) y la ferrita (zonas blancas), con un tamaño de grano muy pequeño entre 7 y 8 en la clasificación de la ASTM [124].

Composición química del acero API X-70

C %	Si %	Mn%	P %	S %	Cr %	Mo %	Ni %
0.0325	0.1123	1.423	0.0199	0.0027	0.2521	0.0178	0.1550
Al %	Co %	Cu %	Nb %	Ti %	Pb %	Fe %	Al %
0.0376	0.0037	0.2818	0.1013	0.0120	0.0053	>97.5	0.0376

Tabla 6.2. Composición química del acero API X-70, Determinada mediante el método espectroscopia de emisión.

En comparación con otros aceros utilizados en la fabricación de ductos, el acero API X-70 presenta un mayor esfuerzo de cedencia (σ), las características de este y otros aceros utilizados en la fabricación de ductos, se presentan en la tabla 6.3.

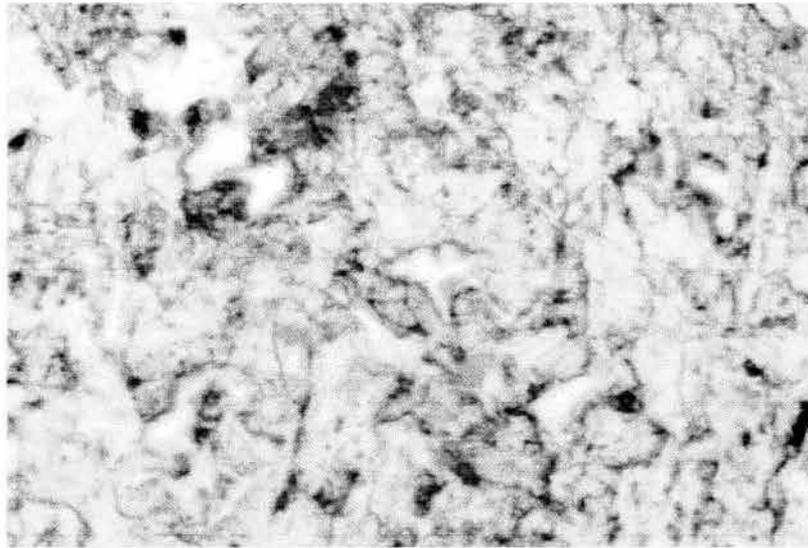


Figura 6.1. Fotografía de la microestructura del acero API X-70 a 1000X. La cual, está formada principalmente por ferrita y perlita.

A partir de las tablas 6.1, 6.2 y 6.3, es posible observar que las composiciones químicas para el acero API X-70, son sensiblemente diferentes entre sí, lo cual, puede deberse al método de análisis o bien a que las composiciones nominales reales no se ajustan del todo a las publicadas por la API.

Especificación	Clasificación	Grado	Composición química %				σ PSI	S PSI Mín.	S PSI Máx.
			C	Mn	P	S			
API 5L	DUCTOS	A	0.22	0.90	0.03	0.03	30000	48000	
		B	0.26	1.20	0.03	0.03	35000	60000	65000
		X-42	0.26	1.30	0.03	0.03	42000	60000	72000
		X-46	0.26	1.40	0.03	0.03	46000	63000	76000
		X-52	0.26	1.40	0.03	0.03	52000	66000	77000
		X-60	0.26	1.40	0.03	0.03	60000	75000	82000
		X-70	0.26	1.65	0.03	0.03	70000	82000	90000

Tabla 6.3. Especificaciones para algunos aceros de la serie API.

6.1.2. Electrolitos

Se prepararon cuatro diferentes electrolitos para el estudio del comportamiento electroquímico del acero API X-70; el primero consistió de una solución de 3% en peso de NaCl, la cual, se preparó con agua bidestilada y reactivos grado analítico. El segundo medio fue una solución 3 % en peso de NaCl saturada con ácido sulfhídrico gaseoso de 99.99% de pureza, el cual se burbujeo a la solución durante un periodo aproximado de 15 minutos. Para lograr la condición de saturación reportada en la literatura como 0.10M de H₂S [125] se realizó una curva de saturación, concentración vs. tiempo con el fin de determinar el tiempo en el cual se alcanza esta condición (Figura 6.2). Para el presente trabajo, el tiempo aproximado de saturación fue de 12 minutos. Para determinar el valor de la concentración de H₂S en solución se utilizó la técnica de titulación yodo-métrica.

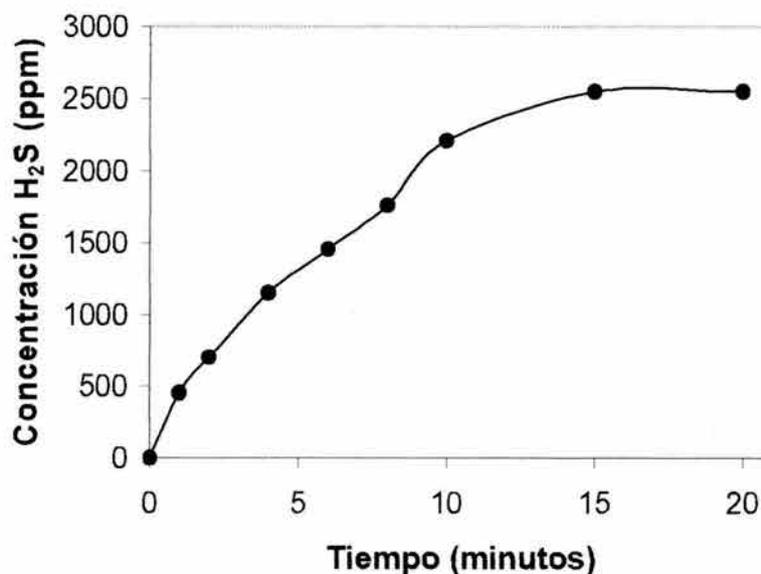


Figura 6.2. Curva de saturación vs. tiempo para una solución de 3% de NaCl, obtenida mediante el método de titulación yodométrica.

Para asegurar que la concentración de H_2S fuera constante durante las 24 horas de seguimiento, se realizó la medición de la concentración de H_2S a intervalos de 2 horas durante la realización de la prueba. Los valores de la concentración de H_2S para las 24 horas se muestran en la Figura 6.3. En ella, es posible apreciar que una vez que se alcanza la condición de saturación y si la celda de vidrio se mantiene sellada, prácticamente se asegura que durante las 24 horas que dura la prueba, la concentración de H_2S será aproximadamente la misma.

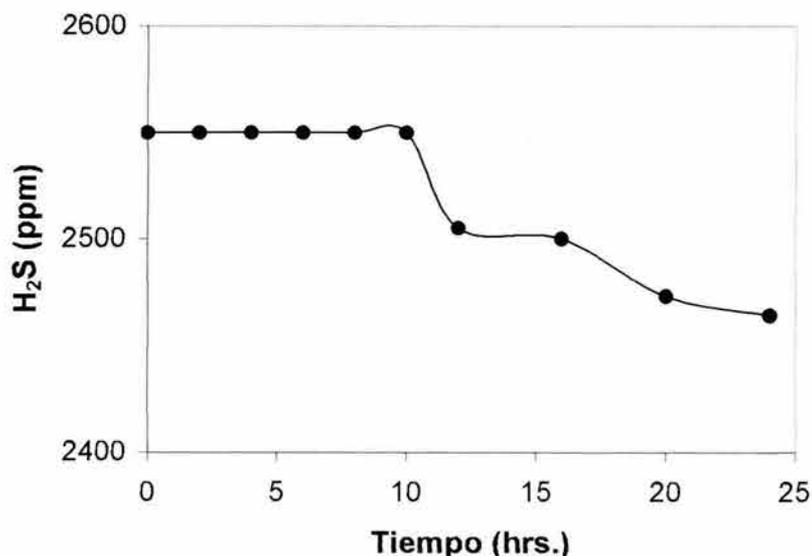


Figura 6.3. Curva de concentración de H_2S vs. tiempo.

A continuación se describe la metodología de titulación yodo-métrica [124] utilizada para la determinación de la concentración del ácido sulfhídrico en una solución de cloruro de sodio al 3%.

Titulación yodo métrica [126]

Reactivos:

- 25 ml. De Yodo 0.1N
- 25 ml. De tiosulfato de sodio 0.1N
- 2 ml. De Almidón
- 50 ml. De agua destilada
- 1 ml. De ácido clorhídrico

En un vaso de precipitados se mezclaron; 50 ml. de agua destilada, 25 ml de yodo 0.1N, 2 ml. de almidón como indicador y 1 ml. de HCl, posteriormente se agregó la muestra de la solución cuya concentración de H_2S se desea medir, para concentraciones mayores a 1000 ppm de H_2S se toma como muestra a valorar un volumen de 1 ml, para concentraciones de H_2S menores a 1000 ppm el volumen de la muestra a valorara será de 10 ml.

Finalmente, se tituló esta mezcla con tiosulfato de sodio 0.1N y se determinó la concentración total de H_2S mediante la siguiente expresión:

$$\text{ppm } (H_2S) = \left[\frac{V_1 C_1 - V_T C_T}{V_M} \right] \cdot K \quad \dots(6.1)$$

Donde:

V_1 = Volumen de yodo

C_1 = Concentración del yodo

V_T = Volumen del tiosulfato

C_T = Concentración del tiosulfato

V_M = Volumen de la muestra a valorar

K = constante adimensional con valor de 17000

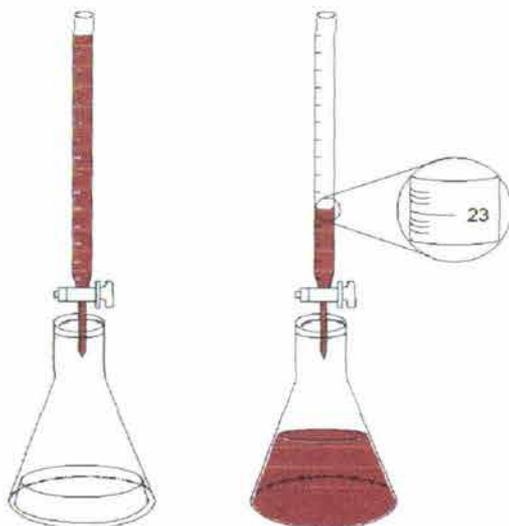


Figura 6.4. En la titulación del H_2S , la bureta contiene la solución estándar. La solución desconocida y el indicador se colocan en el matraz, el punto de equivalencia se obtiene cuando el indicador cambia de color.

Las otras dos soluciones, con concentraciones de 100 y 650 ppm de H_2S respectivamente, se prepararon a partir de una solución saturada tomando una alícuota. Mediante la siguiente expresión se determinó el volumen que se debió tomar de la solución saturada para preparar los electrolitos de 100 y 650 ppm:

$$V_1 C_1 = V_2 C_2 \quad \dots(6.2)$$

Donde:

V_1 = Volumen a extraer de la solución saturada

V_2 = Volumen de la solución a preparar

C_1 = Concentración de la solución saturada

C_2 = Concentración deseada

Para el caso de la solución con 650 ppm se realizó el siguiente cálculo:

$V_1(2550) = (650)(650\text{ppm})$, donde:

$$V_1 = \frac{(650)(650\text{ppm})}{(2550)} = 165.68 \approx 166 \text{ ml}$$

Esto significa que para preparar una solución que contenga 650 ppm de H_2S se emplearon aproximadamente 166 ml de una solución previamente saturada con H_2S . Finalmente, para la solución de 100 partes por millón, el cálculo es el mismo al anteriormente mostrado y el resultado es el siguiente:

$V_1(2550) = (650)(100\text{ppm})$, donde:

$$V_1 = \frac{(650)(100\text{ppm})}{(2550)} = 25.49 \approx 26 \text{ ml}$$

Esto significa que para preparar una solución que contenga 100 ppm de H_2S se emplearon aproximadamente 26 ml. de una solución previamente saturada con H_2S . Este proceso se realizó a dos diferentes temperaturas a 20 y 60°C para las tres condiciones de estudio con H_2S . Previo a la aplicación de todas las técnicas se eliminó el oxígeno en solución mediante el burbujeo de N_2 a la celda durante un periodo de 25 minutos antes de burbujear el H_2S y 5 minutos después de haber burbujead el gas. La Tabla 6.4, resume todas las condiciones estudiadas así como los valores de pH para los cuatro diferentes electrolitos.

Electrolito	Concentración de H_2S (ppm)	pH
Solución 3 % NaCl	0	6.94
Solución 3 % NaCl	100	5.34
Solución 3 % NaCl	650	4.38
Solución 3 % NaCl	2550	4.11

Tabla 6.4. Valores de pH medidos, para los electrolitos estudiados.

6.2. PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Las muestras metálicas del acero API X-70, se cortaron de una sección de tubular, de 80 cm de diámetro, posteriormente, se maquinaron dos tipos de muestras: las primeras de forma cilíndrica, utilizadas para las pruebas en condiciones estáticas y las segundas para condiciones dinámicas o de flujo turbulento. Estas últimas, se maquinaron de tal manera que permitieron hacer contacto eléctrico con el electrodo de cilindro rotatorio ECR. Las especificaciones de ambos tipos de probetas se muestran en la Figura 6.5.

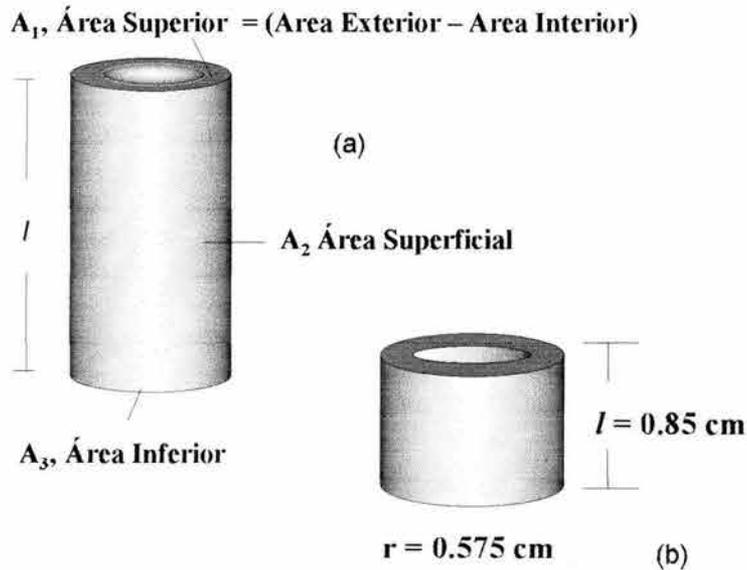


Figura 6.5. Muestra metálicas utilizadas para las condiciones estáticas (a) y dinámicas (b).

La determinación de las áreas respectivas para las probetas para condiciones estáticas y para flujo es necesaria para los cálculos de todos los parámetros electroquímicos a evaluar tales como; velocidad de corrosión, Resistencia a la polarización, impedancia, etc., para ambos casos la área se calcularon de la siguiente forma:

6.2.1. Área de las probetas cilíndricas para condiciones estáticas:

En el caso de las muestras para condiciones estáticas (Figura 6.5a), el área total expuesta se formó por un área superior (A_1), un área superficial (A_2) y un área inferior (A_3), por lo que el área total del cilindro A_C se calculó como sigue:

Área superior (A_1)

$$A_1 = A_E - A_I = \pi (r_{\text{Ext}}^2 - r_{\text{Int}}^2) = \pi (0.4775^2 - 0.262^2) = 0.5006 \text{ cm}^2 \quad \dots(6.3)$$

Área superficial (A_2)

$$A_2 = 2 \pi r l = (2 \pi \times 0.4775 \times 1.353) = 4.059 \text{ cm}^2 \quad \dots(6.4)$$

Área inferior (A_3)

$$A_3 = \pi r^2 = (\pi \times 0.4775^2) = 0.716 \text{ cm}^2 \quad \dots(6.5)$$

Área total del cilindro (A_C)

$$A_C = A_1 + A_2 + A_3 = 0.5006 + 4.06 + 0.716 = 5.28 \text{ cm}^2 \quad \dots(6.6)$$

6.2.2. Área del cilindro para condiciones de flujo turbulento

Las muestras para las condiciones con flujo turbulento se presentan en la Figura 6.5 (b), en este caso el cilindro fue maquinado con un orificio en el centro que permitió la conexión con el electrodo de cilindro rotatorio y a su vez hacia el potencióstato Solartron. El área superficial expuesta se calculó de la siguiente forma:

$$A_C = 2 \pi r l = (2 \pi \times 0.575 \times 0.85) = 3.071 \text{ cm}^2 \quad \dots(6.7)$$

6.3. EQUIPO

Para la valoración electroquímica del acero API X-70 se utilizó un potencióstato/galvanostato Solartron modelo 1280B, conectado a una computadora personal con los paquetes de computadora CorrWare, Zplot, Zview y CorrView que permitieron adquirir y analizar todos los datos electroquímicos. Asimismo, se utilizó un analizador de respuesta en frecuencia para la técnica de impedancia. Para condiciones de flujo turbulento adicionalmente se utilizó un electrodo de cilindro rotatorio (ECR) Perkin-Elmer EG & G Modelo 686, con capacidad de rotación hasta 10000 revoluciones por minuto (rpm). El arreglo experimental para esta condición se muestra en la Figura 6.6.

El ECR permitió controlar la velocidad de rotación para la condición de flujo turbulento. En el presente trabajo, se seleccionó la velocidad de 1000 rpm como la velocidad de trabajo. La valoración del acero API X-70 en presencia de H_2S , se evaluó en condiciones de flujo a 1000 rpm.

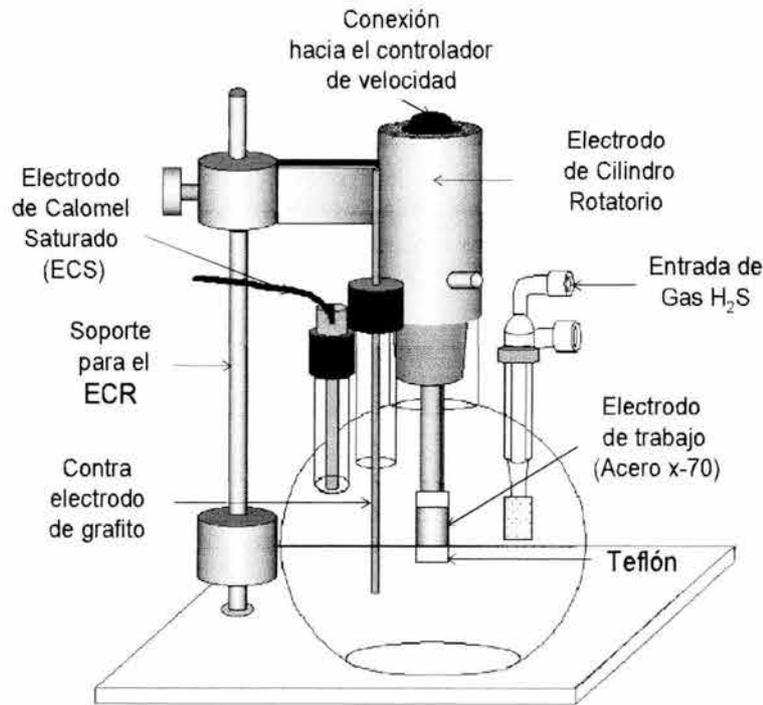


Figura 6.6. Celda de vidrio con el ECR utilizados para la valoración electroquímica del acero API X-70 en condiciones hidrodinámicas.

6.4. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

Las técnicas electroquímicas utilizadas en este estudio fueron la de resistencia a la polarización, RP o polarización lineal, curvas potenciodinámicas, espectroscopia de impedancia electroquímica y ruido electroquímico. Para la primera parte del estudio (la valoración del acero en condiciones estáticas), se llevó a cabo un seguimiento de 24 horas para determinar la variación del proceso corrosivo del acero. Para ello se utilizaron las técnicas de resistencia a la polarización, mediciones del potencial a circuito abierto e impedancia. Estas técnicas formaron un ciclo esquematizado en la Figura 6.7.

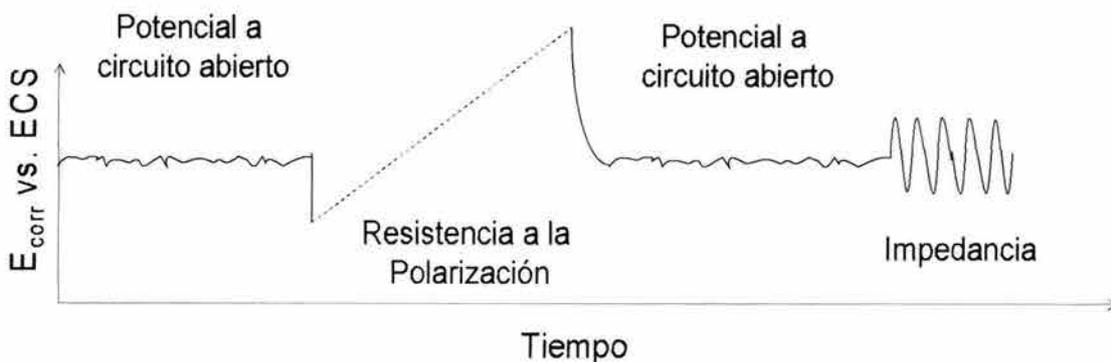


Figura 6.7. Técnicas electroquímicas utilizadas en el seguimiento de 24 horas.

Este ciclo se repitió a lo largo de las 24 horas que duró el seguimiento electroquímico para ambas condiciones, estáticas y dinámicas, a dos diferentes temperaturas de trabajo: 20 y 60°C.

Para la técnica de Resistencia a la Polarización el barrido en potencial fue de ± 20 mV respecto al potencial de corrosión. La técnica de impedancia se evaluó en un intervalo de frecuencias de 0.01 a 10 000 Hz con una amplitud de CA de 10 mV. El monitoreo de 24 horas se realizó para las condiciones estáticas y de flujo turbulento (1000 rpm), a dos diferentes temperaturas 20 y 60°C. La técnica de ruido electroquímico se aplicó por separado es decir, se realizó un seguimiento de 24 hrs. Únicamente para esta prueba, el arreglo de los electrodos se formó por dos muestras cilíndricas “nominalmente idénticas” (como las mostradas en la Figura 6.5a). Se tomaron un total de 2048 puntos por intervalo de medición y un punto por segundo como velocidad de muestreo.

Finalmente, para las condiciones antes mencionadas, se realizaron curvas de polarización por separado a ± 250 mV respecto al potencial de corrosión, con el fin de determinar los parámetros electroquímicos correspondientes a la extrapolación de Tafel. Así mismo, para todas las condiciones de prueba se corrieron curvas potenciodinámicas en sentido catódico.

El montaje experimental para las pruebas de resistencia a la polarización, impedancia y curvas de Tafel fue el mismo (Ver Figura 6.8.). En una celda de 5 bocas se dispuso el arreglo de tres electrodos, donde: el electrodo de trabajo se formó de una barra cilíndrica de acero API X-70 con un área total expuesta de 5.28 cm² para condiciones estáticas y de una barra cilíndrica con un hueco en el centro (Ver Figura 6.5b), para las condiciones con flujo. Como electrodo de referencia se utilizó el electrodo de calomel saturado (ECS) y como contraelectrodo una barra sinterizada de grafito. A continuación se muestra la disposición de este arreglo:

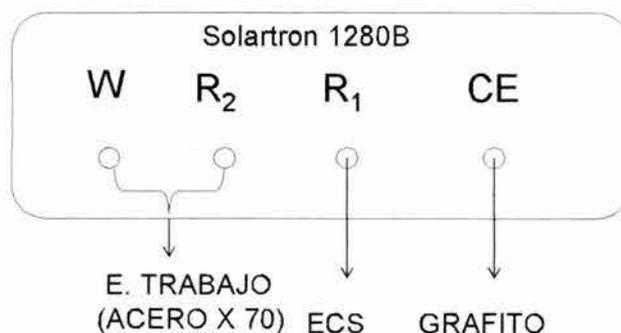


Figura 6.8. Arreglo de los electrodos utilizado en las pruebas de RP, Impedancia y curvas de polarización.

Para las condiciones estáticas se utilizó una celda de vidrio. En ella, fue necesario acoplar dos difusores para gas; uno para N_2 y el otro para el burbujeo del ácido sulfhídrico, a fin de eliminar el O_2 disuelto y saturar la solución de H_2S respectivamente. Adicionalmente, con el fin de mantener la concentración de H_2S en la solución de $NaCl$, fue necesario sellar toda la celda a fin de evitar la fuga del gas disuelto o la entrada de oxígeno hacia el sistema. El arreglo para las condiciones estáticas se muestra en la Figura 6.9. En ella se observa el arreglo de 3 electrodos y la entrada y salida para el H_2S .

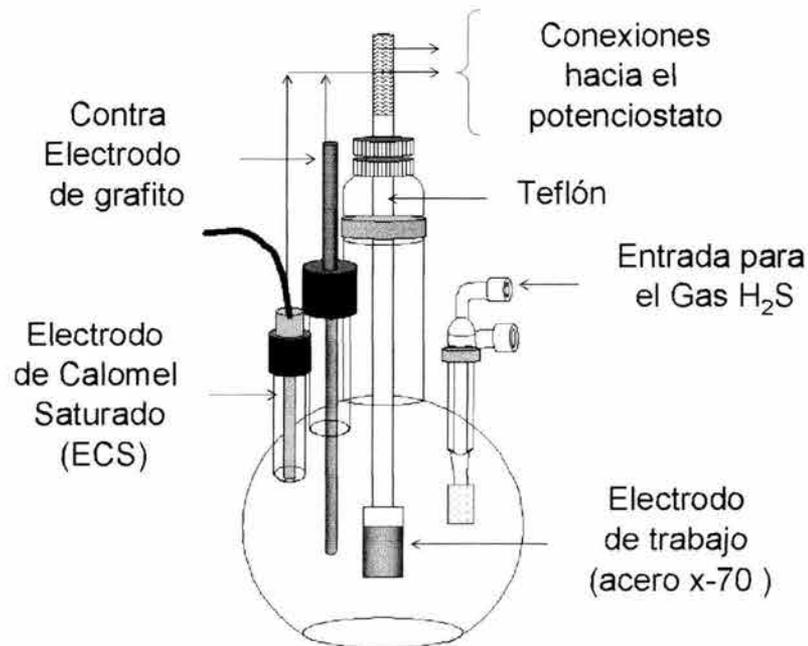


Figura 6.9. Celda de vidrio utilizada para la valoración electroquímica del acero API X-70 en condiciones estáticas que muestra la disposición del sistema de 3 electrodos y la entrada principal del gas H_2S .

CAPÍTULO VII ...

7.1 DISCUSION DE RESULTADOS

7.1.1. Medios amargos

Los medios denominados amargos son aquellos que contienen ácido sulfhídrico (H_2S) en solución, en la industria del petróleo es común encontrar crudos que contengan H_2S y por tanto son denominados crudos amargos y crudos dulces si contienen CO_2 . En general, se considera que un medio es amargo si contiene 1 ppm o más de H_2S^* . Como se estableció en el capítulo 4, el H_2S es un ácido poliprótico [125] que tiene dos ionizaciones: La primera se da mediante la expresión: $H_2S \leftrightarrow H^+ + HS^-$

$$\text{Cuya constante de equilibrio es: } K_1 = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} \quad \dots(7.1)$$

La cantidad de H_2S que se ioniza es muy pequeña en comparación con la concentración original de H_2S ya que las concentraciones de H^+ y HS^- no se alteran significativamente por la ionización secundaria $K_2 = 1.0 \times 10^{-14}$ con lo que, para una solución que contiene 0.10 M de H_2S se tiene: $[H^+]=[HS^-]=1.0 \times 10^{-4}$ M. Dado que se conocen los valores de las concentraciones de protones, H_2S , así como el valor de la primera constante de ionización, es posible calcular la concentración molar de iones bisulfuro que habrá al inicio del proceso de corrosión, antes de que el acero API X-70 se introduzca en la celda electroquímica.

La concentración de H_2S medida utilizando el método descrito en el capítulo VI, fue de 2550 ppm lo que equivale a 2.55g/litro o bien 0.075M. El pH experimental fue de 4.11 lo que significa que la concentración de H^+ es de 7.76×10^{-5} . Finalmente el valor de K_1 [87] es el de 1.1×10^{-7} , sustituyendo en 7.1 se tiene:

$$\frac{[H_2S]K_1}{[H^+]} = [HS^-] = \frac{0.075[1.1 \times 10^{-7}]}{7.76 \times 10^{-5}} = 0.0001628M \quad \dots(7.2)$$

Esto significa que en una solución de cloruro de sodio al 3% que se satura con H_2S , habrá una cantidad "considerable" de H_2S sin disociar y únicamente habrá 0.0001628 moles del ion bisulfuro, esto es importante cuando se tratan de analizar los procesos catódicos involucrados en el proceso de corrosión, en este caso, el H_2S probablemente participará en algún proceso de reducción debido a su alta concentración molar. Por otra parte, la concentración de iones ferrosos estará controlada por el producto de solubilidad del sulfuro de hierro, FeS mediante la expresión:

$$[Fe^{2+}][S^{2-}] = 10^{-19} \quad \dots(7.3)$$

El sulfuro de hierro no precipitará a menos que el producto de solubilidad se exceda.

* Seki N., Kotera T., Nakasawa T., Corrosion/82, Paper 82131, March 1982.

7.2. TECNICAS ELECTROQUIMICAS

7.2.1. Potencial a circuito abierto

A partir de las gráficas mostradas en el apéndice A, se tomó un punto en potencial cada cuatro horas para ver la variación de este parámetro en función del tiempo, de tal manera que para las tres diferentes experimentos para cada condición de estudio, se obtuvieron las gráficas que a continuación se muestran, en ellas, es posible observar que en términos generales, el potencial de corrosión siempre tiende a valores más positivos conforme transcurre el tiempo de exposición.

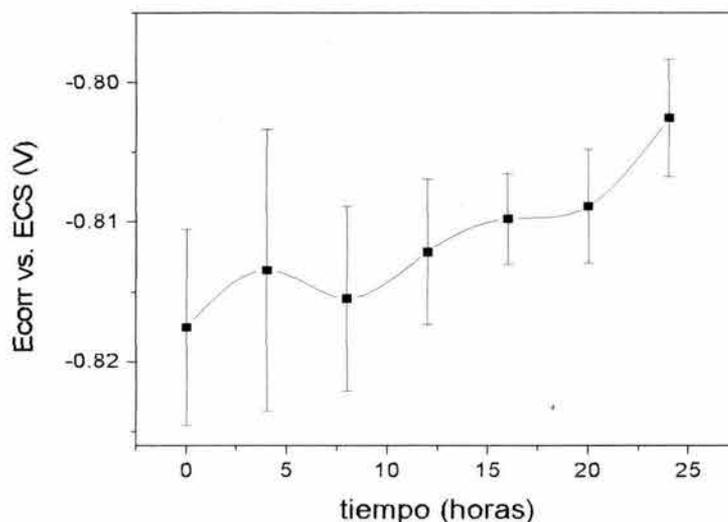


Figura 7.1. Variación del potencial a circuito abierto para el acero API X70 inmerso en una solución 3% de NaCl, a 20 °C. Se graficó el valor promedio y la desviación estándar.

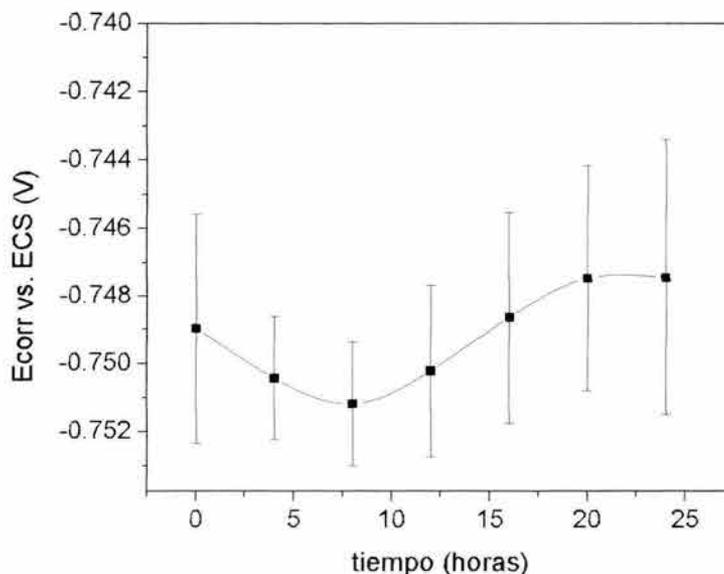


Figura 7.2. Variación del potencial a circuito abierto para el acero API X70, inmerso en una solución de 3% NaCl con 100 ppm de H₂S, a 20 °C. Se graficó el valor promedio y la desviación estándar.

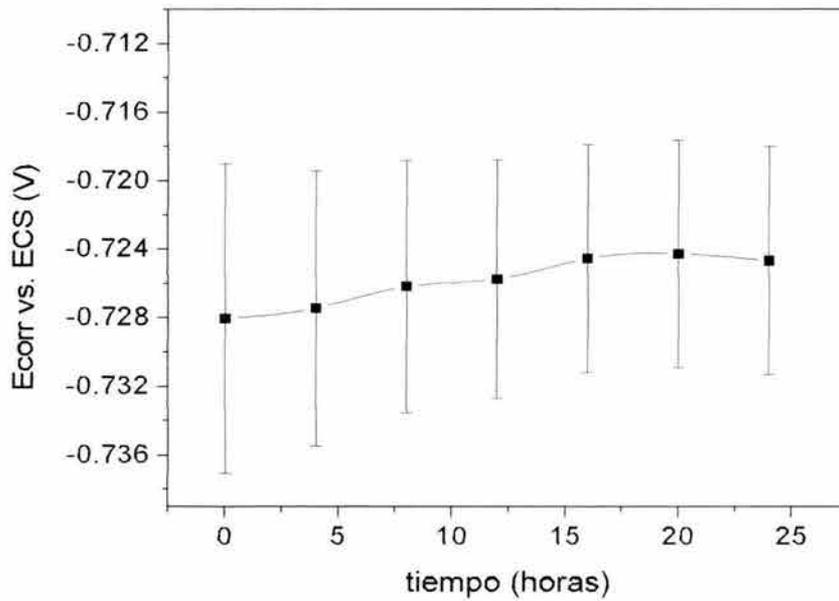


Figura 7.3. Variación del potencial a circuito abierto para el acero API X70, inmerso en una solución de 3% NaCl con 650 ppm de H_2S , a 20 °C. Se graficó el valor promedio y la desviación estándar.

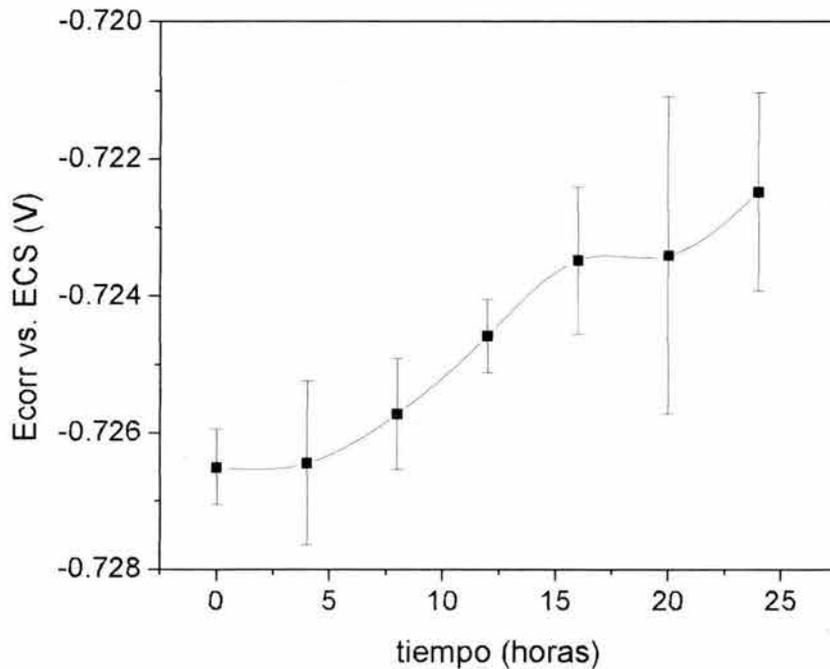


Figura 7.4. Variación del potencial a circuito abierto para el acero API X70, inmerso en una solución de 3% NaCl con 2550 ppm de H_2S , a 20 °C. Se graficó el valor promedio y la desviación estándar.

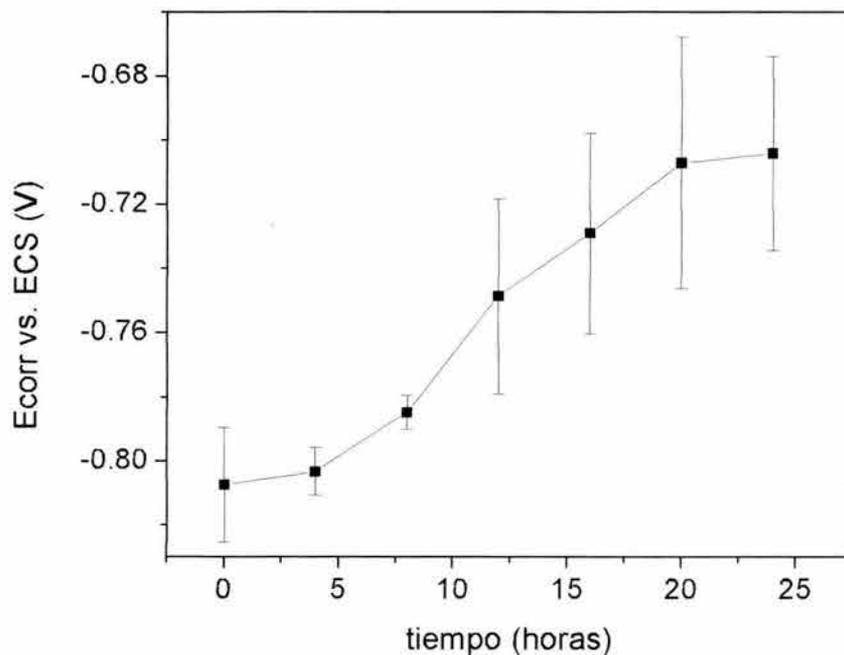


Figura 7.5. Variación del potencial a circuito abierto para el acero API X70, inmerso en una solución 3% de NaCl, a 60 °C. Se graficó el valor promedio y la desviación estándar.

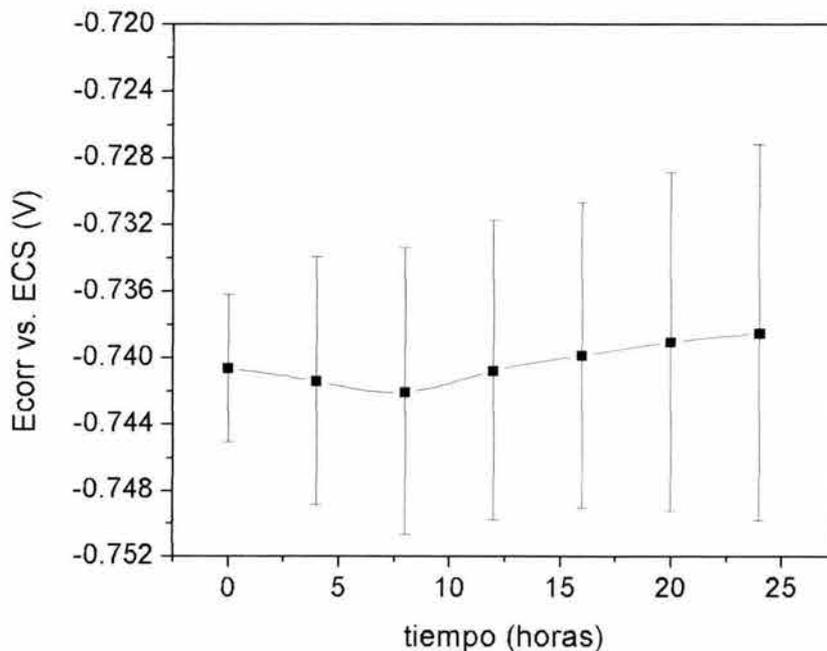


Figura 7.6. Variación del potencial a circuito abierto para el acero API X70, inmerso en una solución de 3% NaCl con 100 ppm de H₂S, a 60 °C. Se graficó el valor promedio y la desviación estándar.

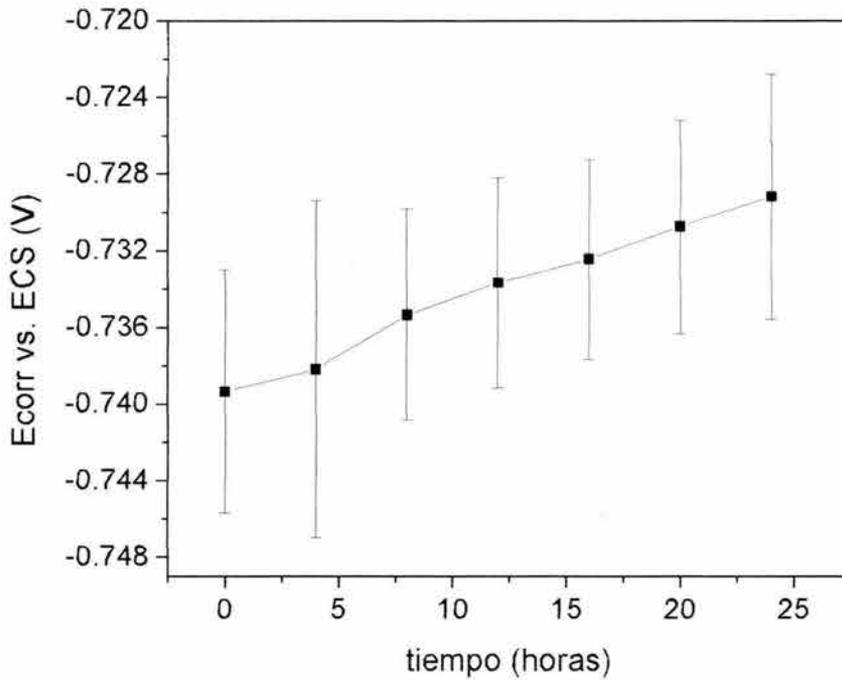


Figura 7.7. Variación del potencial a circuito abierto para el acero API X70, inmerso en una solución de 3% NaCl con 650 ppm de H₂S, a 60 °C. Se graficó el valor promedio y la desviación estándar.

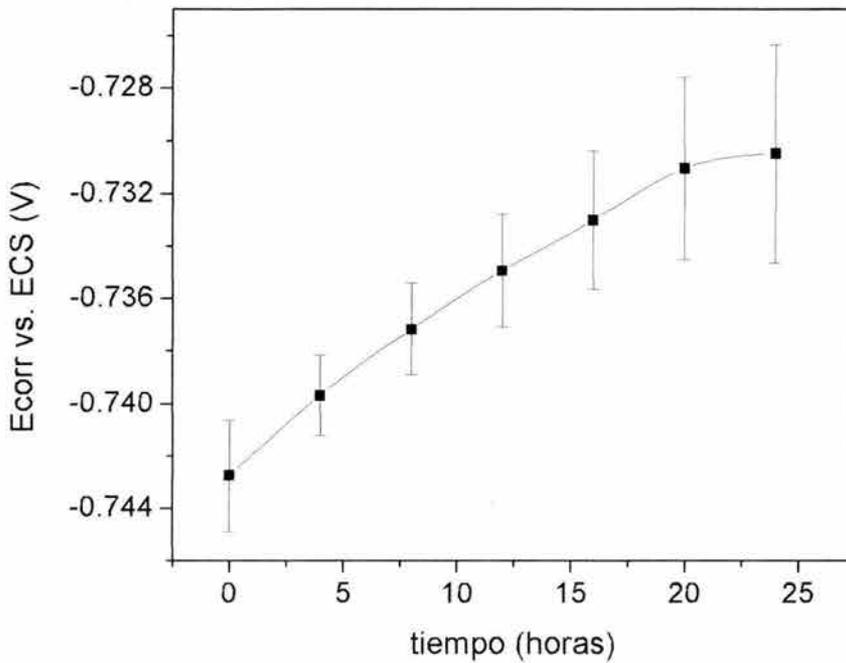
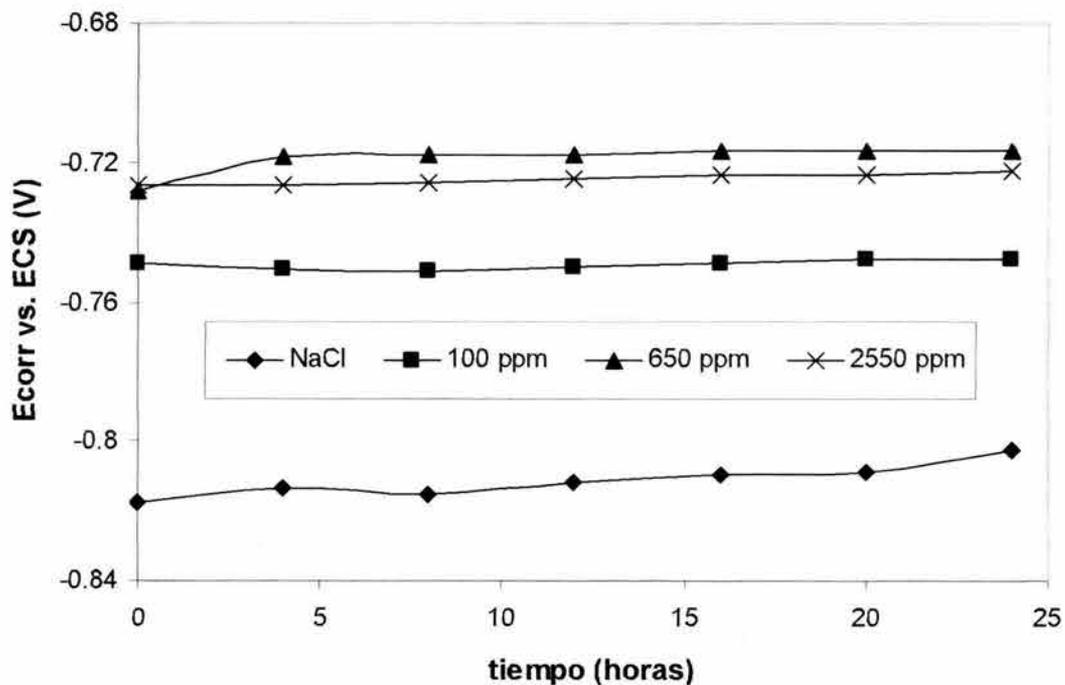
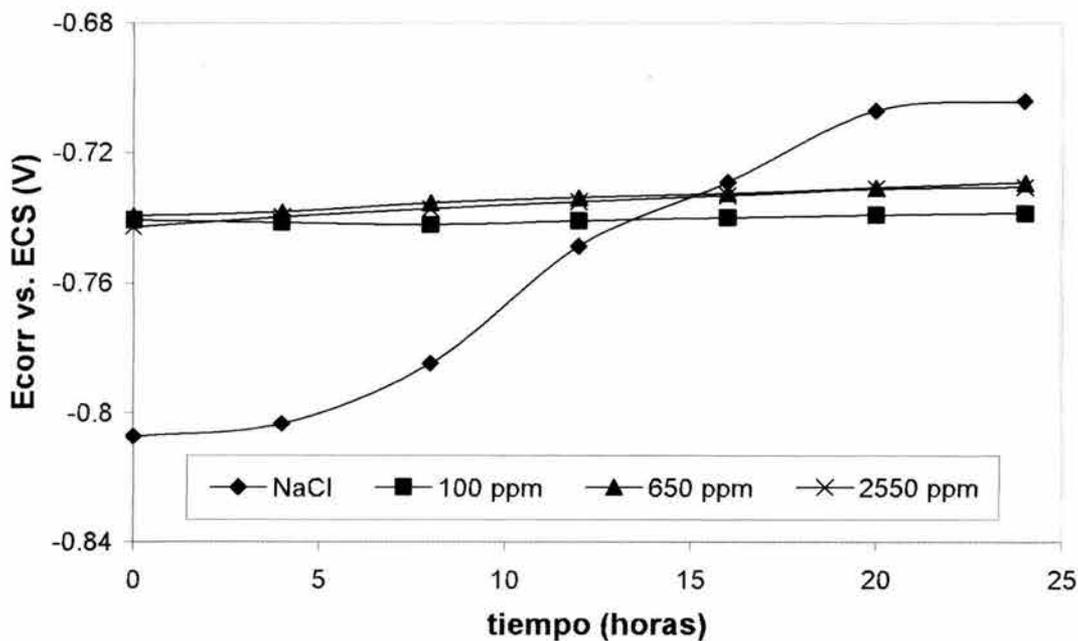


Figura 7.8. Variación del potencial a circuito abierto para el acero API X70, inmerso en una solución de 3% NaCl con 2550 ppm de H₂S, a 60 °C. Se graficó el valor promedio y la desviación estándar.

La Figura 7.9, resume el comportamiento del E_{corr} en función del tiempo de exposición, para las cuatro condiciones de estudio, a dos diferentes temperaturas.



a)



b)

Figura 7.9. Comparación de la variación del potencial a circuito abierto para el acero API X70 inmerso en los cuatro electrolitos de estudio a 20 °C a) y 60°C b).

De este comportamiento del potencial se pueden observar dos efectos importantes; primero el efecto de la adición del H_2S en solución y segundo el efecto de la temperatura sobre este parámetro. La adición de 100ppm de H_2S a la solución de NaCl en primer término desplaza al potencial de corrosión un valor promedio de 50mV al pasar de un valor de -0.80 V (sin H_2S) a un valor de -0.75 V (promedio), en presencia de H_2S . Cuando la concentración de H_2S en solución se eleva a 650 ppm, el desplazamiento del E_{corr} es aún mayor alcanzando valores más positivos, de hasta -0.728 mV en promedio.

Cuando la concentración de sulfhídrico es de 2550 ppm el potencial se comporta de manera muy similar a como lo hace cuando la concentración de H_2S tiene el valor de 650 ppm, salvo que en las horas finales de la exposición al medio en condiciones de saturación se alcanzan valores de potencial ligeramente más positivos.

Por otra parte, el efecto de la temperatura en la solución con NaCl desplaza el potencial de corrosión a valores más positivos de hasta -0.700 V, en cambio, para la solución con 100 ppm de H_2S este efecto es mínimo ya que el E_{corr} tiene valores muy similares a los medidos a temperatura ambiente, apenas tiene un desplazamiento del potencial (promedio) de aproximadamente 10mV (ver Figura 7.9b). En el caso de la solución con 650 ppm a 60°C incluso se tiene un desplazamiento del E_{corr} en sentido catódico, es decir, el potencial se vuelve más negativo por efecto del incremento de la temperatura y alcanza un valor promedio de -0.735 V.

Para el caso de la solución con 2550 ppm de H_2S esta situación se repite, el efecto de la temperatura aquí, promueve el desplazamiento del potencial en sentido negativo en un valor promedio muy similar al medido en la solución con 650ppm. En principio, esto podría sugerir que existe un valor de concentración límite de H_2S para el cual la variación del E_{corr} es prácticamente la misma, es decir daría lo mismo si se trabaja en condiciones de saturación o con 1000ppm de H_2S por ejemplo, sin embargo esto quedará comprobado al analizar el efecto que tiene la concentración de sulfhídrico en el proceso global de corrosión con las otras técnicas electroquímicas que se discutirán más adelante.

7.2.2. Resistencia a la Polarización

La resistencia a la polarización se midió durante un periodo de 24 horas mediante en el cual se registró su variación promedio [127-129]. Al igual que para el caso del potencial a circuito abierto, para la R_p se tomaron valores correspondientes a este parámetro cada cuatro horas y se graficó su variación respecto al tiempo. A continuación se presentan las gráficas correspondientes a la variación de la Resistencia a la polarización para el acero API X70 en los cuatro electrolitos de estudio.

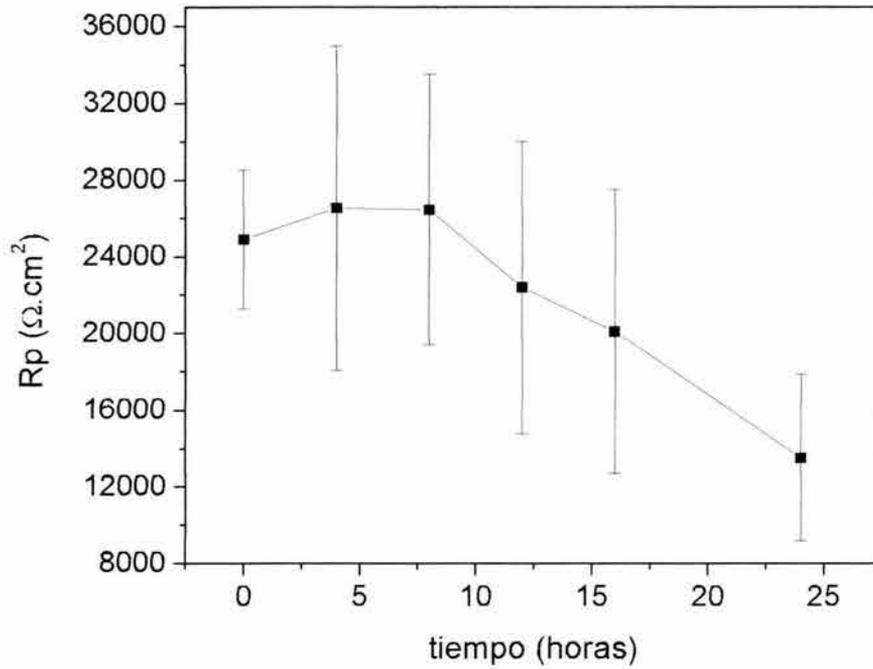


Figura 7.10. Variación de la R_p para el acero API X70 en una solución de 3% NaCl en función del tiempo, a 20°C. Se graficó el valor promedio y la desviación estándar.

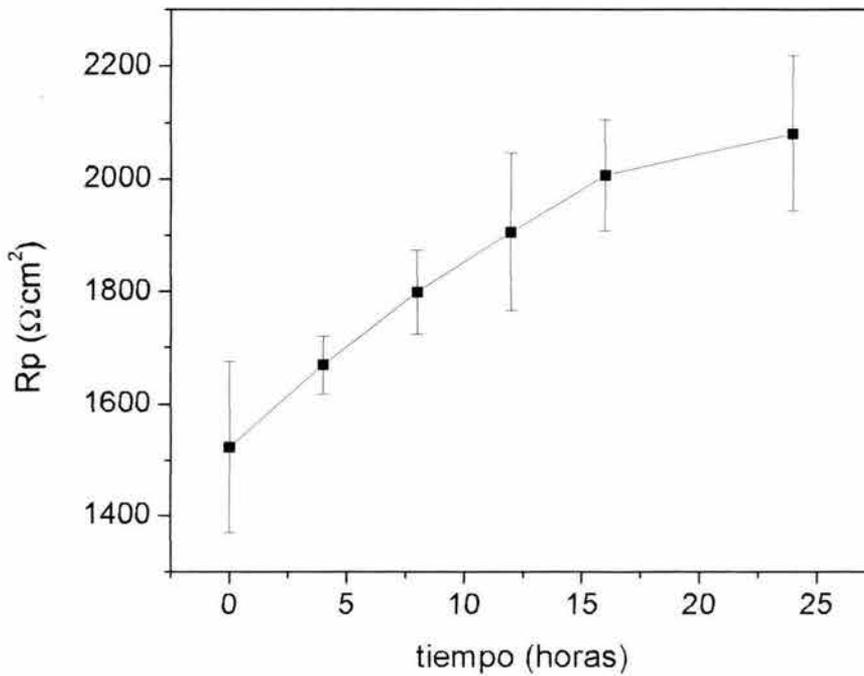


Figura 7.11. Variación de la R_p para el acero API X70 en una solución de 3% NaCl con 100 ppm de H_2S en función del tiempo, a 20°C. Se graficó el valor promedio y la desviación estándar.

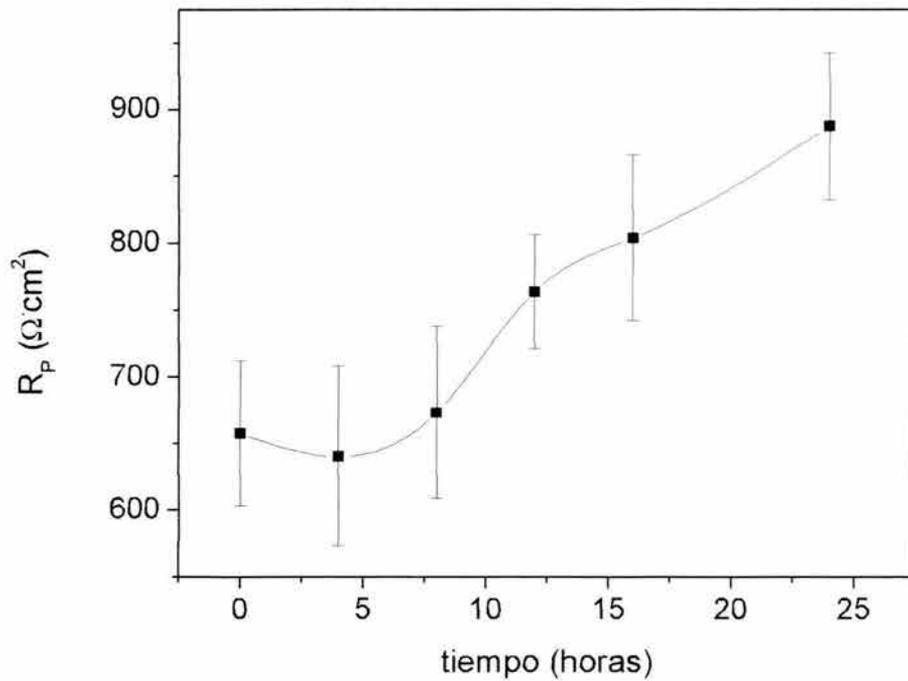


Figura 7.12. Variación de la R_p para el acero API X70 en una solución de 3% NaCl con 650 ppm de H_2S , en función del tiempo, a 20°C . Se graficó el valor promedio y la desviación estándar.

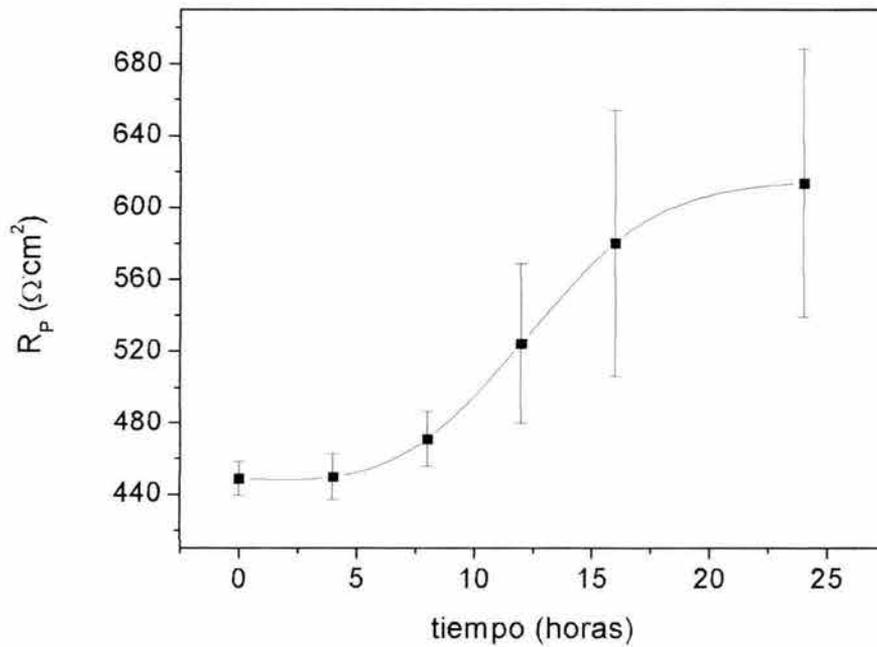


Figura 7.13. Variación de la R_p para el acero API X70 en una solución de 3% NaCl con 2550 ppm de H_2S en función del tiempo, a 20°C . Se graficó el valor promedio y la desviación estándar.

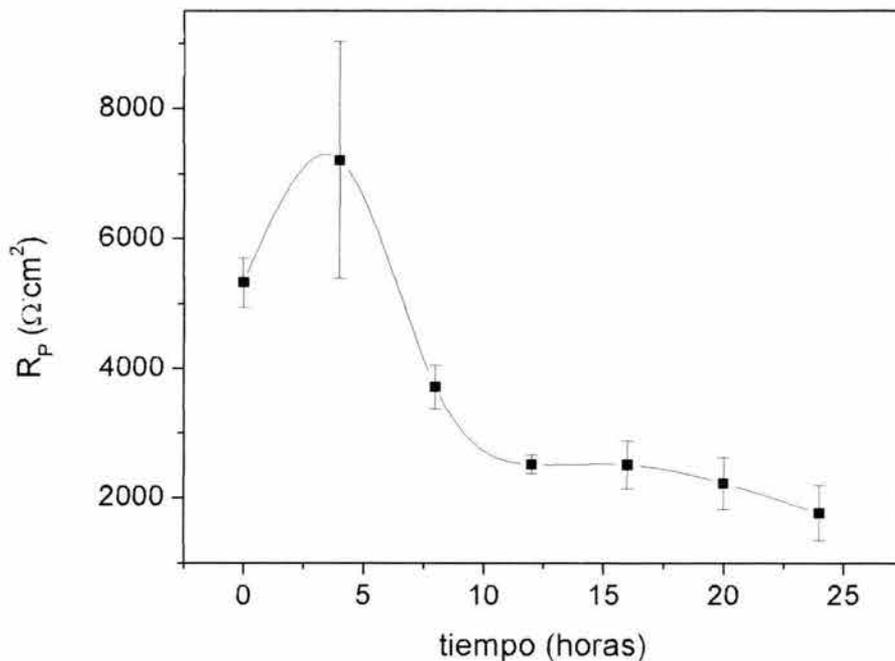


Figura 7.14. Variación de la R_p para el acero API X70 en una solución de 3% NaCl, en función del tiempo a 60°C. Se graficó el valor promedio y la desviación estándar.

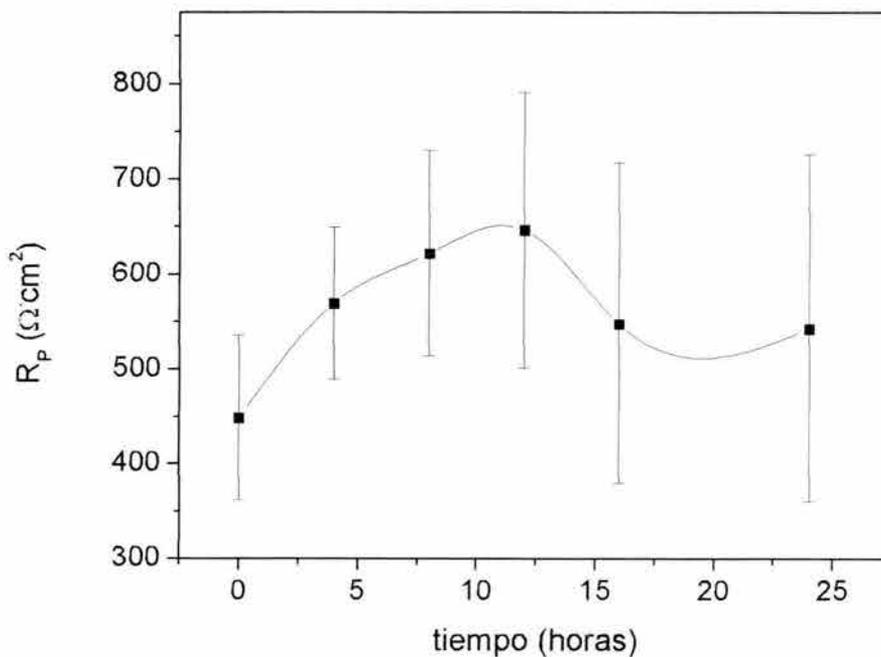


Figura 7.15. Variación de la R_p para el acero API X70 en una solución de 3% NaCl 100 ppm de H_2S en función del tiempo, a 60°C. Se graficó el valor promedio y la desviación estándar.

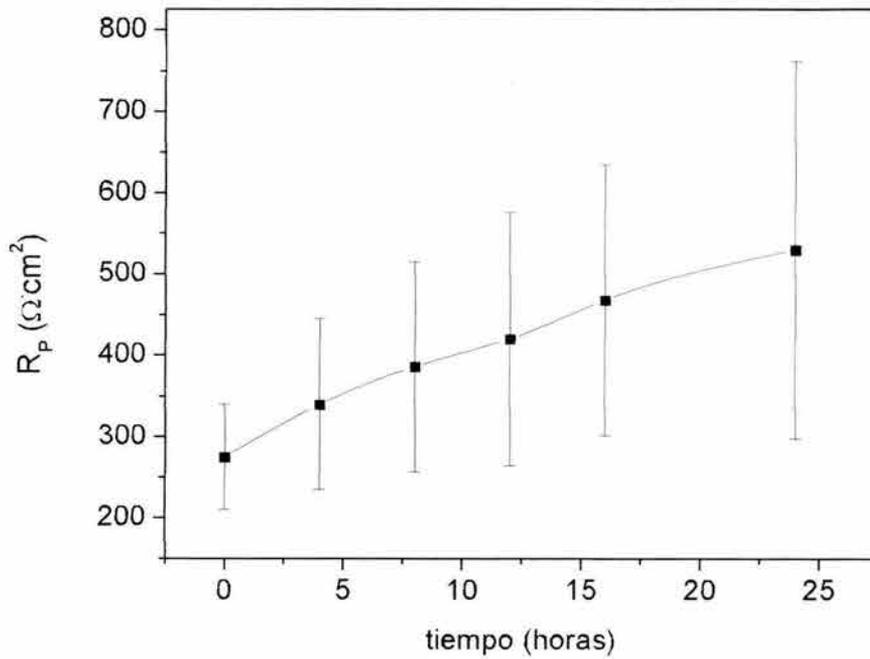


Figura 7.16. Variación de la R_p para el acero API X70 en una solución de 3% NaCl con 650 ppm de H_2S , en función del tiempo, a $60^\circ C$. Se graficó el valor promedio y la desviación estándar.

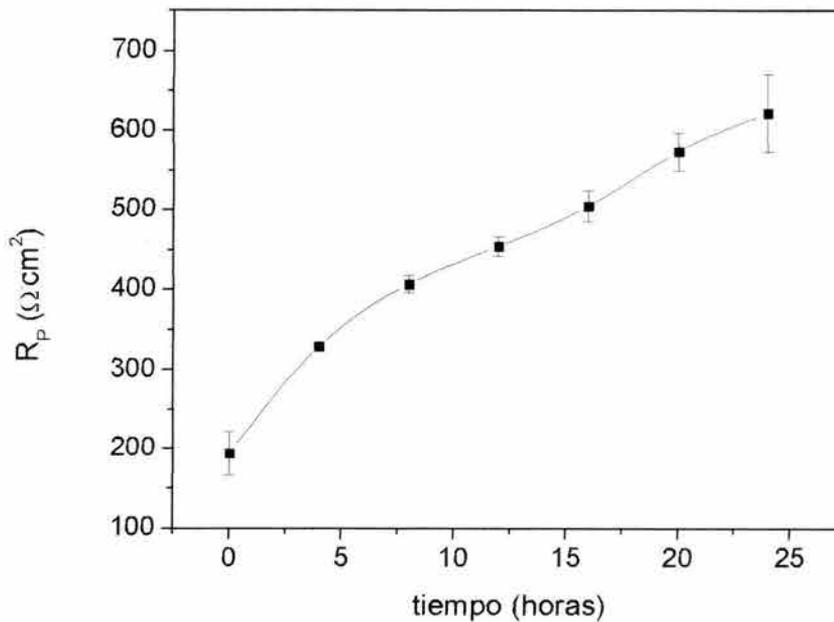
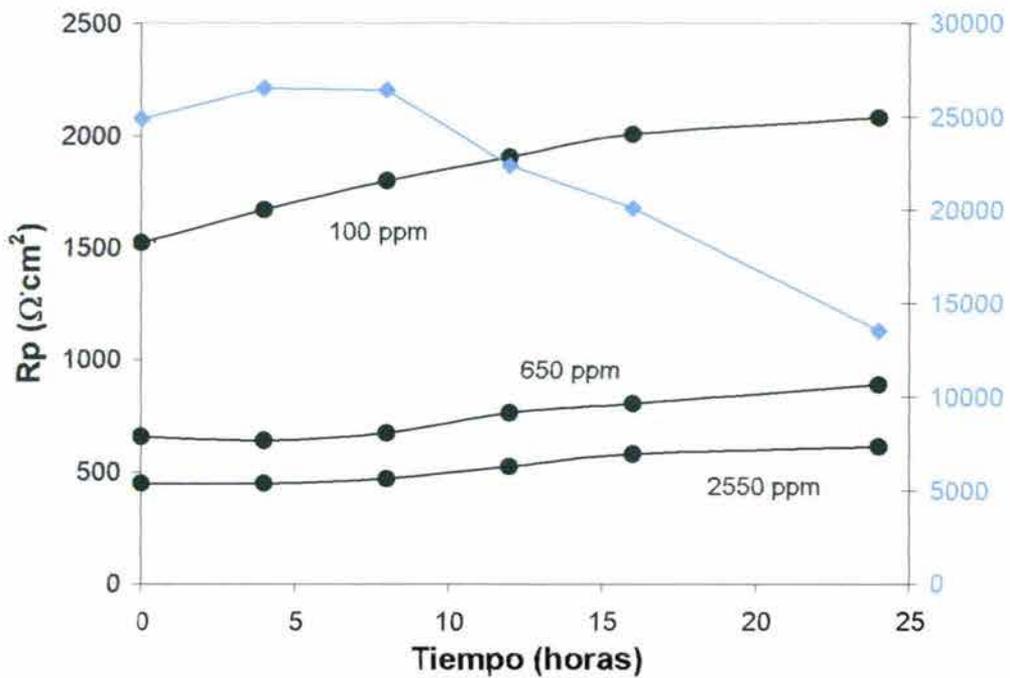
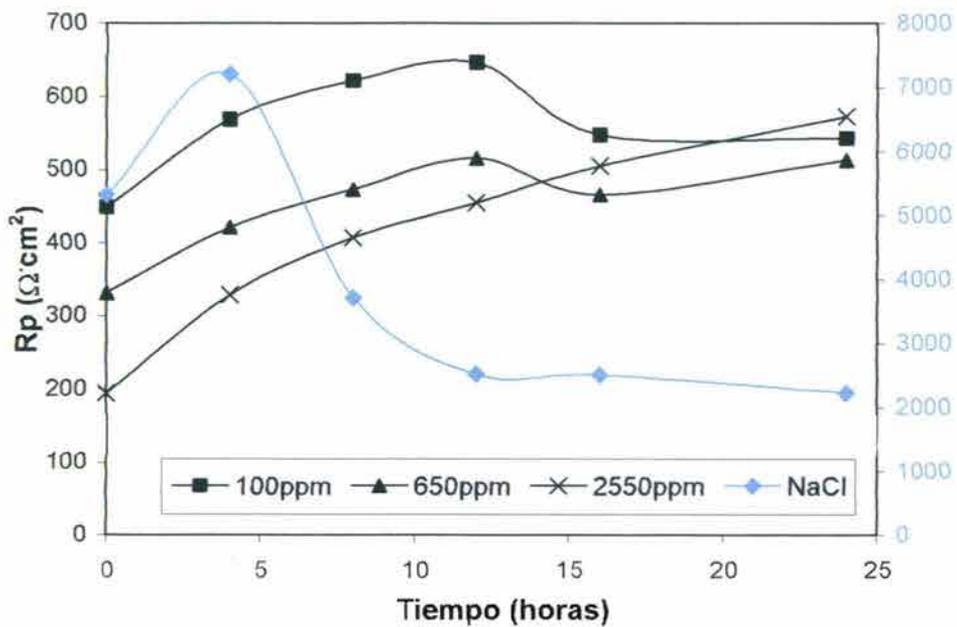


Figura 7.17. Variación de la R_p para el acero API X70 en una solución de 3% NaCl con 2550 ppm de H_2S , en función del tiempo, a $60^\circ C$. Se graficó el valor promedio y la desviación estándar.

La Figura 7.18, Muestra el comportamiento de la R_p en función del contenido de H_2S .



a)



b)

Figura 7.18. Comparación de la variación de la R_p para el acero API X70 inmerso en los cuatro electrolitos de estudio a 20 °C a) y 60°C b).

Para el acero inmerso en el electrolito de cloruro de sodio, en términos generales, la R_p siempre tuvo una tendencia decreciente, con lo cual, se esperaría un aumento en la velocidad de corrosión conforme transcurre el tiempo de exposición, quizás este comportamiento esta bien estudiado pero en el presente trabajo era importante conocerlo para poder estudiar el efecto del H_2S . Los valores promedio para la R_p van desde 25, 000 hasta 12, 000 Ωcm^2 para las 0 y las 24 horas de exposición aproximadamente. En presencia del H_2S esta tendencia desaparece ya que la R_p tiende a aumentar durante las 24 horas de exposición. El efecto inmediato de la adición del H_2S (100ppm) es el de abatir la Resistencia a la polarización 16.5 veces su valor en ausencia de sulfhídrico al inicio del proceso de corrosión, consecuentemente la velocidad de corrosión aumentará drásticamente por este hecho. Cuando la concentración de H_2S aumenta a 650 ppm la R_p disminuye 37.9 veces su valor original (en ausencia de H_2S) y para un valor de 2550 ppm se reduce 55.33 veces.

Por otra parte, el aumento de la temperatura disminuye aún más los valores obtenidos para la R_p , para el acero en la solución de 3% de NaCl la Resistencia a la Polarización disminuye su valor hasta 5010.7 Ωcm^2 (aproximadamente 5 veces su valor a 20°C), en presencia de H_2S los valores más pequeños para este parámetro se encuentran en las condiciones para la solución saturada con H_2S a 60 °C, con lo cual, se espera que los valores de corrosión para esta condición sean los más altos. En términos generales, la R_p para el caso del acero en NaCl tiende a disminuir con el tiempo y el incremento en la temperatura promueve la transferencia de especies con lo cual el proceso general de corrosión se favorece. Por otra parte, la tendencia general de la R_p para el acero en presencia de H_2S es hacia el aumento con el tiempo y al igual que para el caso con NaCl el proceso de corrosión se ve favorecido.

7.2.3. Impedancia Faradaica

En años recientes, esta técnica se ha empleado en el estudio [17,18-23,] de la corrosión de diferentes materiales en medios que contienen H_2S . La técnica de impedancia electroquímica o Faradaica se utilizó en el presente trabajo con el fin de aportar información acerca del mecanismo de corrosión [130-131] que tiene lugar en el sistema de estudio. La técnica se aplicó mediante un seguimiento de 24 horas en periodos de aproximadamente 1.30 horas de duración con un barrido de frecuencias de 20000 a 0.001 Hz. Para el cálculo de los diferentes elementos que componen el sistema (Fe- H_2S) se utilizó el circuito equivalente mostrado en la Figura 7.19, para las condiciones con sulfhídrico a 20 y 60°C respectivamente.

Como se describió en el capítulo 3, los circuitos de la Figura 7.19, son los que representan los diferentes procesos que tienen lugar en la corrosión del acero API X70 en soluciones con H_2S . El circuito de Randles [57] representa un proceso controlado por activación [130], como es el caso de la corrosión del acero en cloruro de sodio. Con la adición del H_2S en la solución de NaCl, el proceso de corrosión es ahora controlado por dos procesos: activación a altas frecuencias y difusión a bajas frecuencias. El elemento de Warburg [58] describe un proceso de transferencia de masa que involucra la difusión iónica, el cual, puede ser observado a bajas frecuencias.

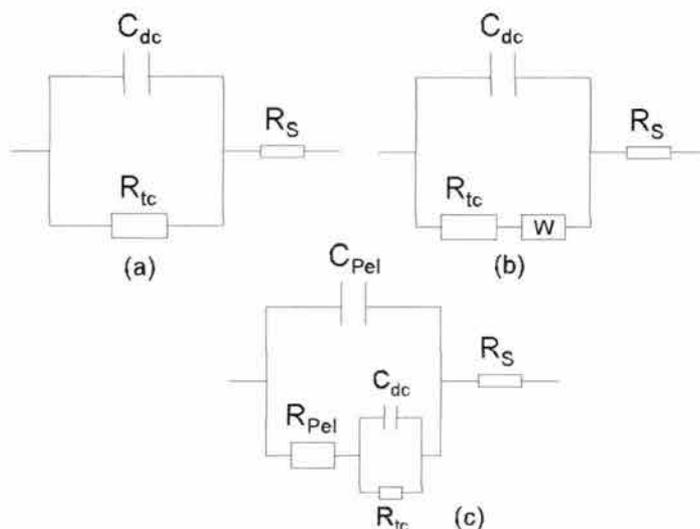


Figura 7.19. Circuitos equivalentes utilizados para ajustar los datos experimentales para el acero API X70 en presencia de H₂S a) 20°C y b) 60°C.

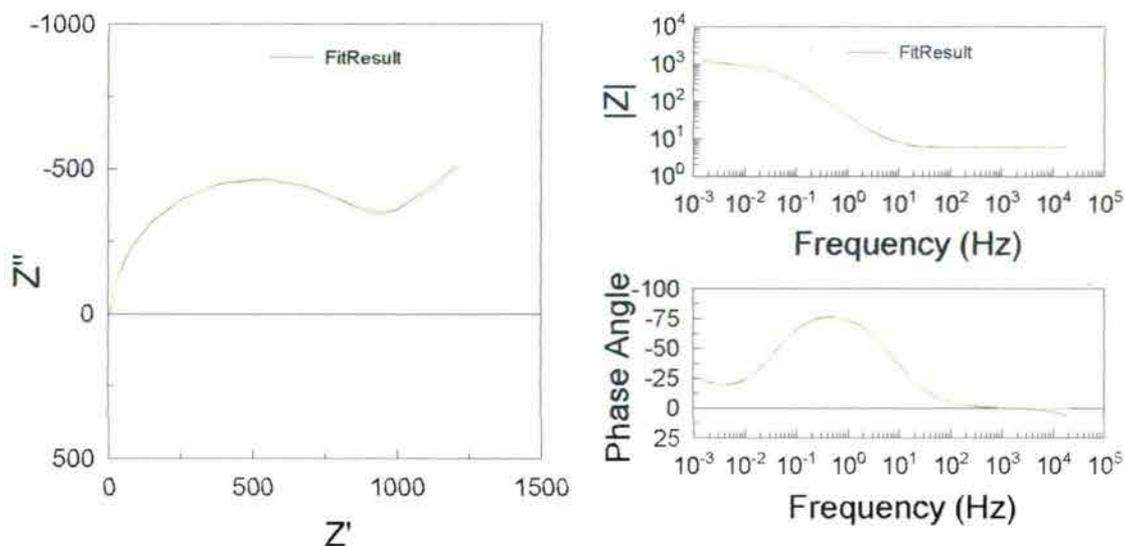


Figura 7.20. Ajuste de los datos experimentales mediante el circuito de la Figura 7.19a.

La presencia del elemento de fase constante, CPE en los circuitos propuestos, es debida principalmente, a que con su adición en el circuito se logran ajustar los semicírculos “deprimidos” de los datos experimentales [61], ya que su sentido físico no es claro hasta el momento. Algunos autores [132] justifican su utilización basados en el argumento de la heterogeneidad de la superficie del electrodo de trabajo, otros en cambio sugieren su utilización únicamente con fines prácticos para ajustar los datos experimentales [133]. Al igual que las técnicas anteriores, a continuación se presenta su variación con respecto al tiempo de exposición.

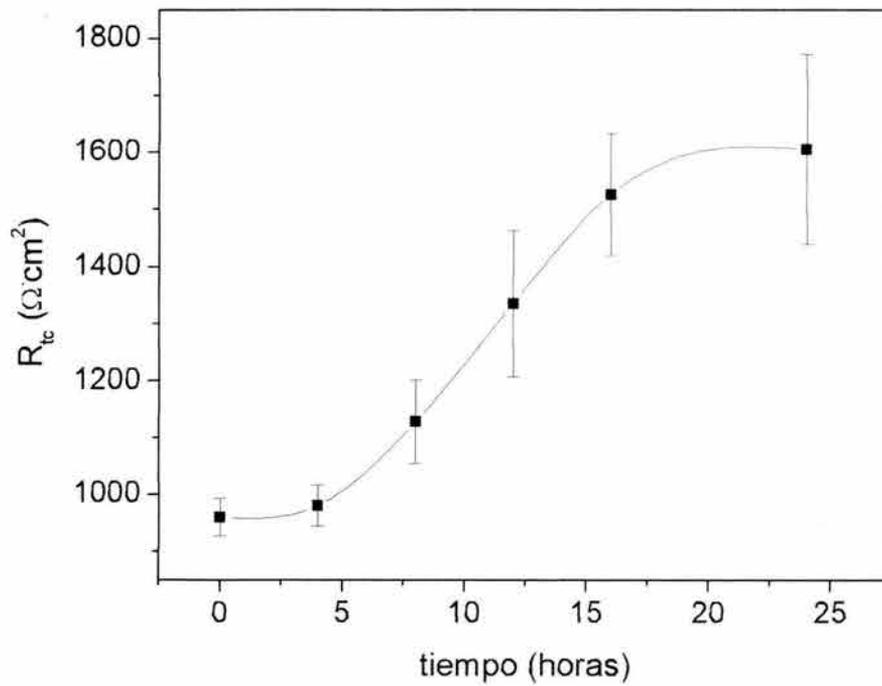


Figura 7.21. Variación de la Resistencia a la transferencia de carga para el acero API X70 en una solución de 3% NaCl y 100 ppm de H_2S a 20°C .

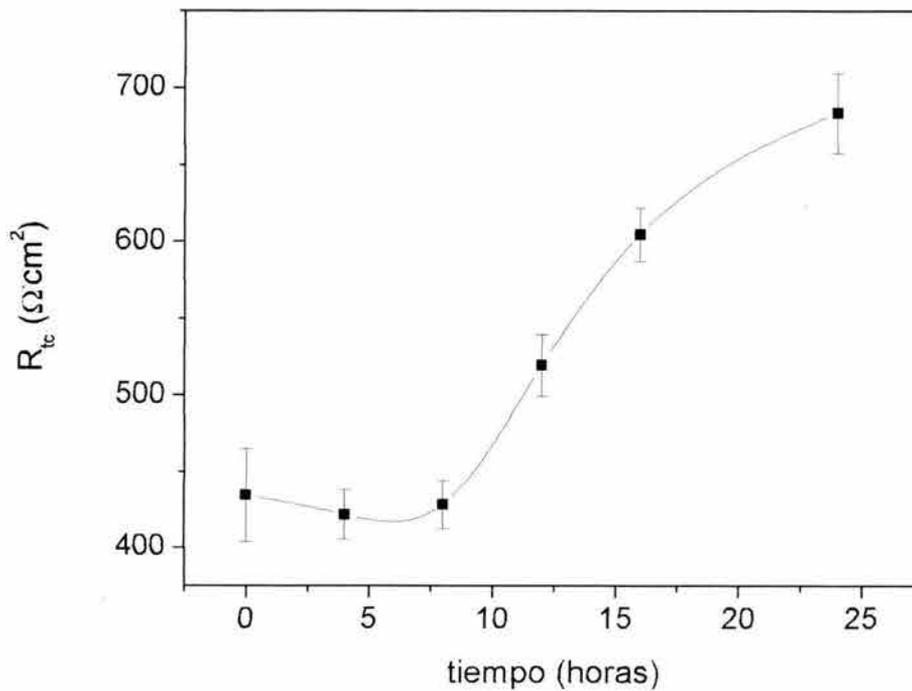


Figura 7.22. Variación de la Resistencia a la transferencia de carga para el acero API X70 en una solución de 3% NaCl y 650 ppm de H_2S a 20°C .

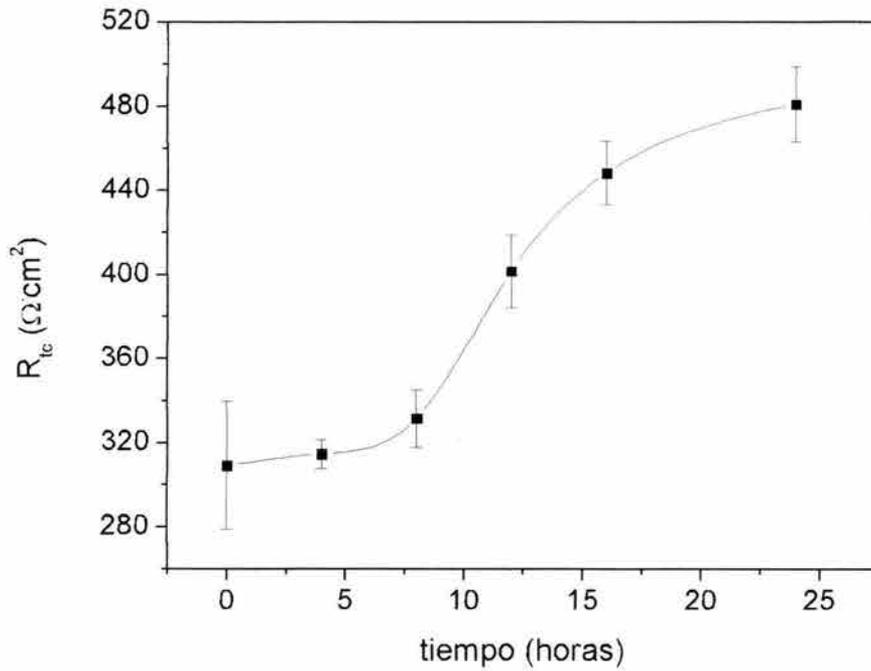


Figura 7.23. Variación de la Resistencia a la transferencia de carga para el acero API X70 en una solución de 3% NaCl y 2550 ppm de H₂S a 20°C.

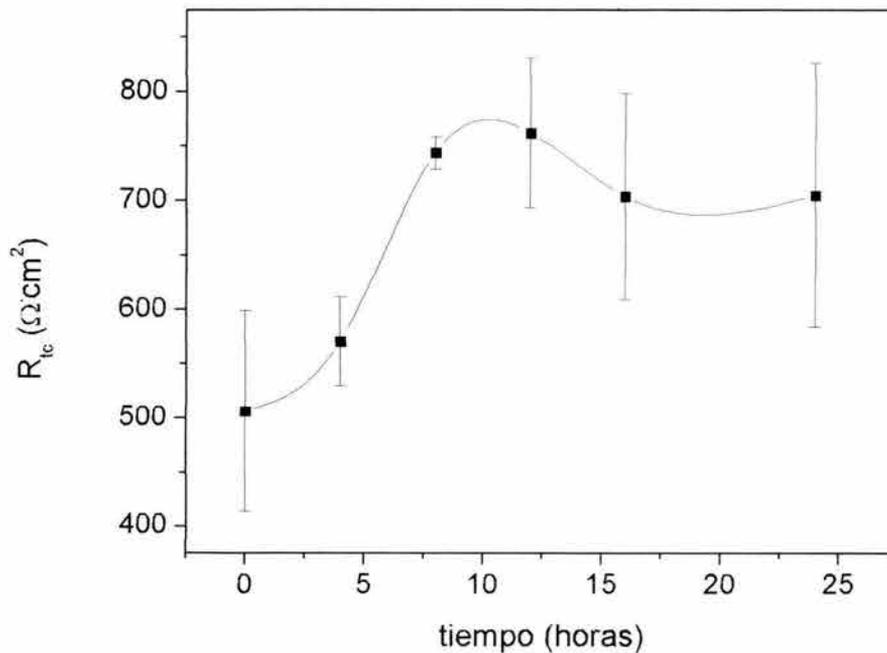


Figura 7.24. Variación de la Resistencia a la transferencia de carga para el acero API X70 en una solución de 3% NaCl y 100 ppm de H₂S a 60°C.

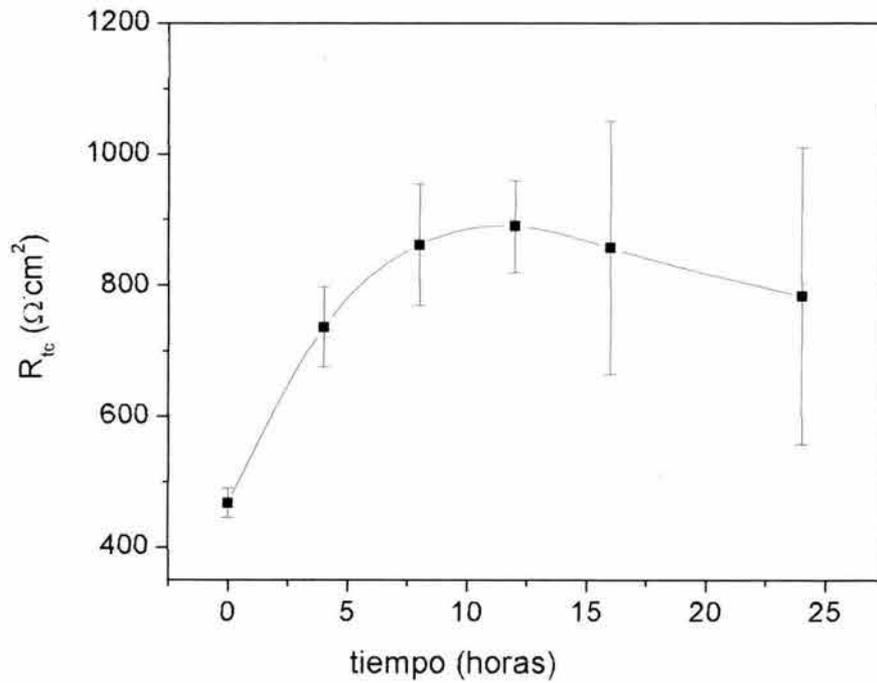


Figura 7.25. Variación de la Resistencia a la transferencia de carga para el acero API X70 en una solución de 3% aCl y 650 ppm de H_2S a 60°C .

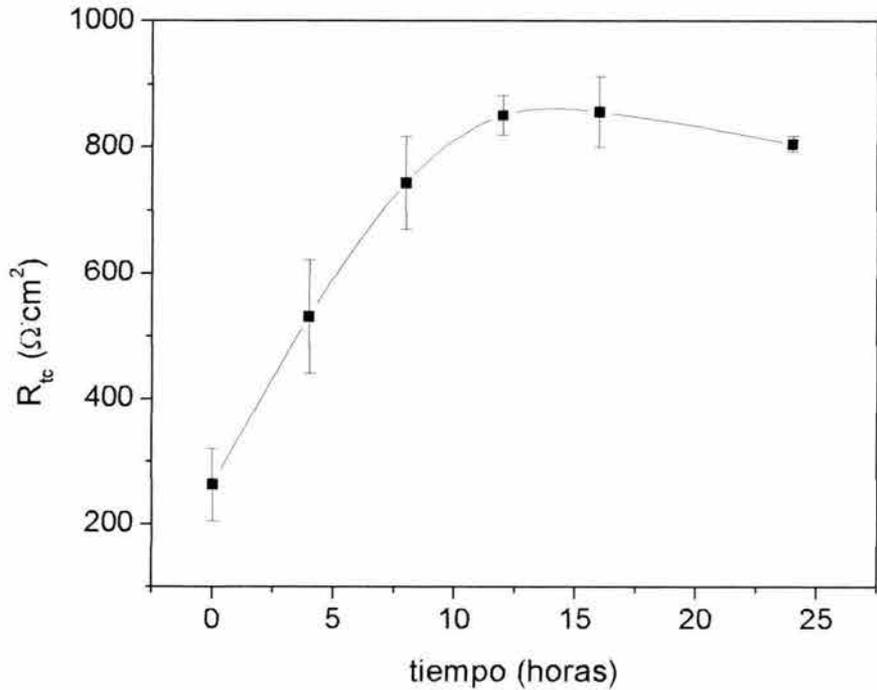
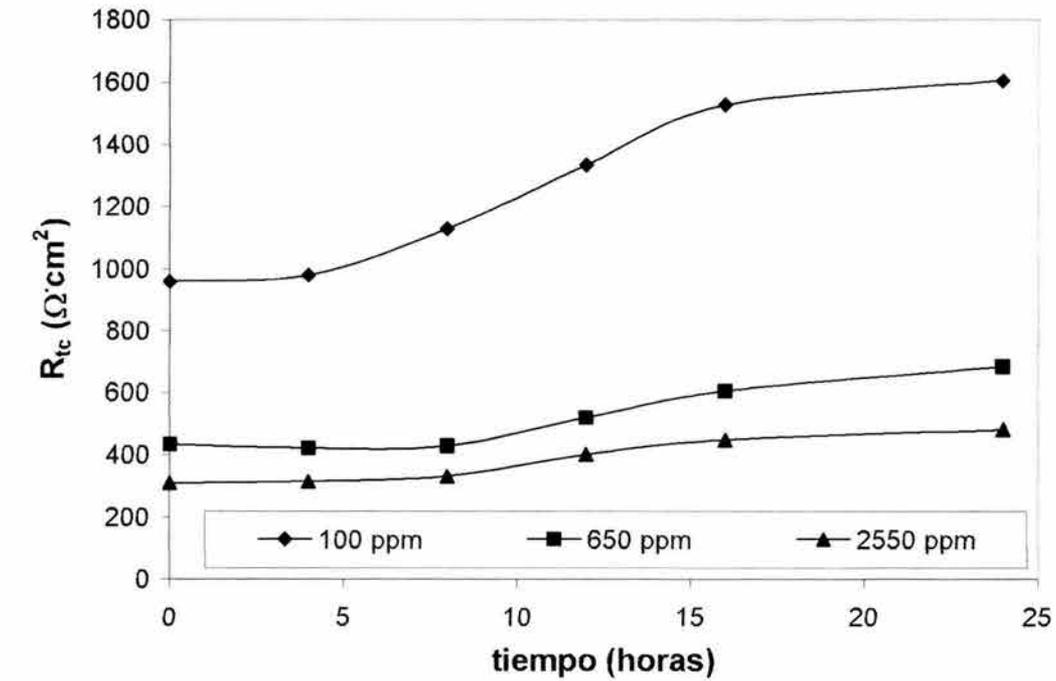
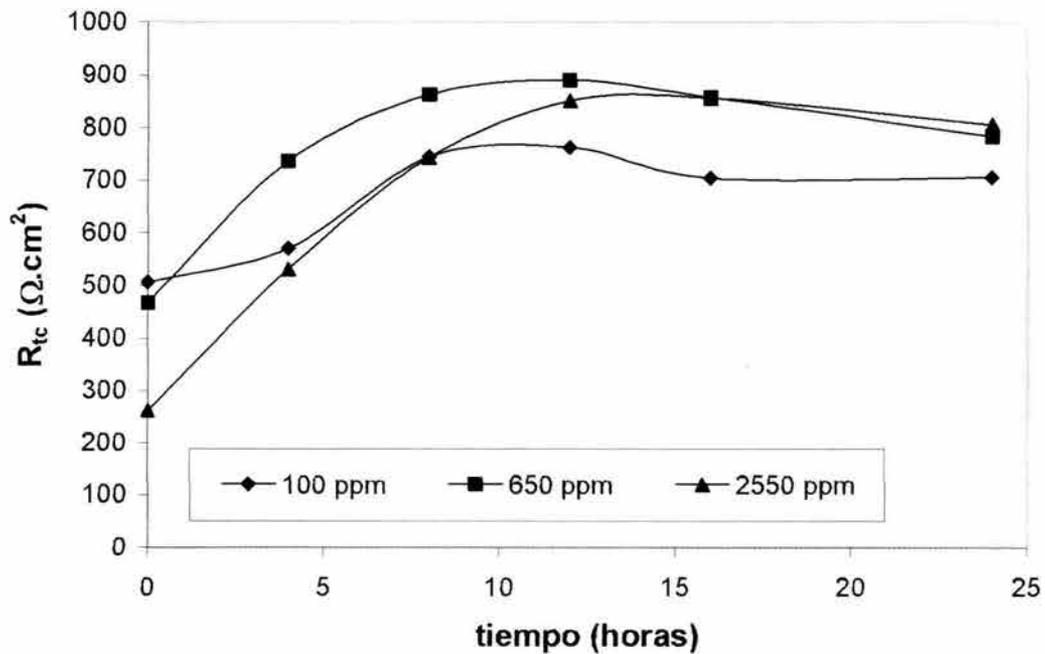


Figura 7.26. Variación de la Resistencia a la transferencia de carga para el acero API X70 en una solución de 3% NaCl y 2550 ppm de H_2S a 60°C .

La Figura 7.27, muestra la tendencia general de la R_{tc} , para el acero API X70 en las tres condiciones con H_2S .



a)



b)

Figura 7.27. Variación de la R_{tc} para el acero API X70 para las tres concentraciones de H_2S , a 20°C a) y 60°C b).

Al igual que para el valor de la resistencia a la polarización, el efecto inmediato que tiene la adición del H_2S en la corrosión del acero API X70 es el de disminuir la R_{tc} drásticamente. Los valores para la resistencia a la transferencia de carga son muy similares con respecto a los de R_p , de tal manera que el valor inicial en ausencia de H_2S es de $24\,667\ \Omega\cdot cm^2$ y de $11\,471\ \Omega\cdot cm^2$ al final de la prueba, cuando el H_2S tiene una concentración de 100ppm el valor inicial se reduce 26 veces aproximadamente, para 650ppm este valor se reduce 56 veces y para 2550ppm 79.5 veces.

La presencia del H_2S en solución no modifica únicamente los valores de la R_{tc} , también cambia el mecanismo mediante el cual el acero API X70 se corroe, es decir, pasa de un proceso controlado por la transferencia de carga (en ausencia de H_2S) a un proceso controlado por la combinación de dos mecanismos a altas frecuencias se tiene el proceso de transferencia de carga mientras que, a bajas frecuencias aparece un proceso característico de difusión debido a la formación de la película de sulfuro de hierro en la superficie del acero. Para las condiciones con sulfhídrico a $20^\circ C$, este comportamiento fue similar en todas las pruebas, es decir, el proceso de control mixto fue constante para las tres condiciones con H_2S , la única diferencia que se observa entre ellas es que la concentración modifica el tamaño del semicírculo en el diagrama de Nyquist. A las primeras horas de prueba es más visible la aparición de la pendiente $\approx 45^\circ$ que se forma a bajas frecuencias característica de un proceso difusional [130], conforme transcurre el tiempo de exposición, se hace evidente la necesidad de incrementar el barrido a mucho más bajas frecuencias (< 0.001), para confirmar que efectivamente el proceso de control mixto se mantiene durante las 24 horas que dura la prueba. En general, el efecto del H_2S en la corrosión del acero API X70 se presenta esquemáticamente en la Figura 7.28, el diámetro del semicírculo en el diagrama de Nyquist es proporcional a la concentración de H_2S , de la Figura 7.28, es posible notar que para los valores de 650 y 2550 ppm el comportamiento es el mismo, de tal manera que puede existir una concentración que no sea la de saturación para la cual el comportamiento del API X70 sería el mismo que en condiciones de saturación, tal vez la mitad de la concentración de saturación (1275 ppm).

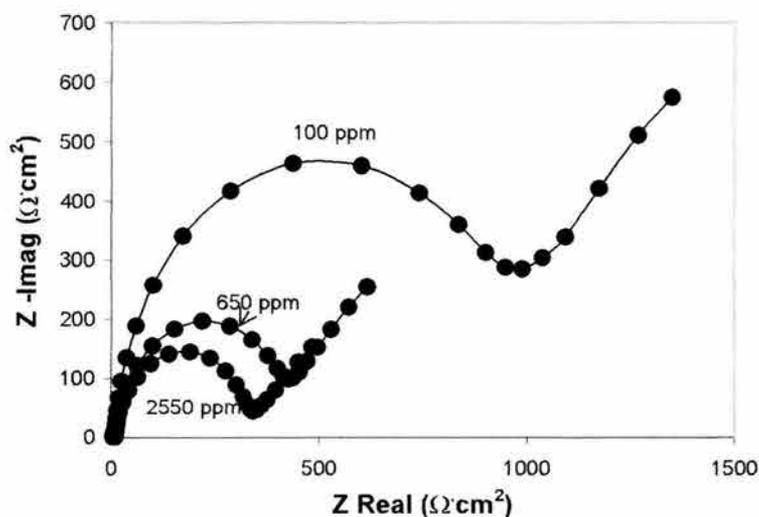


Figura 7.28. Representación del efecto del H_2S en la corrosión del acero API X70 a $20^\circ C$.

Por otra parte, el efecto de la temperatura (60°C), es muy similar al observado a 20°C salvo que el valor de la R_{tc} en las horas finales de exposición disminuye, contrario a la tendencia de aumentar a 20°C. Si se comparan los valores correspondientes para la R_p y la R_{tc} para las dos temperaturas de estudio (Figuras 7.29-7.32), es posible observar que para las condiciones con H_2S a 20°C la R_p siempre presenta un valor superior a la R_{tc} , debido principalmente a que contempla adicionalmente la R_s ($\approx 5 \Omega cm^2$) y no diferencia la contribución del Warburg a bajas frecuencias lo cual si es posible de hacer con la técnica de impedancia. En términos generales, ambos parámetros siguen la misma tendencia durante las 24 horas de duración del seguimiento.

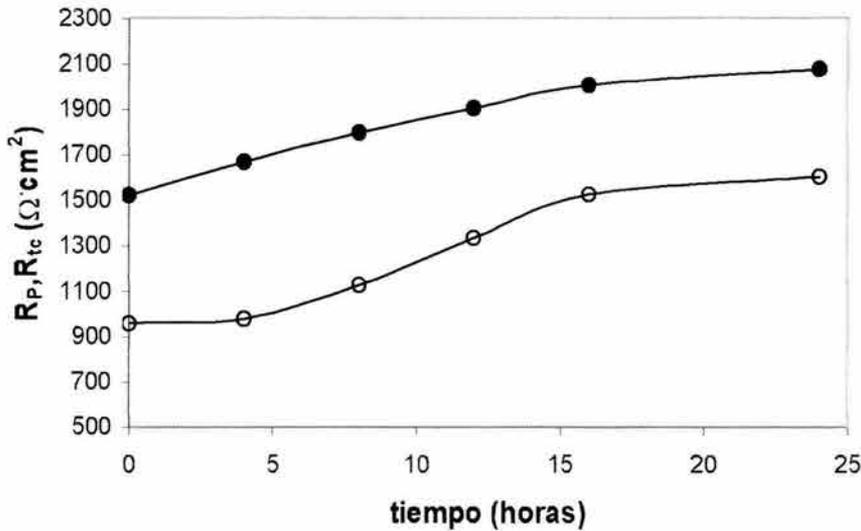


Figura 7.29. Comparación entre la R_p y la R_{tc} en función del tiempo para el acero API X70 en una solución de 3% NaCl con 100ppm de H_2S , a 20°C. $R_p(\bullet)$ y $R_{ct}(\circ)$.

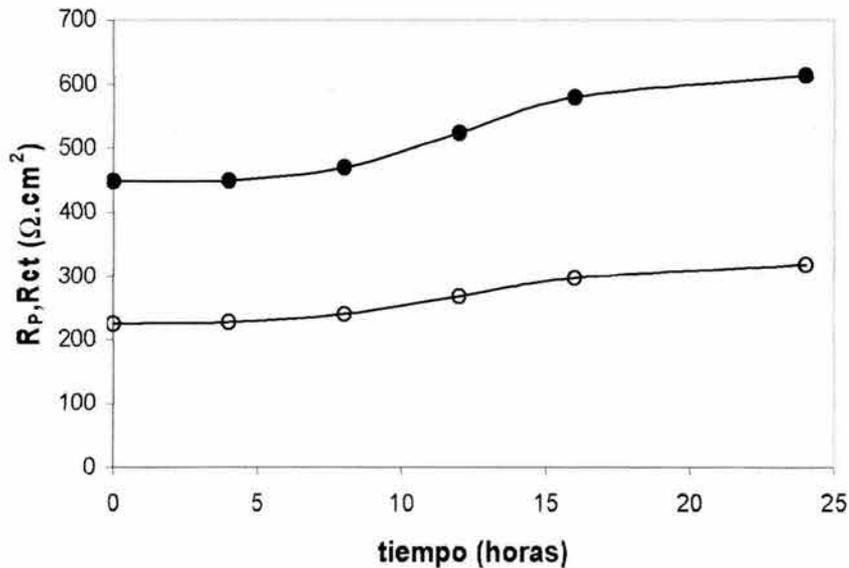


Figura 7.30. Comparación entre la R_p y la R_{tc} en función del tiempo para el acero API X70 en una solución de 3% NaCl con 2550ppm de H_2S , a 20°C. $R_p(\bullet)$ y $R_{ct}(\circ)$.

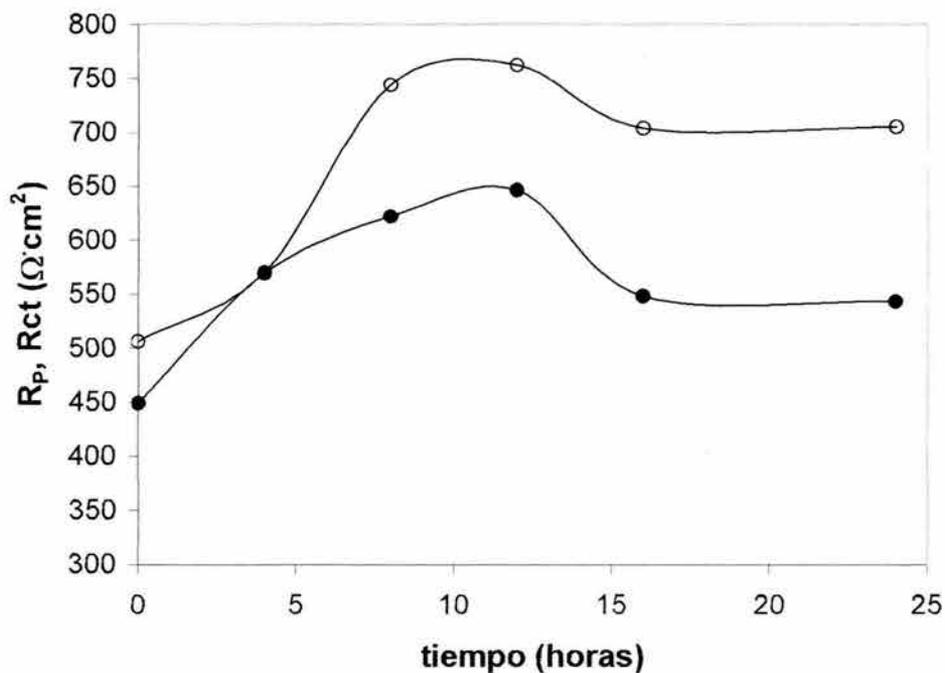


Figura 7.31. Comparación entre la R_p y la R_{ct} en función del tiempo para el acero API X70 en una solución de 3% NaCl con 100ppm de H_2S , a 60°C . R_p (●) y R_{ct} (○).

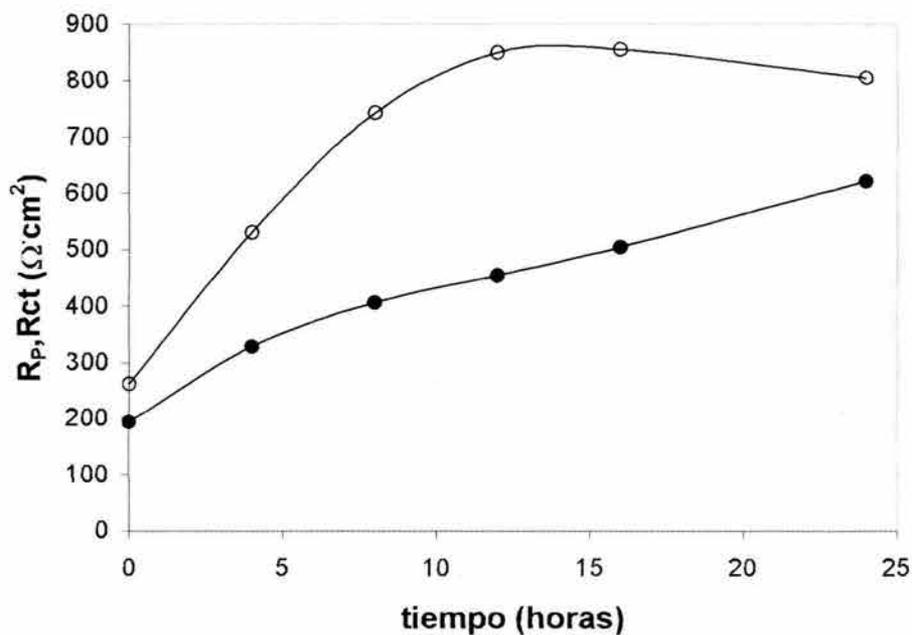


Figura 7.32. Comparación entre la R_p y la R_{ct} en función del tiempo para el acero API X70 en una solución de 3% NaCl con 2550ppm de H_2S , a 60°C . R_p (●) y R_{ct} (○).

Para esta misma comparación a 60°C , la resistencia a la transferencia de carga presenta los valores más altos (Figuras 7.30-7.32) y la tendencia general es la de aumentar su valor respecto al tiempo con una pequeña disminución al final del tiempo de exposición, en tanto la RP aumenta prácticamente de manera lineal durante las 24 horas.

En resumen, la corrosión del acero API X70 en medios que contienen H_2S se llevará a cabo mediante dos procesos; a altas frecuencias un proceso de transferencia de carga atribuido a la disolución del hierro, en tanto que a bajas frecuencias, la difusión a través de la película de FeS que se forma en la superficie de acero, conforma el segundo proceso. Por otra parte, el incremento en los valores tanto de la R_p como de la R_{ct} están directamente relacionados con el comportamiento de la película de FeS , formada en la superficie del acero. La Figura 7.33, muestra el comportamiento de la película en términos del espesor de la misma durante las 24 horas de exposición. La gráfica 7.33, se obtuvo al determinar para cada tiempo de exposición, 2, 4, 6 horas, etc., el espesor promedio (de tres diferentes mediciones), de la película de FeS , medido con el Microscopio electrónico de barrido y graficar los valores resultantes.

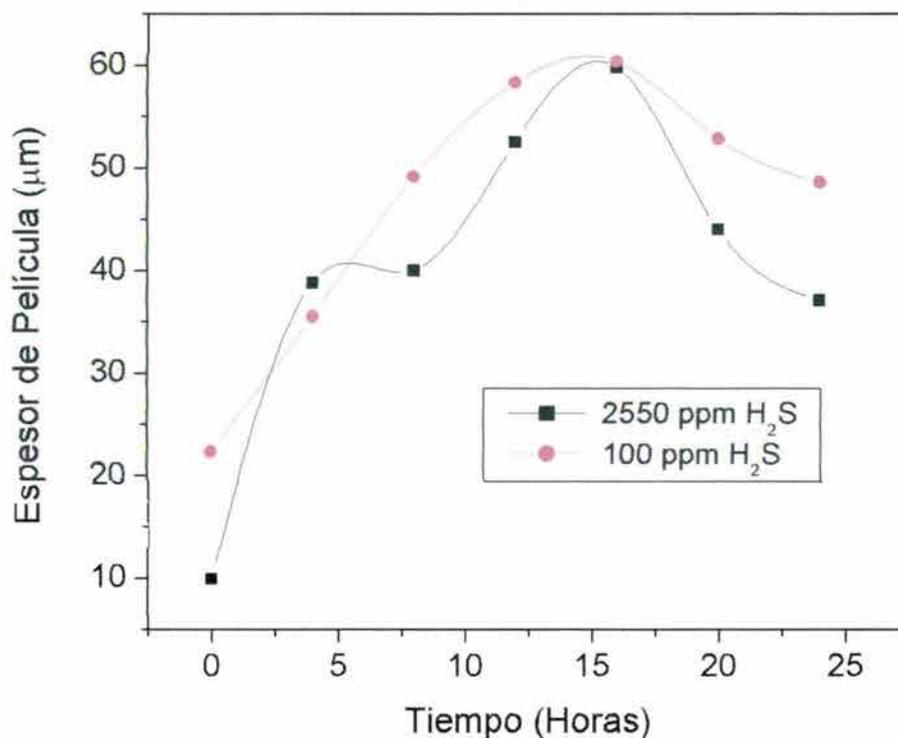


Figura 7.33. Comportamiento del espesor de la película de FeS durante las 24 horas de exposición.

Para las concentraciones de 100 y 2550 ppm respectivamente, en términos generales, el espesor de la película tiende a incrementarse durante las primeras horas de la prueba alcanzando un máximo a las 16 horas aproximadamente, después de este tiempo, la película tiende a disminuir su espesor durante las últimas 8 horas. Hausler [134] sugiere que este comportamiento es debido a que el crecimiento de la película tiene un límite, una vez que

este se ha alcanzado, la película ya no es lo suficientemente compacta de tal forma que los valores de corrosión ya no se ven afectados significativamente por el espesor de la misma.

7.2.4. Ruido Electroquímico

Desde el trabajo publicado por Iverson en 1968 [135], la técnica de ruido electroquímico se ha aplicado y desarrollado durante los últimos 30 años en el campo del estudio de la corrosión, a partir de entonces muchos trabajos se han desarrollado [136-149] con el fin de obtener información relacionada con el tipo de corrosión en múltiples sistemas electroquímicos.

Al igual que para las técnicas de R_p e Impedancia, para ruido electroquímico se realizó un seguimiento de 24 horas durante el cual, se tomaron mediciones de corriente y potencial de manera simultánea, con los datos recolectados de esta forma es posible determinar una serie de parámetros que en conjunto aportarán información acerca del posible tipo de corrosión del acero. La técnica de Ruido electroquímico se utilizó en el presente trabajo con el fin de determinar el tipo de corrosión que tiene lugar en presencia de H_2S , en conjunto con las demás técnicas aplicadas, el ruido aportó valiosa información acerca del mecanismo y tipo de corrosión del acero API X70 en este tipo de medios.

Para el caso del acero API X70 en NaCl es posible observar que existe correspondencia suficiente entre los dos tiempos de muestreo es decir, el ruido medido con un punto/segundo y el medido a razón de 2 puntos/segundo parecen estar describiendo el mismo fenómeno de corrosión, las primeras horas de seguimiento las fluctuaciones tanto en corriente como potencial son prácticamente lineales respecto del tiempo y a partir de las 5.2 horas de exposición estas fluctuaciones cambian en magnitud lo que habla de la intensificación del proceso de corrosión de las 11.7 a las 19.5 horas estas fluctuaciones se mantienen casi a un mismo nivel, al final sin embargo, aparecen transitorios en corriente, los cuales generalmente se asocian a eventos localizados como las picaduras por ejemplo. Para el caso de acero en una solución de NaCl no se espera que existan picaduras debido a que no existe una superficie pasiva aun cuando pudiera formarse un óxido o hidróxido en la superficie del metal.

Cuando en solución se encuentran 100 ppm de H_2S estos transitorios se hacen evidentes desde la primera hora de prueba, de aquí es posible observar que el parámetro determinante es la corriente, estos transitorios son tanto positivos como negativos, de acuerdo a R.A. Cottis [150] estarían asociados con picaduras si existiera una superficie pasiva. Sin embargo, la película de FeS que se forma sobre la superficie del acero no se considera una película "pasivante".

Por otra parte, en la corrosión del acero en H_2S tiene lugar la evolución de hidrógeno, en las etapas iniciales es incluso evidente a simple vista que se están formando burbujas en las superficies metálica, este fenómeno podría estar asociado a los transitorios que se observan en las series de tiempo [151], otra posible explicación es que la película de FeS no

es una película suficientemente compacta y permite el transporte de especies electroactivas como lo es el Fe^{2+} .

A juzgar por la evidencias físicas y los reportes que se tienen de diversos autores [12-14, 152-153] la película de FeS es poco adherente y sufre de agrietamiento durante el proceso de corrosión del acero, de tal forma que, lo que pudiera estar ocurriendo es que estas grietas permitan que el fenómeno de corrosión se “localice” a través de toda la superficie del metal lo cual incrementa los valores de corrosión y no pasiva a la superficie. Una vez que transcurren la primeras horas de exposición al medio, estos transitorios desaparecen, las fluctuaciones tanto en potencial como en corriente se mantienen estables aún cuando el error de cuantización en potencial no permite que esto sea muy evidente. Un fenómeno muy similar se observa para la condición con 2550 ppm de H_2S , durante las primeras horas de seguimiento aparecen estos transitorios en corriente que desaparecen a las 4 horas de exposición aproximadamente.

El efecto que tiene la temperatura prácticamente en todas las condiciones estudiadas es el de incrementar la amplitud de las fluctuaciones propias del fenómeno de corrosión tanto en corriente como en potencial. Bajo estas circunstancias, no aparecen los transitorios en corriente observados a la temperatura de 20°C . hasta este punto, con el análisis de las series de tiempo es posible establecer que no existe evidencia suficiente para asegurar la presencia de picaduras en este sistema, de acuerdo a Hladky y Dawson [154,1155] fenómenos como el de picado o crevice se vuelven evidentes en las series de tiempo de tal manera que se facilita la clasificación del tipo de corrosión. Para el presente trabajo en las series de tiempo no se observa el efecto de rompimiento de película pasiva (si lo fuera la de FeS), ni la repasivación de la misma [156], con lo cual no se puede hablar de la existencia de picaduras.

Para el análisis de los datos generados a partir de las series de tiempo, es posible obtener parámetros estadísticos como la desviación estándar, el promedio, kurtosis, etc. y los correspondientes a los espectros de potencia. Dado que los datos generados por esta técnica son considerablemente numerosos, se presentará el análisis de los más representativos en términos de los espectros de potencia y de los diferentes parámetros estadísticos que se pueden generar a partir de los datos de las series de tiempo.

A partir de las gráficas PSD, algunos autores [157] sugieren que es posible identificar el tipo de corrosión presente en un sistema en función del valor de las pendientes de los espectros de potencia, otros en tanto establecen [151] la ambigüedad de esta afirmación. En el presente trabajo se determinaron las pendientes para los espectros de potencia mostrados en las Figuras 7.34 a 7.37, como se puede observar en ellas, en ningún caso se tienen valores superiores a $4 \text{ V}^2/\text{década}$, que de acuerdo a Legat [157] corresponderían al mecanismo de corrosión uniforme, esto no se contrapone a las observaciones hechas aquí con anterioridad acerca de la posibilidad de que el tipo de corrosión que prevalece en este sistema sea el de corrosión uniforme.

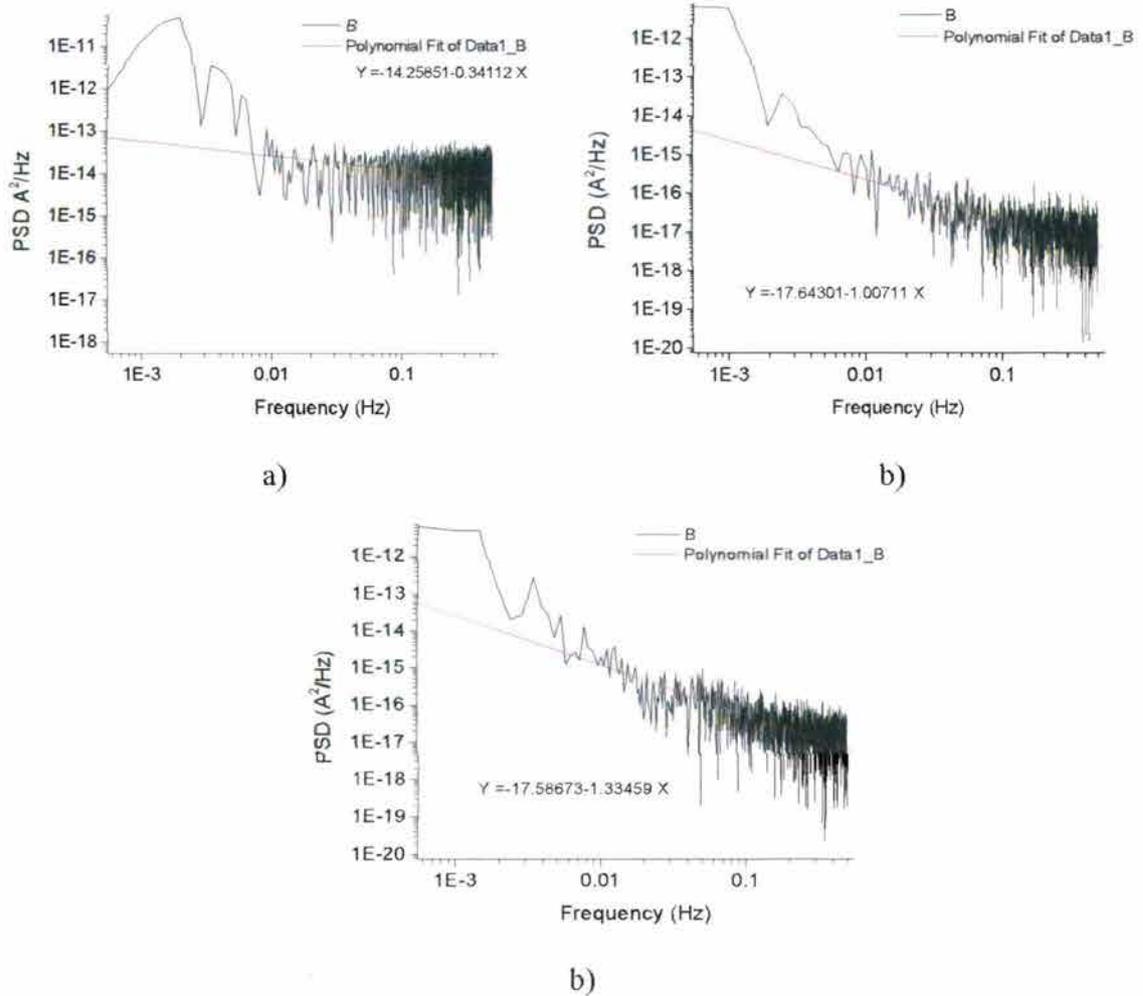
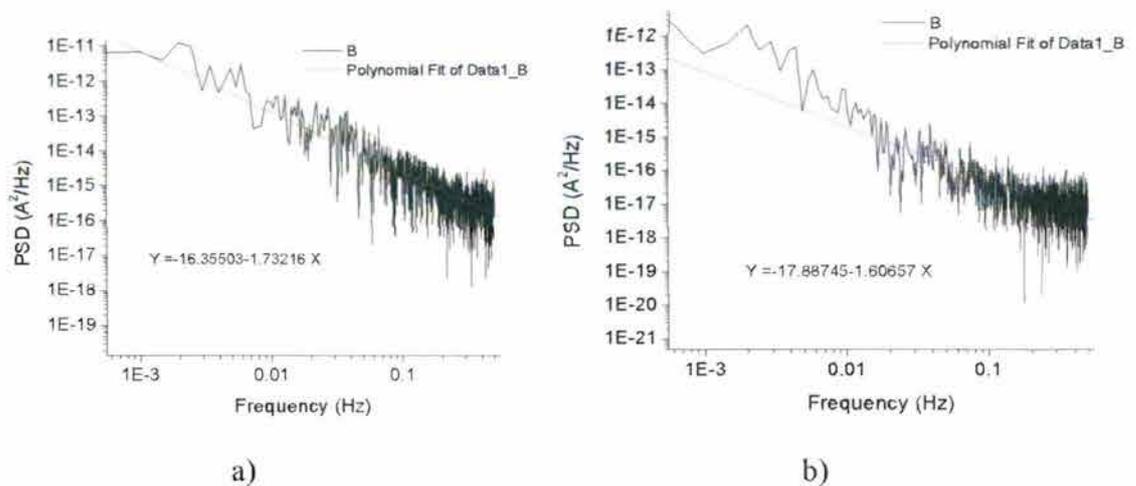


Figura 7.34. Espectros de potencia PSD para el acero API X70 en una solución 3% NaCl con 100ppm de a 20°C. a) 0hrs. b) 12 hrs. y c) 24 horas.



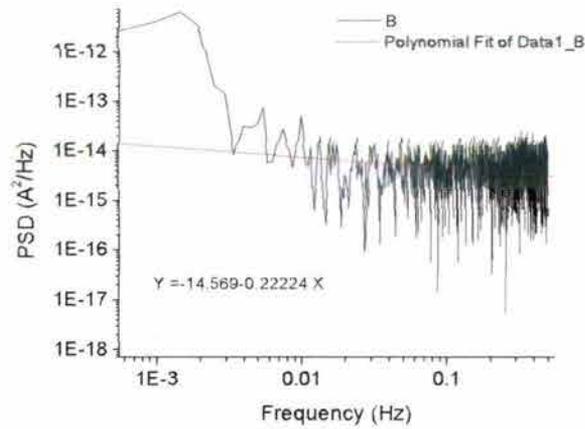


Figura 7.35. Espectros de potencia PSD para el acero API X70 en una solución 3% NaCl con 2550ppm de a 20°C. a) 0hrs. b) 12 hrs. y c) 24 horas.

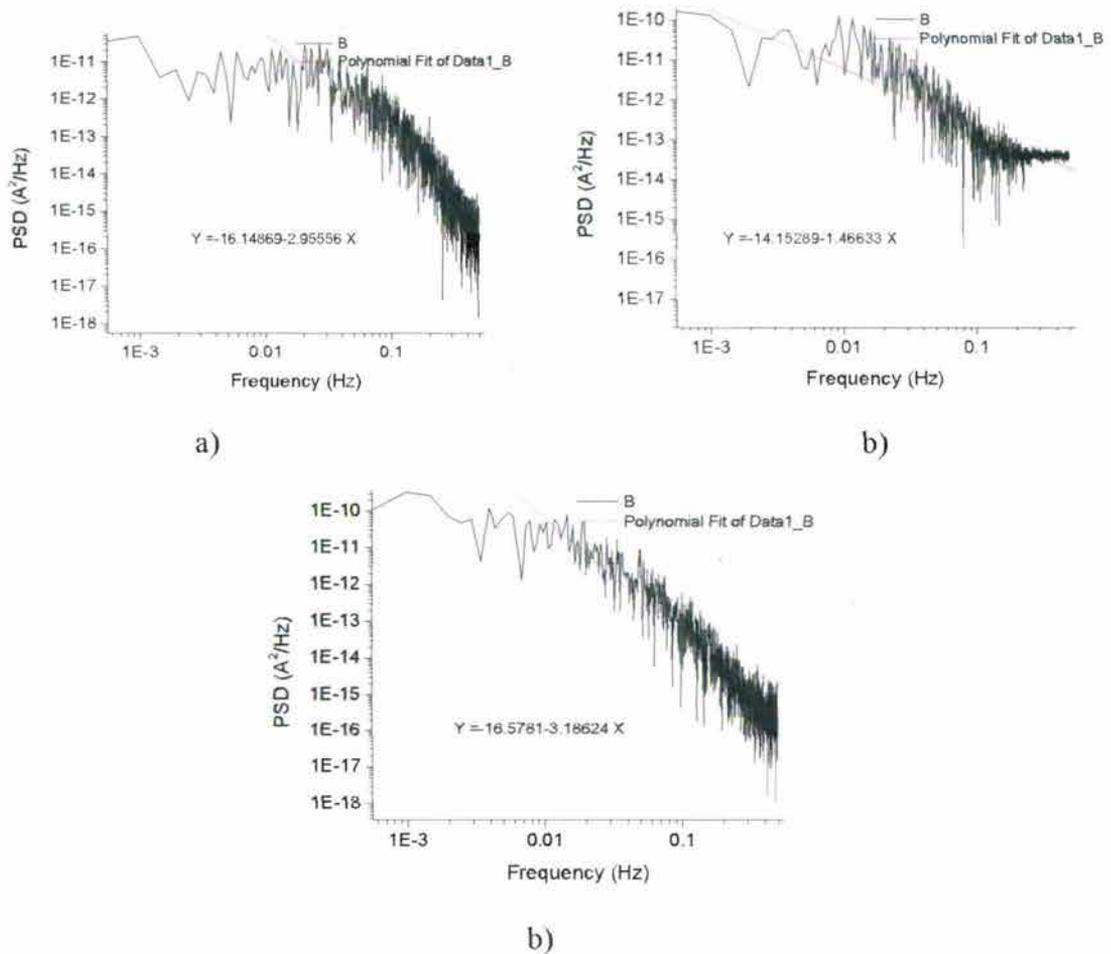


Figura 7.36. Espectros de potencia PSD para el acero API X70 en una solución 3% NaCl con 100ppm de a 60°C. a) 0hrs. b) 12 hrs. y c) 24 horas.

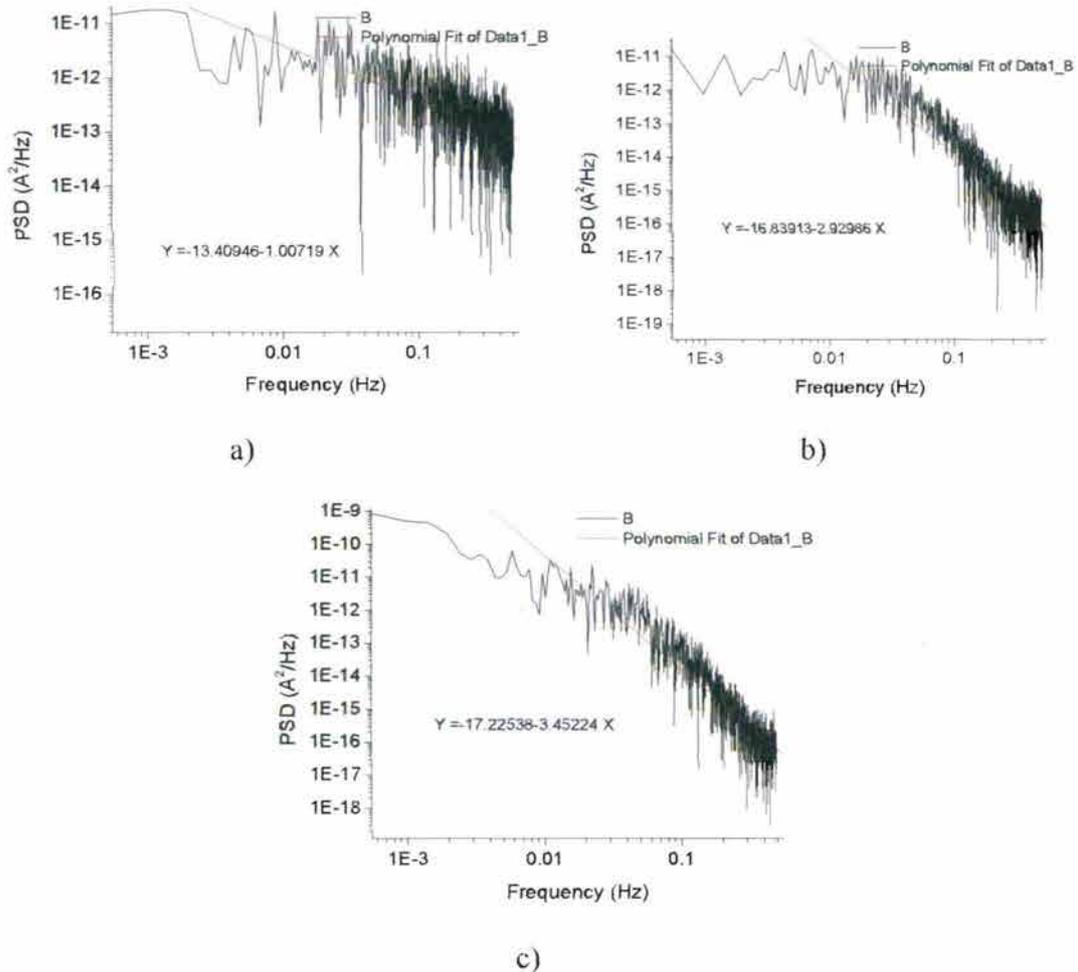


Figura 7.37. Espectros de potencia PSD para el acero API X70 en una solución 3% NaCl con 2550ppm de a 60°C. a) 0hrs. b) 12 hrs. y c) 24 horas.

Otro de los parámetros derivados de las series de tiempo es del Índice de localización, IL el cual, señala Mansfeld [158] debe interpretarse con mucho cuidado ya que es difícil que un parámetro indirecto como lo es el IL pueda utilizarse como indicador del tipo de corrosión. Otros autores como Eden [159] sugieren que el IL solo una medida de la distribución de los datos alrededor de un valor central, Eden propone que si el valor del IL se acerca a 1, es proceso de corrosión se vuelve “inestable”, en tanto un proceso cuyo valor de IL se acerque a 0 será en principio más “uniforme”.

A continuación se presentan los valores obtenidos para el IL y su variación respecto del tiempo de exposición. En primer término, para las condiciones con H₂S la mayoría de los valores se encuentran entre 0.5 o menores, únicamente un valor de cada serie se acerca a 1 lo que indicaría que el proceso de corrosión se vuelve “inestable” de acuerdo a Eden. Por otra parte, el efecto de la temperatura para estas condiciones incrementa el valor del IL (Figura 7.39). De acuerdo a lo anteriormente citado, esta inestabilidad puede estar relacionada al proceso de corrosión en sí [150].

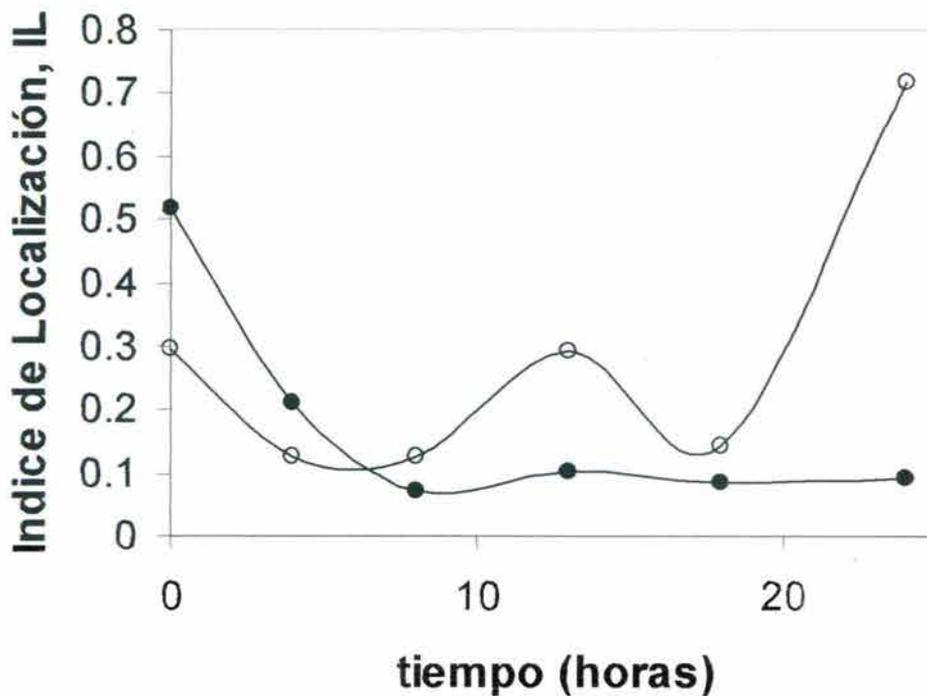


Figura 7.38. Variación del **IL** para el acero en NaCl con 100 ppm (o) y 2550 ppm de H₂S (•) a 20°C.

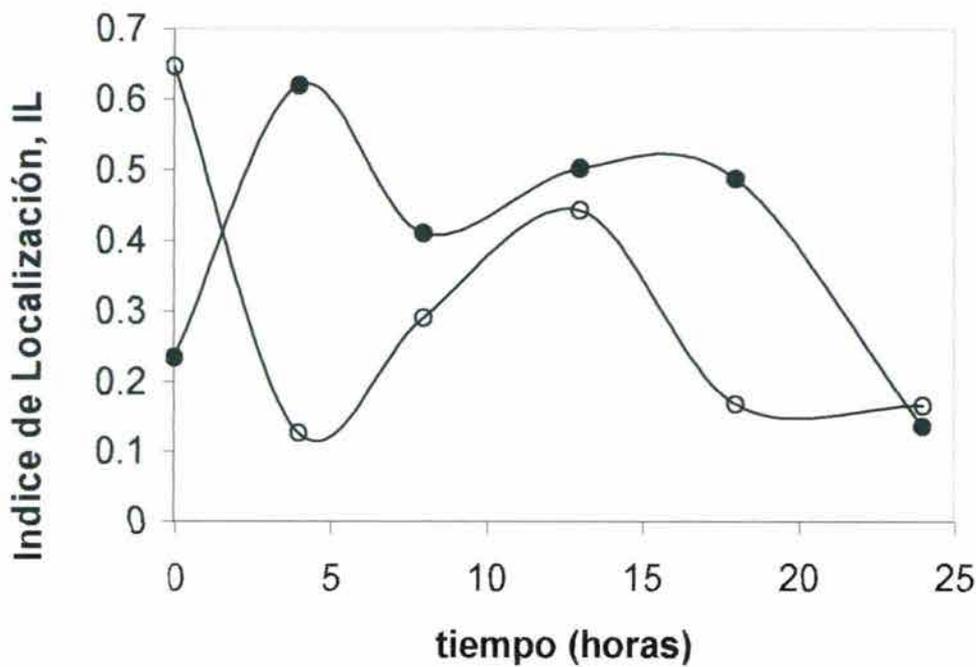


Figura 7.39. Variación del **IL** para el acero en NaCl con 100 ppm (o) y 2550ppm de H₂S (•), a 60°C.

Otra manera de determinar si un proceso de corrosión es general o localizado sugiere Eden [159] es la de examinar los datos estadísticos obtenidos a partir de las series de tiempo en términos de su distribución, Eden propone que para un proceso como el de corrosión uniforme, la distribución de los datos tenderá a ser del tipo normal o Gaussiana, por otro lado, si la distribución de los datos se aleja de este comportamiento, el proceso tendrá una distribución tipo Poisson. De acuerdo a esto, a continuación se presentan la distribución de los datos obtenidos para las condiciones con H₂S.

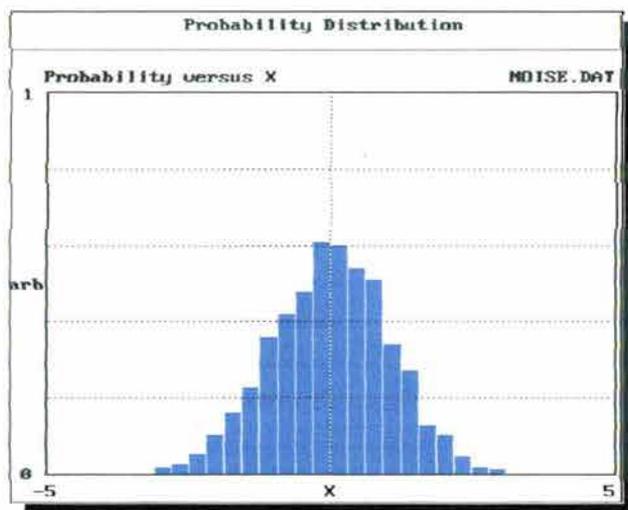


Figura 7.40. Distribución Gaussiana para una muestra de datos de ruido electroquímico.

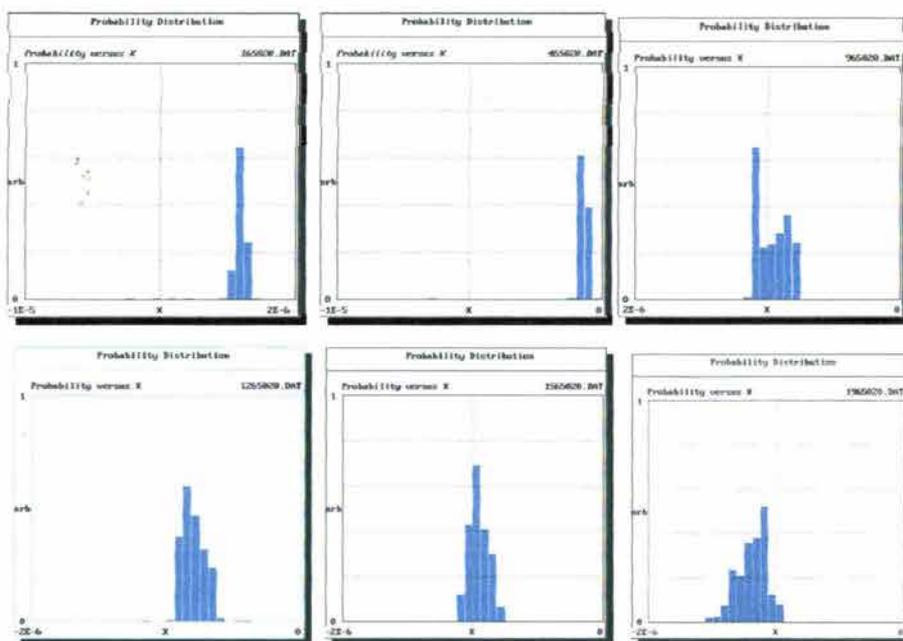


Figura 7.41. Distribución de probabilidad para los datos experimentales de ruido en corriente, para el acero API X70 en una solución 3% NaCl con 100ppm de H₂S, a 20°C.

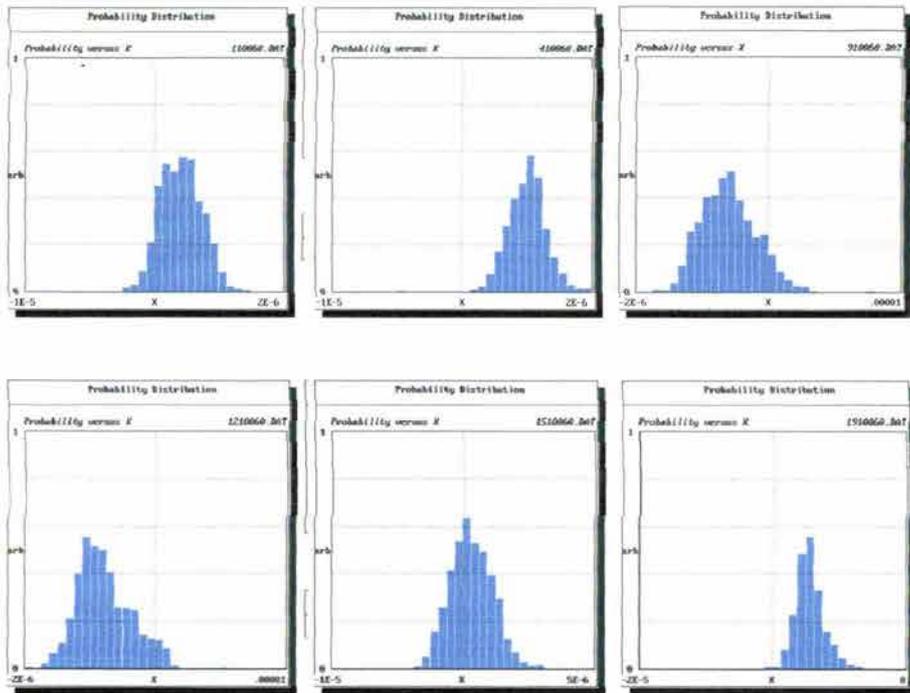


Figura 7.42. Distribución de probabilidad para los datos experimentales de ruido en corriente, para el acero API X70 en una solución 3% NaCl con 100ppm de H₂S, a 60°C.

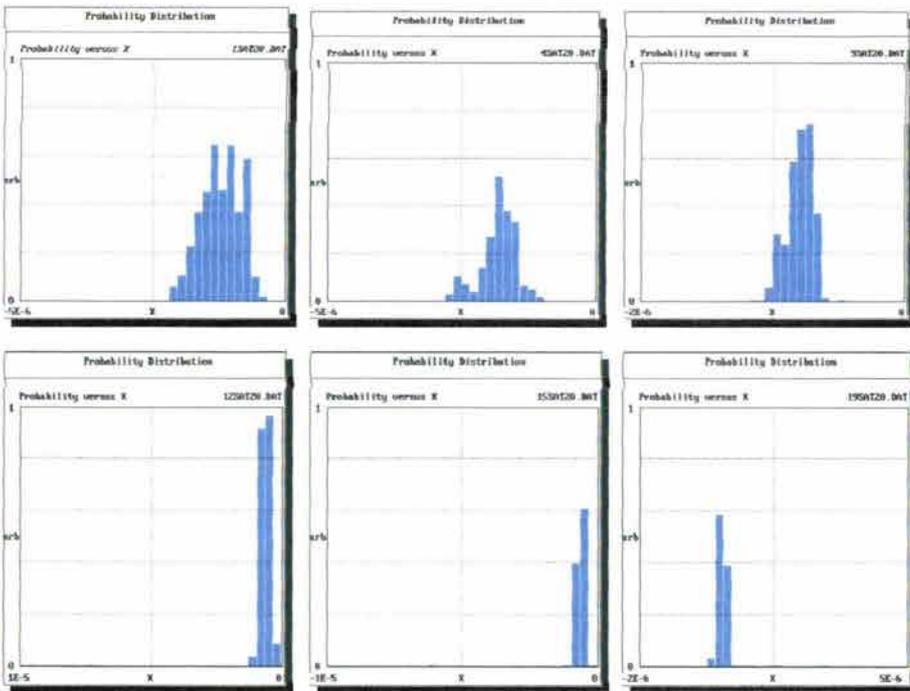


Figura 7.43. Distribución de probabilidad para los datos experimentales de ruido en corriente, para el acero API X70 en una solución 3% NaCl con 2550ppm de H₂S, a 20°C.

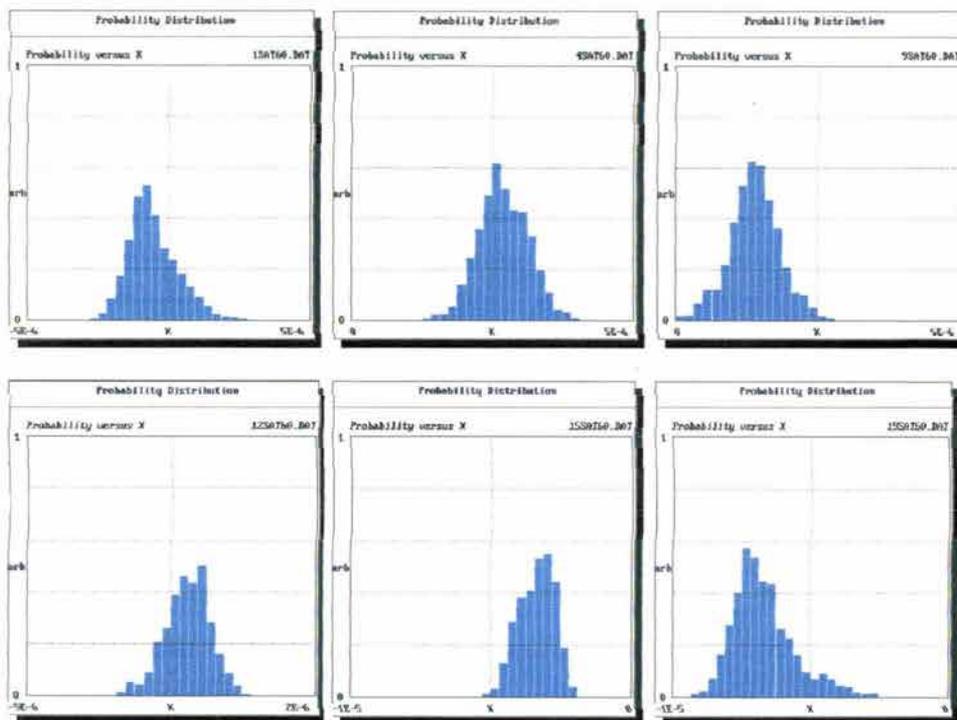


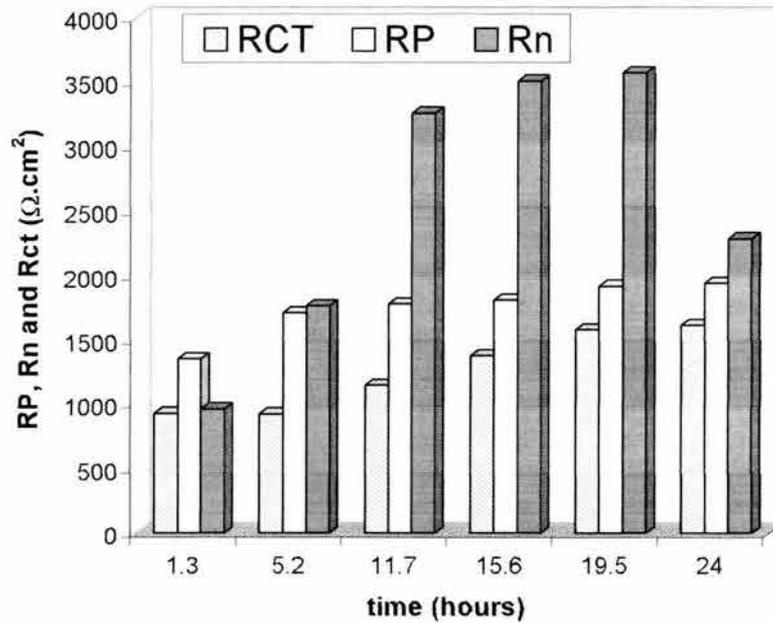
Figura 7.44. Distribución de probabilidad para los datos experimentales de ruido en corriente, para el acero API X70 en una solución 3% NaCl con 2550ppm de H₂S, a 60°C.

La distribución de los datos para las concentraciones de 100 y 2550 ppm de H₂S a 20°C en términos generales presentan una estructura muy similar, al principio no están distribuidos alrededor del valor central sin embargo, conforme transcurre el tiempo de prueba, los valores tiende a la distribución normal mostrada en la Figura 7.40, aún cuando éstos presentan un sesgo. Cuando la temperatura se incrementa a 60°C para ambas condiciones, las distribución de los datos es prácticamente Gaussiana desde el inicio con un ligero sesgo conforme el tiempo de prueba transcurre. En base a este análisis, la tendencia general de los datos es la de formar una distribución normal, con lo cual el proceso de corrosión muy probablemente sea uniforme.

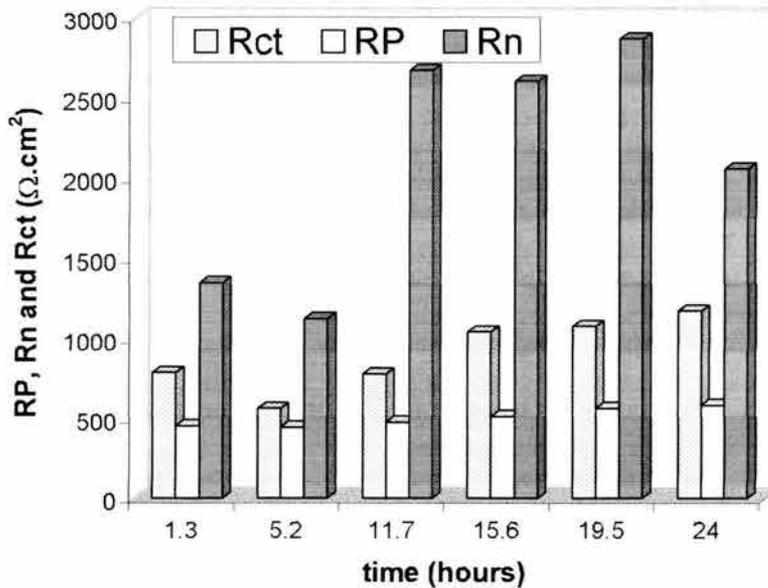
Finalmente, algunos autores [160-162] proponen el cálculo de lo que se conoce como la resistencia de ruido R_n (la resistencia obtenida por la técnica de ruido), cuando se mide de manera simultánea las fluctuaciones en potencial y en corriente, este parámetro se obtiene al dividir la desviación estándar de la corriente entre las la raíz cuadrada promedio o RMS (por sus siglas en inglés), mediante la siguiente relación:

$$R_n = \frac{\sigma(E)}{\sigma(I)} \quad \dots(6.3)$$

Al aplicar esta relación a los datos experimentales se obtuvo la variación de la R_n en comparación de las resistencias obtenidas por Resistencia a la Polarización y la R_{tc} obtenida por impedancia.



a)



b)

Figura. 7.45. Variación de la Resistencia (R_p , R_{tc} y R_n) vs. el tiempo de exposición para 100 ppm a) y 2550 ppm b) de H_2S , a $20^\circ C$.

En resumen, no existe un solo parámetro derivado de las series de datos que nos permita afirmar que tipo de corrosión se está llevando a cabo en un sistema en particular. Muchos de los parámetros que sugieren los expertos en la materia incluso a veces se contraponen. Sin embargo, en base al análisis de todos estos parámetros en conjunto con el análisis de las series de tiempo y la evidencia física (análisis de R-X y de MEB que se presentan en el apéndice A), sugieren que el tipo de corrosión para el acero micro-aleado API X70 en soluciones de NaCl con H₂S es de naturaleza *mixta (uniforme-localizada)*.

7.2.5. Flujo Turbulento

7.3. Resistencia a la Polarización

Para las condiciones de flujo turbulento ($Re_{ECR} \approx 7100$), se realizó un seguimiento de 24 horas al igual que para las condiciones estáticas. Se aplicaron las técnicas de R_p e impedancia así como la medición del potencial a circuito abierto. A continuación se presenta la variación de la R_p respecto del tiempo para los valores promedio de este parámetro. El efecto del flujo sobre la R_p para el acero inmerso en la solución de NaCl es prácticamente el mismo para ambas temperaturas, en las primeras horas de seguimiento, la R_p disminuye de manera lineal hasta estabilizarse a un valor de aproximadamente 400 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) durante las 16 horas restantes (Figuras 7.46 y 7.47).

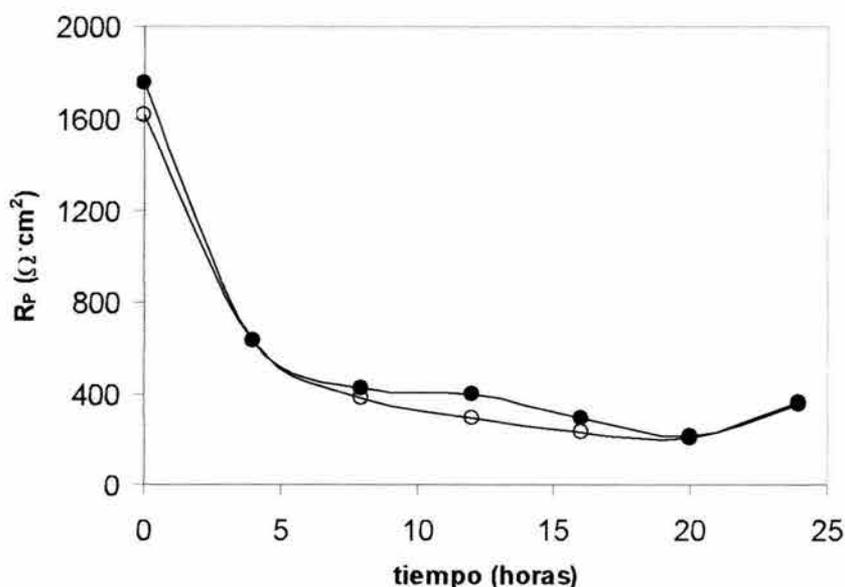


Figura 7.46. Variación de la R_p para el acero API X70 en 3% NaCl a 1000 rpm, 20°C (o) y 60°C (●).

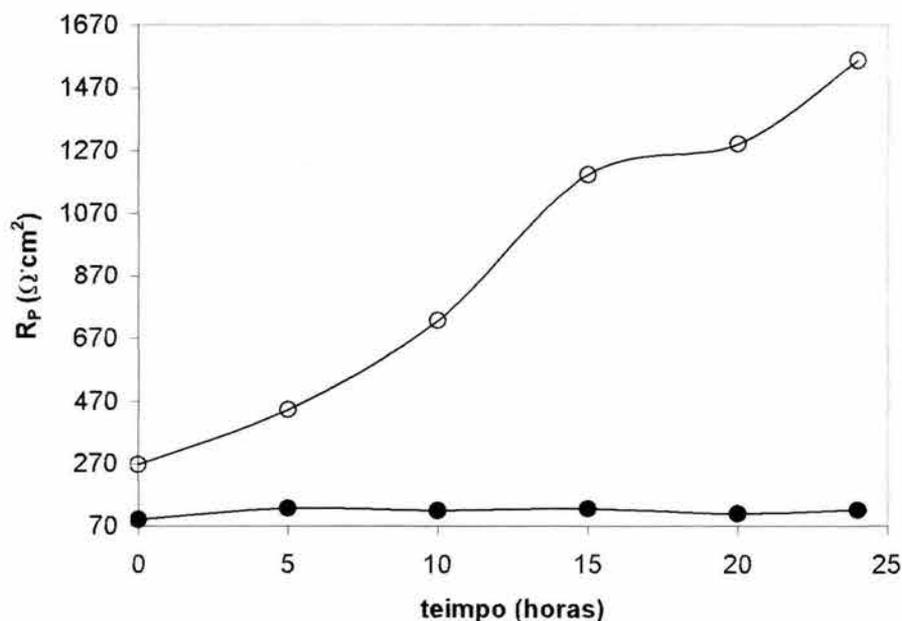


Figura 7.47. Variación de la R_p para el acero API X70 en 3% NaCl con 2550 ppm de H_2S a 1000 rpm, 20°C (o) y 60°C (●).

La variación de la R_p para el acero inmerso en una solución de NaCl y 2550 ppm de H_2S es muy similar a la presentada para la misma condición sin agitación. Sin embargo, los valores de R_p son mucho más altos que los calculados para condiciones estáticas, lo que sugiere que el flujo promueve la formación de la película de FeS con lo cual aumenta la R_p . a 60°C, la R_p presenta los valores más bajos (120 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ en promedio), lo cual sugiere el efecto esperado de un aumento en la velocidad de corrosión por efecto del transporte de las especies hacia el electrodo.

7.4. Impedancia Faradaica

En condiciones de flujo turbulento, la impedancia tuvo una respuesta atípica a bajas frecuencia la cual de acuerdo a Cottis et Al. [150] esta respuesta puede deberse a que el tiempo de medición del espectro de impedancia es muy largo lo cual, permite que el electrodo sufra cambios sustanciales con el tiempo. Cottis sugiere en su trabajo, que la respuesta obtenida en impedancia (un aumento en la Z' a bajas frecuencias) puede deberse principalmente a algún proceso superficial como; adsorción/desorción, crecimiento de película, o efectos difusionales. Como se menciono anteriormente al parecer el flujo promueve el crecimiento de la película de FeS sobre la superficie del acero (Ver apéndice C). Por otra parte, la impedancia en condiciones estáticas presenta la formación de una pendiente a bajas frecuencias característica del fenómeno de difusión. Por lo tanto, en el presente trabajo se concluye que la respuesta obtenida a bajas frecuencias es debida al crecimiento de la película y a la difusión a través de la misma como sugiere Hausler [134], desafortunadamente, en la literatura no existen (al menos hasta el momento), referencias que

soporten o sean opuestas a esta conclusión. Para ajustar estos datos experimentales a un circuito eléctrico equivalente CEE, se utilizó el que a continuación se presenta.

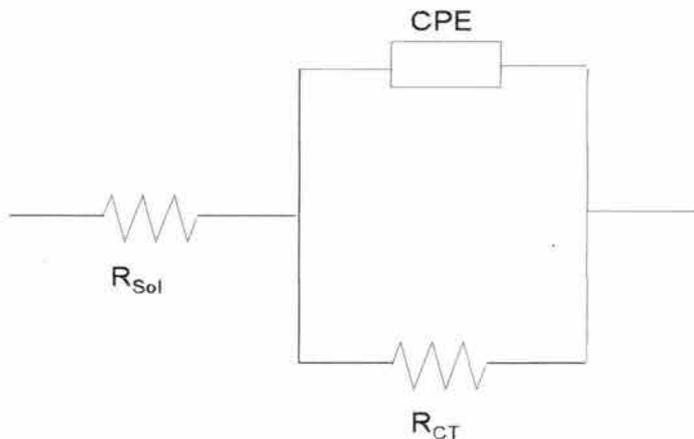


Figura 7.48. Circuito utilizado para ajustar los datos experimentales del acero API X70 en condiciones de flujo turbulento, CPE: Elemento de Fase constante, R_{Sol} : Resistencia de la solución y R_{ct} : Resistencia a la transferencia de carga.

Las Figuras 7.49 y 7.50 muestran el ajuste obtenido mediante la utilización de este CEE, las tablas 7.1 y 7.2 muestran los valores obtenidos de este ajuste.

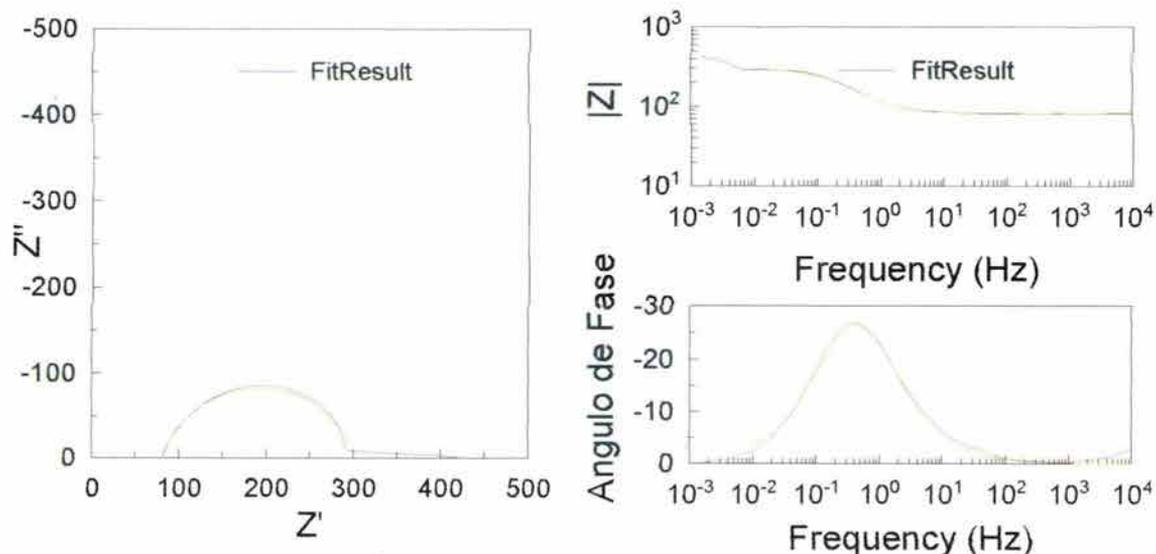


Figura 7.49. Ajuste de los datos experimentales mediante el circuito de la Figura 7.48, para el acero API X70 en una solución de 3% NaCl con 2550 ppm de H₂S, a 20°C.

Elemento	Valor	Error	% Error
R_{Sol}	$82 \Omega \text{cm}^2$	$0.22511 \Omega \text{cm}^2$	0.27452
R_{tc}	$220.7 \Omega \text{cm}^2$	$1.8358 \Omega \text{cm}^2$	0.83181
CPE-T	0.0037865 F	$4.4537E-5$ F	1.1762
CPE-P	0.82058	0.0060359	0.73557

Tabla 7.1. Valores de ajuste para los datos de la Figura 7.49. Para el acero API X70 en una solución de 3% NaCl con 2550 ppm de H_2S , a $20^\circ C$.

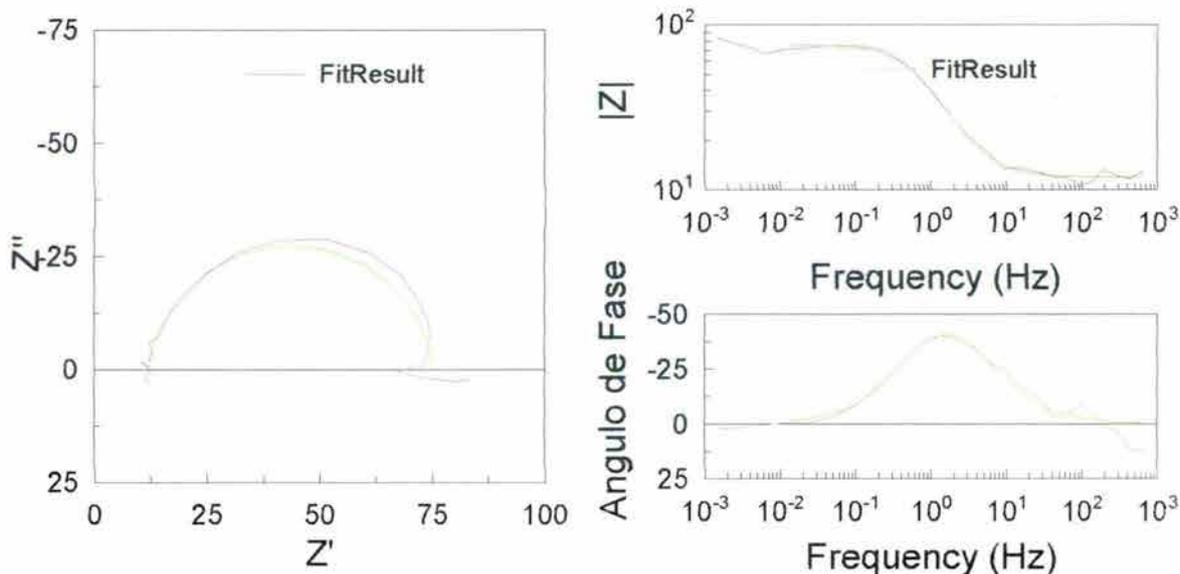


Figura 7.50. Ajuste de los datos experimentales mediante el circuito de la Figura 7.48, para el acero API X70 en una solución de 3% NaCl con 2550 ppm de H_2S , a $60^\circ C$,

Elemento	Valor	Error	% Error
R_{Sol}	$11.94 \Omega \text{cm}^2$	$0.22566 \Omega \text{cm}^2$	1.8899
R_{ct}	$63.71 \Omega \text{cm}^2$	$1.7332 \Omega \text{cm}^2$	2.7205
CPE-T	0.0047203 F	0.00027489 F	5.8236
CPE-P	0.9066	0.020756	2.2894

Tabla 7.2. Valores de ajuste para los datos de la Figura 7.50. Para el acero API X70 en una solución de 3% NaCl con 2550 ppm de H_2S , a $60^\circ C$,

7.5. Curvas Potencio-dinámicas

En condiciones de flujo turbulento se obtuvieron curvas potencio-dinámicas catódicas con el fin de establecer la influencia de la velocidad de rotación sobre el proceso catódico de la corrosión del acero API X70 en presencia de H_2S . Con el análisis de estas curvas se intenta proponer cuál o cuáles son las principales reacciones de reducción en este sistema. A continuación se presentan las curvas para cada condición con H_2S . De acuerdo a

lo propuesto por Schmitt [163] y Mendoza [164], es posible determinar cuales son las reacciones que prevalecen en un sistema controlado por transporte de masa en condiciones de flujo turbulento. Para obtener la variación de la i_{lim} en función de la velocidad de rotación del ECR, de acuerdo a la expresión de Eisenberg. Se fijaron tres potenciales diferentes -0.25, -0.35 y -0.5 V respecto al E_{corr} , en los cuales se realizó una medición gráfica de la corriente catódica (Figura 7.51).

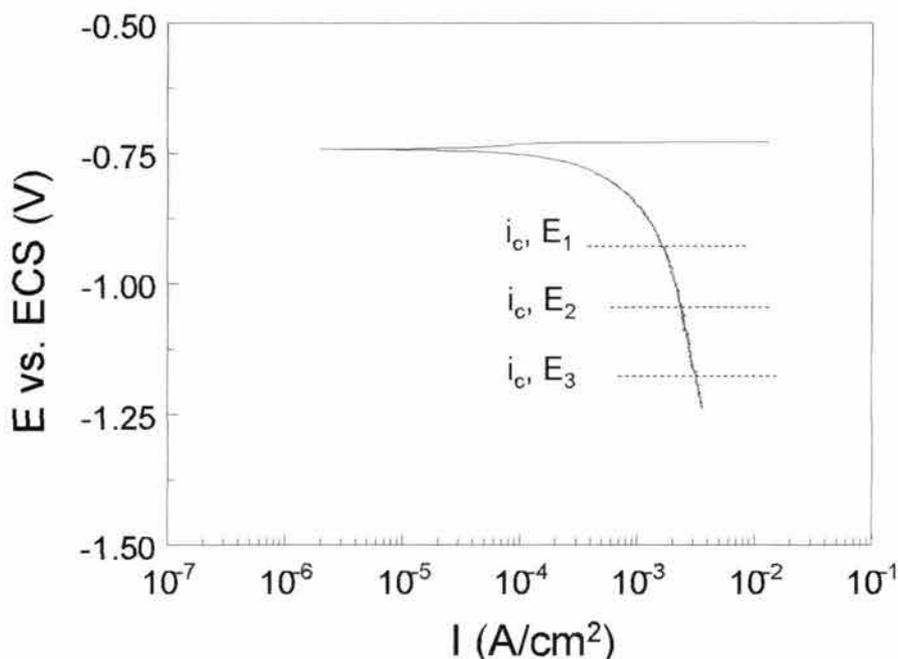


Figura 7.51. Determinación de los valores de la corriente catódica para tres diferentes potenciales, -0.25, -0.35 y -0.5 V respecto al E_{corr} .

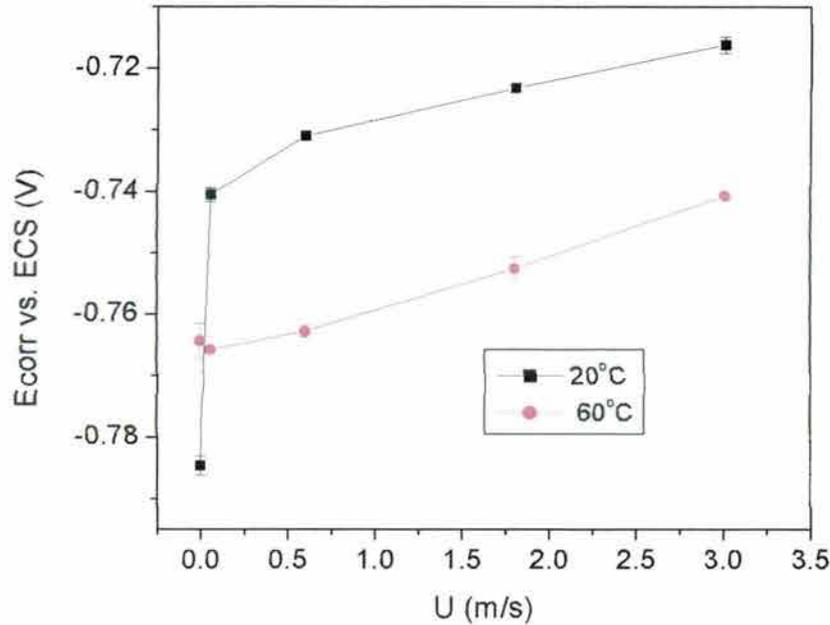
La variación de la corriente catódica respecto de la velocidad de rotación del ECR en m/s, guarda una relación prácticamente lineal, a medida que la velocidad de rotación se incrementa, es decir, no se forma una “verdadera” corriente límite, i_L (Apéndice B). La formación de una corriente límite “pura” se hace más evidente cuando la temperatura de prueba es la de 60°C, a esta temperatura la diferencia entre las diferentes curvas, es pequeña en función de la velocidad de rotación del ECR, de hecho, los valores de las corrientes catódicas son muy cercanos.

Esta corriente catódica experimental, esta relacionada con las reacciones de reducción que tienen lugar en el sistema de estudio, para lo cual, se proponen las siguientes como las principales reacciones de reducción en presencia de H_2S .

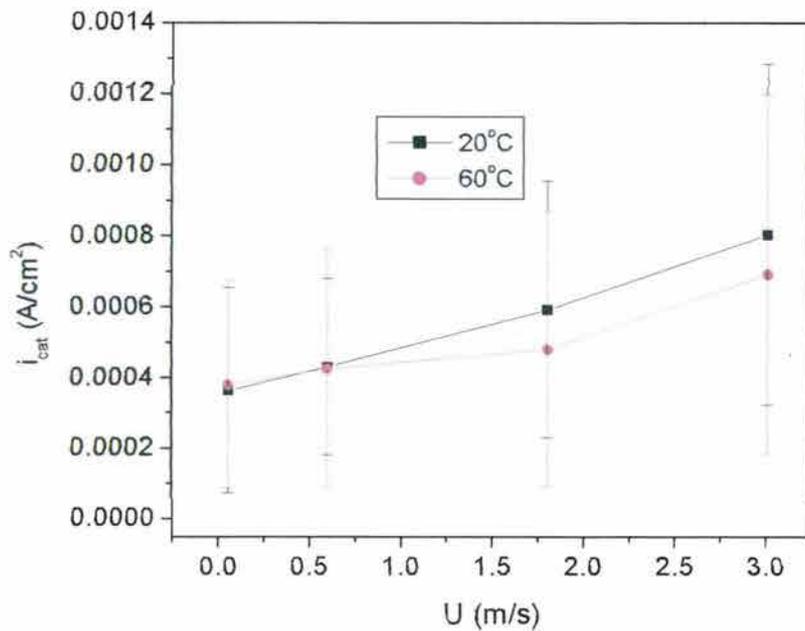
En primer término la reducción del protón: $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$

y en segundo término la reducción del sulfhídrico: $2H_2S + 2e \rightarrow H_2 + 2HS^-$

En primer lugar se determinó la variación del potencial de corrosión y de la corriente catódica, en función de la velocidad de rotación del ECR en m/s, a partir de las curvas potencio-dinámicas. A continuación se muestra la variación del E_{corr} y de la $i_{\text{catódica}}$ en función de la velocidad de barrido en m/s. Las velocidades utilizadas fueron: 0.06021, 0.60214, 1.80641, 3.01069 m/s.

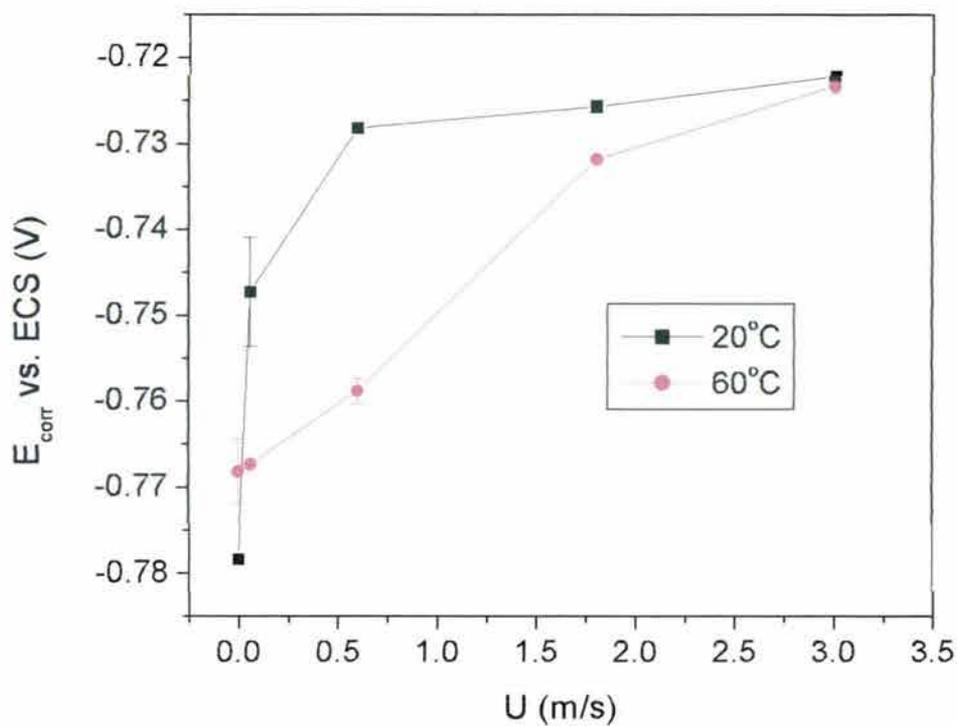


a)

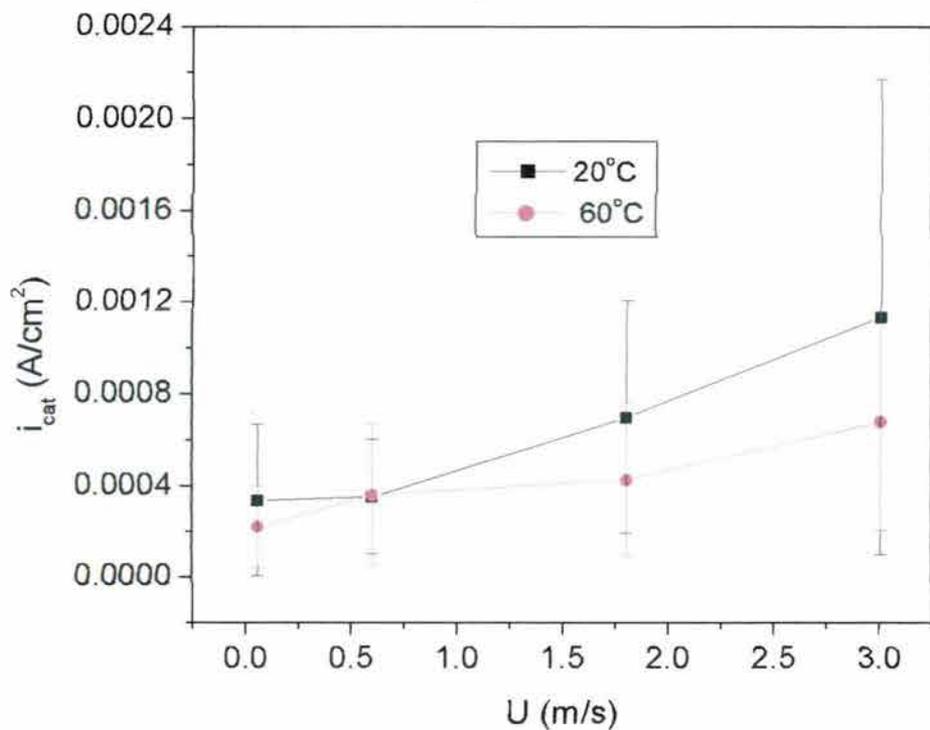


b)

Figura 7.52. Variación del E_{corr} a) y de la i_{cat} b) en función de la velocidad del ECR en m/s, para el acero API X70 en la solución 3% NaCl con 100ppm de H_2S .

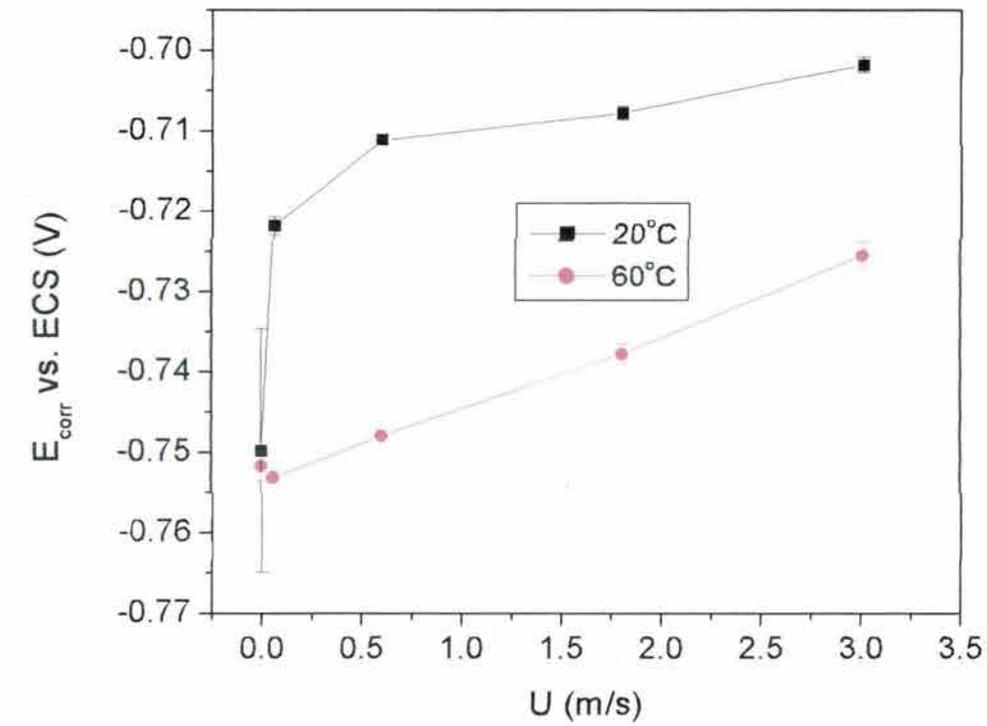


a)

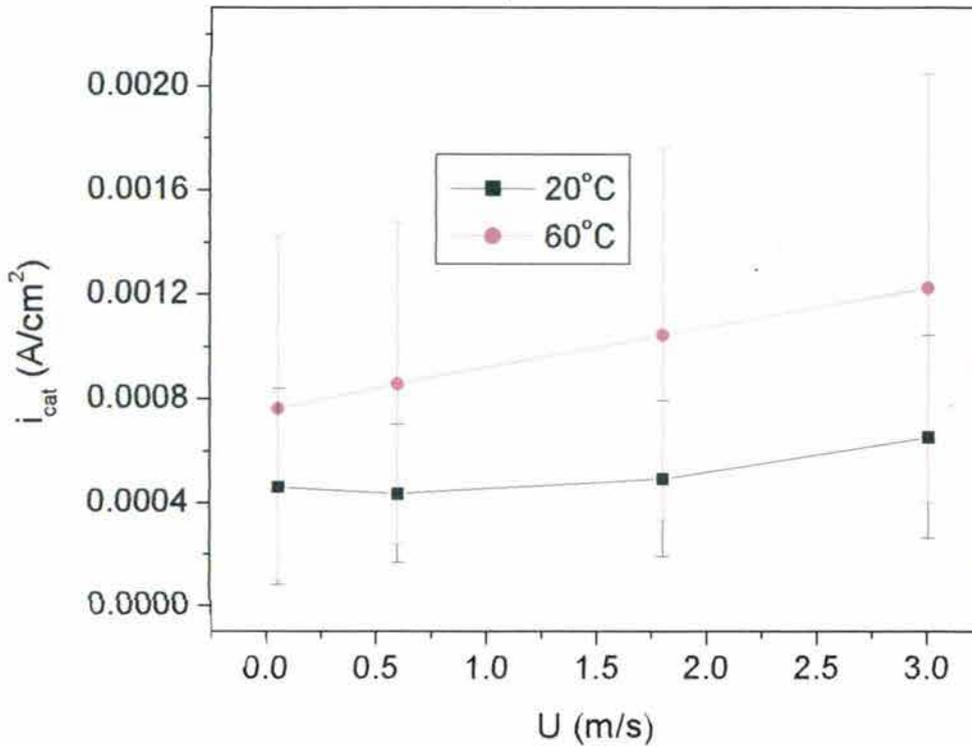


b)

Figura 7.53. Variación del E_{corr} a) y de la $i_{\text{catódica}}$ b) respecto de la velocidad del ECR en m/s, para el acero API X70 en la solución 3% NaCl con 650ppm de H₂S.



a)



b)

Figura 7.54. Variación del E_{corr} a) y de la $i_{catódica}$ b) respecto de la velocidad del ECR en m/s, para el acero API X70 en la solución 3% NaCl con 650ppm de H_2S .

Es posible determinar el valor de la corriente catódica mediante el análisis propuesto por Mendoza [37] y determinar si la contribución a este valor esta dada por la reducción del protón, del H_2S o bien una combinación de ambas.

Cálculo de la corriente catódica teórica a partir de la siguiente ecuación:

$$i_L = 0.0791 n F C_i U^{0.70} d_{ECR}^{-0.30} \nu^{-0.344} D_i^{0.644} \quad \dots(7.4)$$

Donde:

i_L = Corriente límite (A/cm^2 ó A/cm^2)

n = Número de electrones intercambiados

F = Constante de Faraday (96500 C/equiv.)

d_{ECR} = Diámetro del cilindro (m)

ν = Viscosidad cinemática (m^2/s)

D_i = Coeficiente de difusión de las especies electroactivas m^2/s

U = velocidad de rotación del cilindro (m/s)

De acuerdo a lo propuesto por Schmitt [163] y Mendoza [164], la contribución total a la corriente límite estará dada por la siguiente expresión:

$$i_{lim,dif} = i_{lim,H^+} + i_{lim,H_2S} \quad \dots(7.5)$$

Donde la i_{lim} total esta dada por la suma de las contribuciones de la reducción del protón y del sulfhídrico, respectivamente:

Condiciones a 20°C

Dado que el medio es en esencia agua, se consideró el valor de viscosidad cinemática [165,166] y el coeficiente de difusión del protón [167], como:

$$\nu = 9.7613 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$D_{H^+} = 9.312 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$d_{ECR} = 0.0115 \text{ (m)}$$

$$F = 96500 \text{ C/equiv.}$$

Para las concentraciones de H_2S se tienen tres casos, para los valores de pH medidos experimentalmente:

$$a) 100\text{ppm, pH} = 5.34 \therefore C_{H^+} = 0.0045708 \text{ mol/m}^3$$

$$b) 650\text{ppm, pH} = 4.38 \therefore C_{H^+} = 0.0416869 \text{ mol/m}^3$$

$$c) 2550\text{ppm, pH} = 4.11 \therefore C_{H^+} = 0.077625 \text{ mol/m}^3$$

Para el caso del H_2S , los valores de D_{H_2S} se pueden consultar en la literatura [166-167] y los de C_{H_2S} se calcularon en base a las ppm en solución, así se tienen tres casos:

- a) 100ppm, $C_{H_2S} = 2.94 \text{ mol/m}^3$
 b) 650ppm, $C_{H_2S} = 19.12 \text{ mol/m}^3$
 c) 2550ppm, $C_{H_2S} = 75 \text{ mol/m}^3$

Condiciones a 60°C

Dado que a 60°C las propiedades del medio cambian es necesario calcular:

- a) ρ del medio
 b) μ viscosidad
 c) γ viscosidad cinemática
 d) D_{H^+} , coeficiente de difusión para el protón
 e) D_{H_2S} , coeficiente de difusión para el sulfhídrico

a) La densidad del medio cambia de acuerdo a la siguiente expresión [168]:

$$\rho = 1152.3 - 0.5116(T) \quad \dots(7.6)$$

Donde : ρ esta dada en Kg/m^3 y T en °K.

Sustituyendo en (7.6) se tiene: $\rho(60^\circ\text{C}) = 981.68 \text{ Kg/m}^3$.

b) La variación de la viscosidad del agua a 60°C esta dada por la siguiente expresión [168]:

$$\mu_T = \mu_{H_2O} 10^{\left(\frac{1.3272(20-T) - 0.01053(T-20)^2}{T+105} \right)} \quad \dots(7.7)$$

Sustituyendo en (6.7) se tiene: $\mu(60^\circ\text{C}) = 4.6656 \times 10^{-4} \text{ Kg/m}\cdot\text{s}$.

c) Dado que: $\gamma = \frac{\mu}{\rho}$ a 60°C, $\gamma = 4.7512 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$.

d) La variación del coeficiente de difusión para el protón puede calcularse mediante la expresión propuesta por Atkins [169]:

$$D_{H^+} = \lambda_{H^+} \frac{RT}{z^2 F^2} \quad \dots(7.8)$$

Por otra parte, la variación de λ con la temperatura se calcula de acuerdo a [116]:

$$\lambda_{H^+} = \lambda_{H^+, 25^\circ\text{C}} + a(T-25) + b(T-25)^2 + c(T-25)^3 \quad \dots(7.9)$$

a, b y c son constantes con los siguientes valores; 4.816 , -1.03125×10^{-2} y -0.7670×10^{-4} respectivamente en tanto que: $\lambda_{H^+, 25^\circ C} = 349.85$

Sustituyendo en (7.9) y (7.8) se tiene:

$$D_{H^+}(60^\circ C) = 1.5141 \times 10^{-8} \text{ m}^2 / \text{s} \quad \dots(7.10)$$

Finalmente, la variación del D_{H_2S} se calculó de acuerdo a [164]:

$$\frac{D_1 \mu_1}{T_1} = \frac{D_2 \mu_2}{T_2} \quad \dots(7.11)$$

Sustituyendo en (7.11) se tiene:

$$D_{H_2S}(60^\circ C) = 3.0613 \times 10^{-9} \text{ m}^2 / \text{s} \quad \dots(7.12)$$

Sustituyendo estos valores en la ecuación (7.4), se obtienen las siguientes gráficas de la variación de la corriente teórica y experimental, en A/cm^2 respecto de la velocidad de rotación.

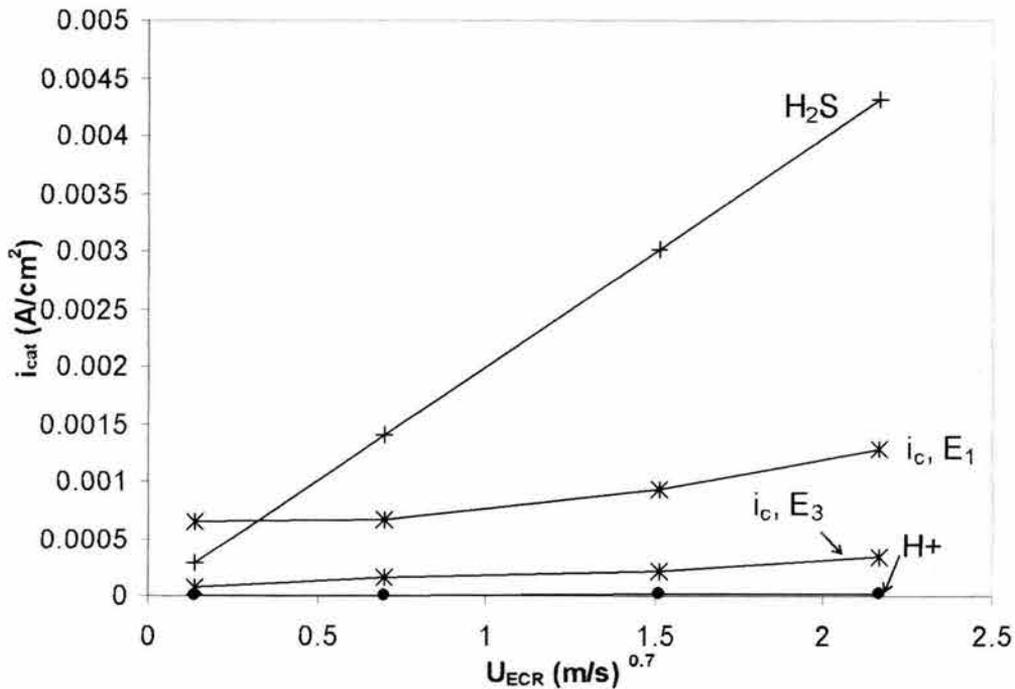


Figura 7.55. Comparación entre la i_{cat} experimental y la teórica para al H^+ y el H_2S , para el acero API X70 en una solución de 3% NaCl con 100ppm de H_2S , a $20^\circ C$.

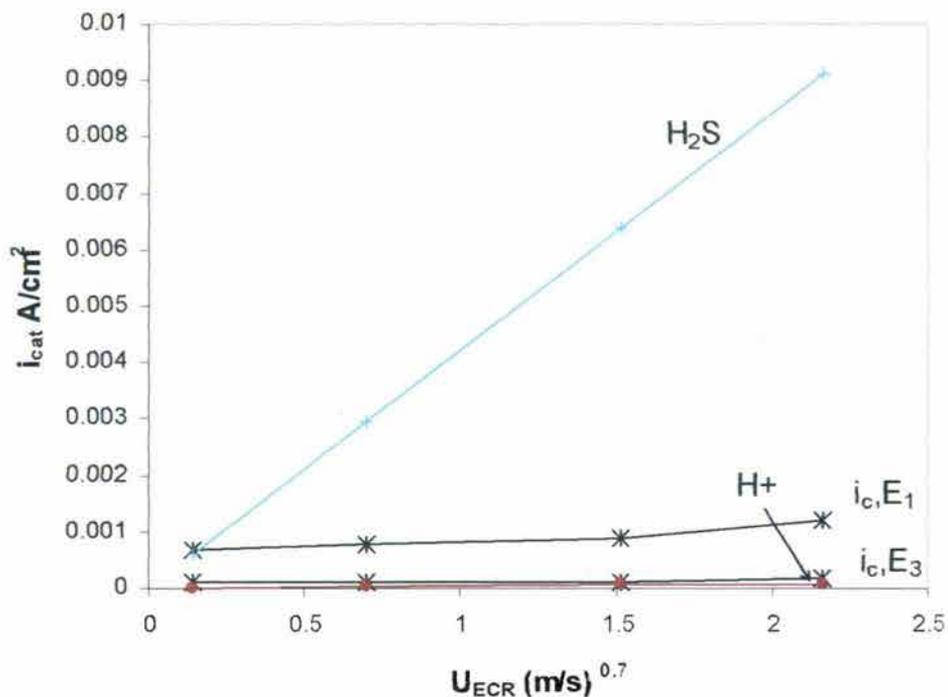


Figura 7.56. Comparación entre la i_{cat} experimental y la teórica para el H^+ y el H_2S , para el acero API X70 en una solución de 3% NaCl con 100ppm de H_2S , a 60°C.

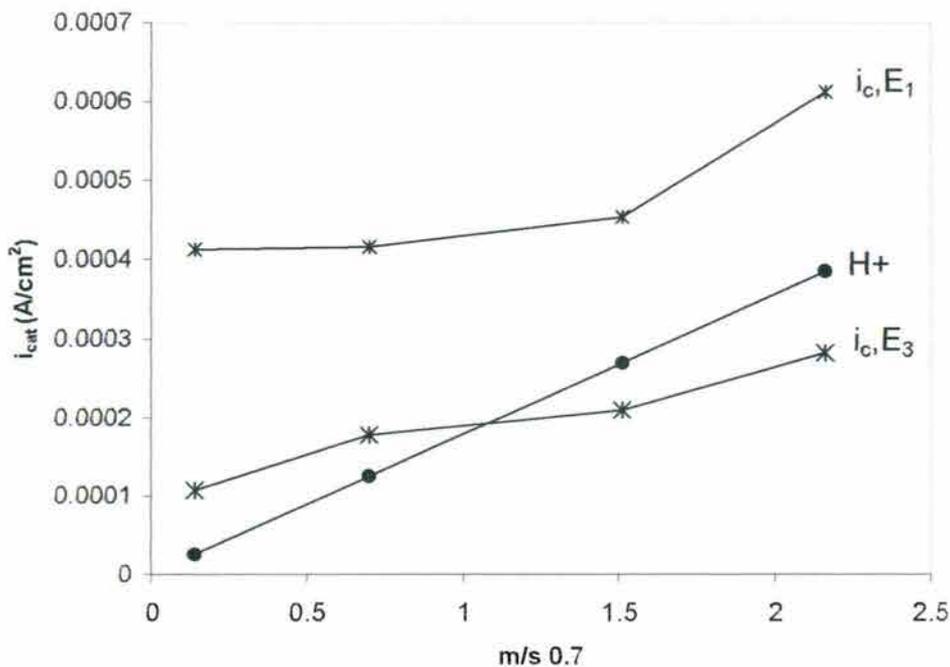


Figura 7.57. Comparación entre la i_{cat} experimental y la teórica para el H^+ , para el acero API X70 en una solución de 3% NaCl con 2550ppm de H_2S , a 20°C.

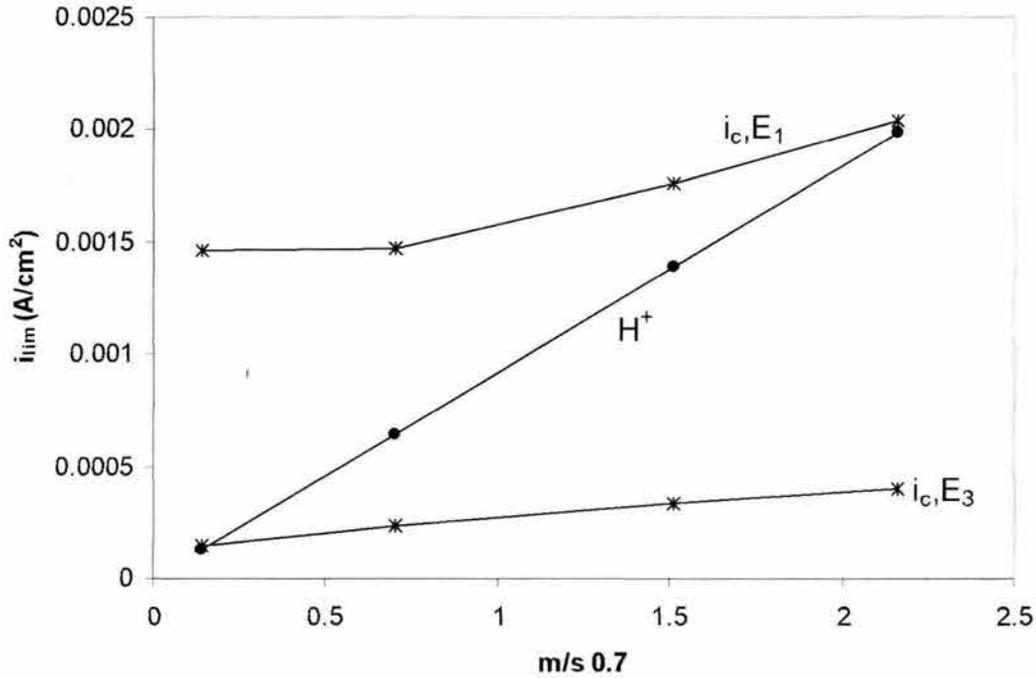


Figura 7.58. Comparación entre la i_{cat} experimental y la teórica para al H^+ , para el acero API X70 en una solución de 3% NaCl con 2550ppm de H_2S , a $60^\circ C$.

De acuerdo a este análisis, es posible concluir que en la mayoría de los casos la contribución a la corriente catódica, i_{cat} , es “principalmente” la del protón, salvo para el caso de 100 rpm y 100ppm donde parece haber una pequeña contribución a la i_{cat} al reducirse el H_2S . Sin embargo, en el resto de las condiciones de estudio la reacción de reducción que forma la i_{cat} , es la del protón. Si bien para el caso de $20^\circ C$ no se tiene una corriente límite como tal, es posible notar la sensibilidad que esta tiene a la velocidad de rotación del ECR.

Por otra parte, para un sistema controlado por transferencia de masa, es posible obtener otros parámetros que lo describan, tales como el esfuerzo de corte en la pared τ_{ECR} [170-173], el número de Sherwood [174-180] y el coeficiente de transferencia de masa [170,171,164, 181] a partir de los cálculos anteriores. El número de Sherwood y el coeficiente de transferencia de masa, k_i , están relacionados mediante la siguiente expresión:

$$Sh_i = \frac{k_i d_{ECR}}{D_i} \quad \dots(7.13)$$

En tanto que el esfuerzo de corte en la pared τ_{ECR} se calculó mediante la expresión propuesta por Silverman [170]:

$$\tau_{ECR} = 0.0791 \rho Re^{-0.3} U_{ECR}^2 \quad \dots(7.14)$$

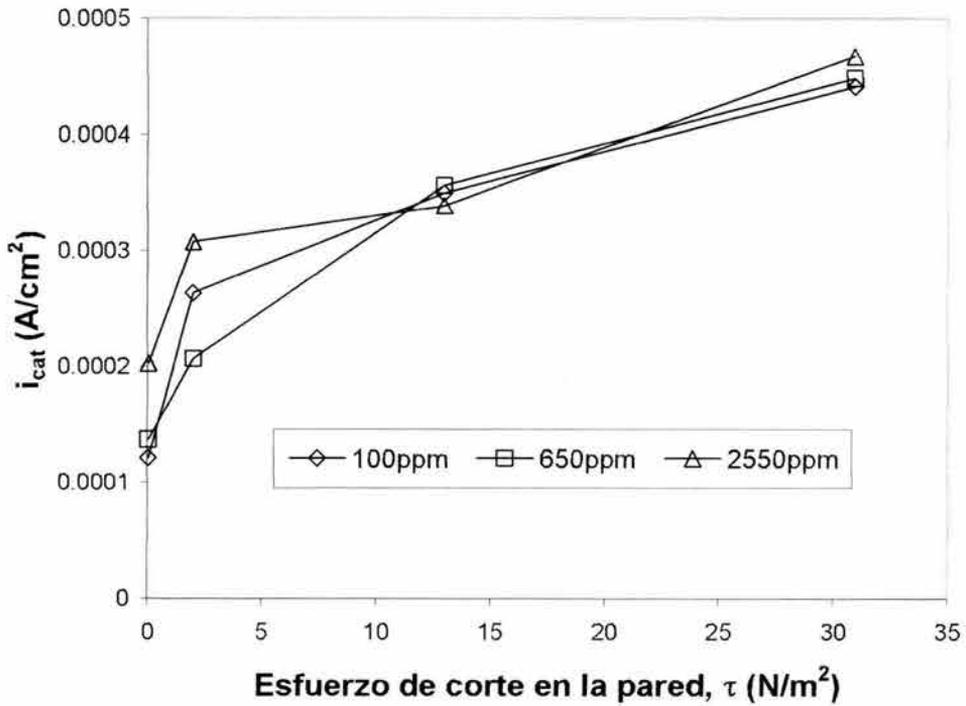


Figura 7.59. Variación de la $i_{catódica}$ con el τ_{ECR} a 20°C, para las tres condiciones con H₂S.

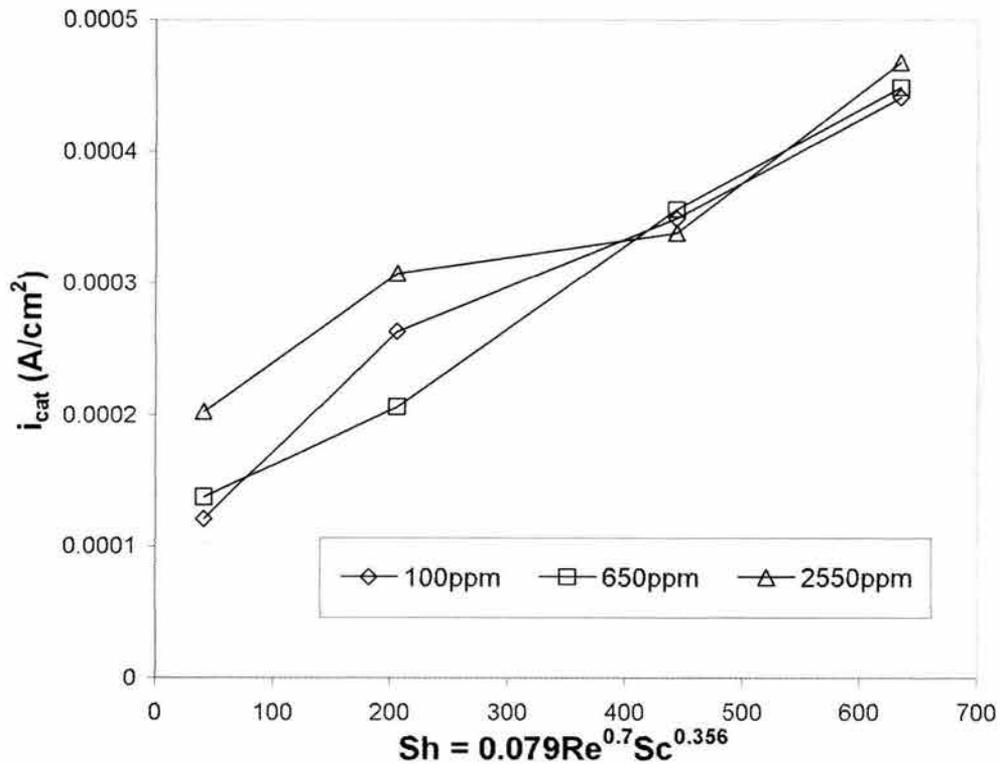


Figura 7.60. Variación de la $i_{catódica}$ con el No. de Sherwood a 20°C con H₂S.

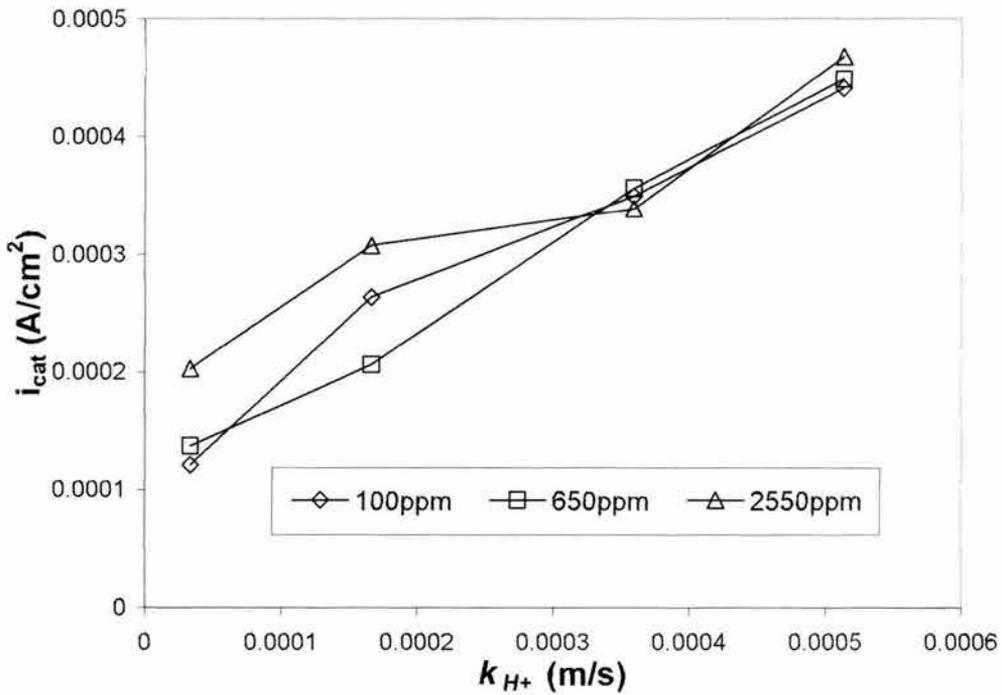


Figura 7.61. Variación del coeficiente de transferencia de masa, k_{H+} , a 20°C.

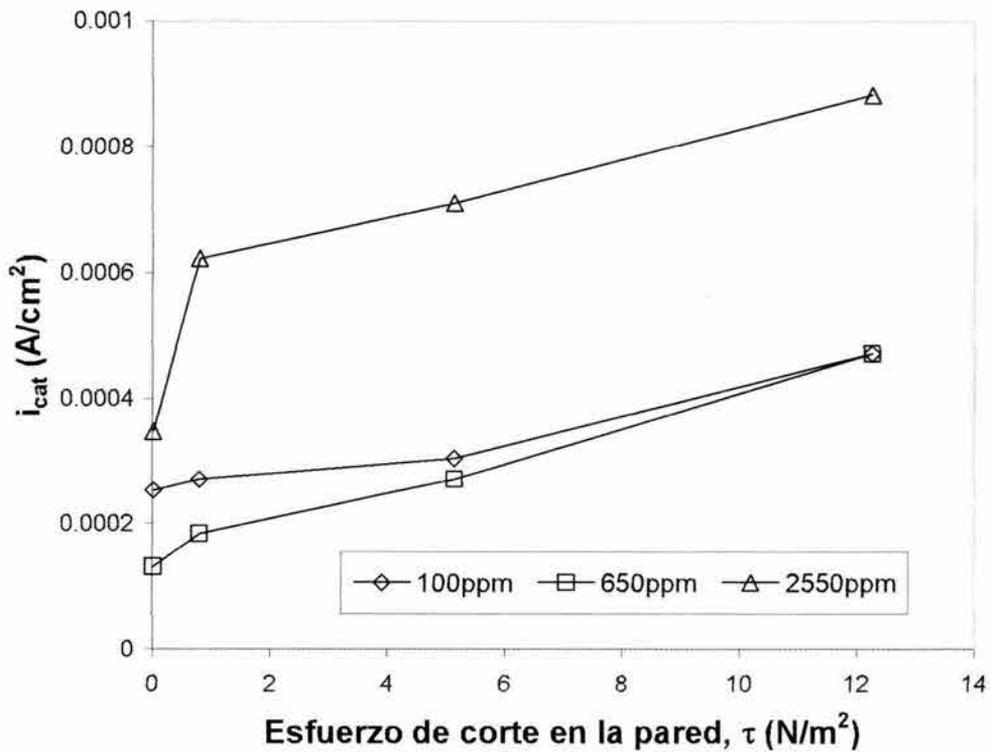


Figura 7.62. Variación del Esfuerzo de corte en la pared a 60°C.

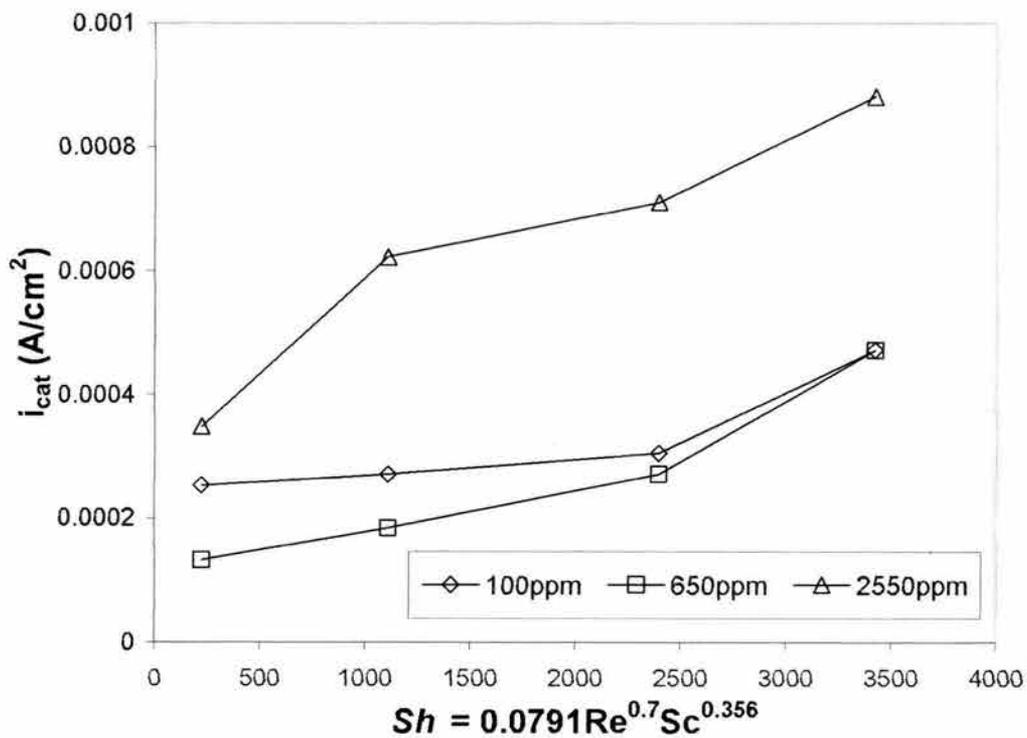


Figura 7.63. Variación del Número de Sherwood a 60°C.

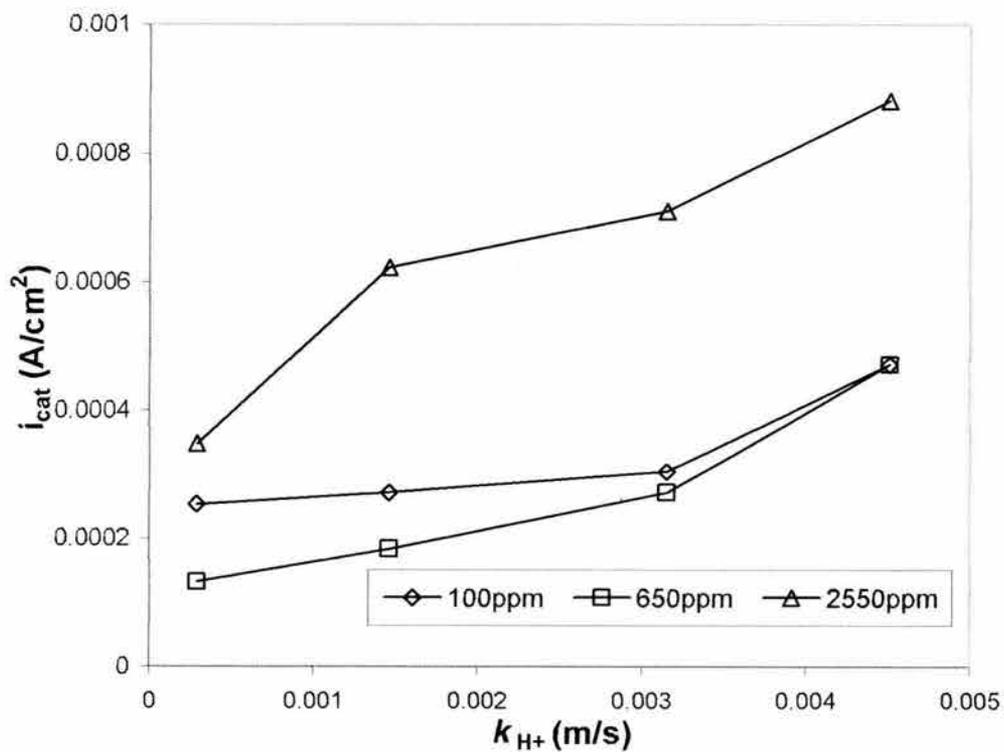


Figura 7.64. Variación del coeficiente de transferencia de masa, k_{H+}, a 60°C.

Las Figuras 7.65 a 7.68, presentan la comparación entre la i_{cat} y la i_{corr} para dos de las tres condiciones con H_2S .

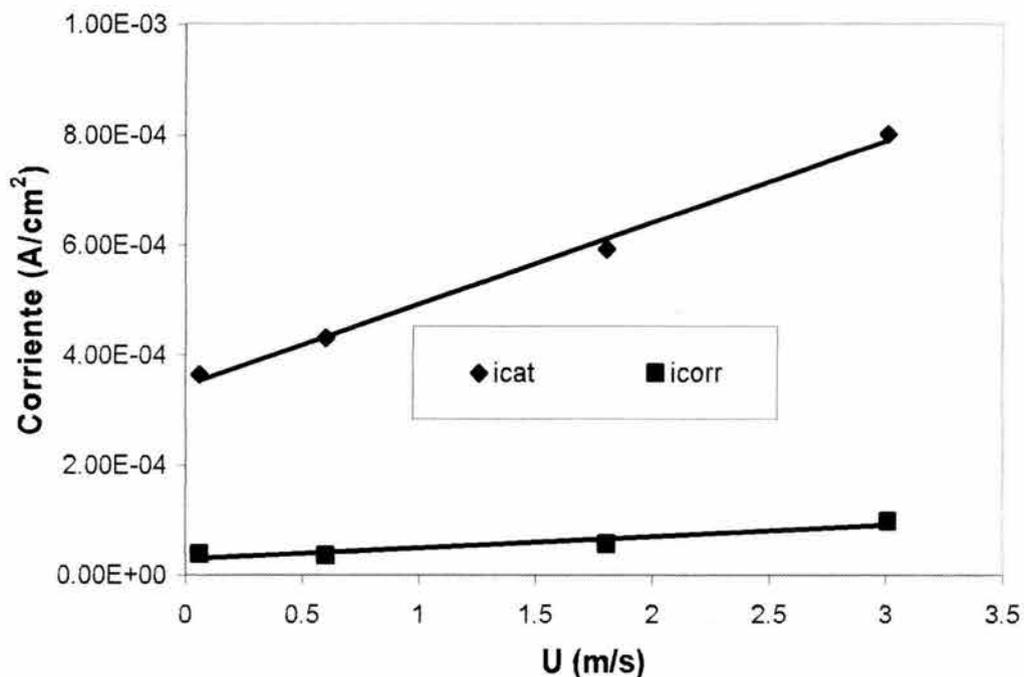


Figura 7.65. Comparación entre la i_{cat} y la i_{corr} para el acero API X70 en una solución 3% NaCl con 100 ppm, a 20°C.

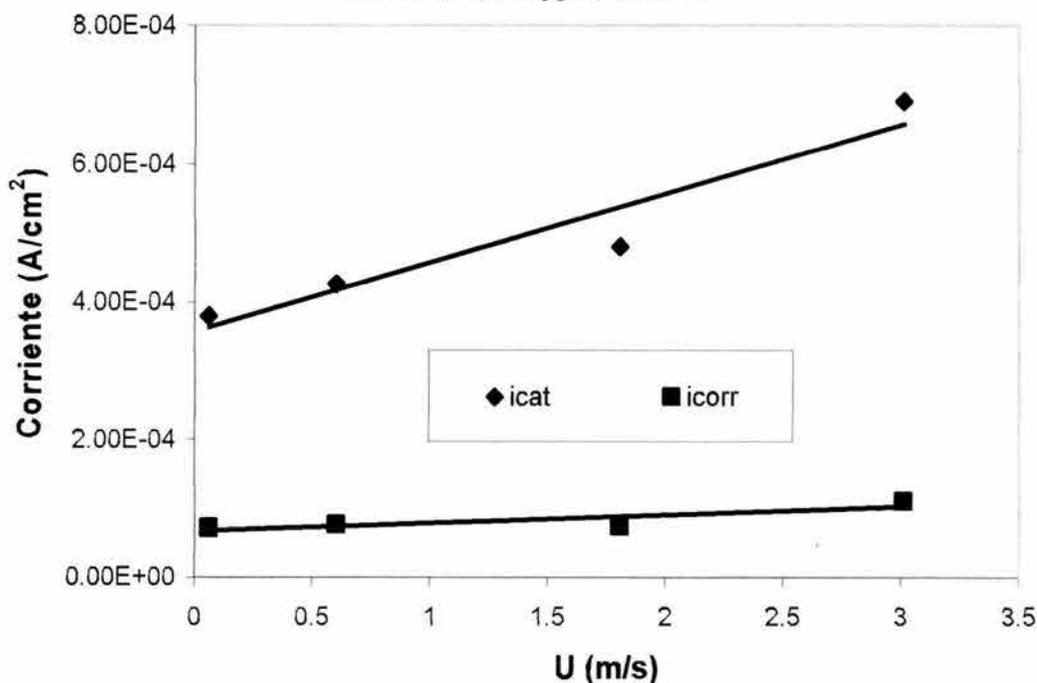


Figura 7.66. Comparación entre la i_{cat} y la i_{corr} para el acero API X70 en una solución 3% NaCl con 100 ppm, a 60°C.

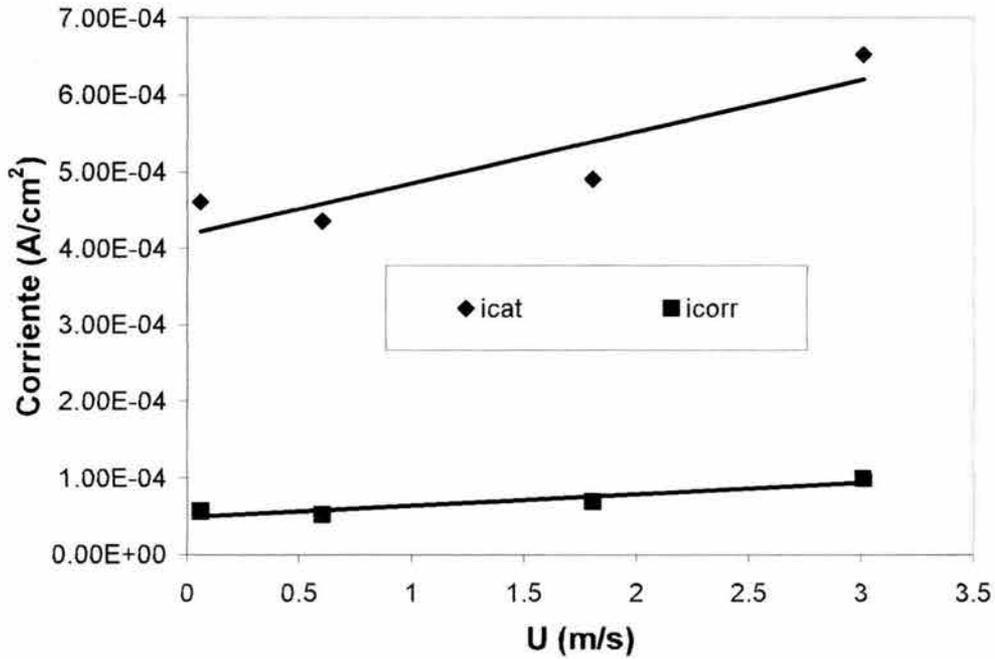


Figura 7.67. Comparación entre la i_{cat} y la i_{corr} para el acero API X70 en una solución 3% NaCl con 2550 ppm, a 20°C.

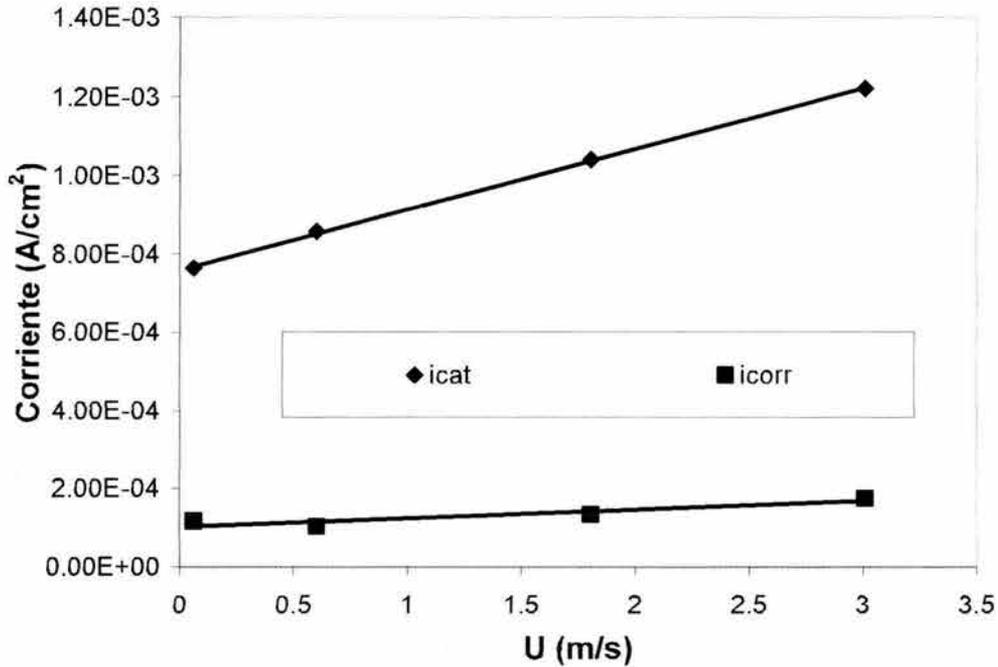


Figura 7.68. Comparación entre la i_{cat} y la i_{corr} para el acero API X70 en una solución 3% NaCl con 2550 ppm, a 60°C.

Para evaluar la influencia que tiene el flujo sobre el proceso anódico en el sistema de estudio, a continuación se presenta gráficamente la variación de las pendientes anódicas de Tafel en función de la velocidad de rotación del ECR.

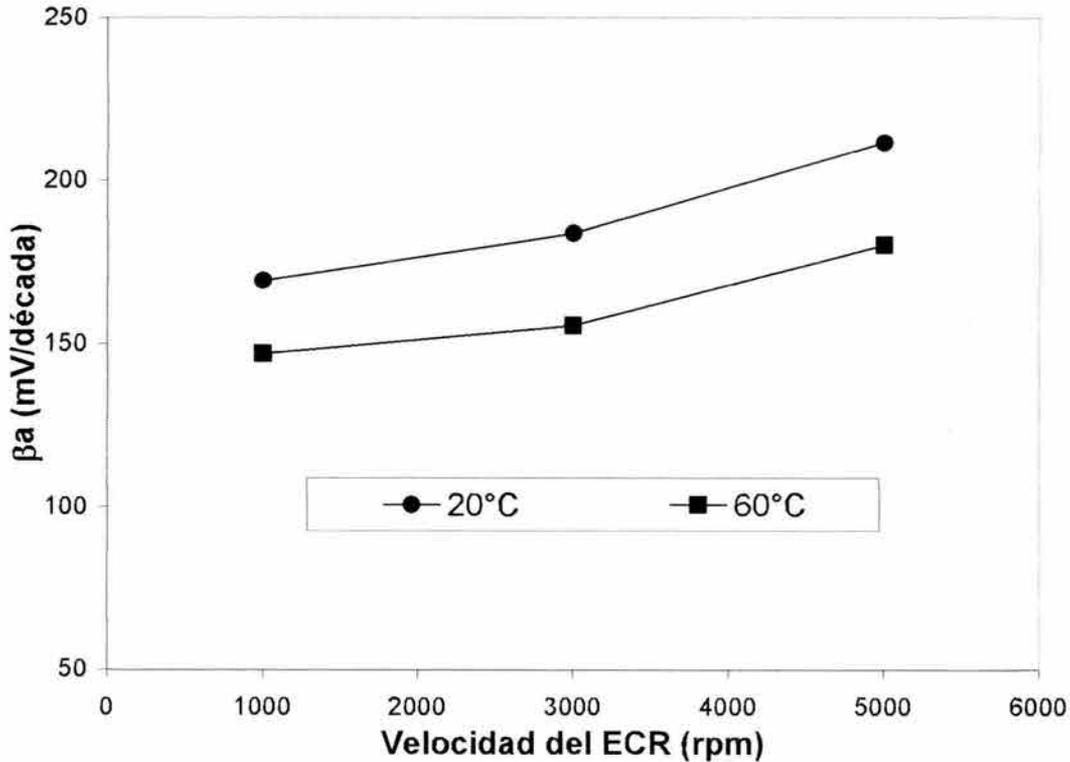


Figura 7.69. Valores de las pendientes anódicas de Tafel en función de la velocidad de rotación del ECR para la condición de 2550ppm de H₂S a las dos temperaturas de estudio.

A partir de esta gráfica es posible determinar que al modificarse los valores de las pendientes de Tafel, se modifica el comportamiento anódico del sistema y por ende se considera como sensible a las condiciones de flujo. Para el sistema de estudio, la diferencia en los valores de las pendientes anódicas de Tafel puede ser de 40mV en promedio y por lo tanto, el comportamiento anódico del acero API X70 en H₂S se ve afectado por las condiciones de flujo.

7.6. Velocidad de corrosión

La velocidad de corrosión del acero API X70 en presencia del H₂S se calculó mediante la técnica de Resistencia a la Polarización, sustituyendo el valor de la R_p en la ecuación de Stern-Geary [44-46, 182]:

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.3 i_{\text{corr}} (\beta_a + \beta_c)} \quad \dots(7.15)$$

Para las condiciones estáticas, el efecto de la concentración de H_2S es claro cuando se observan los valores de corrosión obtenidos para cada caso. Los valores más altos para la V_{corr} se alcanzan para la condición de saturación a $20^\circ C$. Por otra parte, a $60^\circ C$ el efecto de la concentración es prácticamente el mismo para las tres condiciones de tal manera que la temperatura (Figura 7.71), es ahora la variable que influye más en los valores de corrosión obtenidos. El efecto del flujo sobre la V_{corr} es mínimo a $20^\circ C$, sin embargo, cuando además la temperatura se incrementa a $60^\circ C$, se alcanzan los valores más altos de corrosión.

La variación de los valores de corrosión así obtenidos respecto al tiempo de prueba se presenta a continuación:

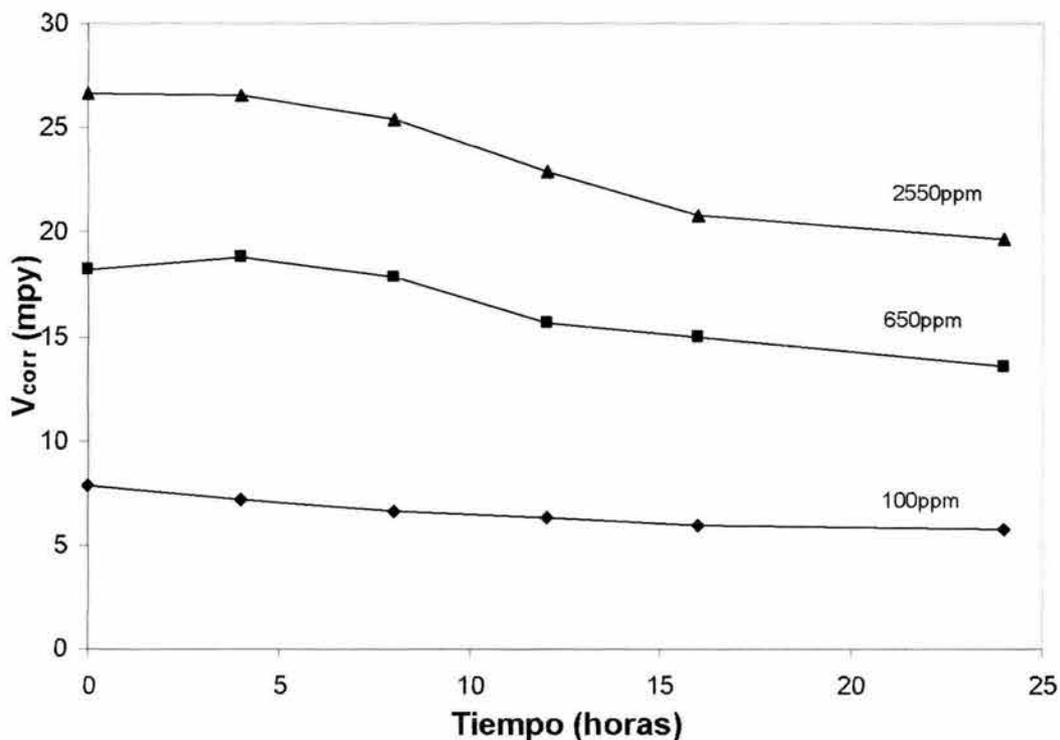


Figura 7.70. Variación de V_{corr} vs. tiempo para el acero API X70 en las tres condiciones con H_2S , obtenidas por R_p , a $20^\circ C$.

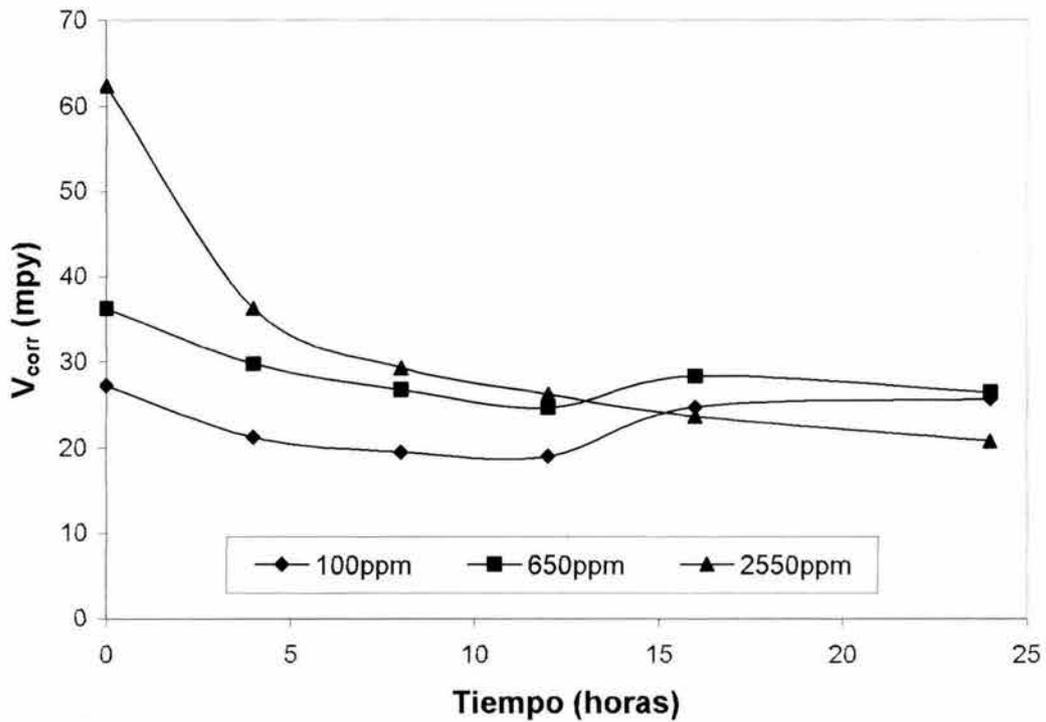


Figura 7.71. Variación de V_{corr} vs. tiempo para el acero API X70 en las tres condiciones con H_2S , obtenidas por R_p , a 60°C.

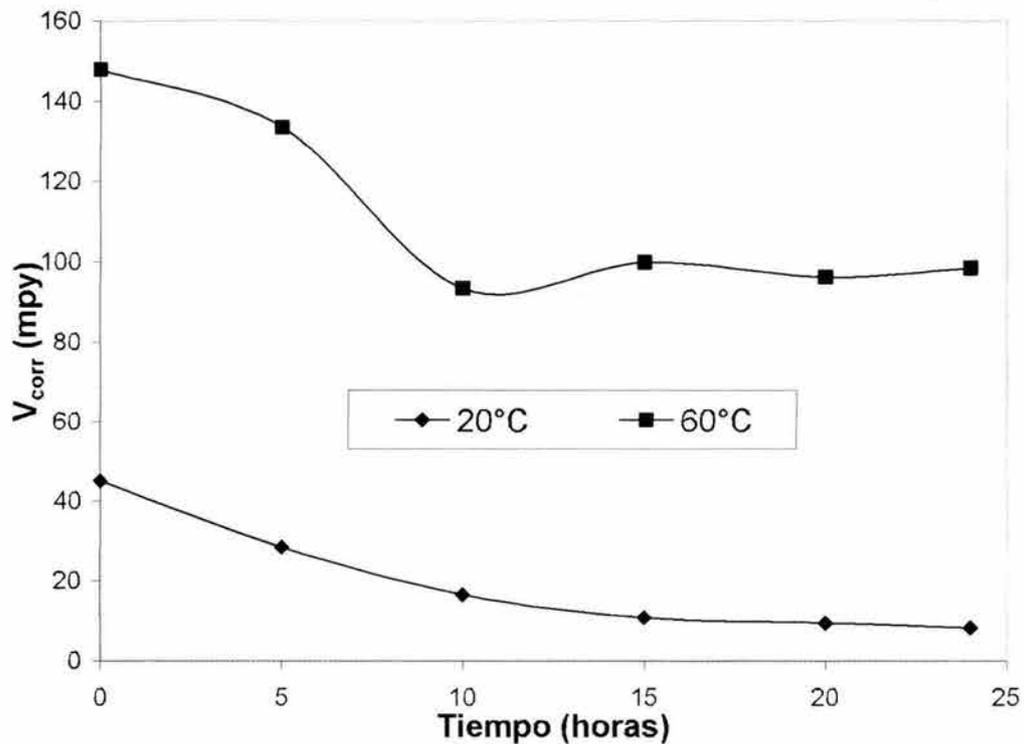


Figura 7.72. V_{corr} vs tiempo para el acero API X70 en la solución saturada con H_2S , obtenida por R_p a temperaturas diferentes y 1000 rpm.

APÉNDICE A

A.1. RESULTADOS EXPERIMENTALES EN CONDICIONES ESTATICAS

A.1.1. Mediciones de potencial a circuito abierto en condiciones estáticas

Como una primera medida del comportamiento electroquímico del acero API X-70 en medios que contienen H_2S , se midió el potencial a circuito abierto para todas las condiciones estudiadas. Incluyendo el valor del potencial del acero en cloruro de sodio, con el fin de comparar la influencia que tiene el H_2S en parámetros electroquímicos tales como el potencial a circuito abierto. A continuación se presentan los datos correspondientes al E_{corr} en función del valor de la concentración de H_2S en solución.

A.1.2. Cloruro de sodio

El potencial a circuito abierto para el acero inmerso en una solución 3% de NaCl se presenta a continuación en función del tiempo para dos temperaturas de estudio en condiciones estáticas.

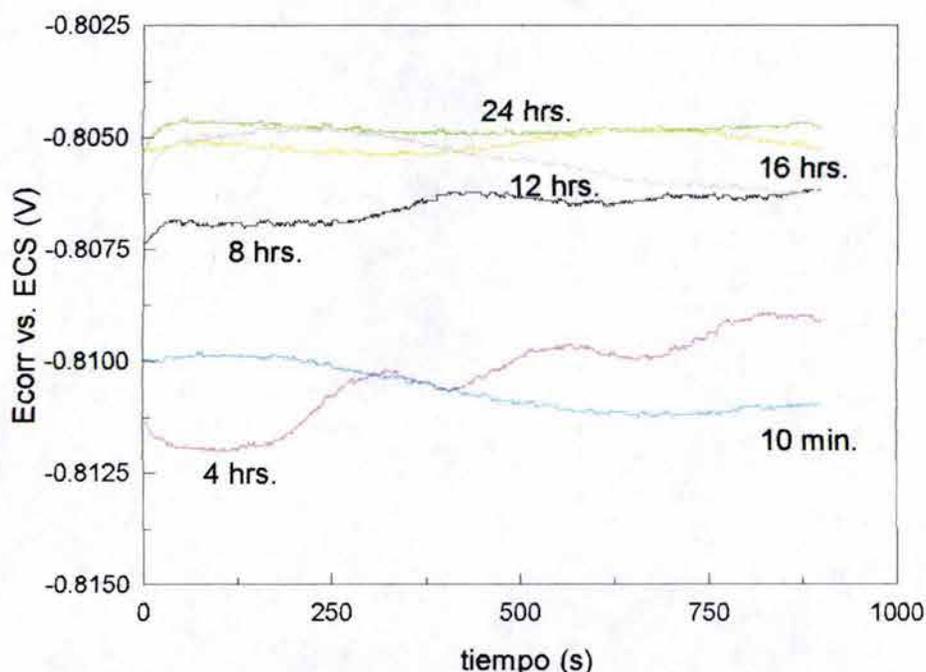


Figura A.1. Potencial a circuito abierto para el acero API X-70 en una solución de 3% de NaCl a 20°C. Cada una de las líneas representa la variación del potencial respecto del tiempo y cada medición se realizó antes de la prueba de R_p .

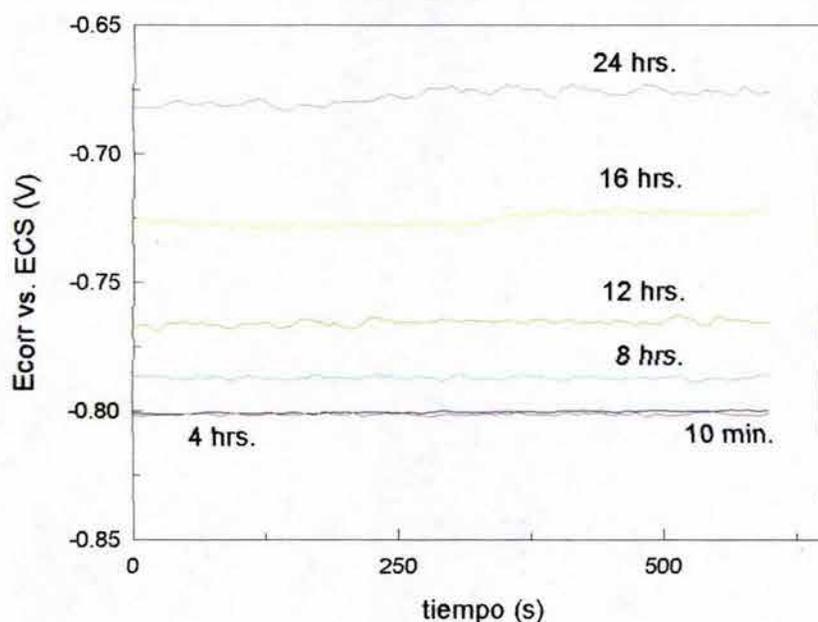


Figura A.2. Potencial a circuito abierto para el acero API X-70 en una solución de 3% de NaCl a 60°C. Cada una de las líneas representa la variación del potencial respecto del tiempo y cada medición se realizó antes de la prueba de R_p .

A.1.3. Solución de 3% NaCl con 100 ppm de H_2S

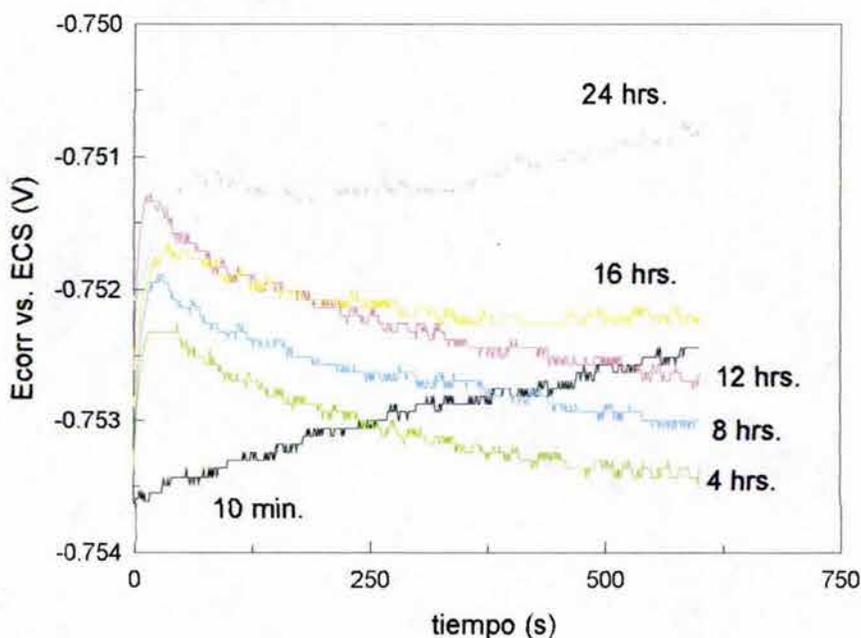


Figura A.3. Potencial a circuito abierto para el acero API X-70 en una solución de 3% de NaCl con 100 ppm de H_2S , a 20°C. Cada una de las líneas representa la variación del potencial respecto del tiempo y cada medición se realizó antes de la prueba de R_p .

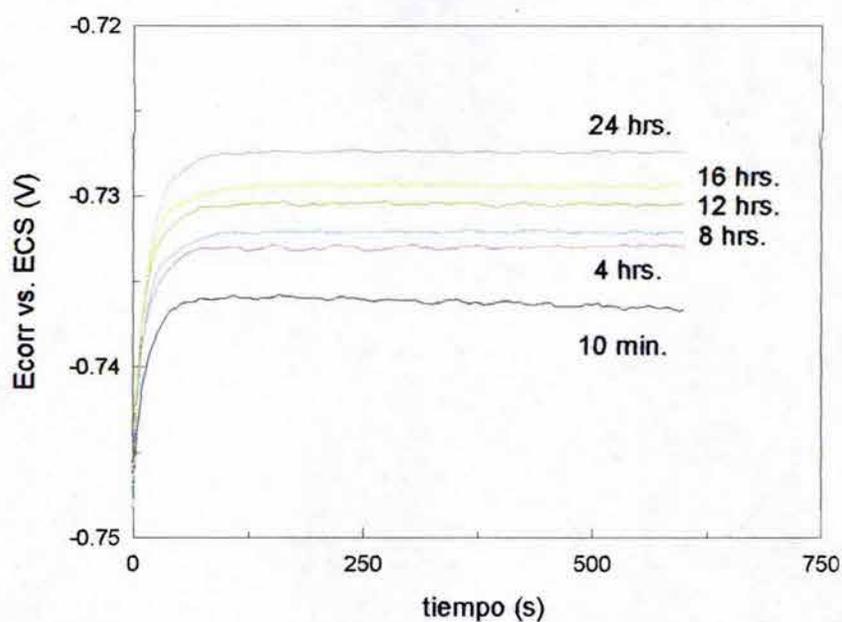


Figura A.4. Potencial a circuito abierto para el acero API X-70 en una solución de 3% de NaCl con 100 ppm de H_2S , a $60^\circ C$. Cada una de las líneas representa la variación del potencial respecto del tiempo y cada medición se realizó antes de la prueba de R_p .

A.1.4. Solución de 3% NaCl con 650 ppm de H_2S

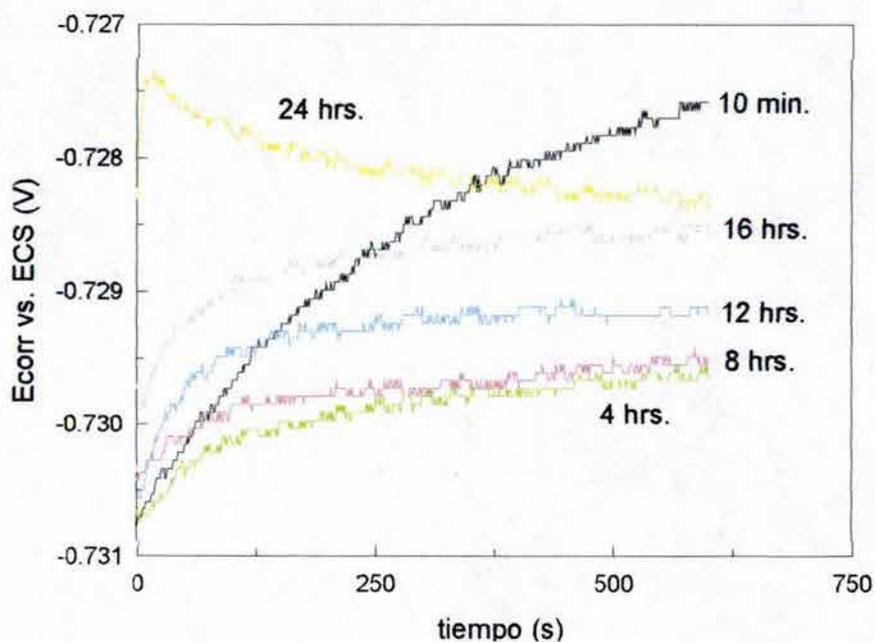


Figura A.5. Potencial a circuito abierto para el acero API X-70 en una solución de 3% de NaCl con 650 ppm de H_2S , a $20^\circ C$. Cada una de las líneas representa la variación del potencial respecto del tiempo y cada medición se realizó antes de la prueba de R_p .

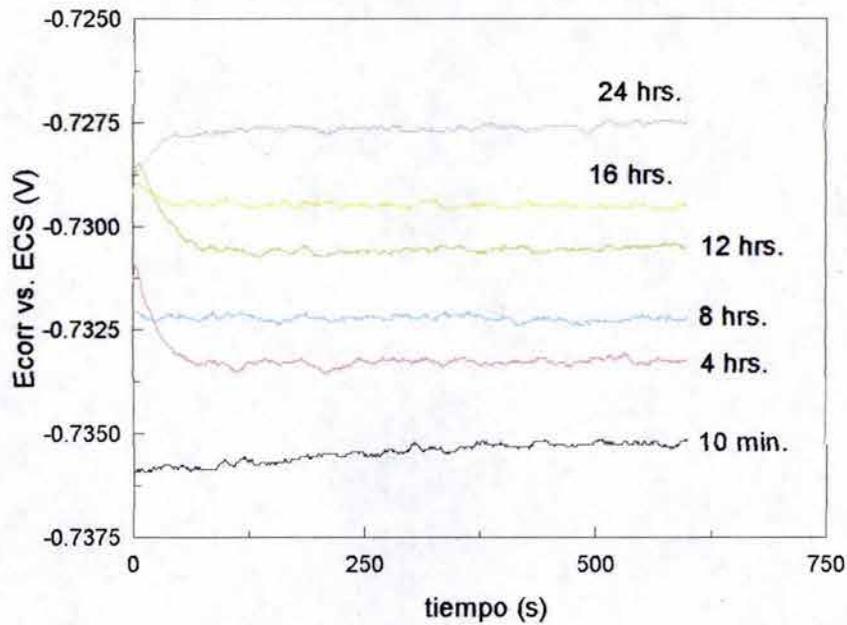


Figura A.6. Potencial a circuito abierto para el acero API X-70 en una solución de 3% de NaCl con 650 ppm de H_2S , a $60^\circ C$. Cada una de las líneas representa la variación del potencial respecto del tiempo y cada medición se realizó antes de la prueba de R_p .

A.1.5. Solución de 3% NaCl con 2550 ppm de H_2S

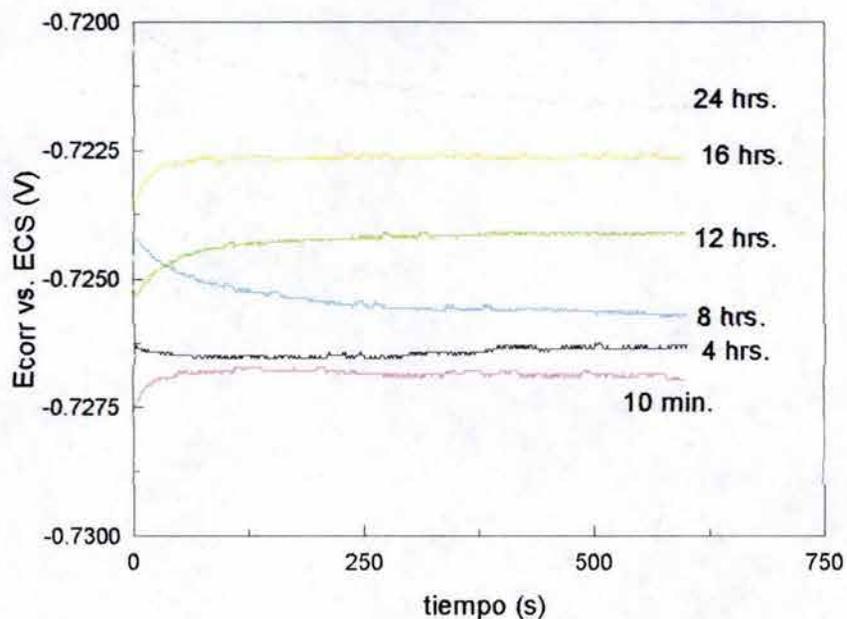


Figura A.7. Potencial a circuito abierto para el acero API X-70 en una solución de 3% de NaCl con 2550 ppm de H_2S , a $20^\circ C$. Cada una de las líneas representa la variación del potencial respecto del tiempo y cada medición se realizó antes de la prueba de R_p .

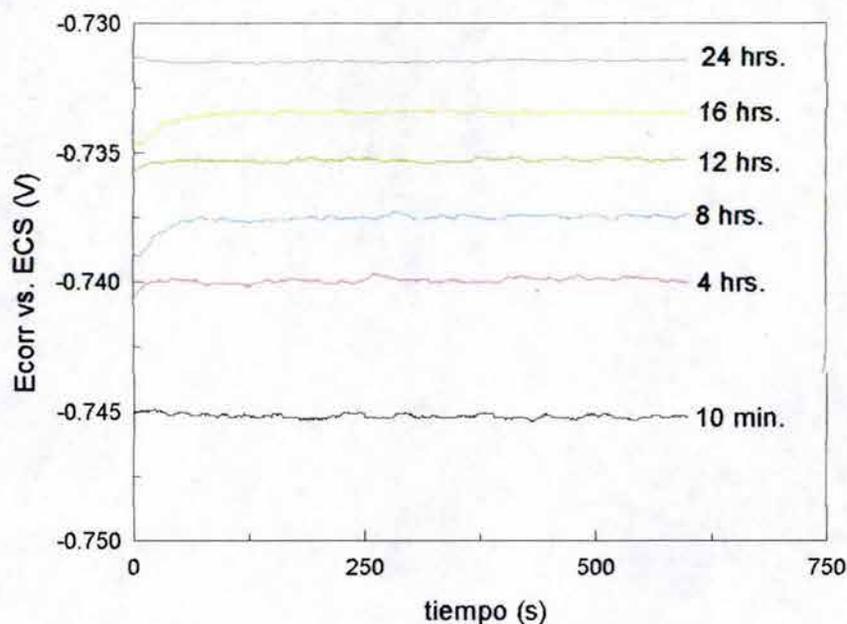


Figura A.8. Potencial a circuito abierto para el acero API X-70 en una solución de 3% de NaCl con 2550 ppm de H_2S , a $60^\circ C$. Cada una de las líneas representa la variación del potencial respecto del tiempo y cada medición se realizó antes de la prueba de R_p .

A.2. IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

A.2.1. Solución de cloruro de sodio

Para esta condición, a continuación se presentan los espectros de impedancia obtenidos durante el seguimiento de 24 horas. De todos los espectros generados a $20^\circ C$, se muestran únicamente los correspondientes a las 0, 4, 8, 12, 16, y 24 horas respectivamente. El intervalo de frecuencias utilizado para este seguimiento fue de 20 000 a 0.001 Hz, para las condiciones con H_2S .

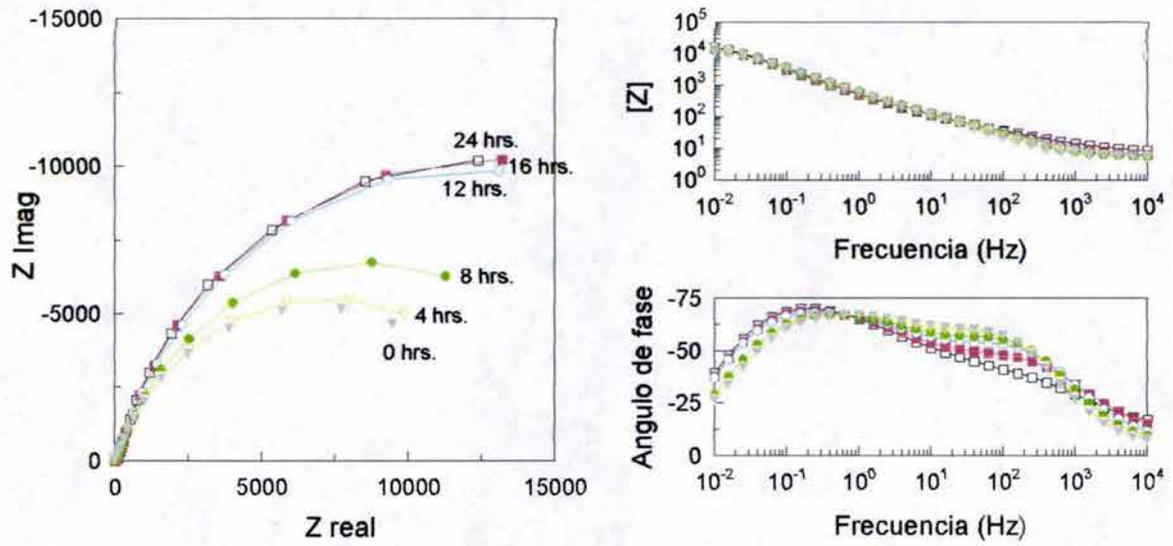


Figura A.9. Espectros de impedancia para el acero API X-70 en cloruro de sodio y su variación durante el seguimiento de 24 horas, a 20°C.

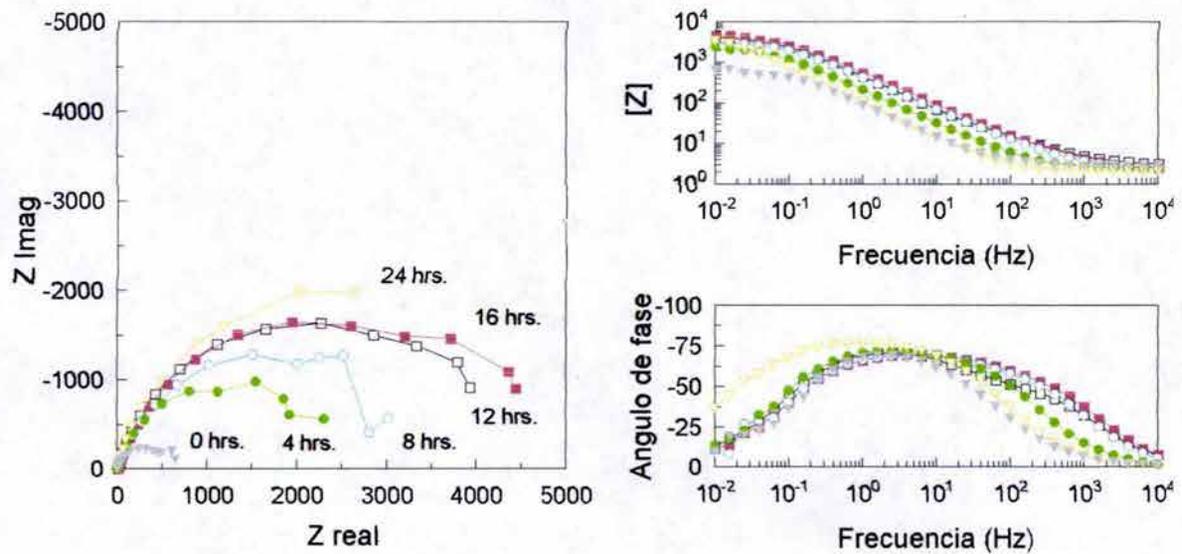


Figura A.10. Espectros de impedancia para el acero API X-70 en cloruro de sodio y su variación durante el seguimiento de 24 horas, a 60°C.

A.2.2. Solución de 3% NaCl con 100 ppm de H₂S

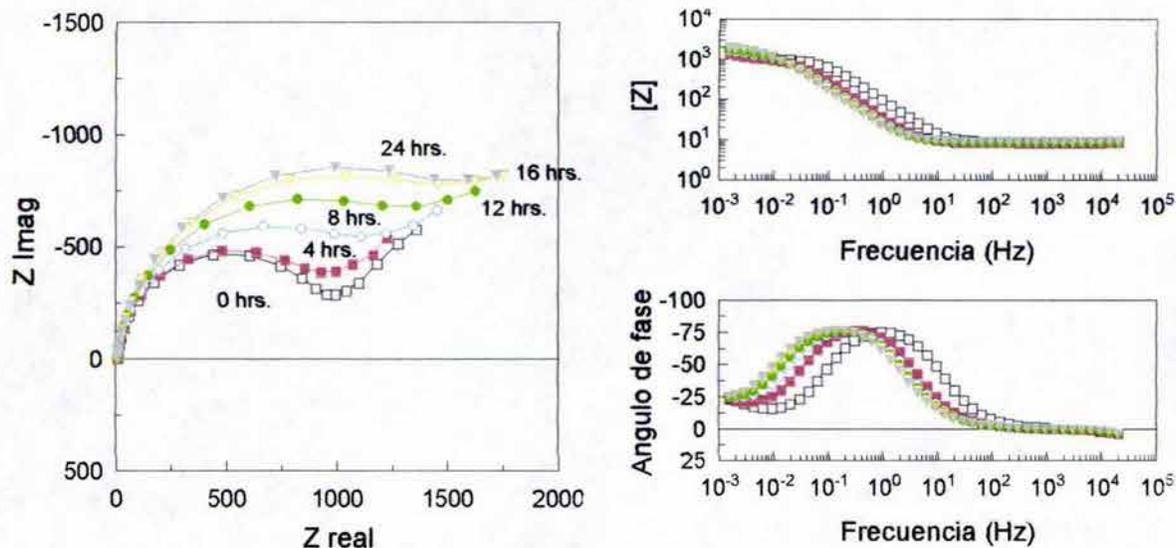


Figura A.11. Espectros de impedancia para el acero API X-70 en cloruro de sodio con 100 ppm de H₂S y su variación durante el seguimiento de 24 horas, a 20°C.

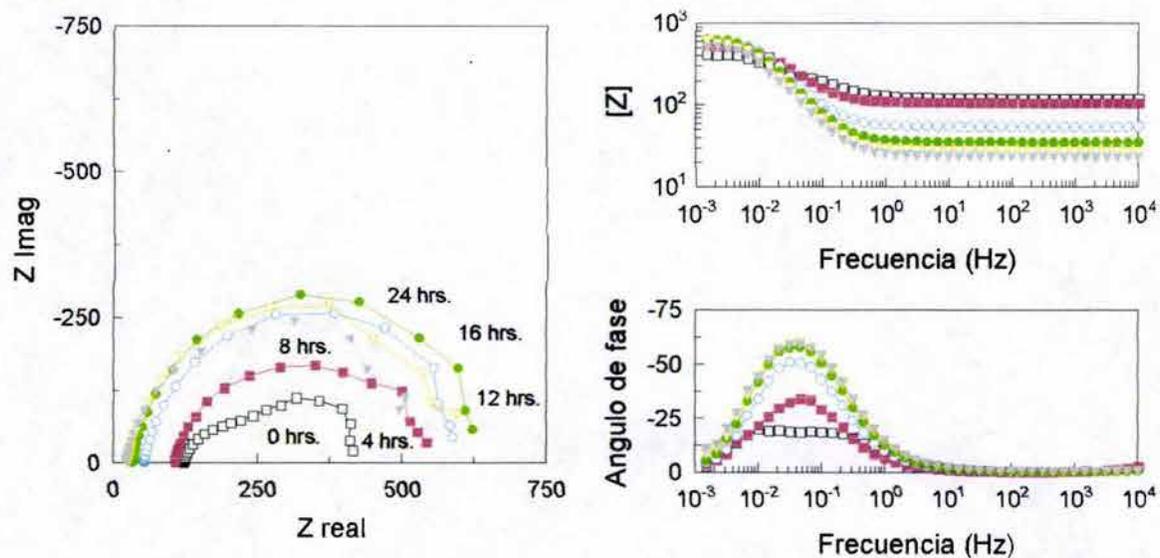


Figura A.12. Espectros de impedancia para el acero API X-70 en cloruro de sodio con 100 ppm de H₂S y su variación durante el seguimiento de 24 horas, a 60°C.

A.2.3. Solución de 3% NaCl con 650 ppm de H₂S

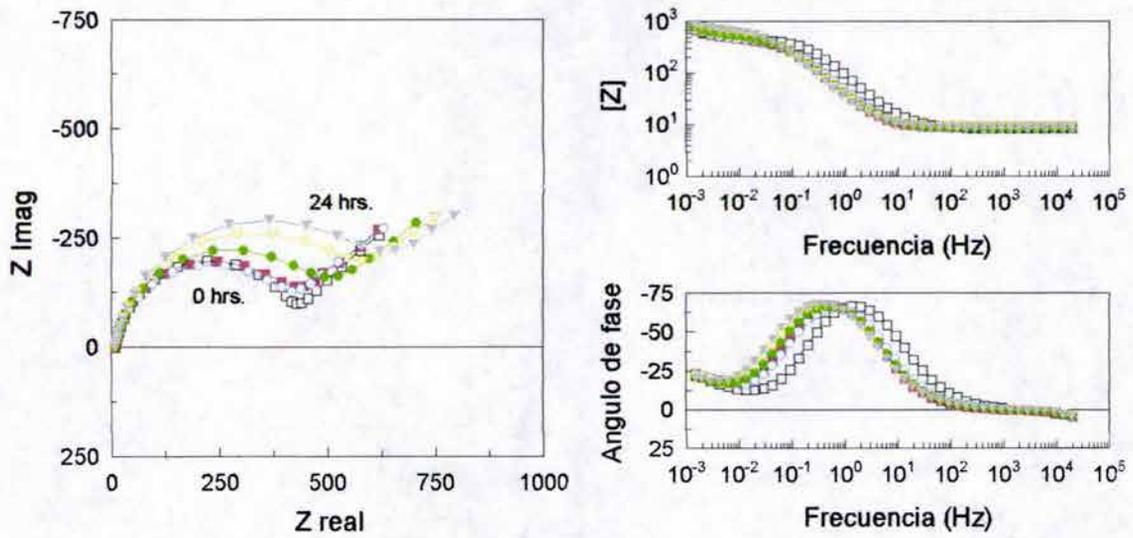


Figura A.13. Espectros de impedancia para el acero API X-70 en cloruro de sodio con 650 ppm de H₂S y su variación durante el seguimiento de 24 horas, a 20°C.

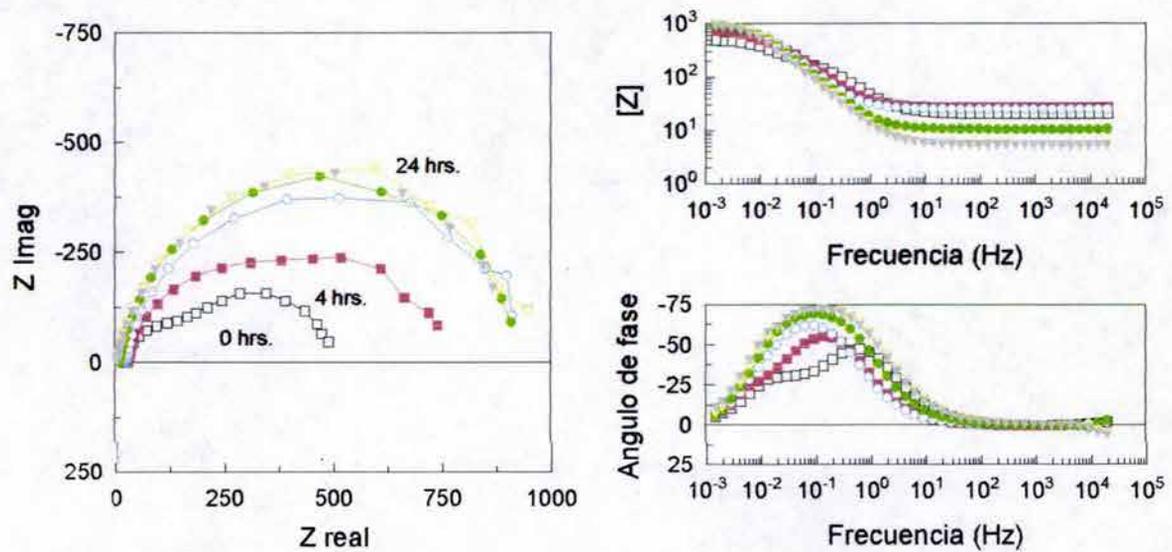


Figura A.14. Espectros de impedancia para el acero API X-70 en cloruro de sodio con 650 ppm de H₂S y su variación durante el seguimiento de 24 horas, a 60°C.

A.2.4. Solución de 3% NaCl con 2550 ppm de H₂S

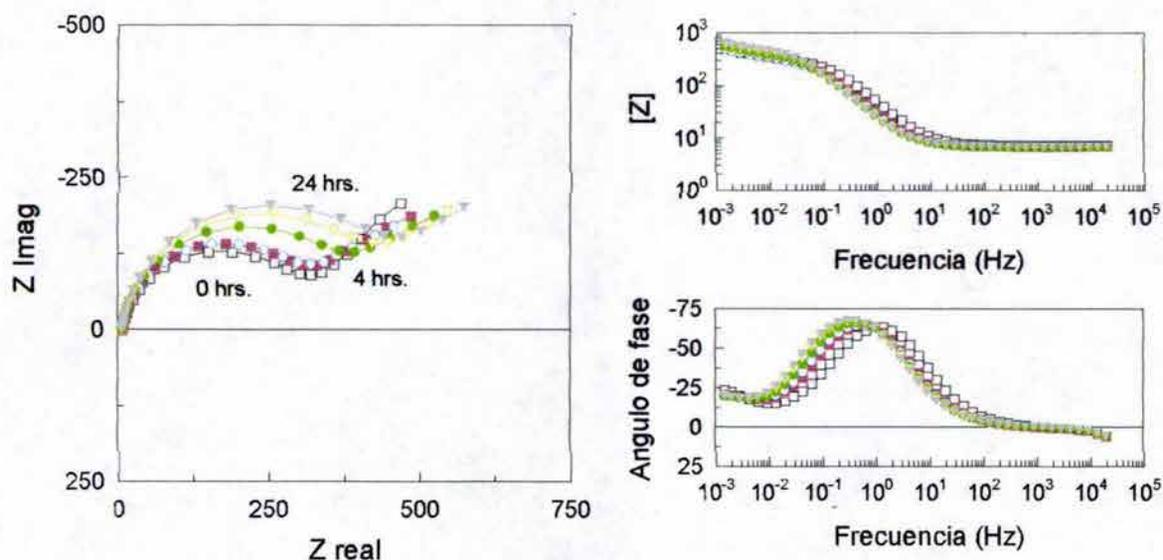


Figura A.15. Espectros de impedancia para el acero API X-70 en cloruro de sodio con 2550 ppm de H₂S y su variación durante el seguimiento de 24 horas, a 20°C.

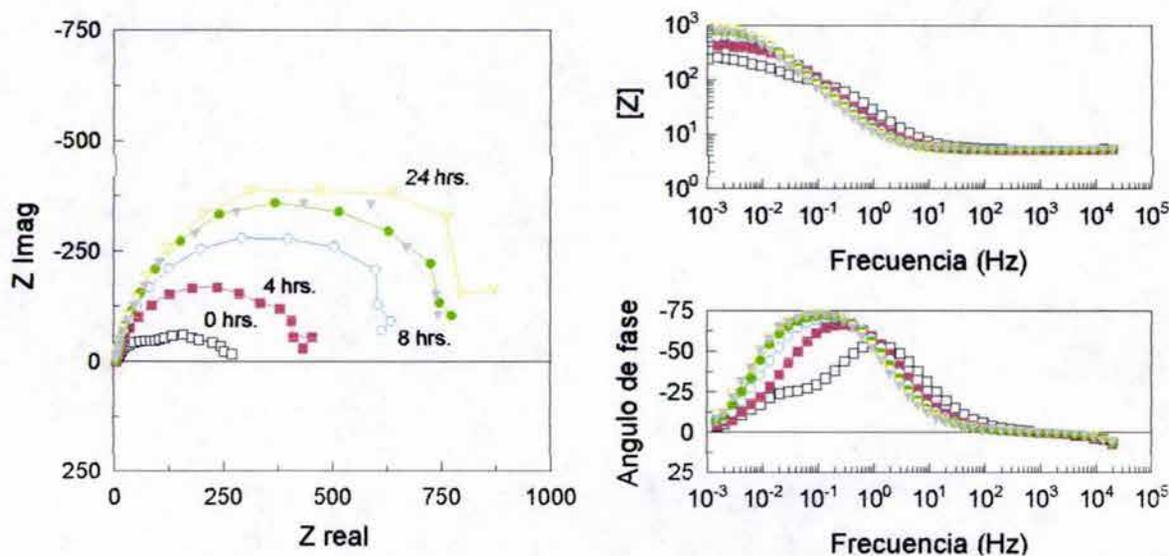


Figura A.16. Espectros de impedancia para el acero API X-70 en cloruro de sodio con 2550 ppm de H₂S y su variación durante el seguimiento de 24 horas, a 60°C.

A.3. CURVAS DE TAFEL

A.3.1. Curvas de Tafel para el acero API X-70 en cloruro de sodio

Para las curvas de Tafel se realizaron tres experimentos diferentes, los que se presentan a continuación. Tanto la rama anódica como la catódica, se obtuvieron en experimentos separados, el tercer experimento, consistió de un barrido completo de ± 250 respecto al potencial de corrosión, iniciándose en sentido catódico.

A.3.2. Cloruro de Sodio

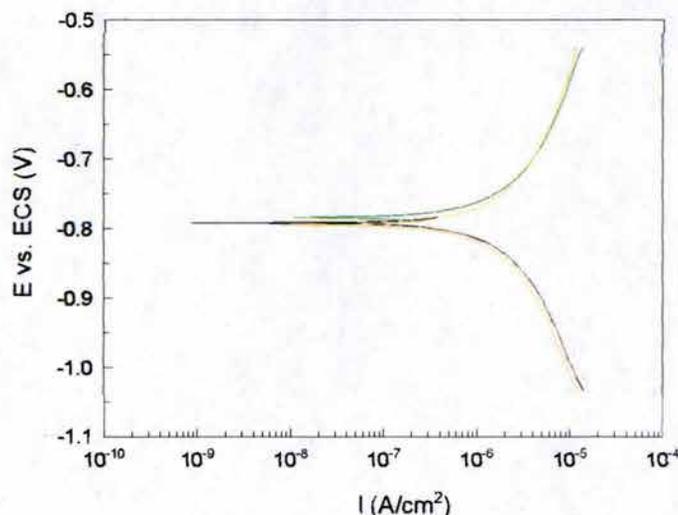


Figura A.17. Curvas de Tafel para el acero API X-70 en NaCl, a 20°C. Velocidad de barrido de 1 mV/s.

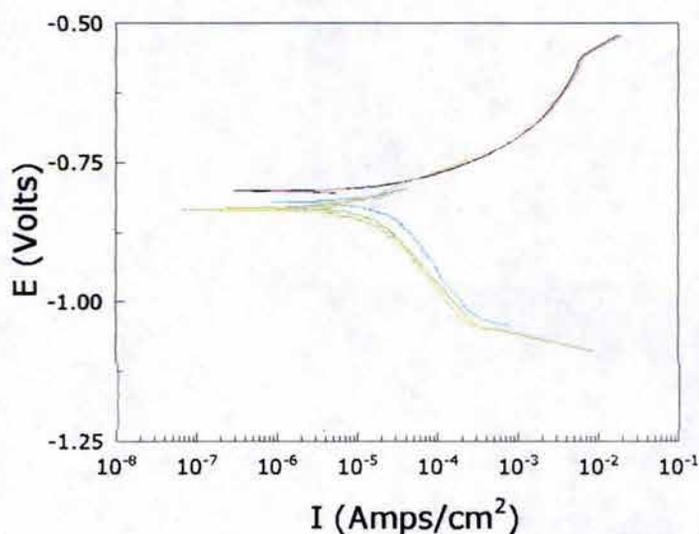


Figura A.18. Curvas de Tafel para el acero API X-70 en NaCl, a 60°C. Velocidad de barrido de 1 mV/s.

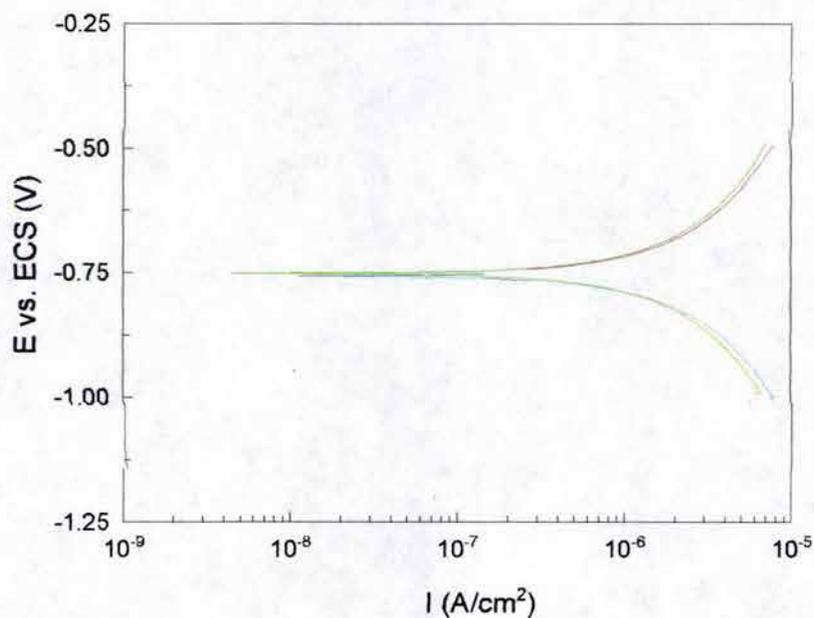
A.3.3. Solución de 3% NaCl con 100 ppm de H₂S.

Figura A.19. Curvas de Tafel para el acero API X-70 en NaCl con 100 ppm de H₂S, a 20°C. Velocidad de barrido de 1 mV/s.

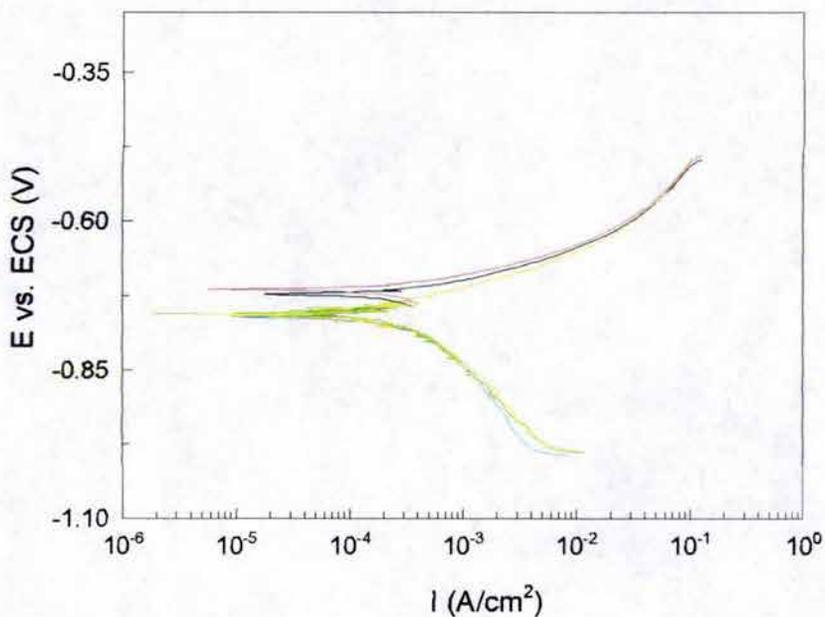


Figura A.20. Curvas de Tafel para el acero API X-70 en NaCl con 100 ppm de H₂S, a 60°C. Velocidad de barrido de 1 mV/s.

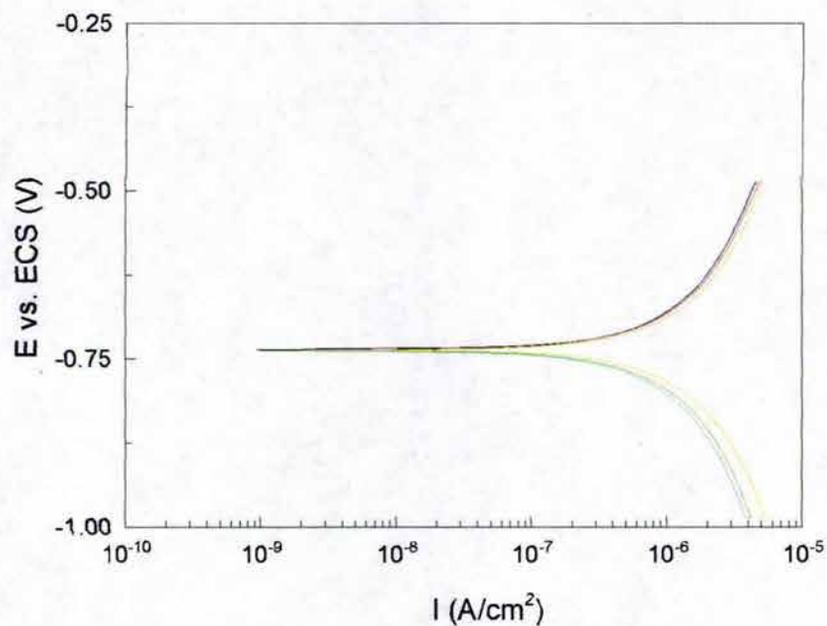
A.3.4. Solución de 3% NaCl con 650 ppm de H₂S

Figura A.21. Curvas de Tafel para el acero API X-70 en NaCl con 650 ppm de H₂S, a 20°C. Velocidad de barrido de 1 mV/s.

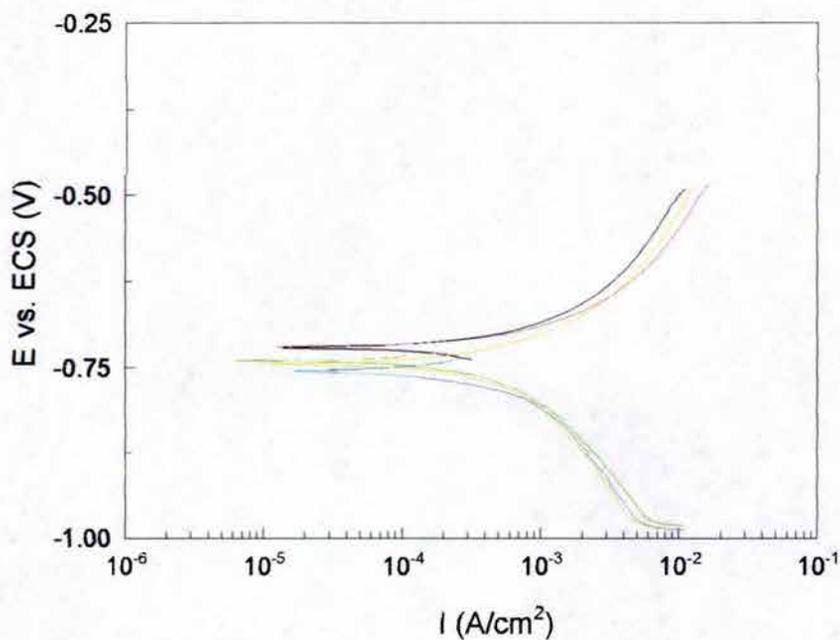


Figura A.22. Curvas de Tafel para el acero API X-70 en NaCl con 650 ppm de H₂S, a 60°C. Velocidad de barrido de 1 mV/s.

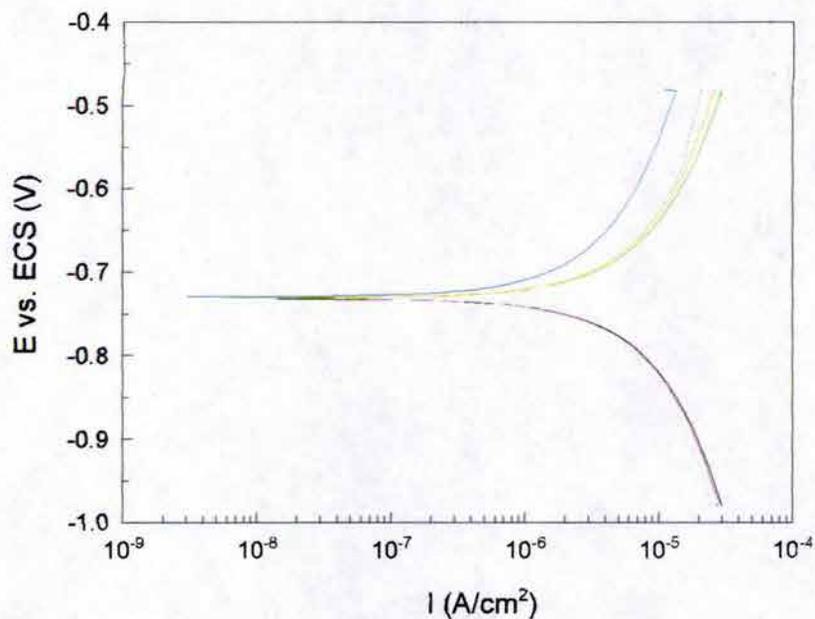
A.3.5. Solución de 3% NaCl con 2550 ppm de H₂S

Figura A.23. Curvas de Tafel para el acero API X-70 en NaCl con 2550 ppm de H₂S, a 20°C. Velocidad de barrido de 1 mV/s.

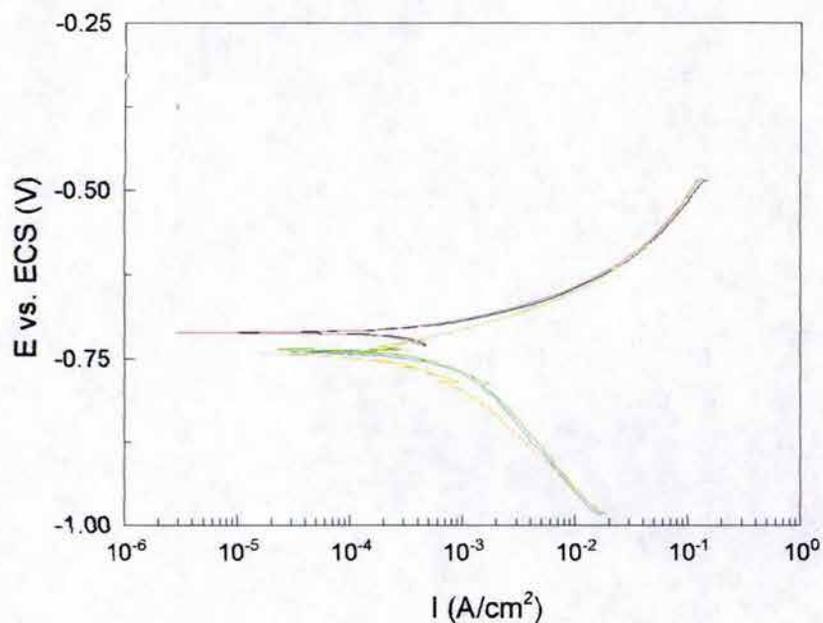


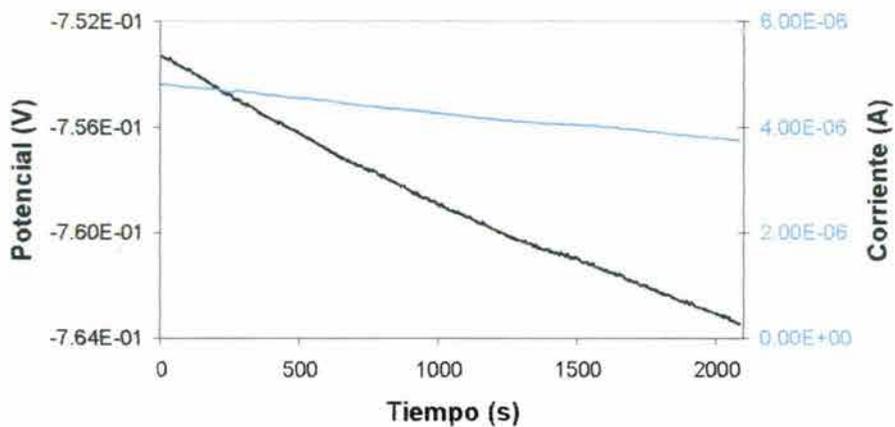
Figura A.24. Curvas de Tafel para el acero API X-70 en NaCl con 2550 ppm de H₂S, a 60°C. Velocidad de barrido de 1 mV/s.

A.4. RUIDO ELECTROQUIMICO

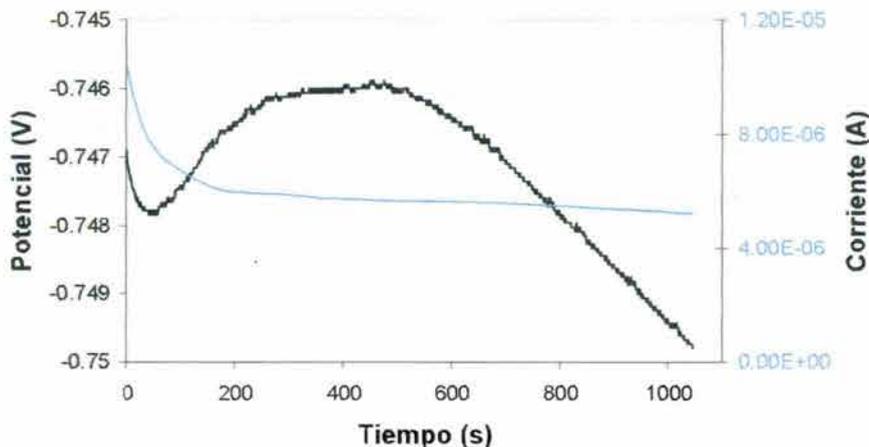
Para las cuatro condiciones estudiadas, se evaluó el comportamiento corrosivo del acero X-70 mediante la técnica de Ruido Electroquímico, a continuación se presentan las series de tiempo obtenidas mediante un monitoreo de 24 horas para cada condición. Las series de tiempo medidas a 1.30, 5.2, 11.7, 15.6, 19.5 y 24 horas de exposición respectivamente.

El total de puntos por serie de tiempo es de 2048 y dos tiempos de muestreo de 1 y 2 puntos/segundo respectivamente. El montaje utilizado para esta prueba fue el de dos muestras del mismo material, “nominalmente idénticas”.

A.4.1. Cloruro de Sodio

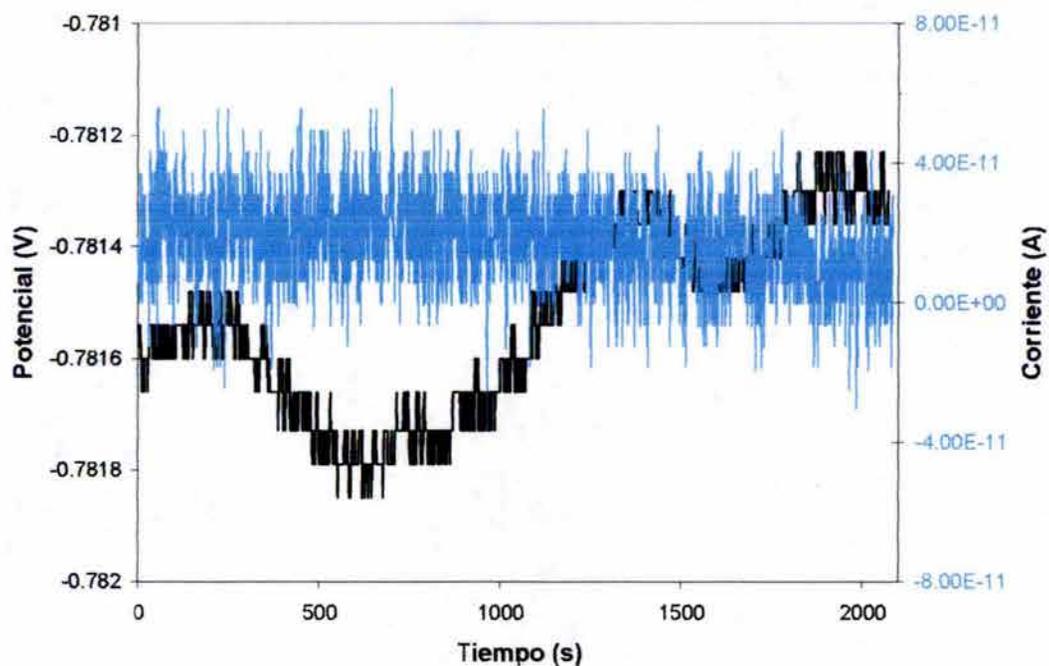


a)

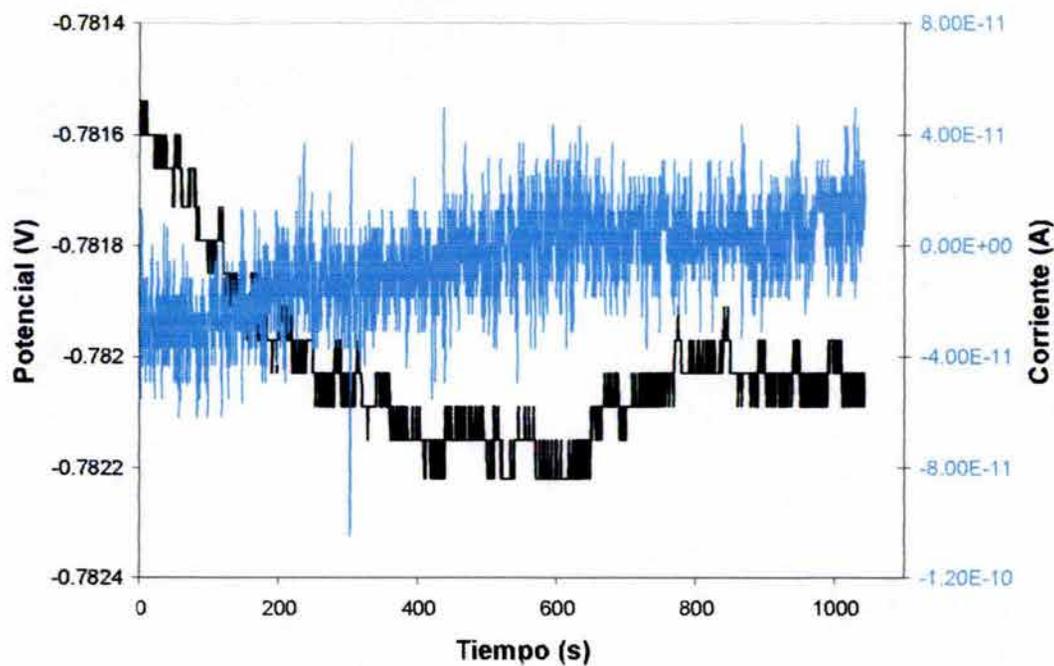


b)

Figura A.25. Series de tiempo del acero API X-70 en una solución de NaCl a 20°C. Un punto/seg (a) y 2 puntos/seg (b), 1.30 hrs. de exposición.

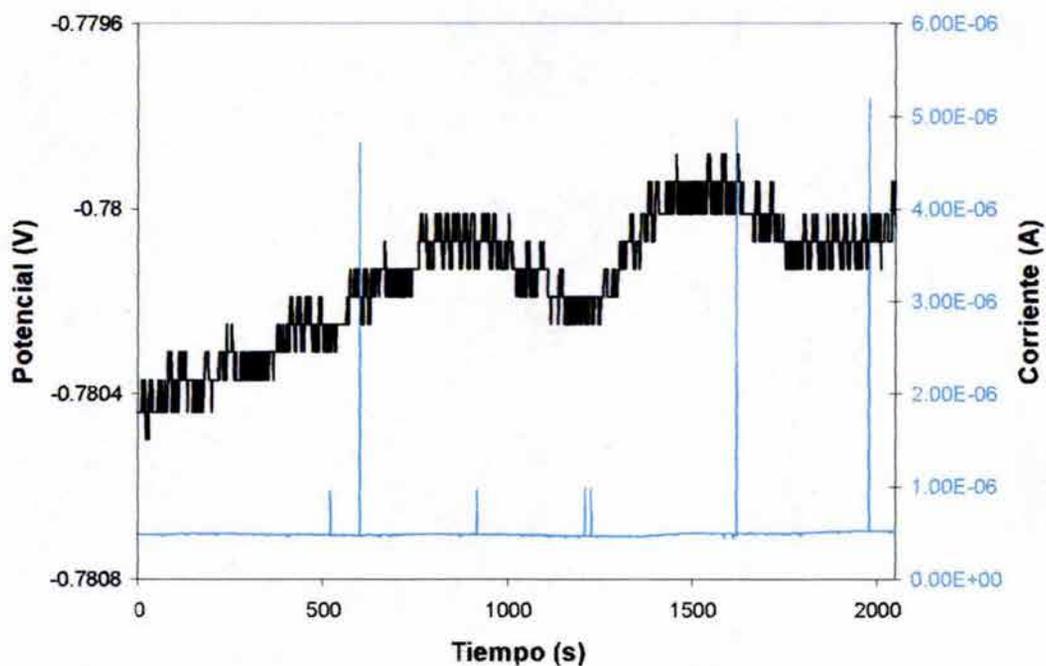


a)

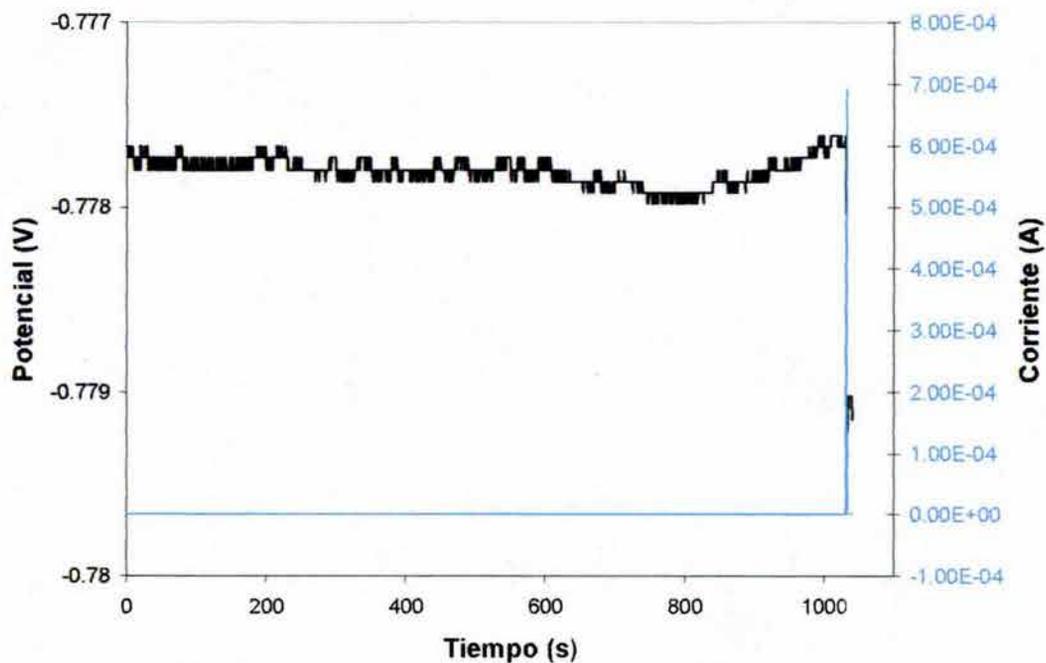


b)

Figura A.26. Series de tiempo del acero API X-70 en una solución de NaCl a 20°C. Un punto/seg (a) y 2 puntos/seg (b), 11.7 hrs. de exposición.



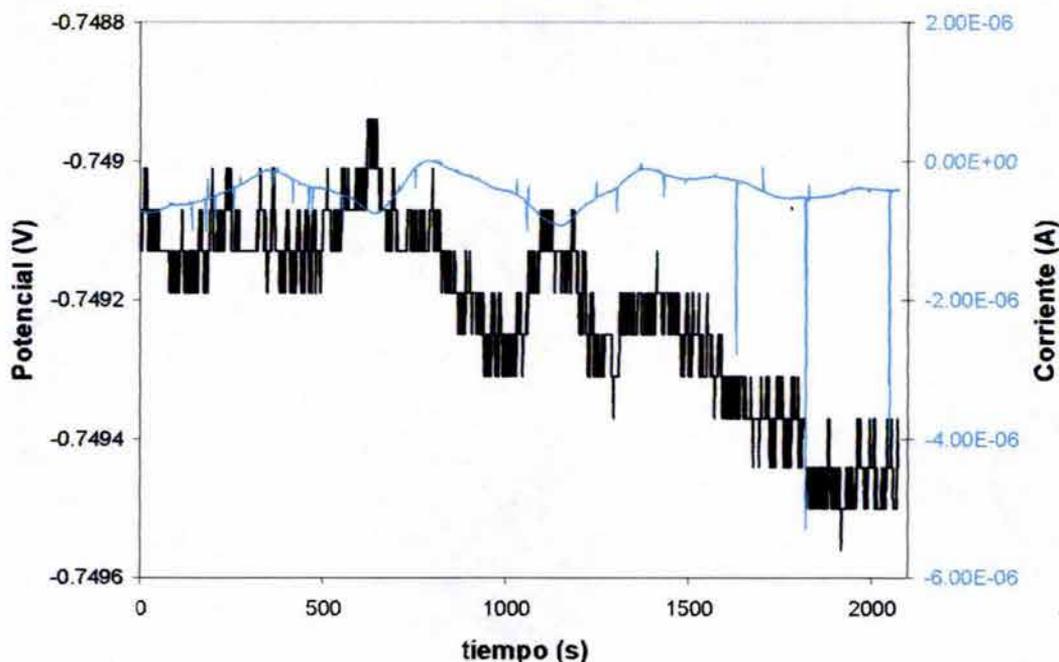
a)



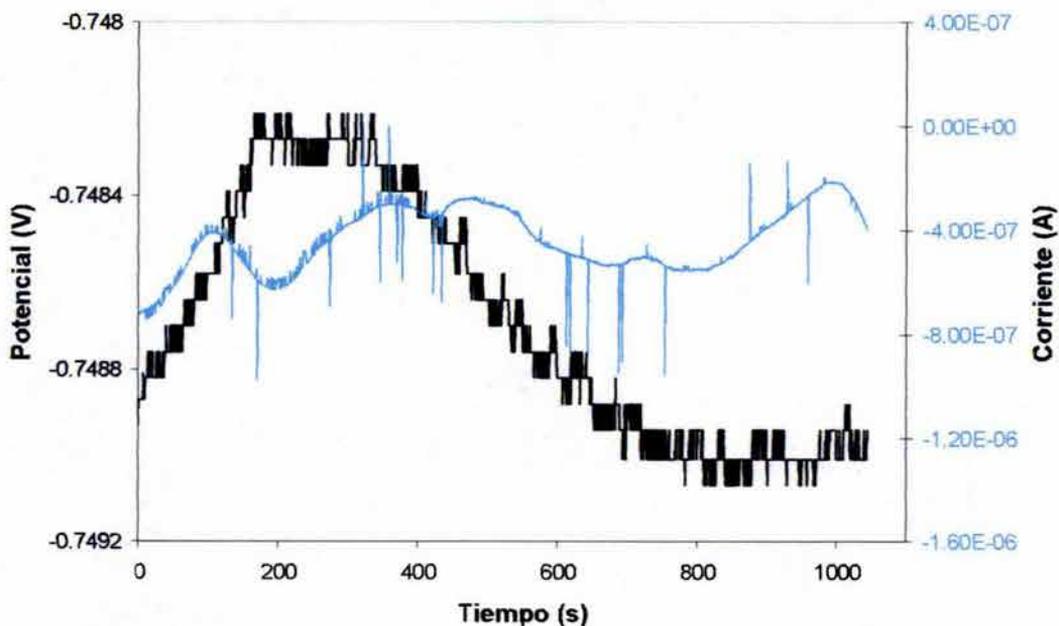
b)

Figura A.27. Series de tiempo del acero API X-70 en una solución de NaCl a 20°C. Un punto/seg (a) y 2 puntos/seg (b), 24 hrs. de exposición.

A.4.2. Solución de 3% NaCl con 100 ppm de H₂S

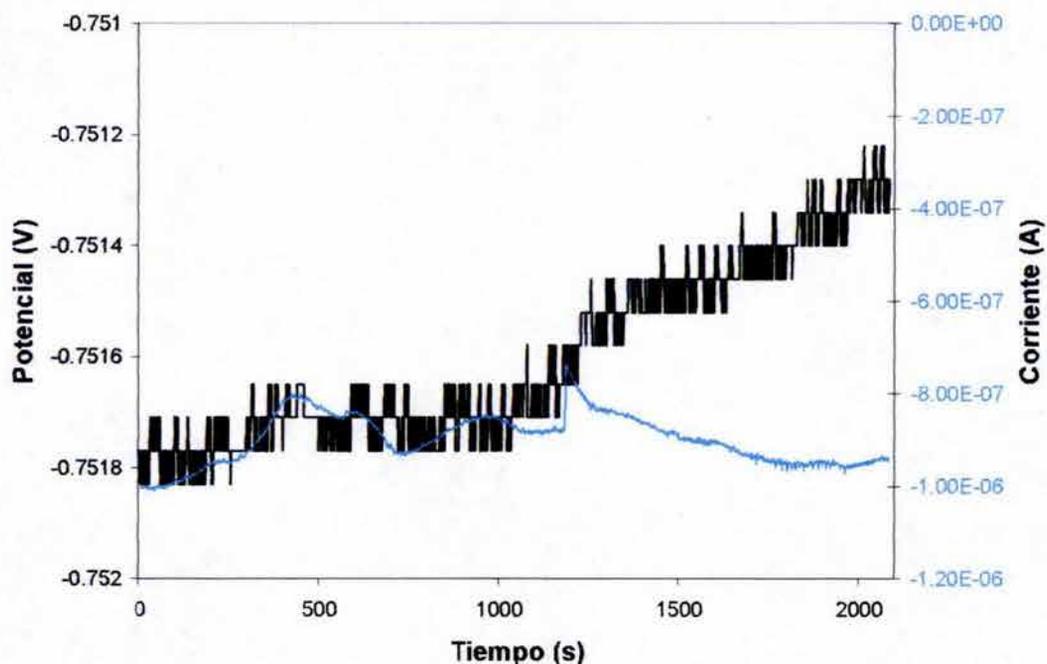


a)

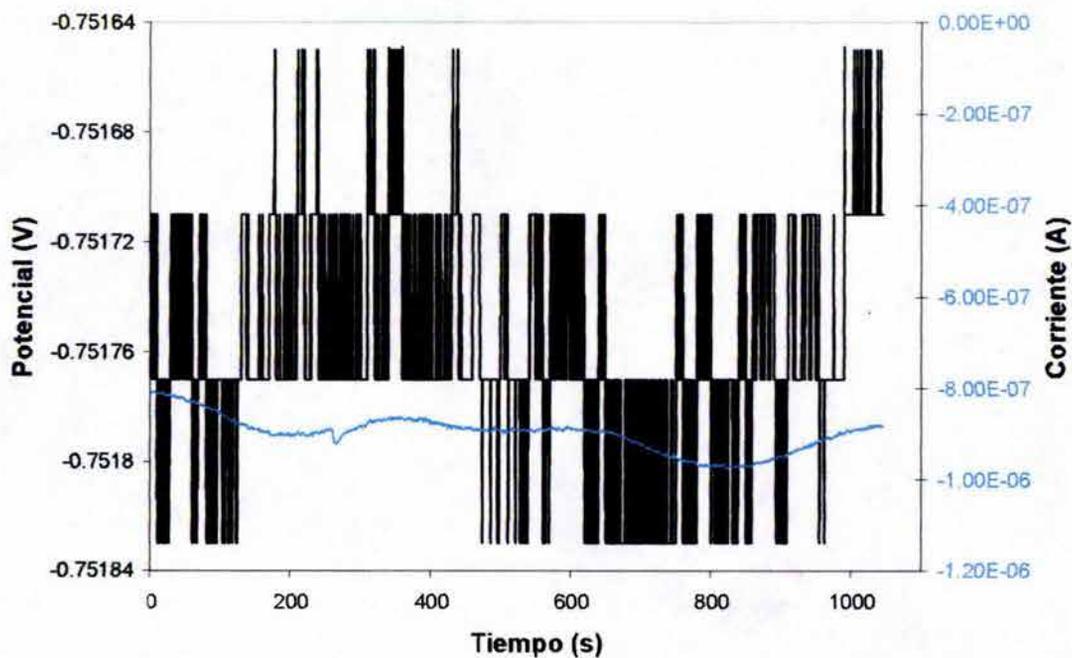


b)

Figura A.28. Series de tiempo del acero API X-70 en una solución de NaCl con 100ppm de H₂S a 20°C. Un punto/seg (a) y 2 puntos/seg (b), 1.3 hrs. de exposición.

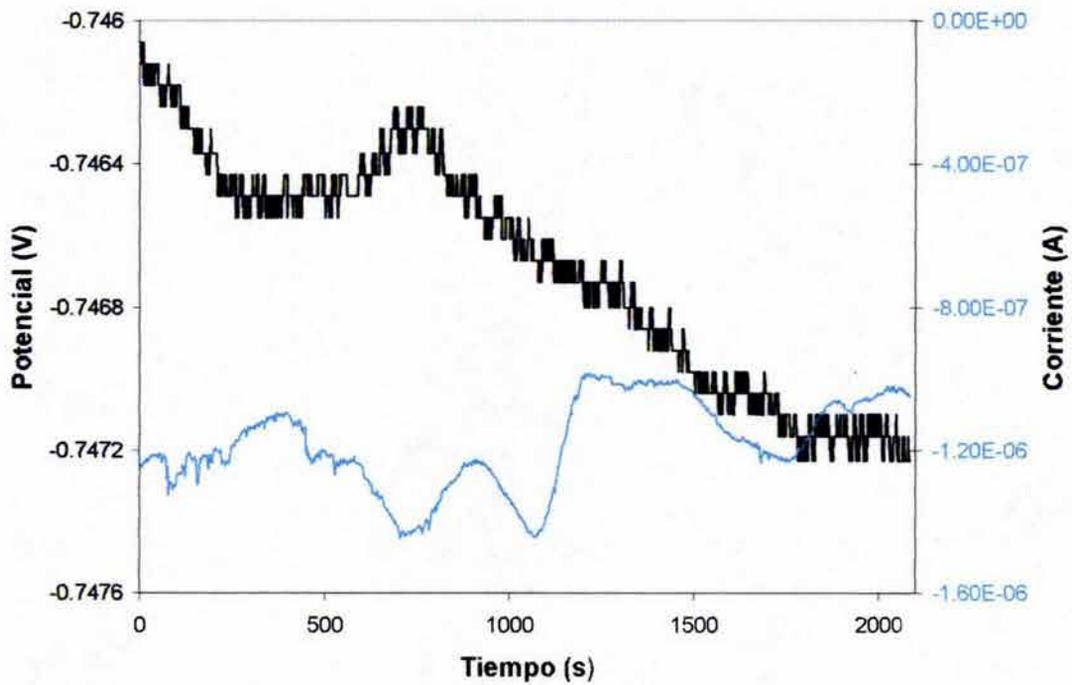


a)

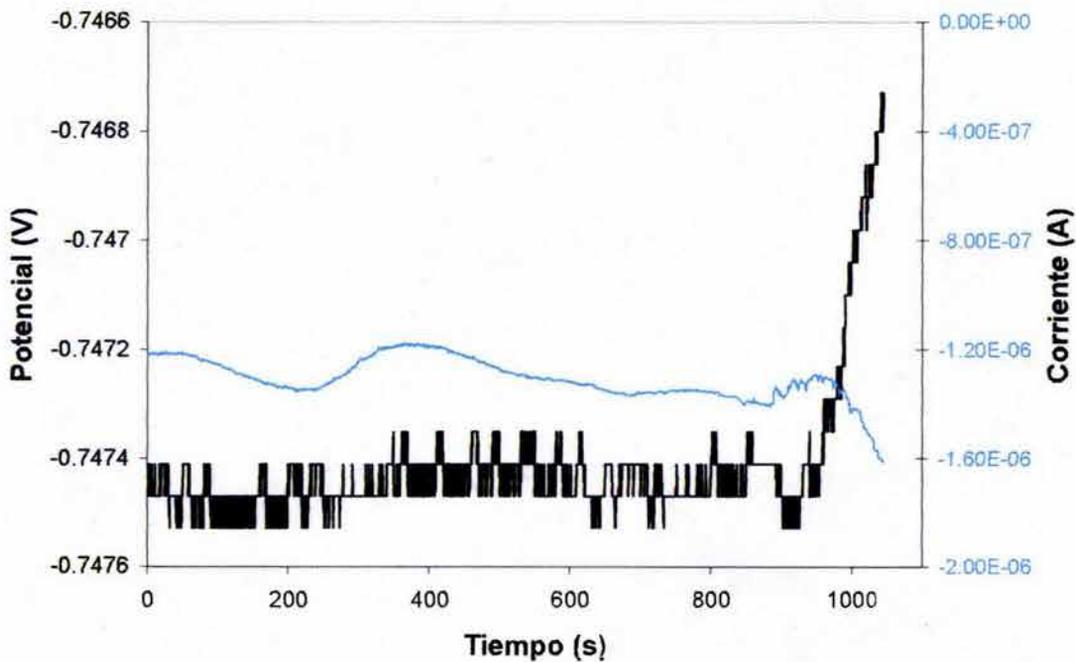


b)

Figura A.29. Series de tiempo del acero API X-70 en una solución de NaCl con 100ppm de H₂S a 20°C. Un punto/seg (a) y 2 puntos/seg (b), 11.7 hrs. de exposición.



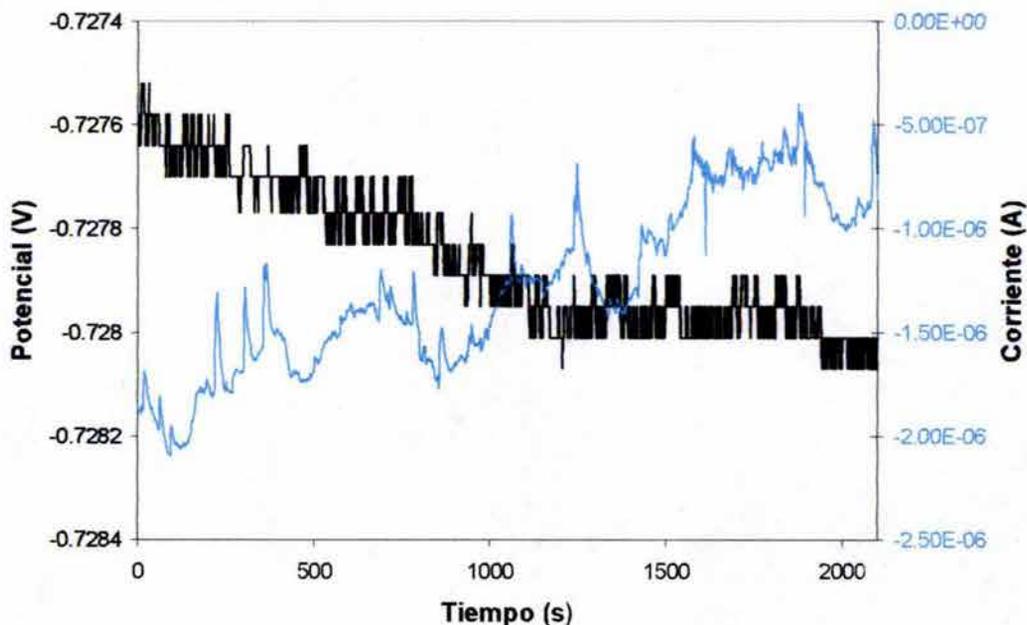
a)



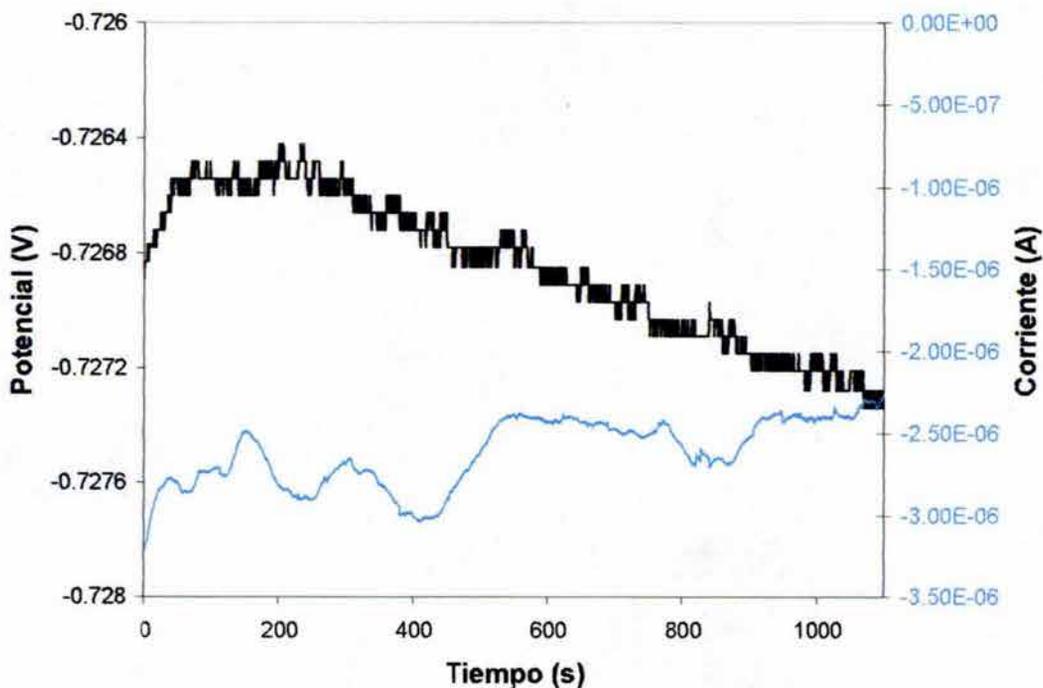
b)

Figura A.30. Series de tiempo del acero API X-70 en una solución de NaCl con 100ppm de H_2S a $20^\circ C$. Un punto/seg (a) y 2 puntos/seg (b), 24 hrs. de exposición.

A.4.3. Solución de NaCl con 2550 ppm de H₂S

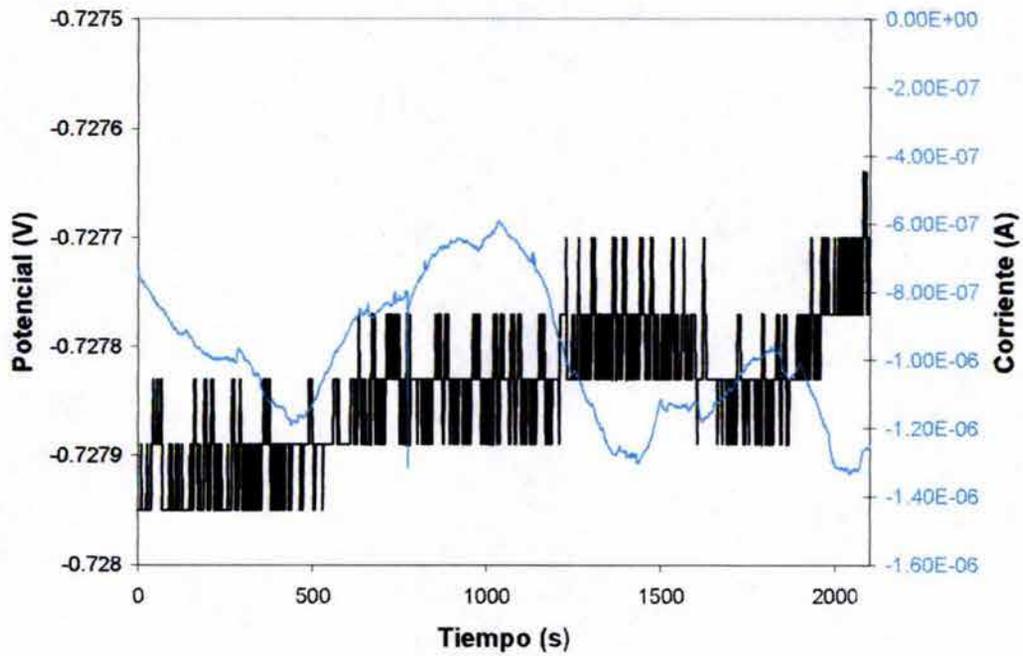


a)

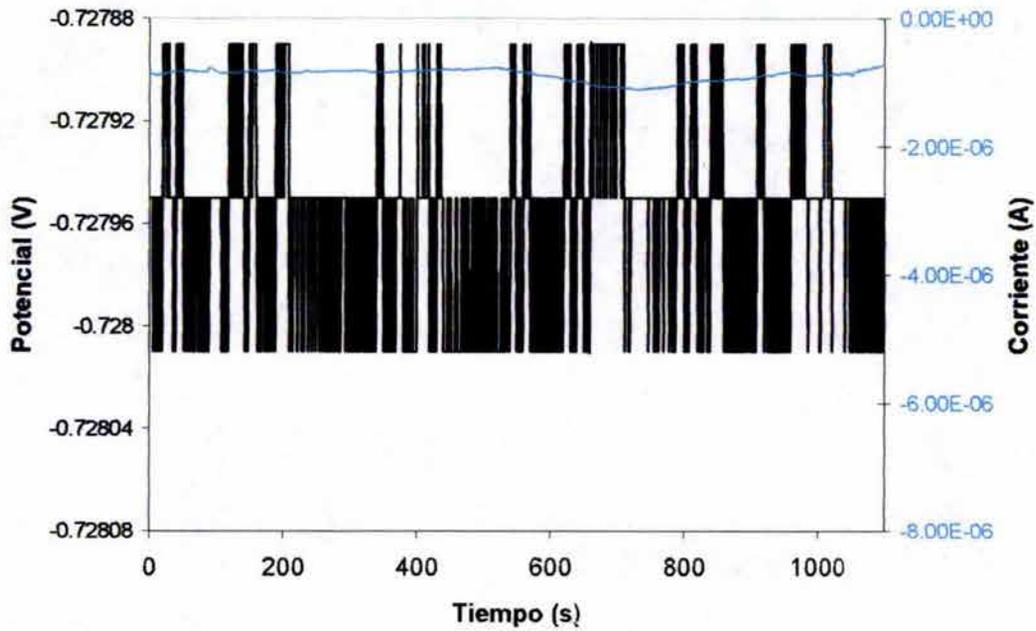


b)

Figura A.31. Series de tiempo del acero API X-70 en una solución de NaCl saturada H₂S a 20°C. Un punto/seg (a) y 2 puntos/seg (b), 1.3 hrs. de exposición.

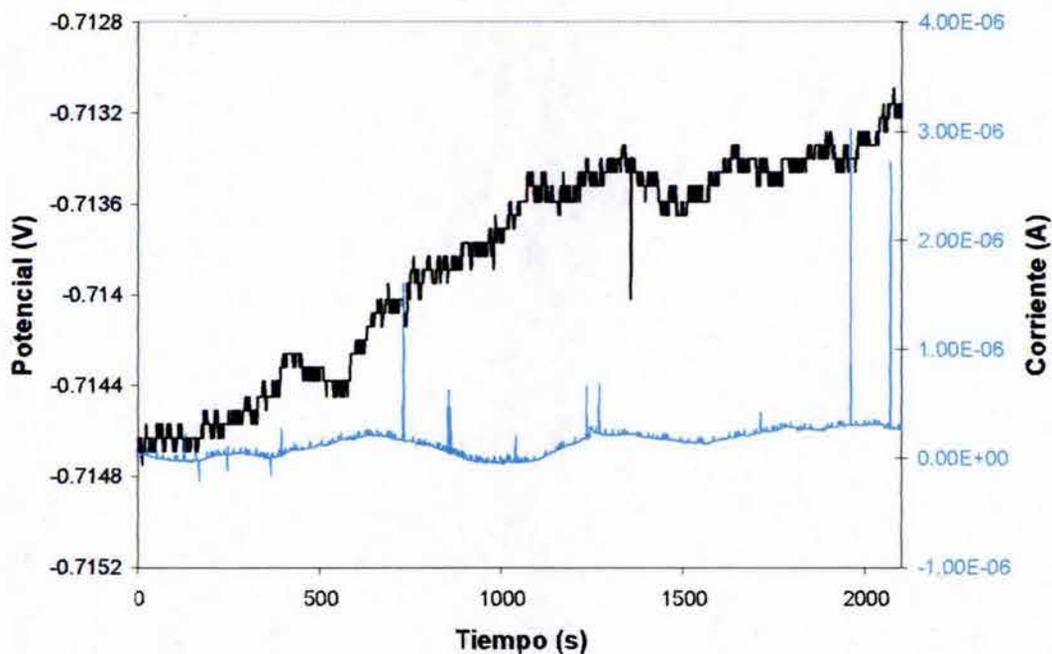


a)

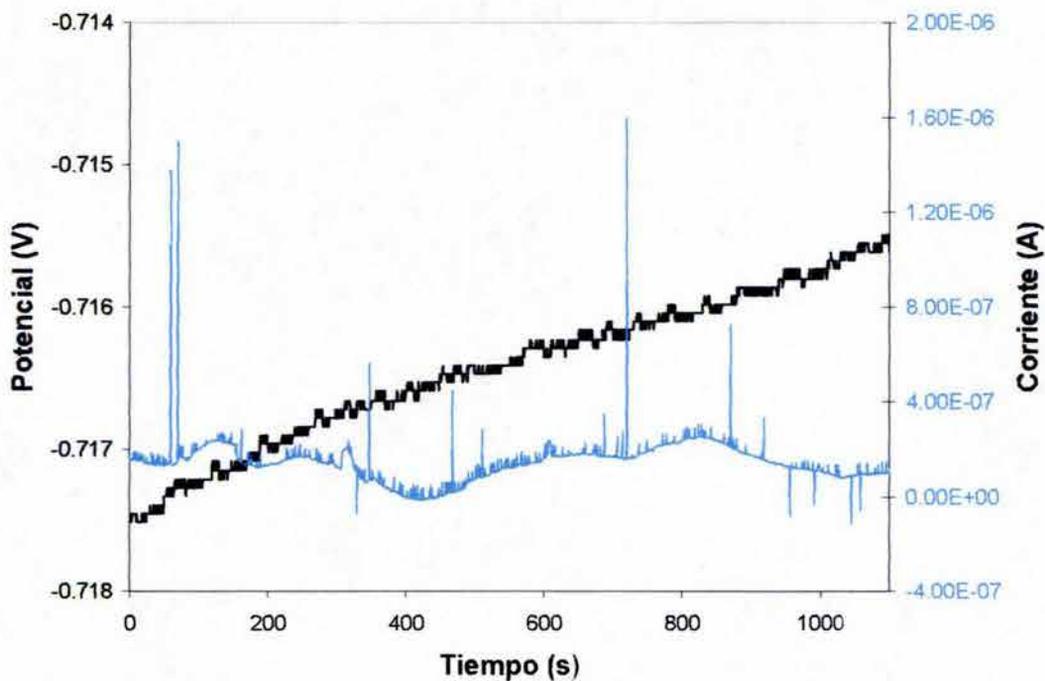


b)

Figura A.32. Series de tiempo del acero API X-70 en una solución de NaCl saturada H₂S a 20°C. Un punto/seg (a) y 2 puntos/seg (b), 11.7 hrs. de exposición.



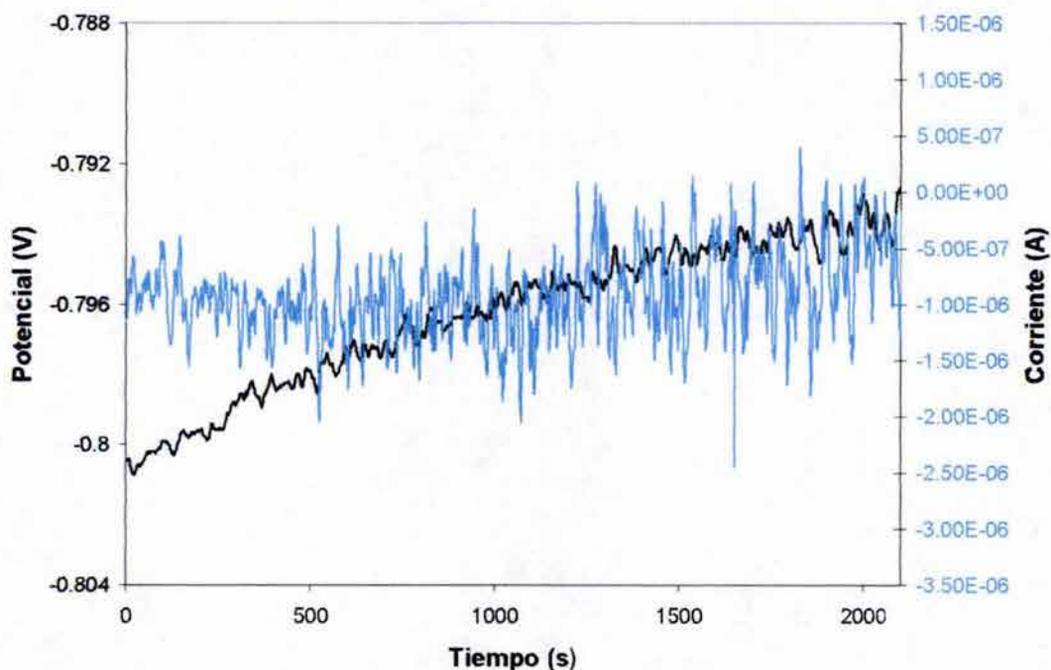
a)



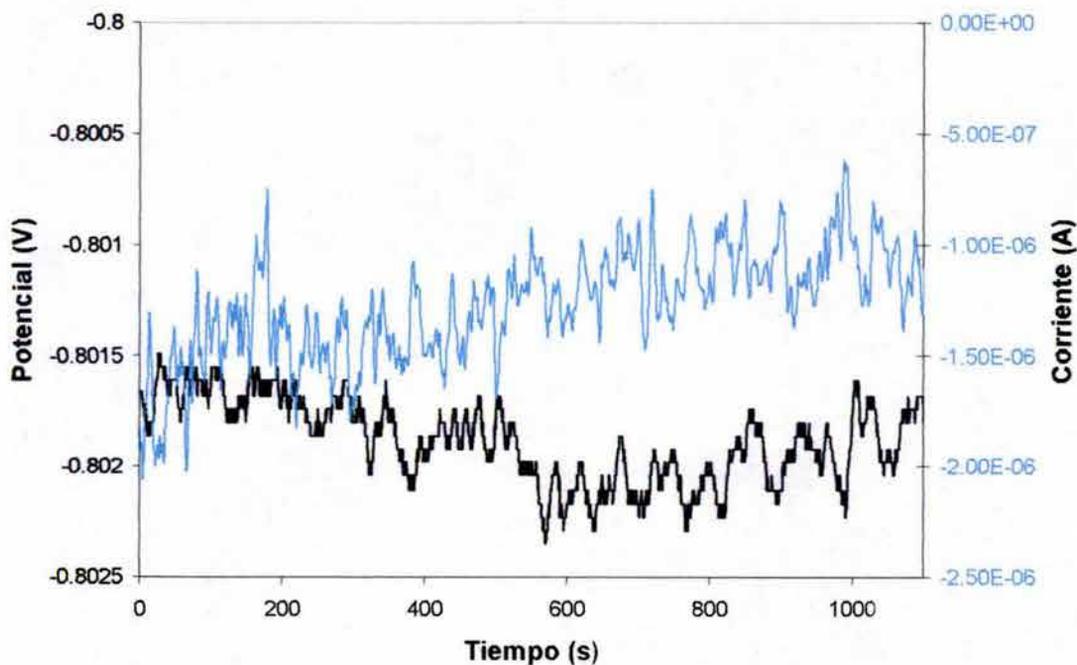
b)

Figura A.33. Series de tiempo del acero API X-70 en una solución de NaCl saturada H₂S a 20°C. Un punto/seg (a) y 2 puntos/seg (b), 19.5 hrs. de exposición.

A.4.4. Cloruro de Sodio

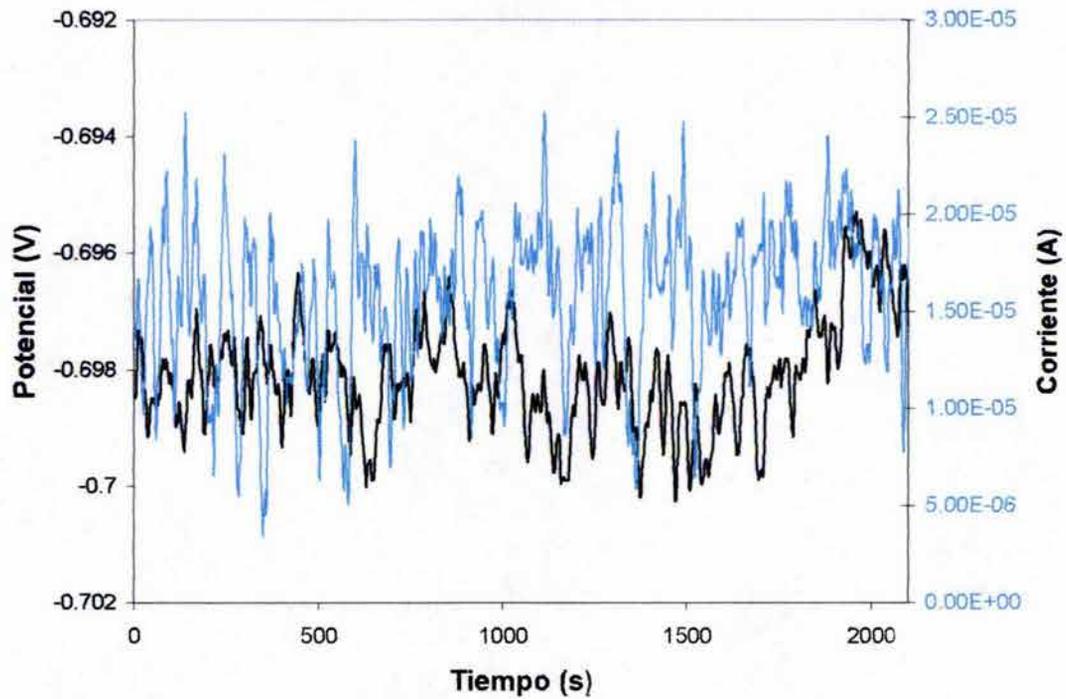


a)

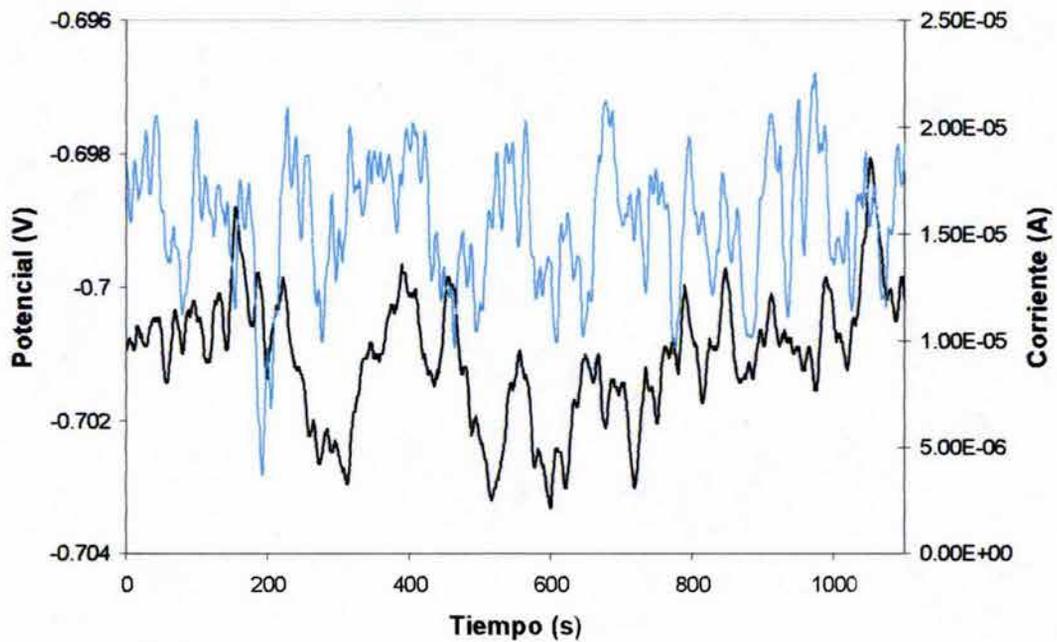


b)

Figura A.34. Series de tiempo del acero API X-70 en una solución de NaCl a 60°C. Un punto/seg (a) y 2 puntos/seg (b), 1.3 hrs. de exposición.

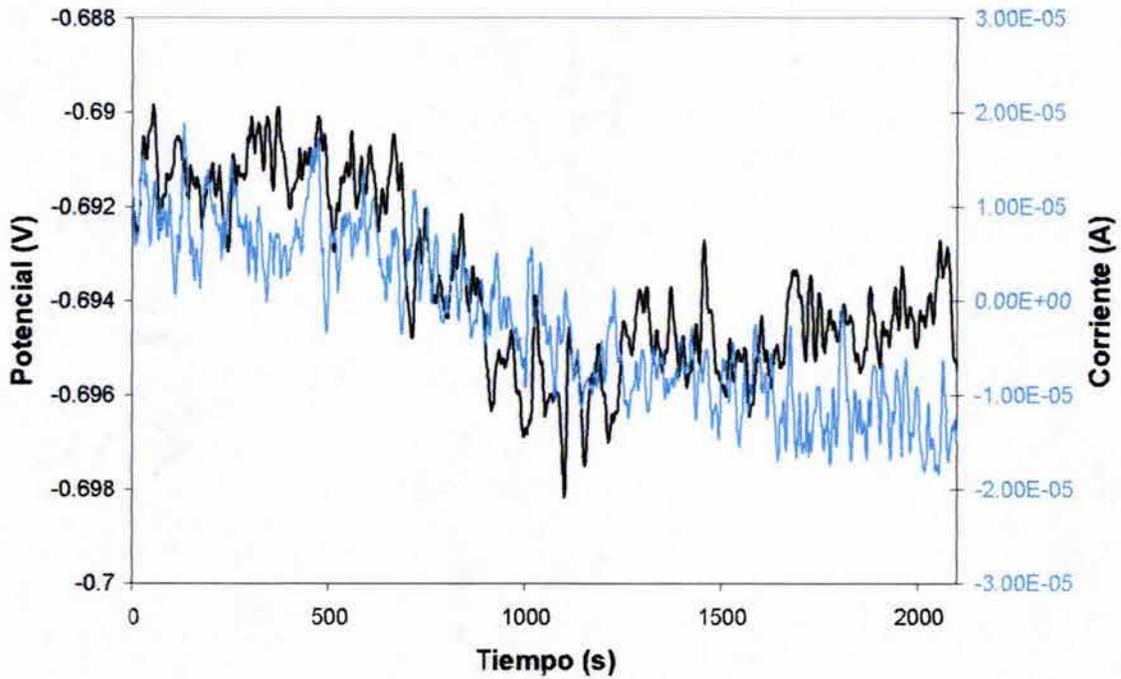


a)

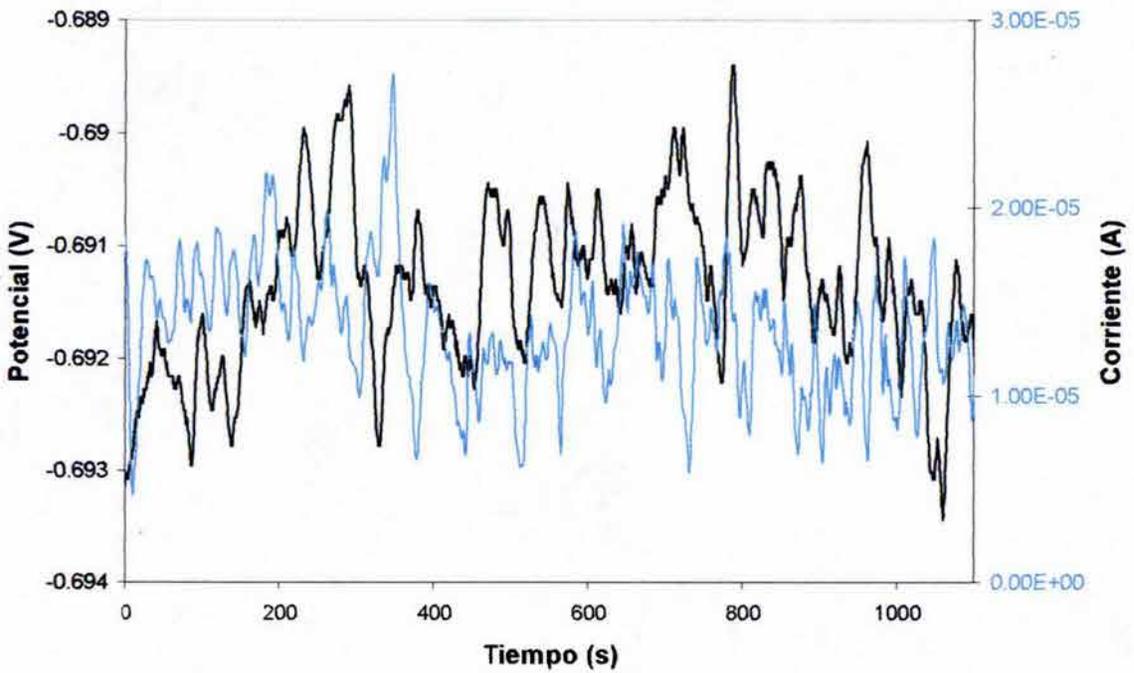


b)

Figura A.35. Series de tiempo del acero API X-70 en una solución de NaCl a 60°C. Un punto/seg (a) y 2 puntos/seg (b), 11.7 hrs. de exposición.

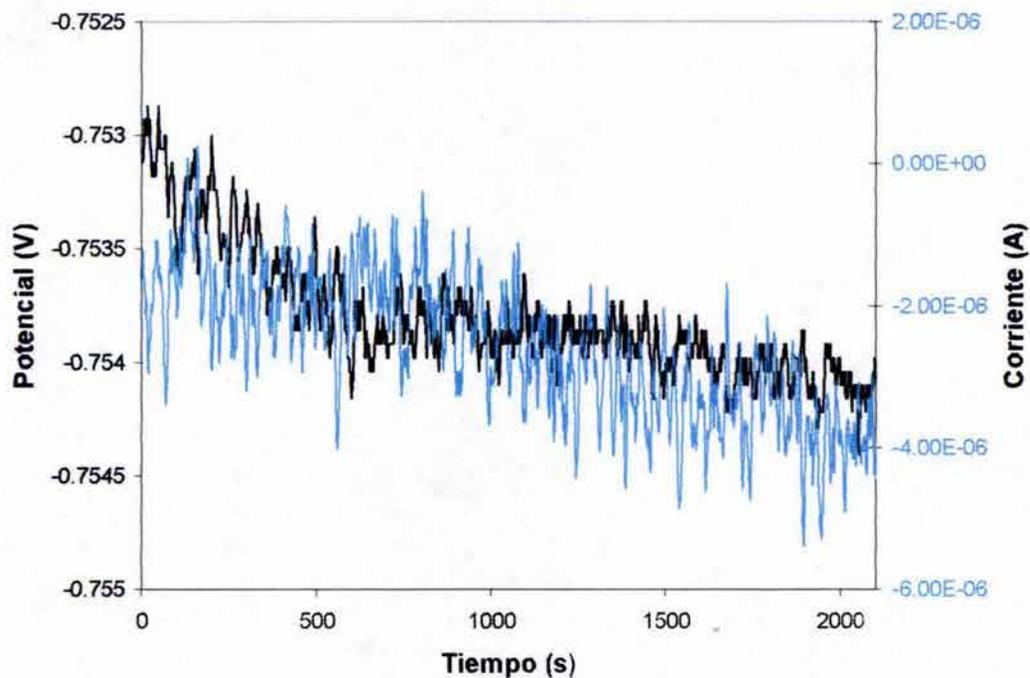


a)

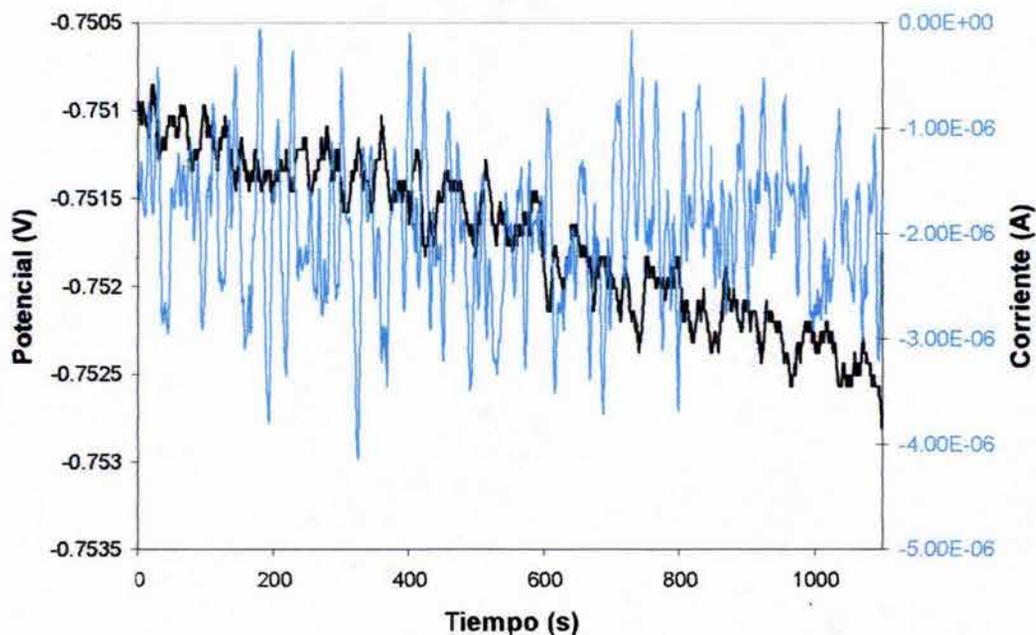


b)

Figura A.36. Series de tiempo del acero API X-70 en una solución de NaCl a 60°C. Un punto/seg (a) y 2 puntos/seg (b), 24 hrs. de exposición.

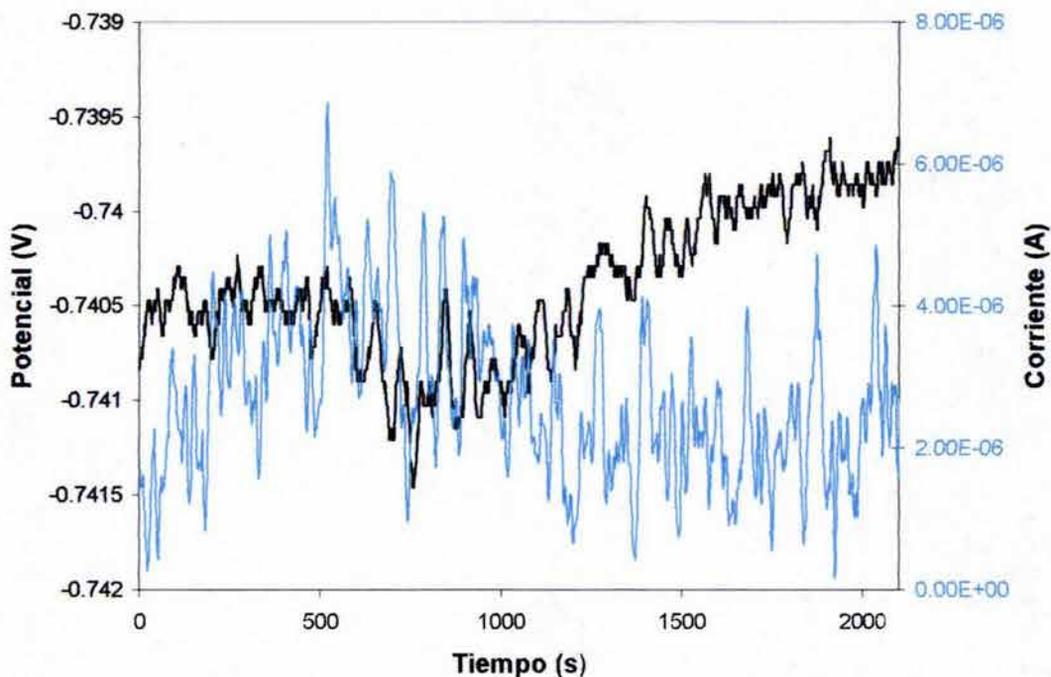
A.4.5. Solución de 3% NaCl con 100 ppm de H₂S

a)

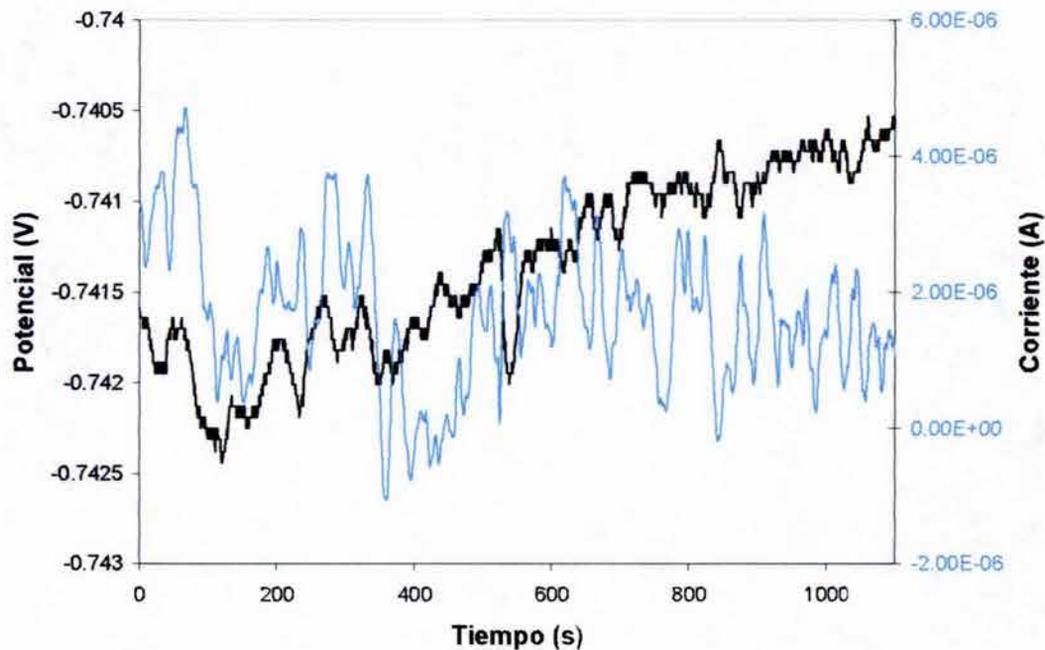


b)

Figura A.37. Series de tiempo del acero API X-70 en una solución de NaCl con 100ppm de H₂S a 60°C. Un punto/seg (a) y 2 puntos/seg (b), 1.3 hrs. de exposición.

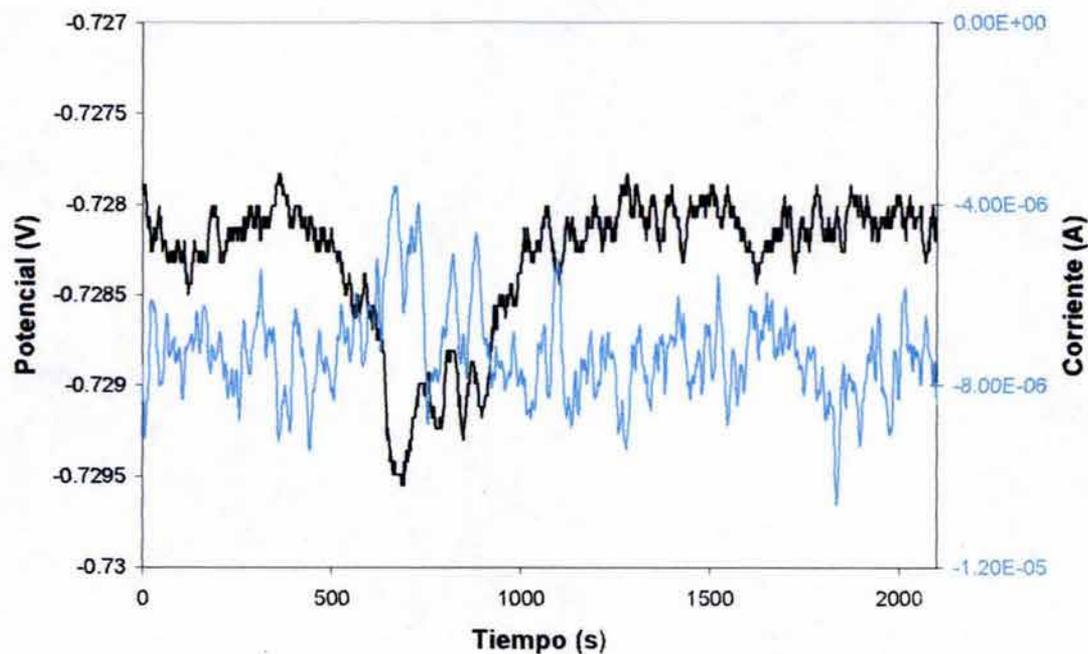


a)

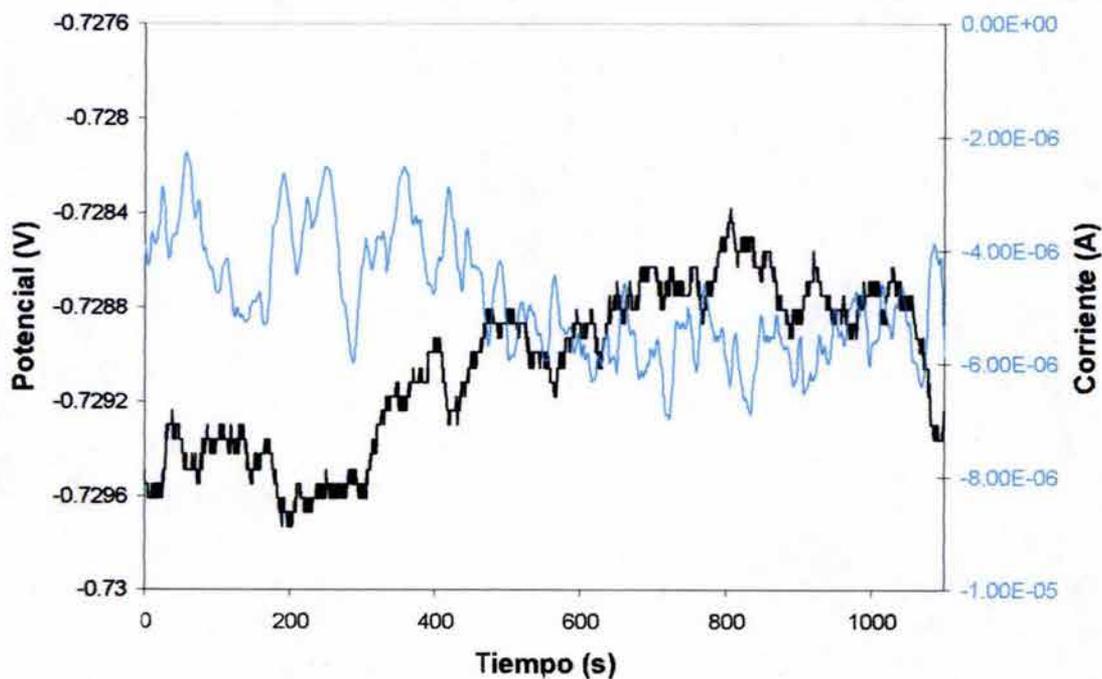


b)

Figura A.38. Series de tiempo del acero API X-70 en una solución de NaCl con 100ppm de H₂S a 60°C. Un punto/seg (a) y 2 puntos/seg (b), 11.7 hrs. de exposición.



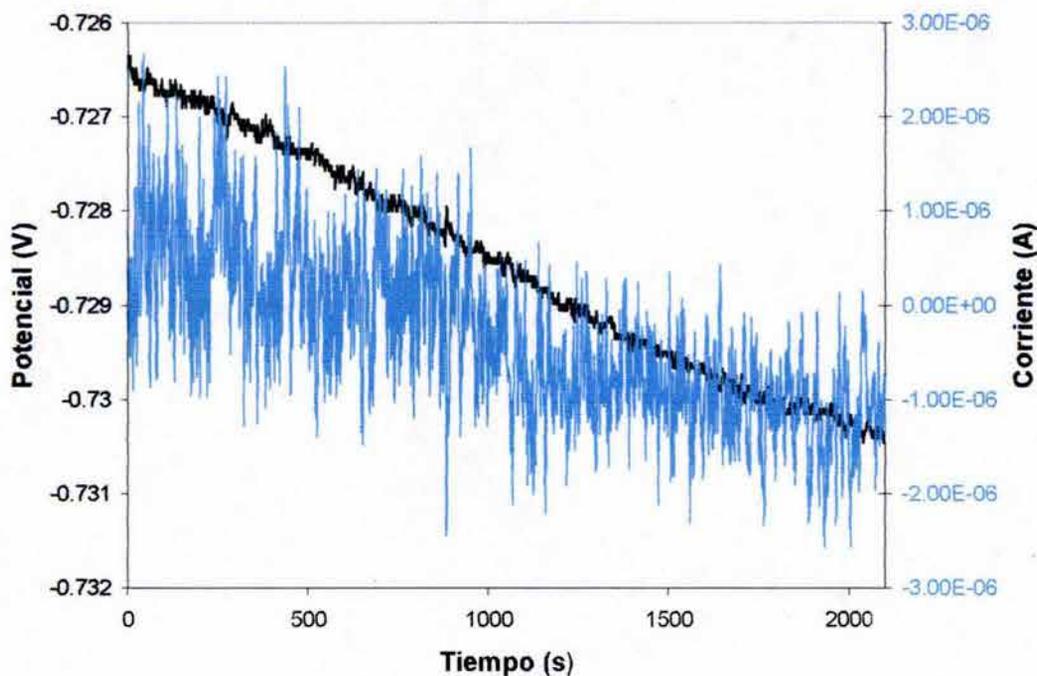
a)



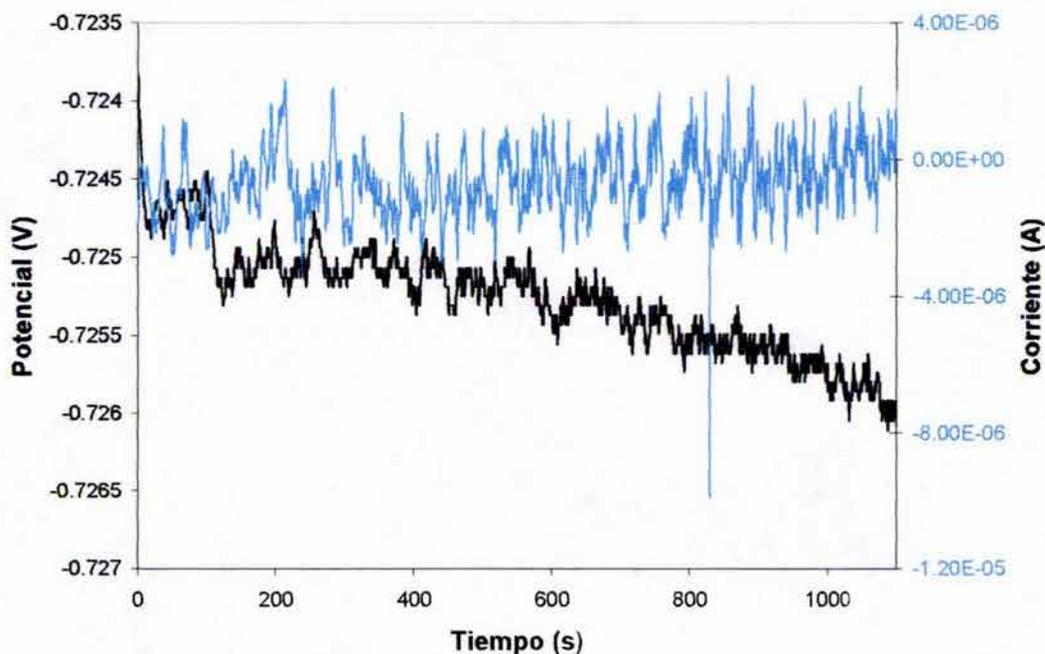
b)

Figura A.39. Series de tiempo del acero API X-70 en una solución de NaCl con 100ppm de H₂S a 60°C. Un punto/seg (a) y 2 puntos/seg (b), 24 hrs. de exposición.

A.4.6. Solución de 3% NaCl con 2550 ppm de H₂S

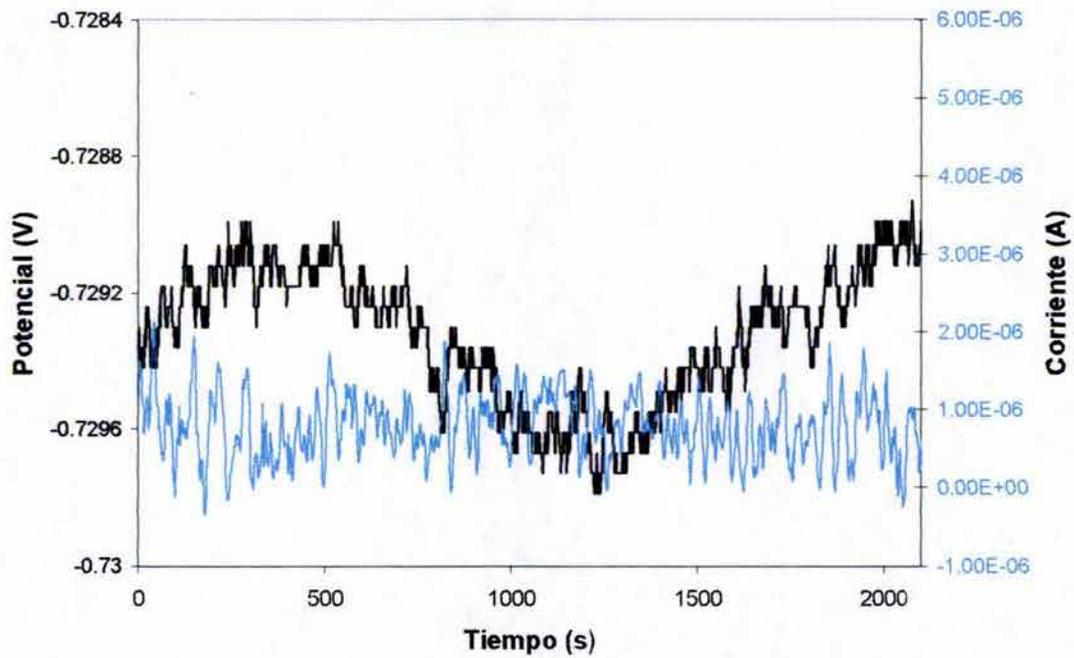


a)

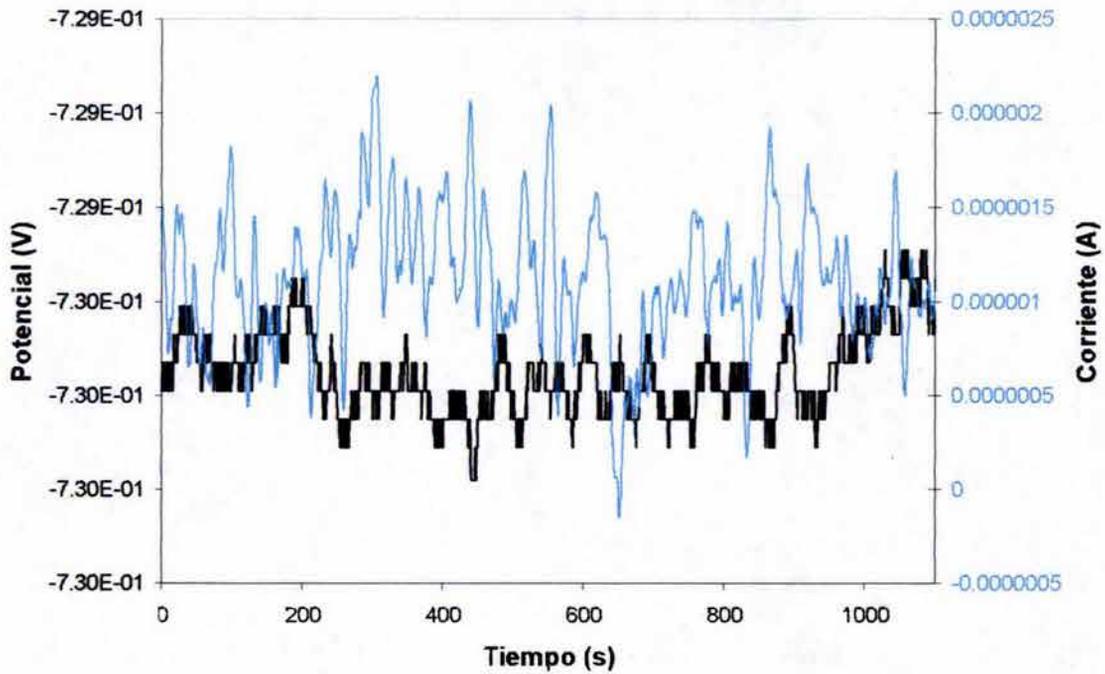


b)

Figura A.40. Series de tiempo del acero API X-70 en una solución de NaCl saturada con H₂S a 60°C. Un punto/seg (a) y 2 puntos/seg (b), 1.3 hrs. de exposición.

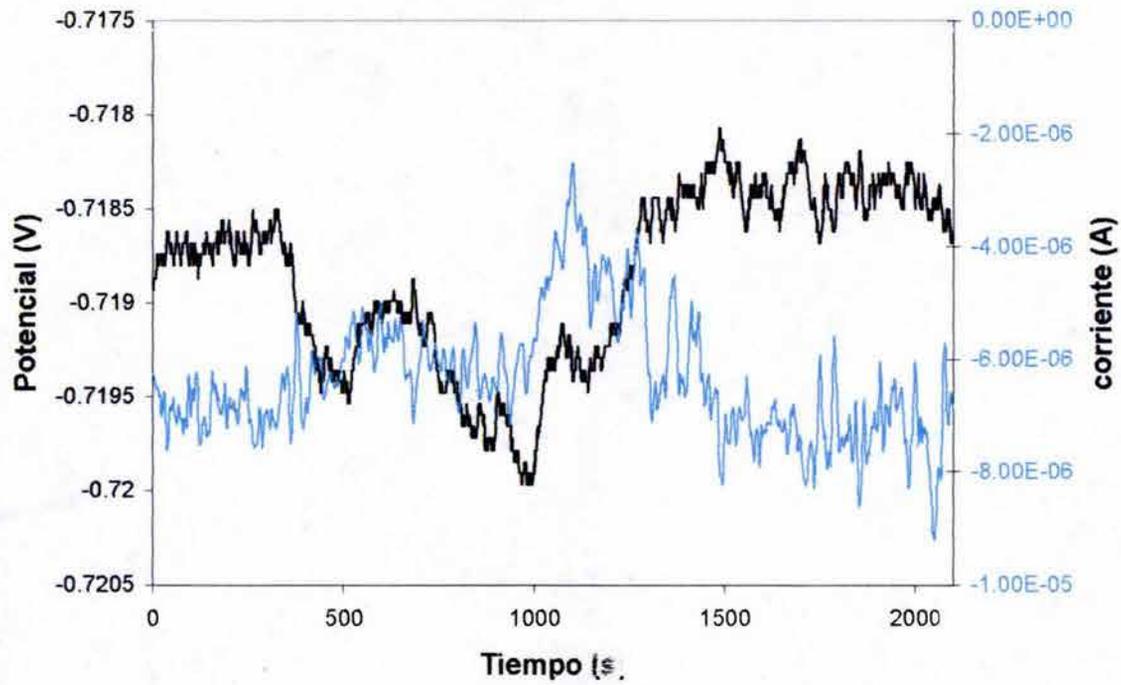


a)

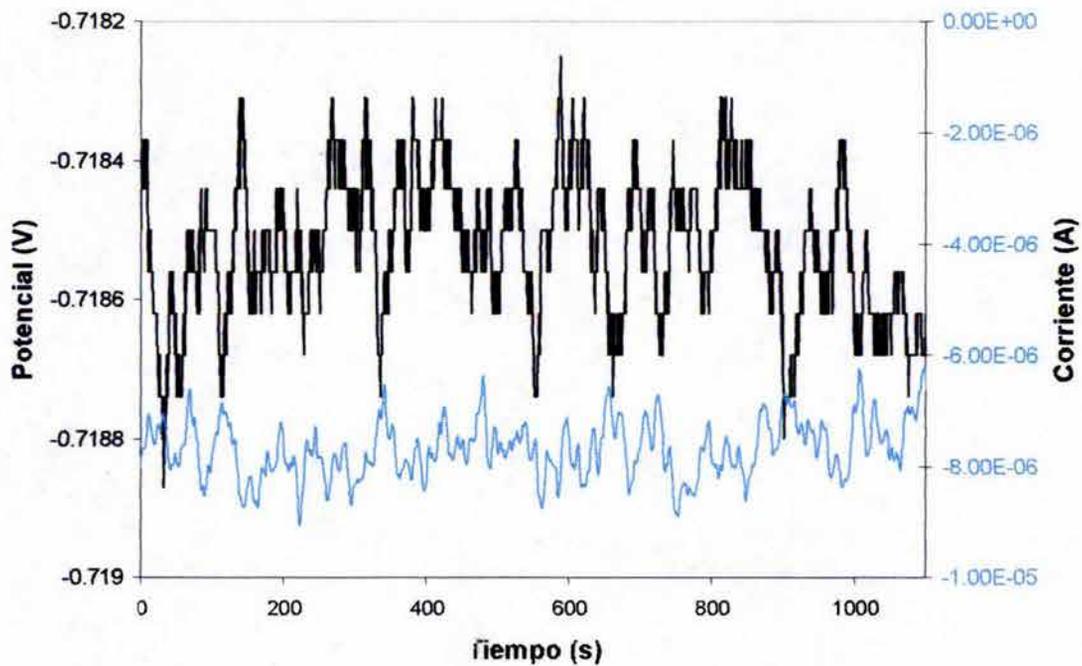


b)

Figura A.41. Series de tiempo del acero API X-70 en una solución de NaCl saturada con H₂S a 60°C. Un punto/seg (a) y 2 puntos/seg (b), 11.7 hrs. de exposición.



a)



b)

Figura A.42. Series de tiempo del acero API X-70 en una solución de NaCl saturada con H_2S a $60^\circ C$. Un punto/seg (a) y 2 puntos/seg (b), 24 hrs. de exposición.

APÉNDICE B

B.1. RESULTADOS EXPERIMENTALES EN CONDICIONES DE FLUJO TURBULENTO

B.1.1. Mediciones de potencial a circuito abierto en condiciones dinámicas

Al igual que para las condiciones estáticas, se realizó un seguimiento de 24 horas para cada medio y se midió el potencial de corrosión para los diferentes electrolitos estudiados en condiciones de flujo turbulento utilizando el mismo arreglo para la celda electroquímica pero con agitación, la velocidad de rotación utilizada fue de 1000 rpm para el electrodo de trabajo lo que equivale a un número de *Reynolds, de 7100 aproximadamente. En este caso se estudiaron únicamente dos condiciones una solución de 3% NaCl y una solución con 2550 ppm de H₂S a dos temperaturas 20 y 60°C.

$$*Re = \frac{d_{ECR} U}{\nu} = \frac{0.0115(0.60214)}{9.7613 \times 10^{-7}} = 7093.92 \quad \dots(B1)$$

B.1.2. Cloruro de sodio

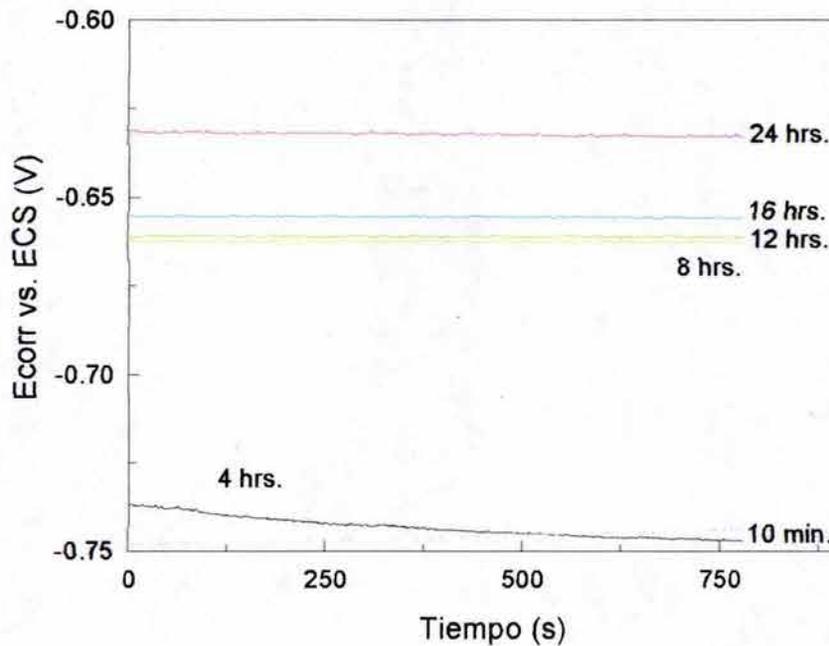


Figura B.1. Potencial a circuito abierto para el acero API X-70 en una solución de 3% de NaCl, a 20°C y 1000rpm. Cada una de las líneas representa la variación del potencial respecto del tiempo y cada medición se realizó antes de la prueba de R_p.

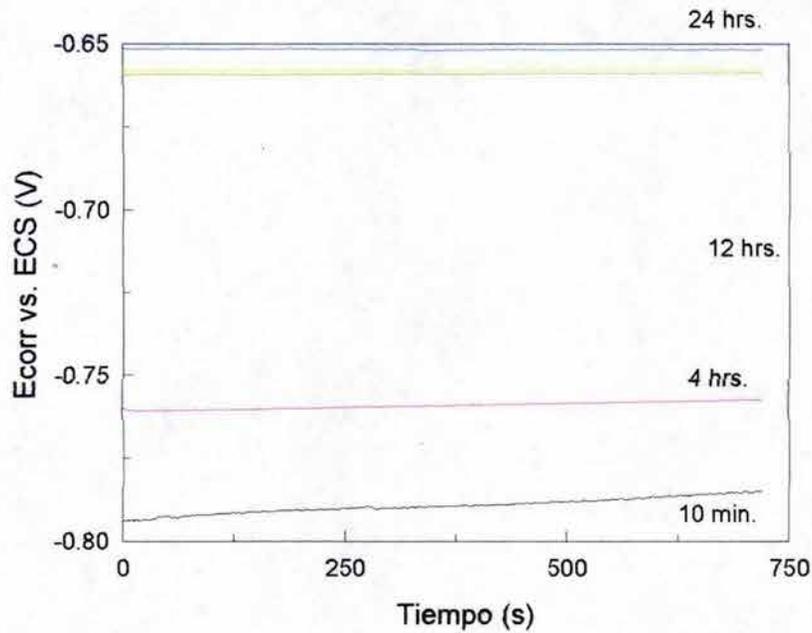


Figura B.2. Potencial a circuito abierto para el acero API X-70 en una solución de 3% de NaCl, a 60°C y 1000rpm. Cada una de las líneas representa la variación del potencial respecto del tiempo y cada medición se realizó antes de la prueba de R_p .

B.1.3. Solución de NaCl con 2550 ppm de H_2S

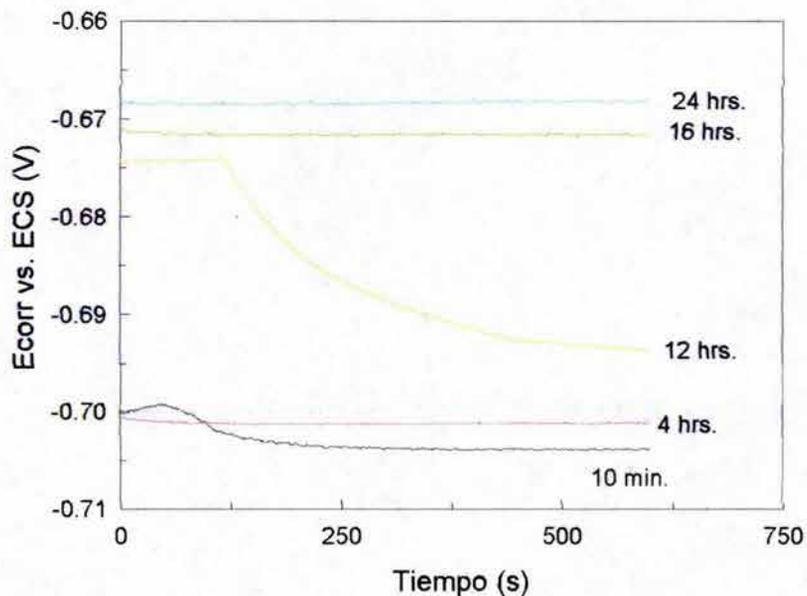


Figura B.3. Potencial a circuito abierto para el acero API X-70 en una solución de 3% de NaCl con 2550 ppm de H_2S , a 20°C y 1000rpm. Cada una de las líneas representa la variación del potencial respecto del tiempo y cada medición se realizó antes de la prueba de R_p .

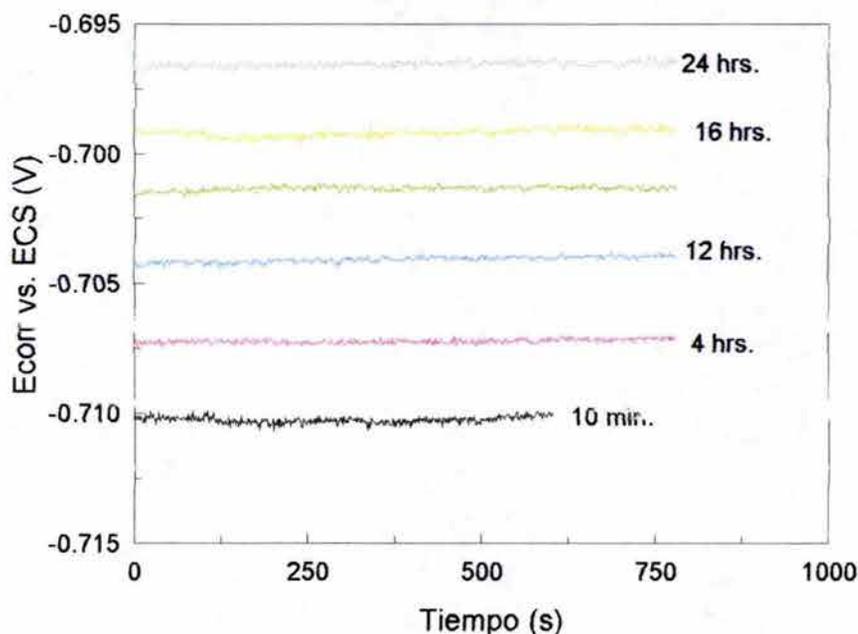


Figura B.4. Potencial a circuito abierto para el acero API X-70 en una solución de 3% de NaCl con 2550 ppm de H₂S, a 60°C y 1000rpm. Cada una de las líneas representa la variación del potencial respecto del tiempo y cada medición se realizó antes de la prueba de R_p.

B.2. IMPEDANCIA FARADAICA

B.2.1. Cloruro de sodio

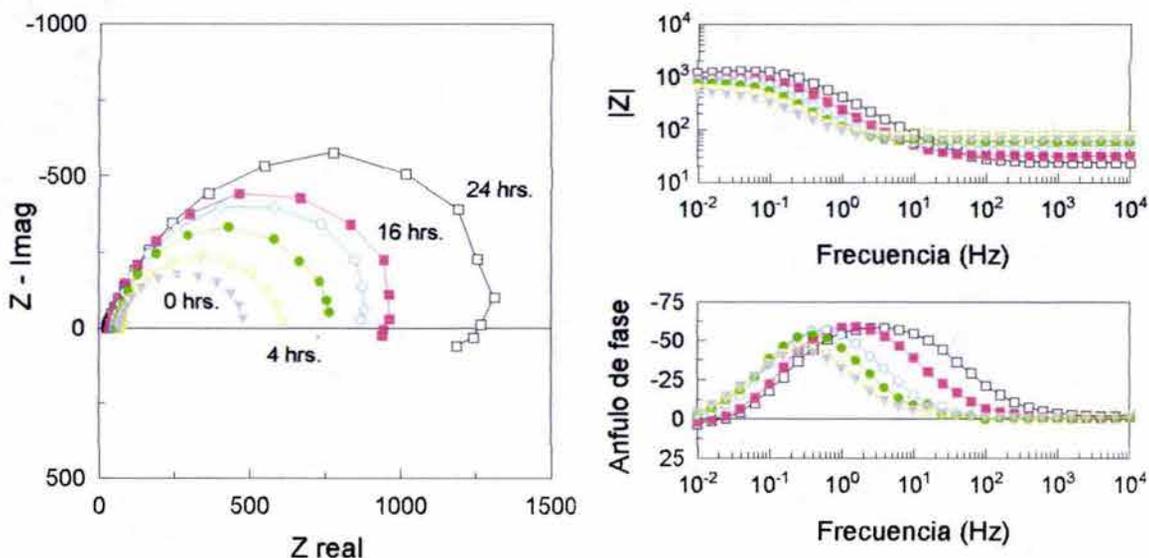


Figura B.5. Espectros de impedancia para el acero API X-70 en 3% NaCl y su variación durante el seguimiento de 24 horas, a 20°C.

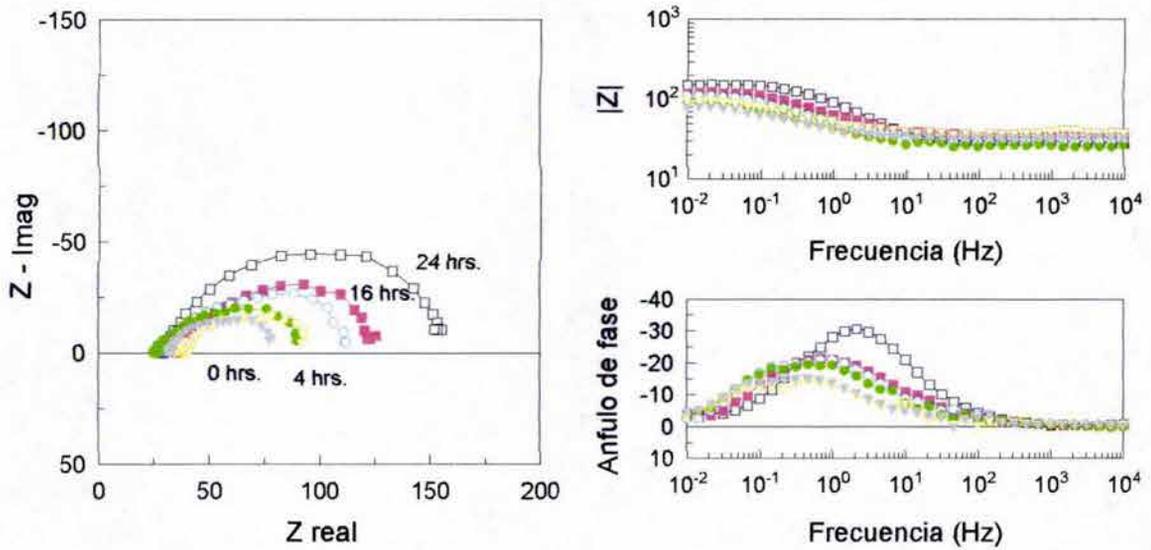


Figura B.6. Espectros de impedancia para el acero API X-70 en cloruro de sodio y su variación durante el seguimiento de 24 horas, a 60°C. Primera corrida.

B.2.2. Cloruro de sodio con 2550 ppm de H₂S

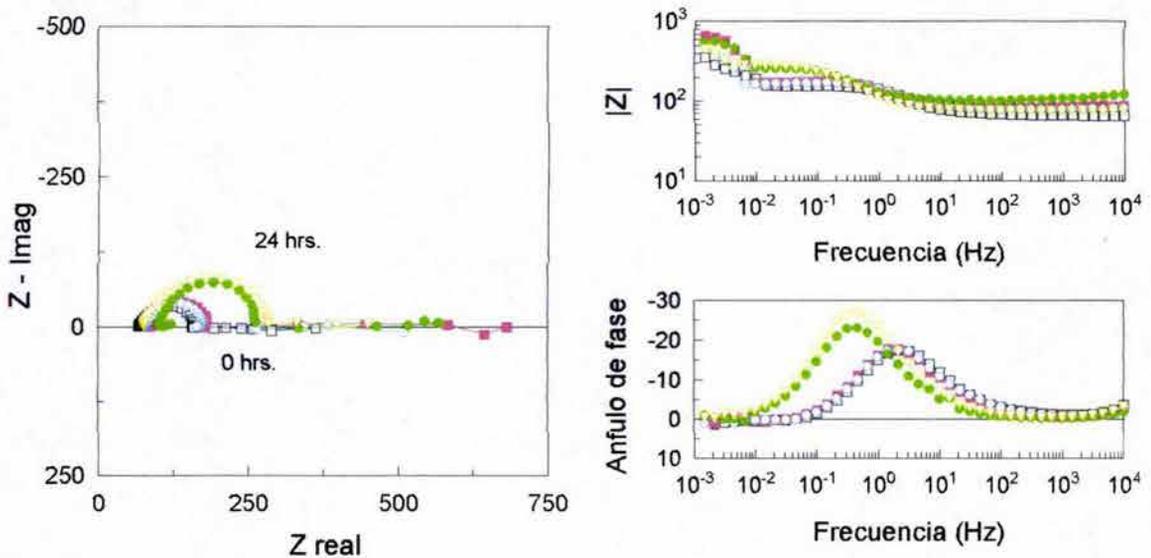


Figura B.7. Espectros de impedancia para el acero API X-70 en NaCl con 2550 ppm de H₂S y su variación durante el seguimiento de 24 horas, a 20°C..

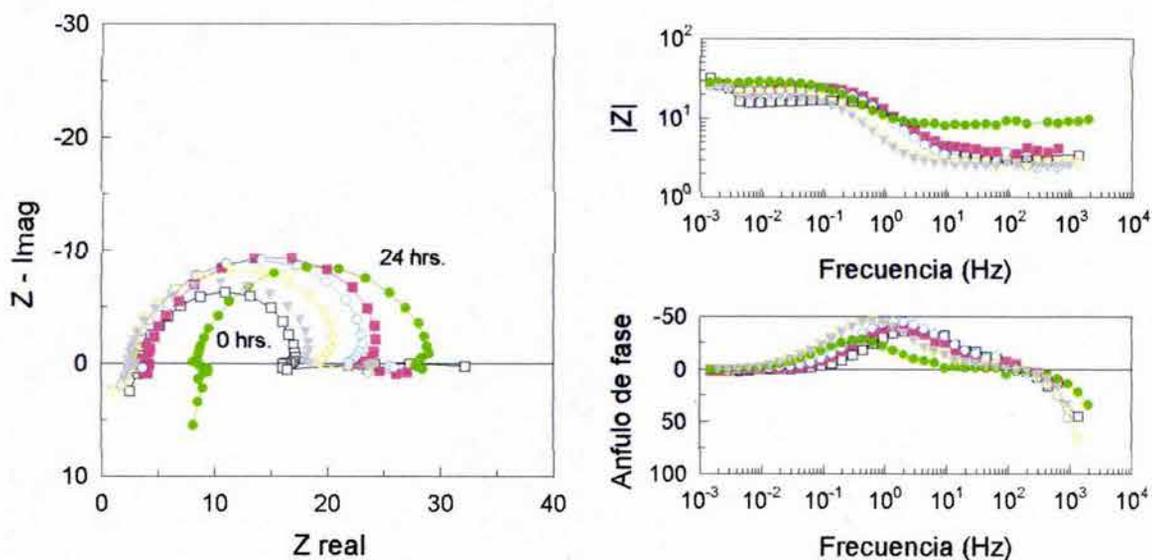


Figura B.8. Espectros de impedancia para el acero API X-70 en cloruro de sodio saturada con H₂S y su variación durante el seguimiento de 24 horas, a 60°C.

B.3. CURVAS DE TAFEL

Se obtuvieron curvas de Tafel para las cuatro condiciones de estudio a 1000 revoluciones por minuto a fin de determinar la influencia del flujo sobre el proceso corrosivo del acero API X70, a continuación se presentan las curvas de Tafel del acero a 0 y 1000 revoluciones por minuto (rpm).

B.3.1. Cloruro de Sodio

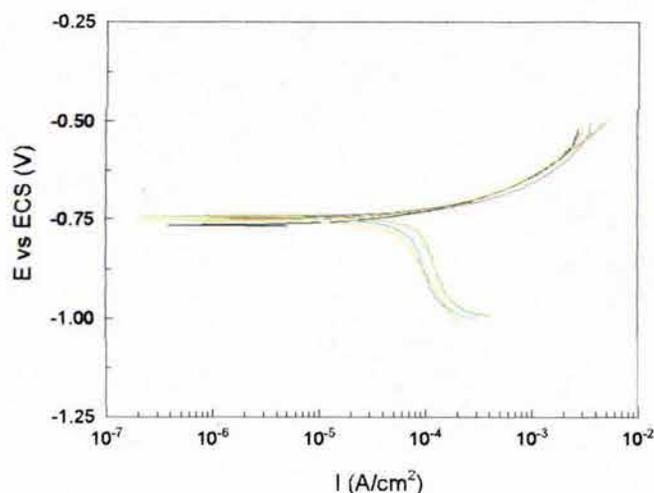


Figura B.9. Curvas de Tafel para el acero API X-70 en NaCl a 1000 rpm y 20°C.

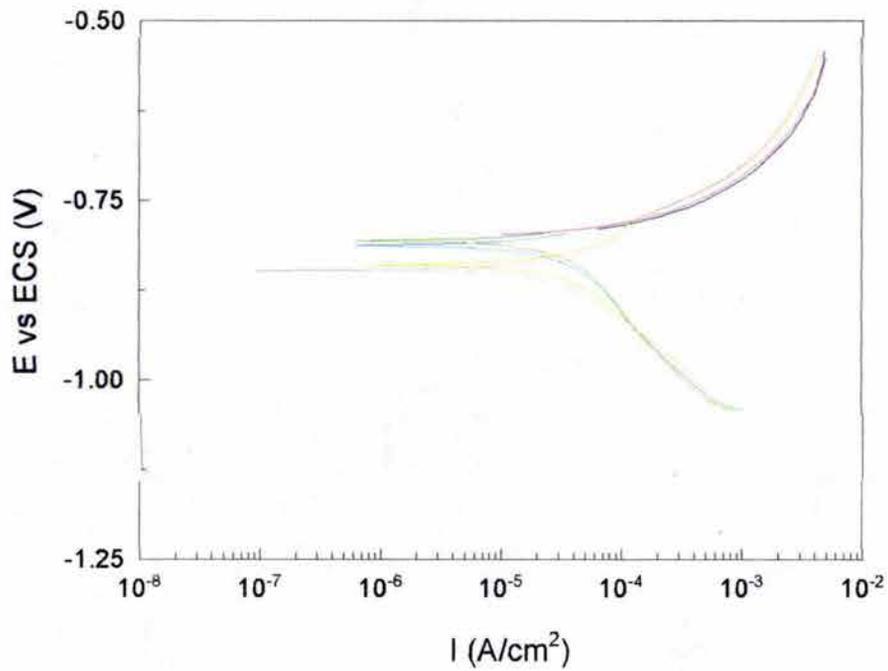


Figura B.10. Curvas de Tafel para el acero API X-70 en NaCl a 1000 rpm y 60°C.

B.3.2. Cloruro de Sodio con 100 ppm de H₂S

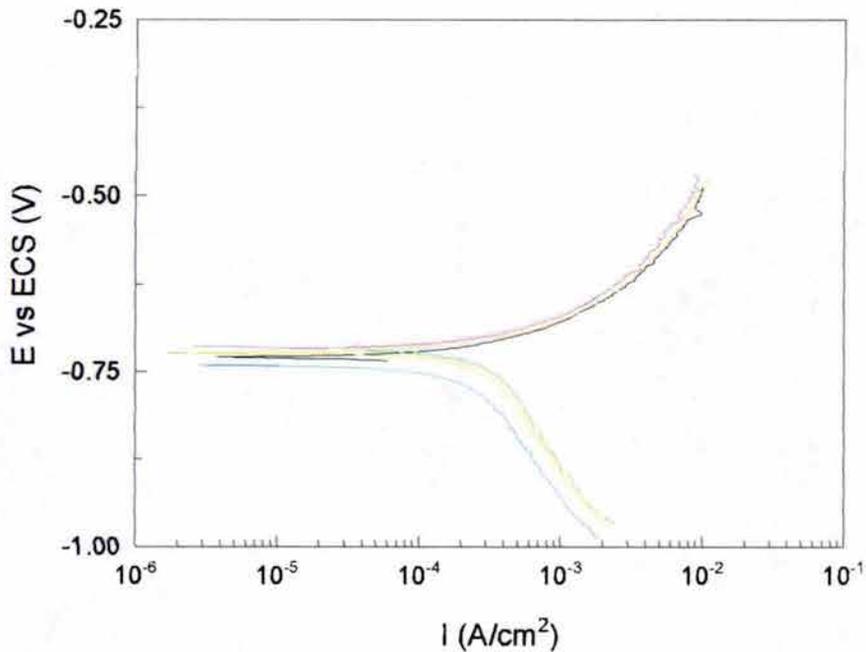


Figura B.11. Curvas de Tafel para el acero API X-70 en NaCl con 100ppm de H₂S a 1000 rpm y 20°C .

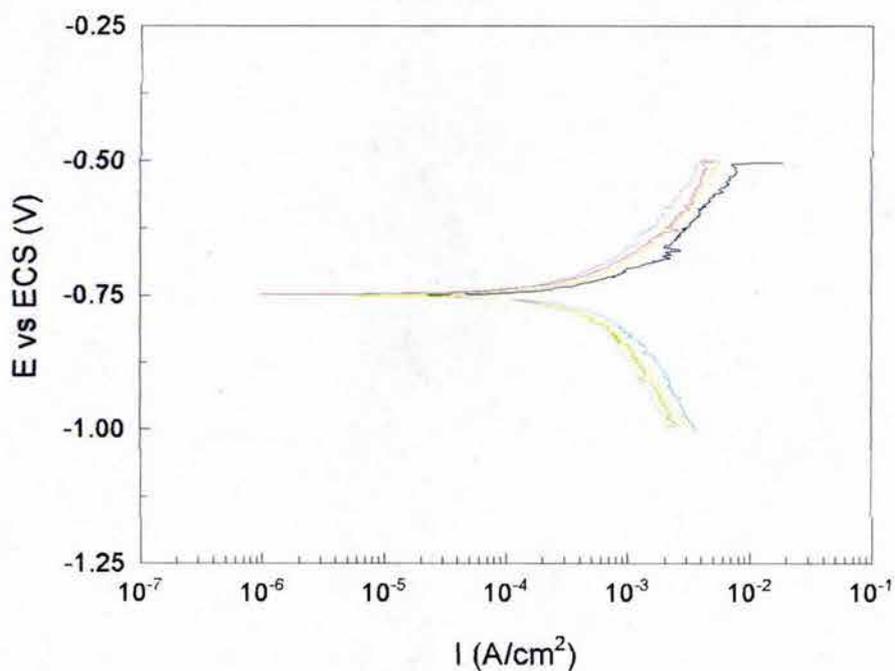


Figura B.12. Curvas de Tafel para el acero API X-70 en NaCl con 100ppm de H₂S a 1000 rpm y 60°C .

B.3.3. Cloruro de Sodio con 650 ppm de H₂S

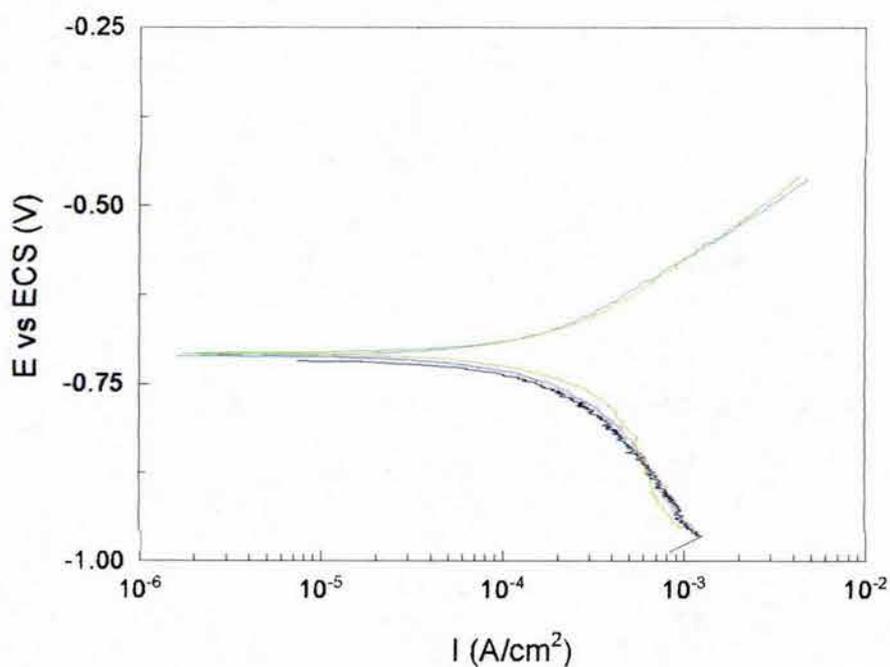


Figura B.13. Curvas de Tafel para el acero API X-70 en NaCl con 650ppm de H₂S a 1000 rpm y 20°C .

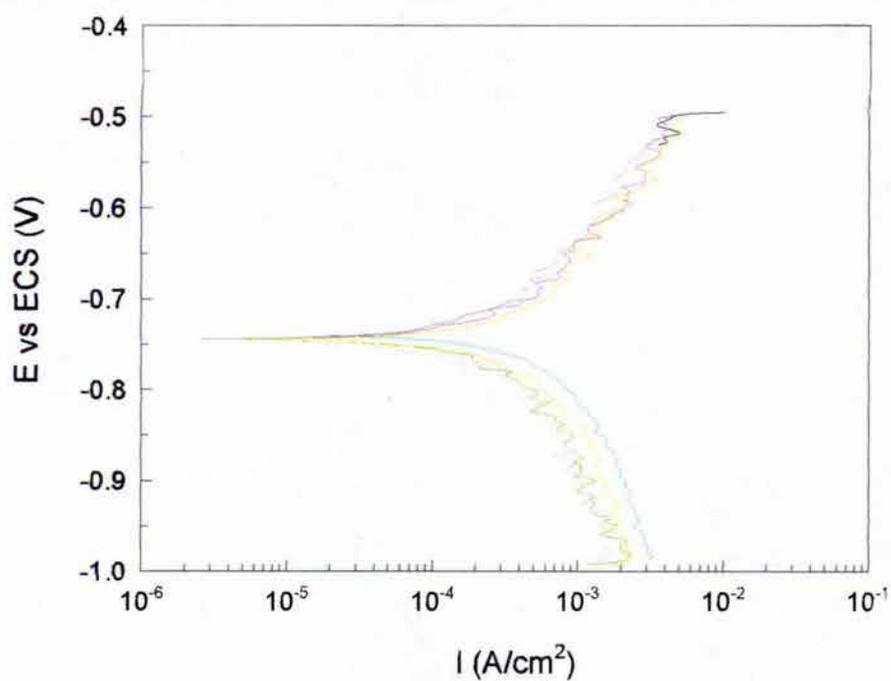


Figura B.14. Curvas de Tafel para el acero API X-70 en NaCl con 650ppm de H₂S a 1000 rpm y 60°C .

B.3.4. Cloruro de Sodio con 2550 ppm de H₂S

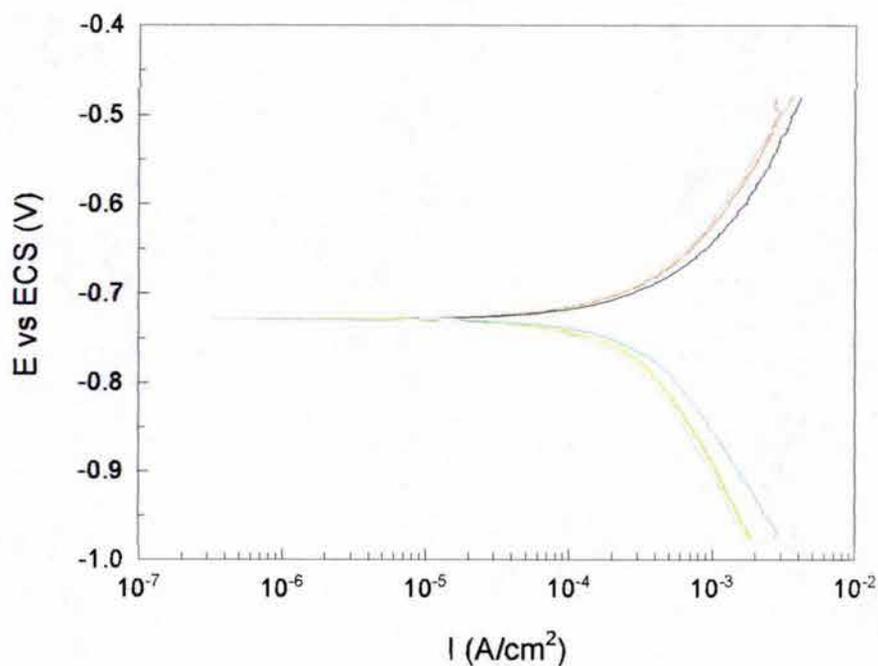


Figura B.15. Curvas de Tafel para el acero API X-70 en NaCl con 2550ppm de H₂S a 1000 rpm y 20°C .

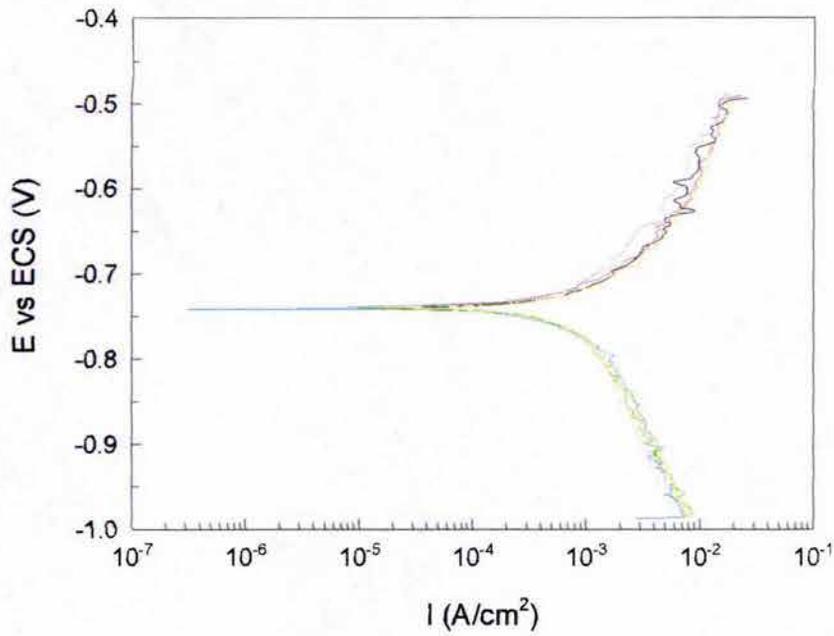


Figura B.16. Curvas de Tafel para el acero API X-70 en NaCl con 2550ppm de H₂S a 1000 rpm y 60°C .

B.4. CURVAS POTENCIO-DINÁMICAS CATÓDICAS

B.4.1. Solución con 100ppm de H₂S

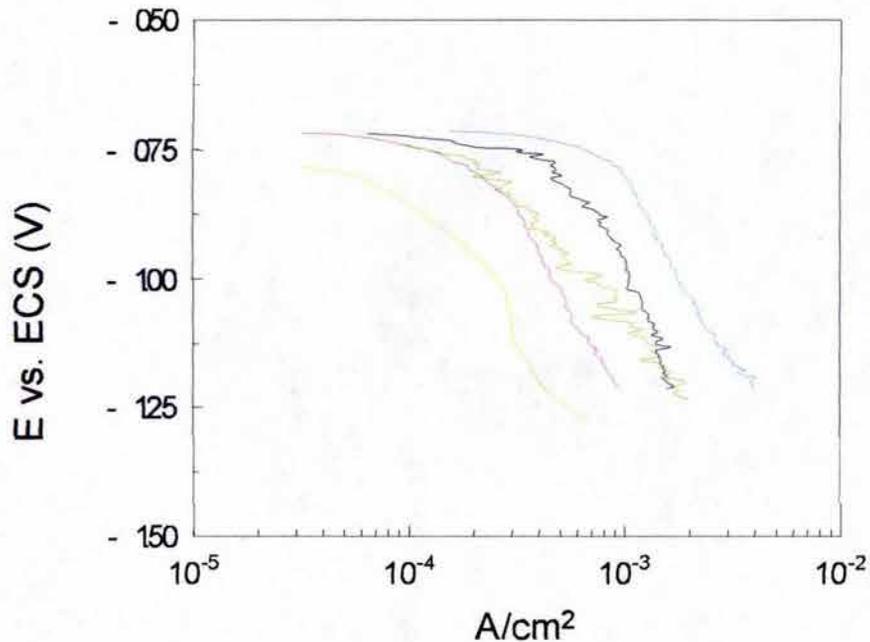


Figura B.17. Curvas catódicas para la solución de NaCl con 100 ppm de H₂S a 20°C.

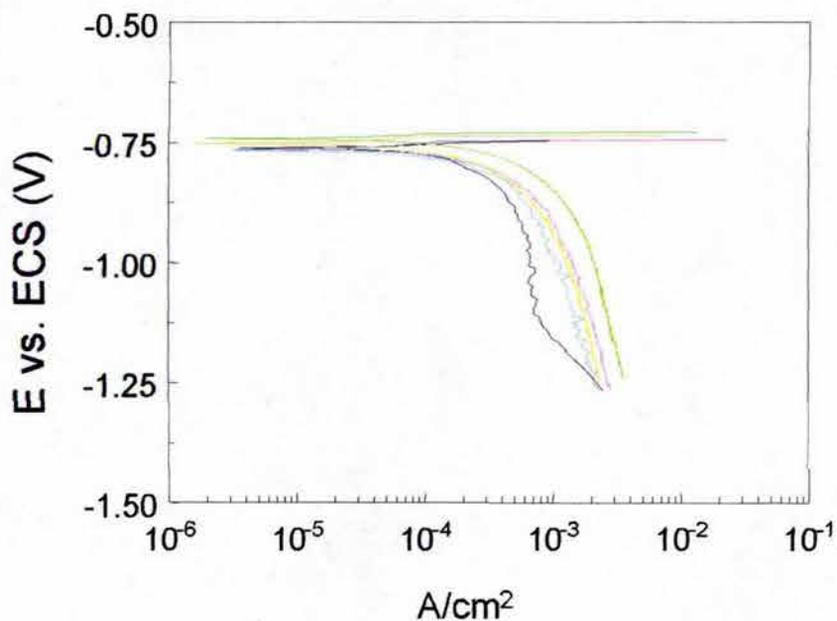


Figura B.18. Curvas catódicas para la solución de NaCl con 100 ppm de H₂S a 60°C.

B.4.2. Solución con 650ppm de H₂S

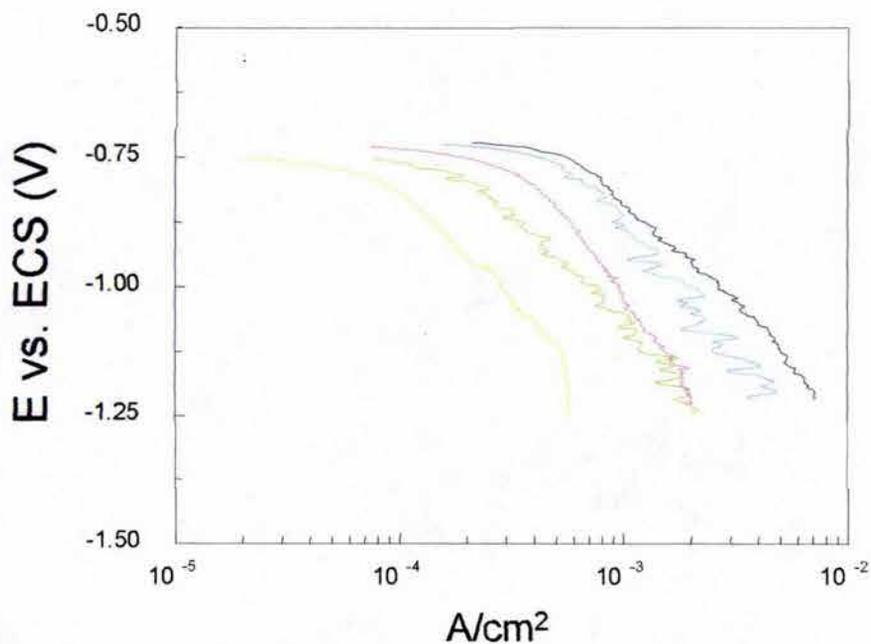


Figura B.19. Curvas catódicas para la solución de NaCl con 650 ppm de H₂S a 20°C.

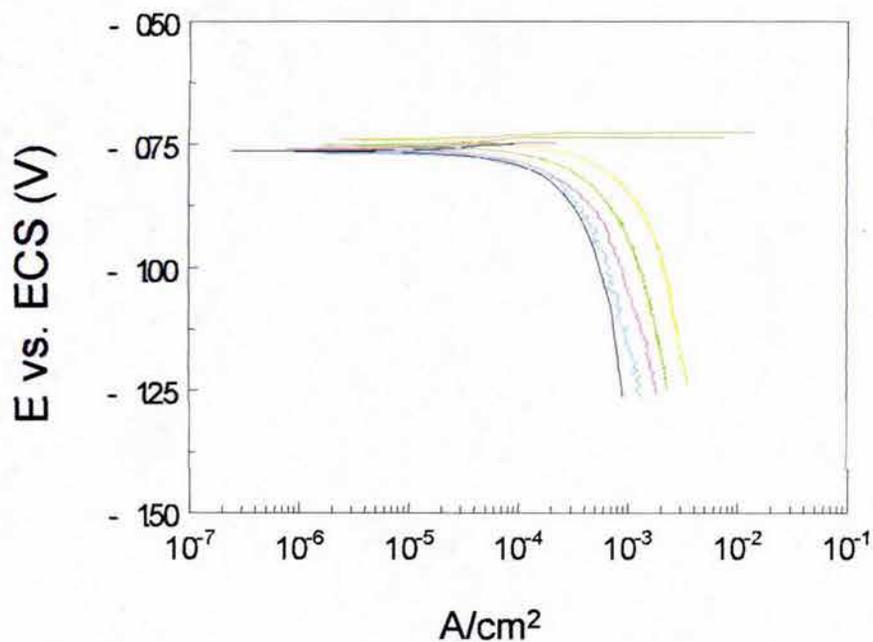


Figura B.20. Curvas catódicas para la solución de NaCl con 650 ppm de H₂S a 60°C.

B.4.3. Solución con 2550ppm de H₂S

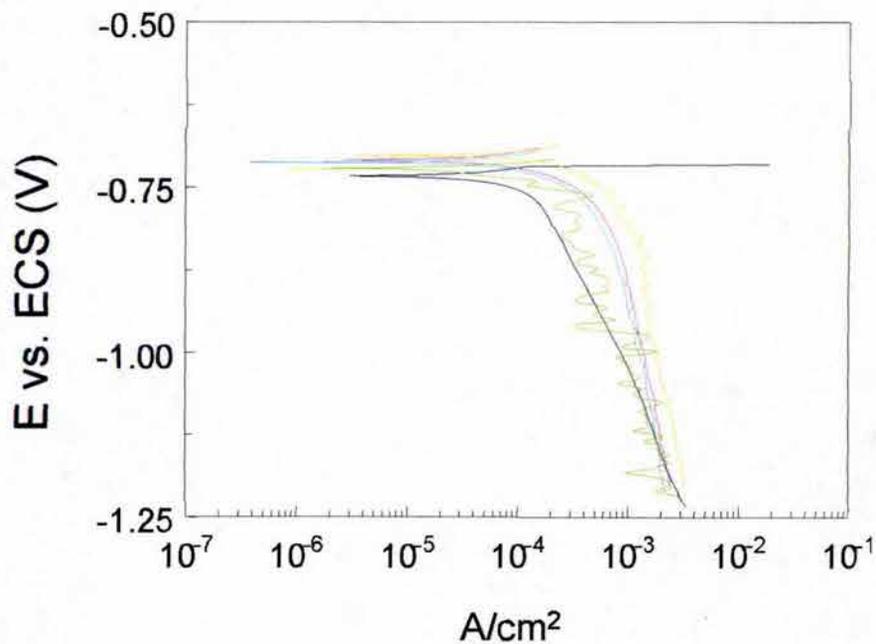


Figura B.21. Curvas catódicas para la solución de NaCl saturada con H₂S a 20°C.

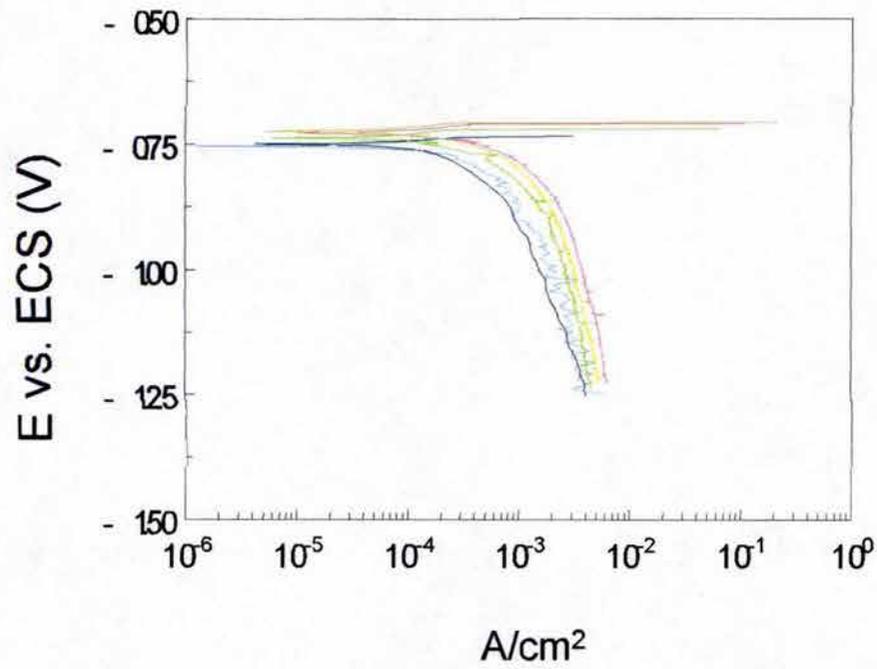


Figura B.22 Curvas catódicas para la solución de NaCl saturada con H₂S a 60°C.

APÉNDICE C

C.1. Formación de la película de sulfuro de Hierro en condiciones estáticas

El estudio de la formación de la película de sulfuro de hierro que tiene lugar en la superficie de un pedazo de acero inmerso en una solución que contiene H_2S fue ampliamente abordado en los años 50's y 60's, estos primeros trabajos tenían como principal objetivo el identificar la naturaleza de los productos de corrosión formados en el acero expuesto a estos medios [8-11], posteriormente, el objetivo de la investigación fue el de analizar el fenómeno de corrosión del acero en presencia de H_2S [1-6]. En el presente trabajo el principal objetivo fue el de evaluar el proceso de corrosión en términos de la utilización de diferentes técnicas electroquímicas de tal manera que la caracterización de la película de FeS no se estudio tan a fondo como se puede encontrar en las referencias antes mencionadas, sin embargo, a continuación se presenta el comportamiento general de esta película.

Todavía existen controversias acerca de cual es el tipo de sulfuro de hierro que forma en la superficie del acero como primer producto de corrosión, la mayoría de los autores propone a la mackinawita como este primer producto. El análisis de rayos x practicado a las probetas utilizadas en este estudio, identifica a la mackinawita como principal elemento en los productos de corrosión. A continuación se muestra es estado superficial de las probetas posterior a la exposición al medio con H_2S .

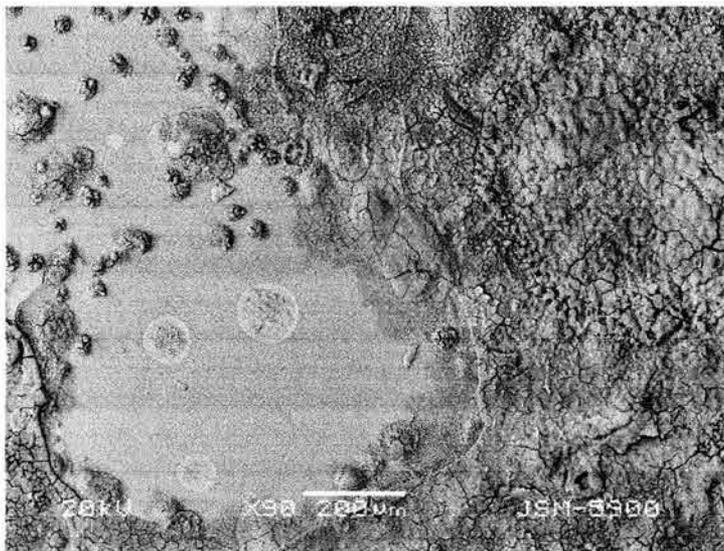


Figura C.1. Película superficial de FeS para el acero API X70 en 100 ppm de H_2S a $20^\circ C$. La película de mackinawita no es homogénea durante los primeros minutos de formación.

En primer término, es posible notar a partir de estas fotografías que la película no es muy compacta ya que esta formada por un número considerable de grietas, para la concentración de 100ppm de H_2S , esta película no es homogénea durante los primeros minutos de su formación (Figura C.1.), cuando la concentración de sulfhídrico se incrementa, la película es más homogénea durante todo el tiempo de exposición y las grietas son más evidentes, cuando la concentración es de 2550 ppm, la película es muy similar a la observada a 650 ppm.

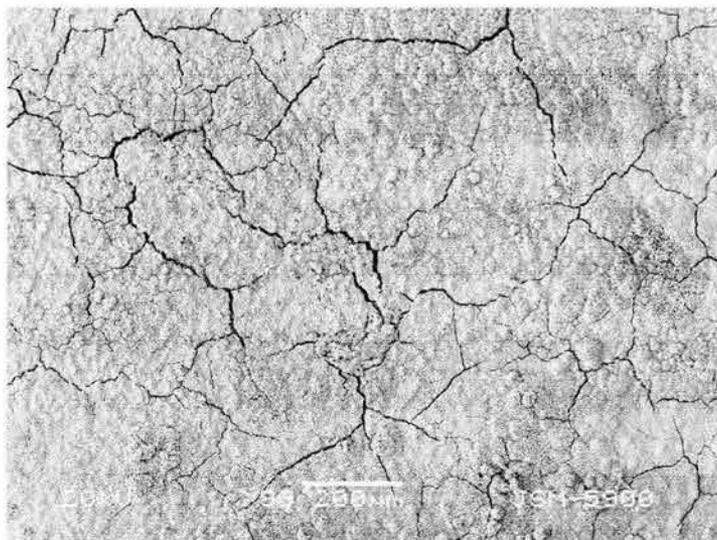


Figura C.2. Película superficial de FeS para el acero API X70 en 650 ppm de H₂S a 20°C. La película es más homogénea que con 100 ppm y presenta grietas visibles a 90X.

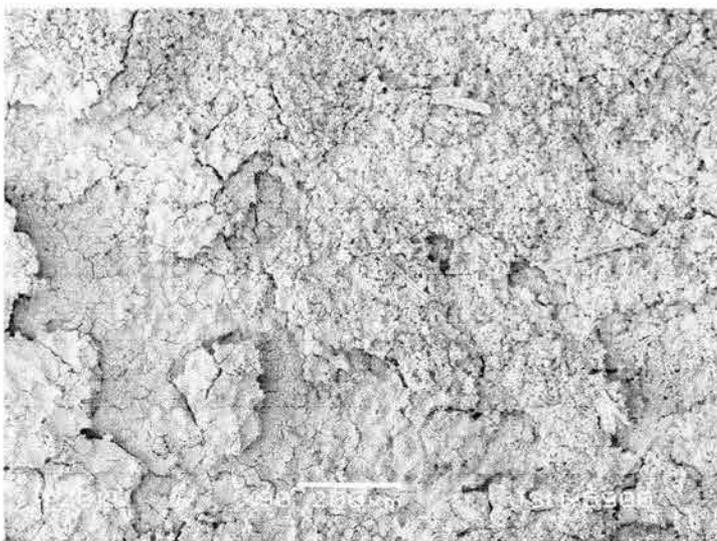


Figura C.3. Película superficial de FeS para el acero API X70 en 2550 ppm de H₂S a 20°C, 90X.

La mackinawita no fue la única fase de FeS encontrada en esta investigación, cuando las condiciones de prueba fueron de 60°C y de saturación, también se formó el FeS cúbico [2]. Esta fase se formó como colonias de FeS en una matriz de mackinawita, como se observa en la Figura C.4. La proporción de esta fase en relación a la de la mackinawita es menor.

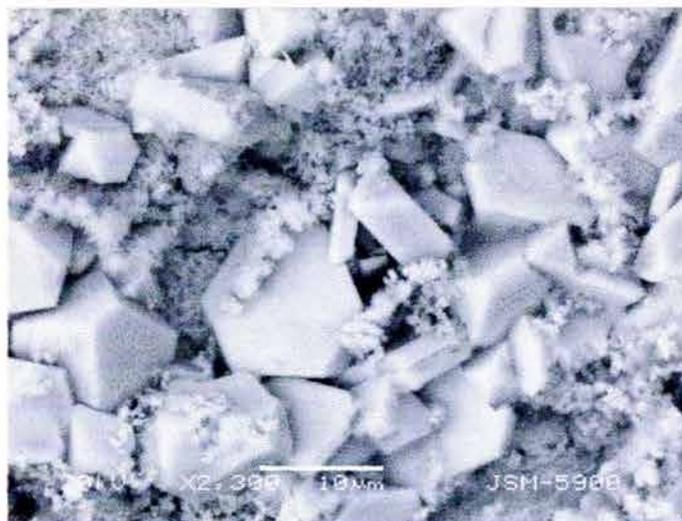


Figura C.4. Sulfuro de hierro cúbico inmerso en una matriz de mackinawita a 60°C y 2550 ppm de H₂S, 90X.

El microscopio electrónico de barrido permite realizar un análisis químico puntual que identifica los principales elementos presentes en un compuesto como lo es la mackinawita, a continuación se muestran los análisis correspondientes a las concentraciones mostradas anteriormente.

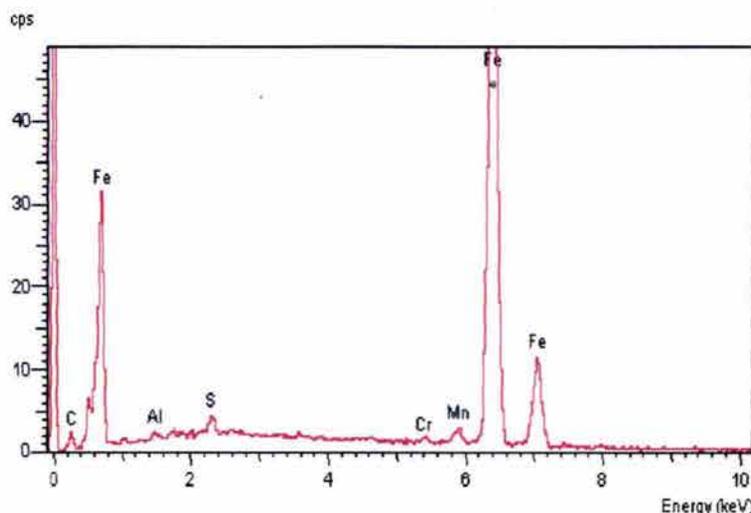


Figura C.5. Análisis puntual realizado con el MEB que identifica los principales elementos presentes en la película de mackinawita para 100ppm de H₂S.

Para 100 ppm de H₂S la cantidad de azufre (combinado FeS), es relativamente pequeña en comparación con el hierro, conforme se incrementa la concentración de H₂S aparece en el espectro una mayor cantidad de S combinado. Debido a la manera de posterior preparación de las muestras que han sido expuestas al medio con H₂S, éstas entran en contacto con el oxígeno del aire y por ello aparece este elemento en proporciones

considerables en el espectro, lo cual no significa que durante las pruebas electroquímicas el O_2 estuviera presente.

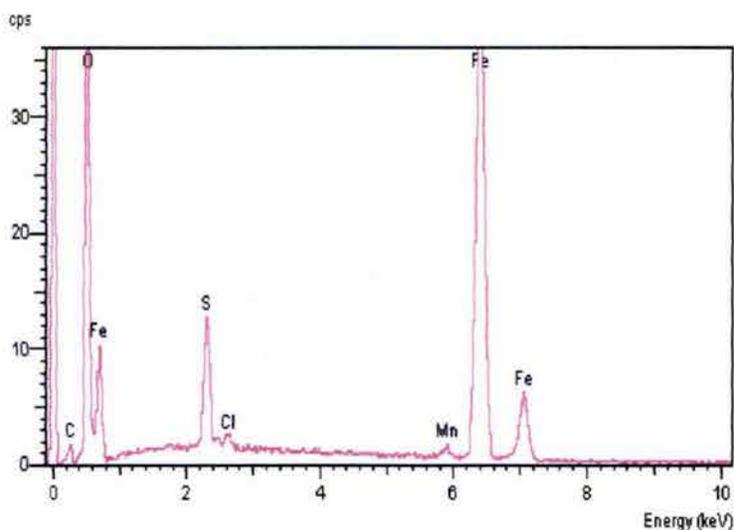


Figura C.6. Análisis puntual realizado con el MEB que identifica los principales elementos presentes en la película de mackinawita para 650 ppm de H_2S .

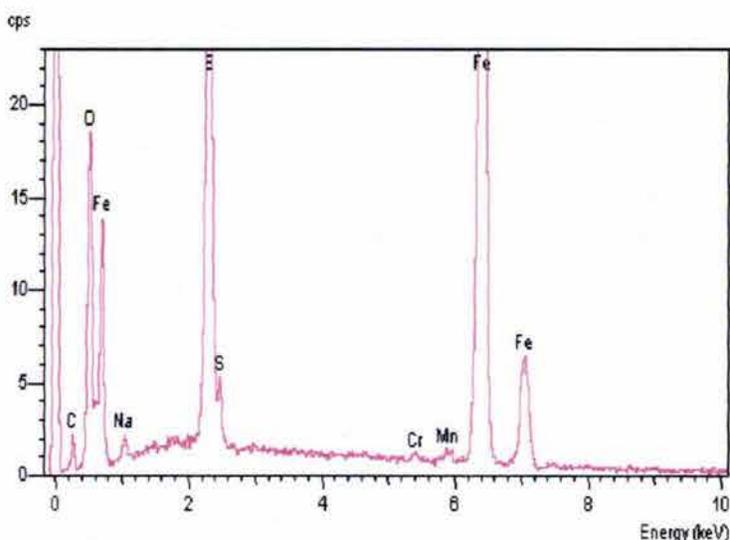


Figura C.7. Análisis puntual realizado con el MEB que identifica los principales elementos presentes en la película de mackinawita para 650 ppm de H_2S .

Si bien este tipo de análisis no permite identificar las fases de FeS presentes en la película, si proporciona una medida cuantitativa de los principales elementos que componen estas fases. A partir de estos análisis se comprueba que; los mayores elementos encontrados en la superficie son el Fe obviamente por se el metal base y el azufre que forma la película de FeS denominada como mackinawita y el O_2 por efecto del contacto posterior de las muestras con el aire.

Después de las 24 horas de prueba, en la superficie del acero se ha consolidado la película de FeS y alcanza para la condición de saturación un espesor de hasta 70 μm el cual, se muestra en la siguiente Figura.

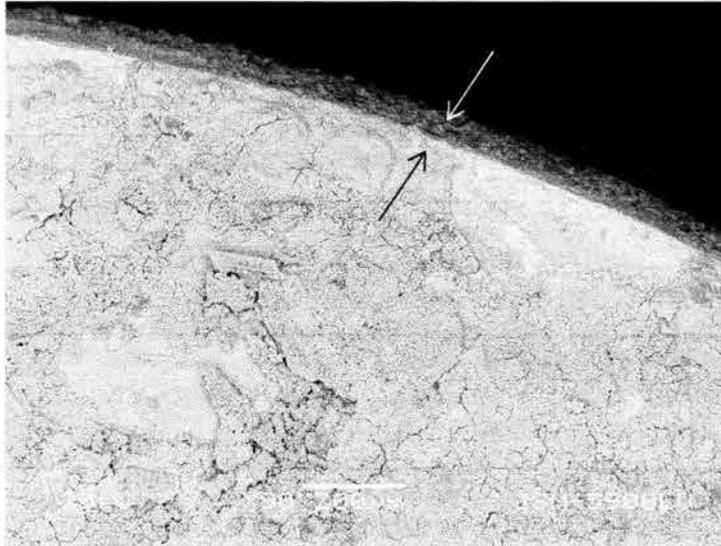


Figura C.8. Espesor de la película de FeS (70 μm), después de 24 horas de exposición en H_2S a 20°C.

El espesor de esta película no es constante durante todo el tiempo de monitoreo, al inicio, esta película se forma virtualmente unos segundos después que el acero se ha introducido al medio previamente saturado (o a con una concentración de H_2S menor ya sea 100 o 650 ppm), pero solamente alcanza unas 22.5 micras de espesor.

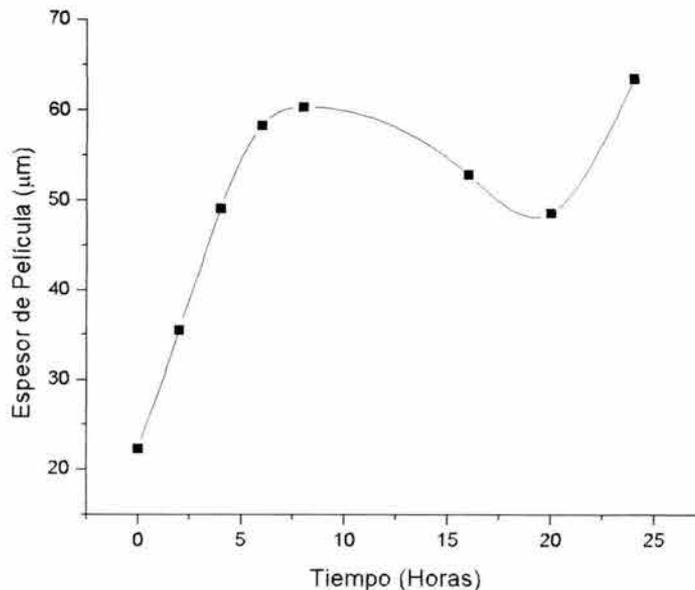


Figura C.9. Variación del espesor de la película de FeS a 20 °C y 2550 ppm de H_2S .

El crecimiento de la película es prácticamente lineal durante las primeras 8, a partir de este punto, la película disminuye su espesor y finalmente lo incrementa, lo cual sugiere que efectivamente tiene un límite de crecimiento y que posiblemente quizás sufra un proceso de regeneración y rompimiento como lo sugiere Hausler [134]. Un comportamiento similar se observa cuando la concentración de H_2S es de 100 ppm, el espesor de la película crece durante las primeras horas (aunque no linealmente), alcanza un máximo a las 16 horas de exposición aproximadamente y finalmente disminuye su valor durante las horas finales de monitoreo.

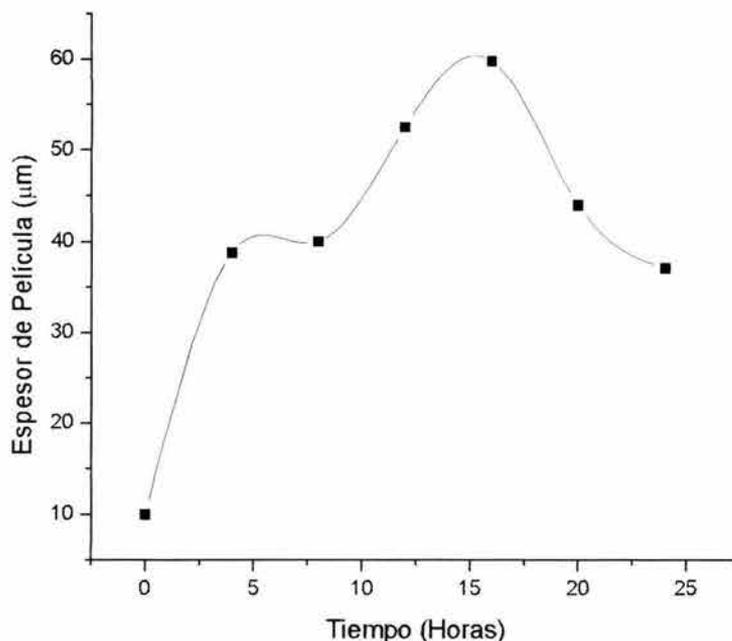


Figura C.10. Variación del espesor de la película de FeS a 20 °C y 100ppm de H_2S .

C.2. Formación de la película de sulfuro de Hierro en condiciones dinámicas

Cuando las condiciones de estudio implican el movimiento del medio por efecto de la agitación con el ECR, obviamente el comportamiento de la película de mackinawita se ve afectado y la preparación de las muestras resulta más difícil ya que al final de las pruebas la probeta tiene que primero detenerse y después extraerse del medio con H_2S lo cual sensiblemente modifica su estado final.

El principal efecto de la agitación es el de favorecer el crecimiento de la película lo cual se manifiesta en la variación del espesor de película en función de las revoluciones por minuto a las cuales se utilizó el ECR. En la Figura C.11, se presenta esta variación, cuando las velocidades de rotación son las mayores 3000 y 5000 respectivamente, el efecto de la velocidad es menor en el espesor de la película.

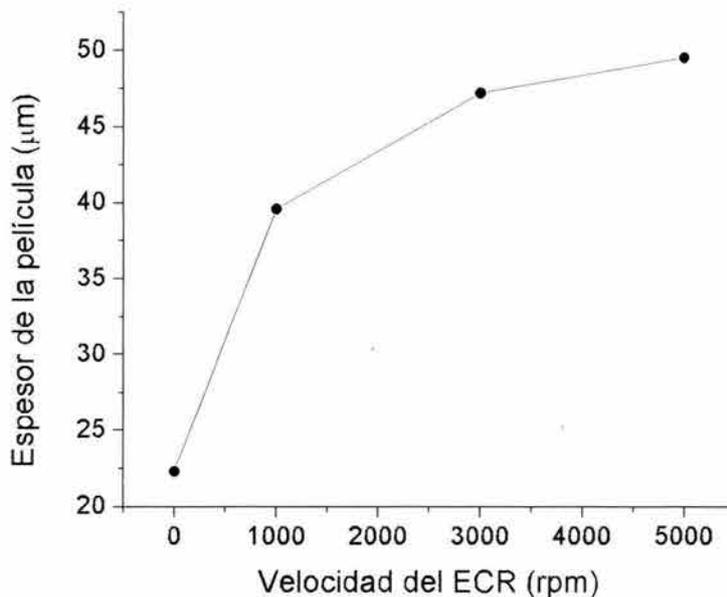


Figura C.11. Variación del espesor de película en función de las rpm del ECR, para la concentración de saturación, a 20°C.

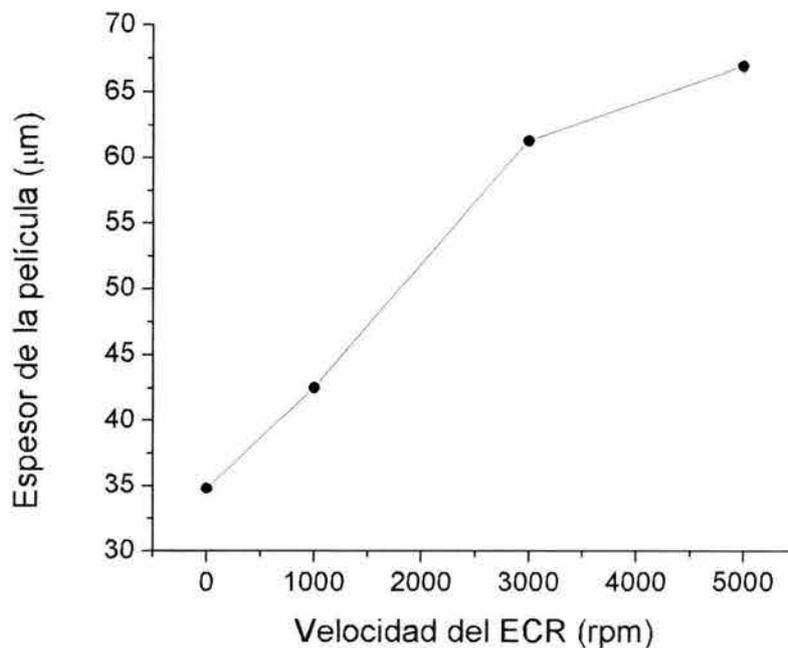


Figura C.12. Variación del espesor de película en función de las rpm del ECR, para la concentración de saturación, a 60°C.

Para la misma condición de saturación pero ahora a 60°C, la película incrementa su espesor por efecto ahora del aumento en la temperatura. Estos valores son sensiblemente

más altos que los estimados para la condición a 20°C. Por otra parte, la película de FeS no es del todo homogénea cuando la velocidad de rotación es de 1000 rpm (la utilizada para el monitoreo de 24 horas), para la condición de 100 ppm. Cuando la concentración en solución de H₂S es de 650 y 2550 ppm respectivamente, conforme transcurre el tiempo de exposición la película se torna más homogénea y más compacta en comparación con la de 100 ppm.

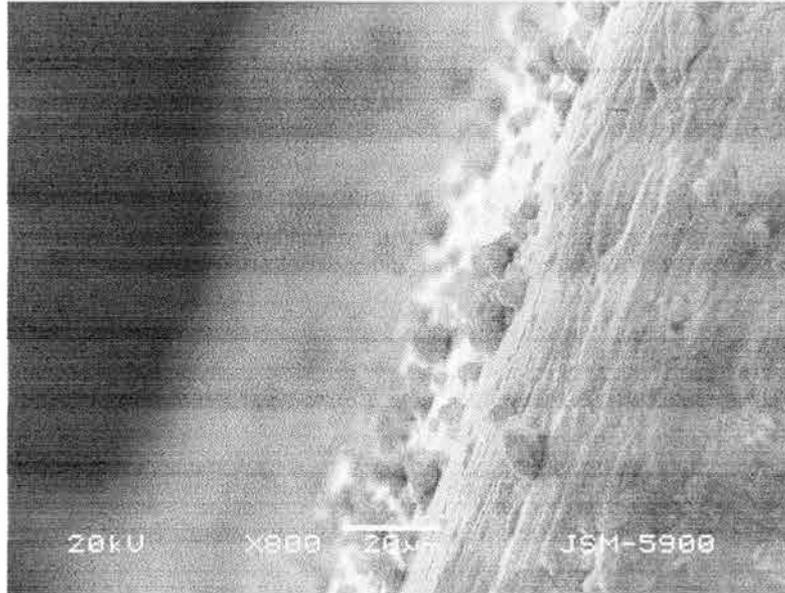


Figura C.13. Película poco compacta que se forma en la superficie del acero API X70, en un medio con 100 ppm de H₂S a 1000 rpm y 20°C.

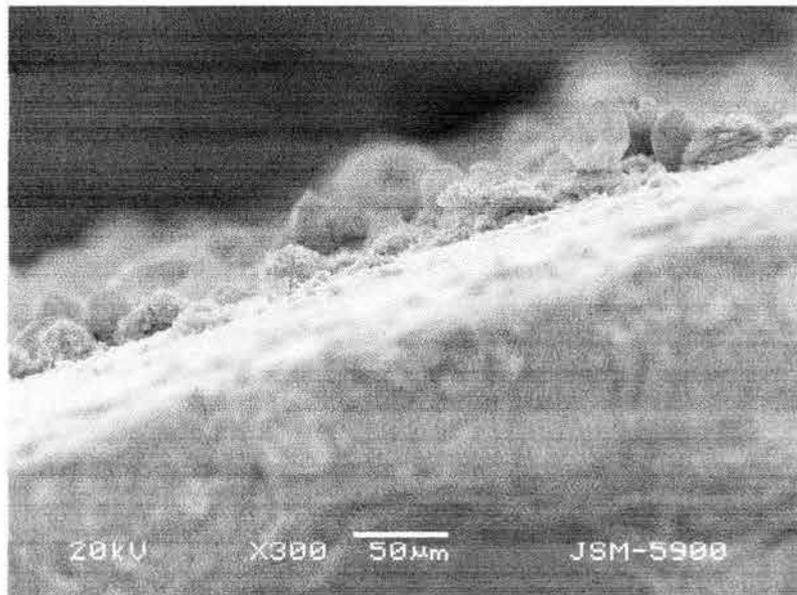


Figura C.14. Película poco compacta que se forma en la superficie del acero API X70 en un medio con 650 ppm de H₂S a 1000 rpm y 20°C.

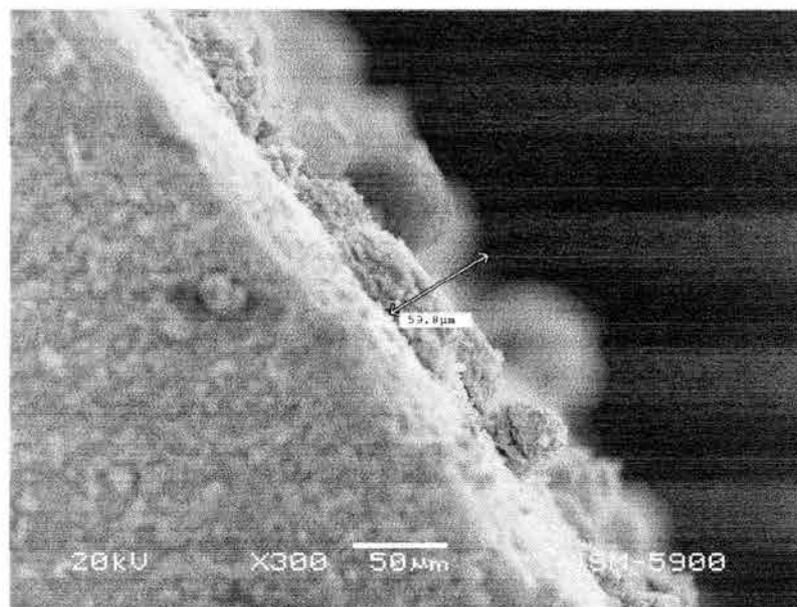


Figura C.15. Película que se forma en la superficie del acero API X70, en un medio con 2550 ppm de H_2S a 1000 rpm y $20^\circ C$.

Es importante destacar de este análisis que las características físicas y químicas de la película de sulfuro de hierro tienen una influencia directa sobre el proceso general de corrosión del acero API X70 en medios amargos, en cuanto a la conformación física de la película es posible observar que las grietas que se forman en la misma de alguna manera aceleran el proceso de corrosión y por lo tanto no pasivan al metal como en los casos típicos de películas pasivantes en el aluminio y el acero inoxidable.

Para verificar que evidentemente no existen picaduras en la superficie del acero, se realizó un análisis de la superficie después de que la película de FeS fuera removida, utilizando ácido clorhídrico inhibido. Como resultado de esto observó que por debajo de esta película no se formaron picaduras en el acero. A continuación se presentan las fotografías de este análisis para la condición de saturación a $20^\circ C$ en condiciones estáticas y saturación a $60^\circ C$ a 1000rpm.

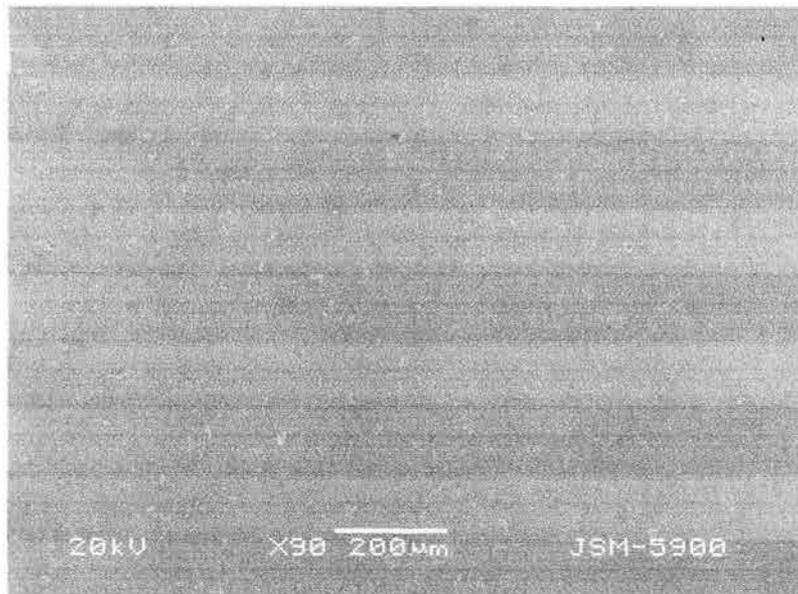


Figura C.16. Apariencia de la superficie del acero API X70, al ser removidos los productos de corrosión (FeS), para la condición de saturación a 20°C en condiciones estáticas 90X.

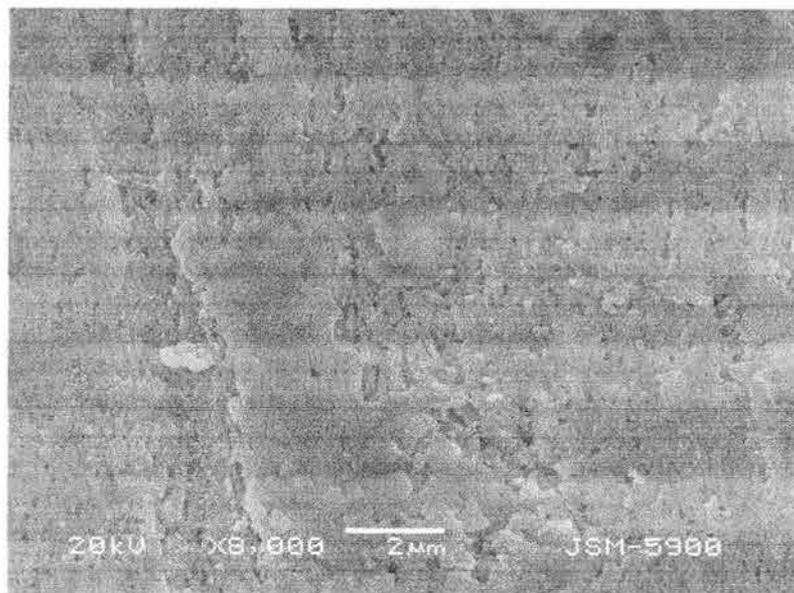


Figura C.17. Apariencia de la superficie del acero API X70, al ser removidos los productos de corrosión (FeS), para la condición de saturación a 20°C en condiciones estáticas, 8000X.

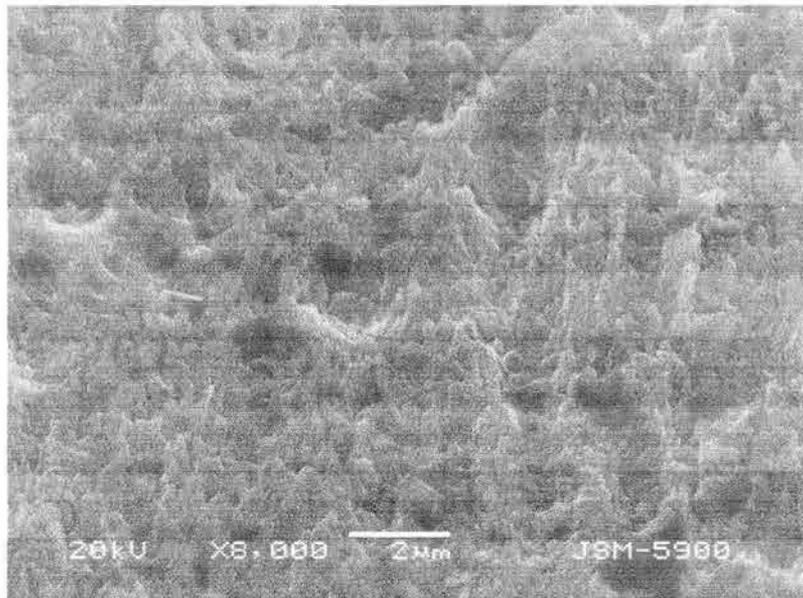


Figura C.18. Apariencia de la superficie del acero API X70, al ser removidos los productos de corrosión (FeS), para la condición de saturación a 60°C, en condiciones de flujo turbulento, 8000X.

Es posible determinar a partir de estas fotografías que no existe evidencia física de la formación de picaduras sobre la superficie del acero y que en condiciones de flujo en la superficie metálica se observa un ataque severo debido a la pérdida de metal por efecto de la corrosión.

APÉNDICE D

D.1. Ácido Sulfhídrico (H₂S)

Efectos del ácido sulfhídrico en la salud

El ácido sulfhídrico es el producto de varios procesos naturales tales como la descomposición bacterial de la materia orgánica y de la actividad geotérmica. Es un componente del petróleo crudo, del gas natural y de los gases volcánicos. Si bien altas concentraciones de H₂S son extremadamente tóxicas, la exposición a bajas concentraciones no esta generalmente asociada con efectos nocivos para la salud. La mayoría de los estudios epidemiológicos no ha demostrado efectos significativos en la salud o el incremento en el riesgo de cáncer entre los trabajadores o residentes expuestos a bajos niveles de H₂S u otros gases que contengan azufre, en base a los mecanismos de la toxicidad del H₂S cualquiera de estos efectos es poco probable.

El primer reporte de la toxicidad del ácido sulfhídrico H₂S apareció en 1713 [183], las descripciones de los efectos tóxico del H₂S son poco claros en la literatura, una revisión de 1984 provee cita un total de 197 artículos en los que se trata el tema y cita una referencia de cerca de 1300 más. Los efectos de prolongadas exposiciones al H₂S de humanos y animales se encuentran bien documentadas.

Fuentes del ácido sulfhídrico

El H₂S se produce en la naturaleza en primer término a través de la descomposición de la materia orgánica por las bacterias [184]. Se desarrollan en aguas estancadas que son bajas en contenido de oxígeno como lo son las ciénagas, los pantanos, canales y en aguas contaminadas. También se produce en lagos y en los sedimentos oceánicos. El H₂S es un componente natural del crudo, del gas natural de los gases volcánicos y de las aguas sulfurosas.

En los humanos, el H₂S se produce por las bacterias de la boca particularmente en casos de enfermedades periodontológicas sin bien los niveles son bajos, se han detectado hasta 24 ppm en el aliento de individuos que se consideran con una adecuada higiene bucal [185]. Por otra parte, el H₂S se produce por bacterias en el intestino grueso.

Se estima que entre 90 y 100 toneladas de H₂S se producen anualmente a partir de fuentes naturales de las cuales son aproximadamente el 95% de la emisión total anual de H₂S [186]. Las concentraciones de H₂S en el aire que proviene de fuentes naturales se estiman entre 0.11 y 0.33 partes por millón, en zonas con actividad geotérmica, los niveles de H₂S son más altos. En Nueva Zelanda por ejemplo en la zona de Rotorua se detectaron concentraciones de entre 0.005 a 3.9 partes por millón. En áreas pantanosas estos niveles pueden ser aún más altos.

D.2. Fuentes antropogénicas de H₂S

El ácido sulfhídrico puede ser liberado hacia la atmósfera como un producto secundario de un número importante de procesos industriales. Se estima que este tipo de fuente produce un total de aproximadamente 3 millones de toneladas de H₂S anualmente [186]. Esta contribución significa el 5% del total de emisiones provenientes de refinerías petroleras, plantas de gas natural, plantas petroquímicas, plantas productoras de azufre, fundidoras de hierro, plantas de tratamiento de aguas pesadas, plantas procesadoras de alimentos, etc.

Por otra parte, la combustión incompleta del carbón, el petróleo o el gas combustible pueden también producir H₂S. Otras fuentes de H₂S se encuentran en las actividades agrícolas en donde las bacterias producen H₂S a partir del abono (estiércol).

La exposición de los humanos al H₂S generalmente ocurre por inhalación y los pulmones son la primera ruta de absorción, la absorción dérmica es limitada y muy poco probable que constituya un riesgo para la salud. Una vez que el H₂S ha sido absorbido por el organismo, puede metabolizarse de tres maneras:

- Mediante la oxidación a sulfuro y la subsiguiente excreción por el riñón. La mayoría del H₂S que se inhala durante una exposición levemente prolongada se elimina de esta manera.
- La segunda forma de eliminar el H₂S absorbido por el organismo es a través de enzimas que eliminan el H₂S producido en el tracto intestinal.
- La tercera ruta es la reacción del H₂S con proteínas que contienen bisulfuro. Estas proteínas participan en un número importante de procesos celulares fundamentales tales como la respiración celular. Se ha comprobado que el H₂S es un inhibidor de la respiración celular más potente que el cianuro [187].

D.3. Efectos del H₂S en los humanos

La tabla D1 resume algunas de las respuestas del humano a la exposición al H₂S [186]. El límite de tolerancia al olor del H₂S es relativamente bajo y se encuentra entre 0.5 a 10 ppm. El olor se vuelve claramente desagradable para la mayoría de los individuos en el intervalo de 3 a 10 ppm y es particularmente agresivo en un intervalo de 20 a 30 ppm. Para estos niveles de H₂S el olor característico del mismo se describe como un olor a “huevo podrido”. Las exposiciones a estos niveles de H₂S no representan ningún riesgo para la salud humana. Sin embargo, se tienen reportes de que algunos individuos presentan irritación de ojos a bajas concentraciones, entre 5 a 10 ppm. A un nivel de 30 ppm el olor del sulfhídrico se describe como “asquerosamente suave” en lugar de “huevo podrido” y aún no se considera intolerable.

A un nivel de 50 ppm, se empiezan a observar los efectos del H₂S en la salud humana en particular si la exposición es prolongada (por más de 40 minutos). Las exposiciones de 50 a 100 ppm causan conjuntivitis con dolor e irritación ocular, lagrimeo excesivo, visión borrosa y la intolerancia a la luz. Estas mismas exposiciones están asociadas con la irritación de las vías respiratorias como la tráquea. La inflamación y la resequedad del tracto respiratorio causa rinitis, faringitis, laringitis, bronquitis y neumonía.

Concentración del H ₂ S (ppm)	Efectos Fisiológicos
0.0005-0.01	Límite de tolerancia al olor
3-10	Desagradable olor
5-10	Irritación ocular en algunos individuos
20-30	Olor fuertemente desagradable
30	El individuo se acostumbra al olor y es difícil que lo perciba como tal
50-100	Irritación de los ojos y el tracto respiratorio
100-200	Fatiga olfativa
150	Parálisis del nervio olfativo
200	Irritación extrema de los ojos y garganta
250-500	La exposición prolongada causa edema pulmonar
500	Ansiedad, dolor de cabeza, mareos, amnesia, desmayo
700-900	Rápida inconsciencia, cese de la respiración, muerte en un lapso de 15 minutos
1000	Colapso inmediato, parálisis respiratoria, parálisis neural, muerte en pocos minutos

Tabla D.1. Respuestas del humano a la exposición al H₂S.

La fatiga olfativa ocurre rápidamente en concentraciones de 100 a 200 ppm. La parálisis del nervio olfativo ocurre a partir de 150 ppm y para 200 ppm se tiene la irritación de los ojos y la garganta. La exposición prolongada de 250 a 500 ppm causa inflamación de los alvéolos lo cual conduce al desarrollo del edema pulmonar. El H₂S es un potente inhibidor de la respiración celular, de tal forma que, el efecto letal de las altas concentraciones se le atribuye al efecto que tiene sobre el sistema nervioso.

En concentraciones superiores a las 200 ppm el H₂S actúa como un depresor del sistema nervioso. La exposición al H₂S en niveles de hasta 500 ppm resulta en ansiedad, dolor de cabeza, mareo, amnesia y hasta la pérdida del sentido. De 700 a 900 ppm produce una rápida pérdida del sentido con un paro respiratorio y hasta la muerte en un lapso no mayor a 15 minutos. Finalmente, por arriba de 1000 ppm produce un colapso inmediato, parálisis respiratoria y neural y la muerte en pocos minutos.

Debido a su rápida oxidación, el H₂S no se considera un veneno acumulativo, se ha reportado que concentraciones de 20 ppm pueden ser toleradas por periodos de tiempo largos sin que se presenten efectos nocivos en la salud. No existen muchos datos que relaciones la exposición prolongada a bajos niveles de H₂S y sus efectos en la salud humana.

D.4. Estudios epidemiológicos

Como un esfuerzo por entender mejor los efectos potenciales relacionados con las exposiciones prolongadas a bajos niveles de H₂S se han llevado a cabo numerosos estudios epidemiológicos a fin de examinar la incidencia de enfermedades en grupos específicos de población, la mayoría de estos estudios se han enfocado a las comunidades que se encuentran cercanas a las refinerías de gas (en EU.), que emiten gases con altos contenidos de dióxido de azufre.

En base a estos estudios no existe ninguna evidencia que indique que la exposición a estos niveles bajos de H₂S esté asociada con efectos nocivos en la salud como el cáncer, disfunciones respiratorias, cardiovasculares u otro tipo de enfermedad, en México no se tiene ningún reporte de este tipo de estudios a pesar del alto nivel de contaminación que se tiene por efecto de las industrias que producen H₂S como producto secundario (refinerías, fundidoras, plantas de gas, etc.).

En resumen, el H₂S es un gas altamente tóxico a elevadas concentraciones debido a su habilidad para inhibir ciertas enzimas y proteínas claves para la respiración celular. Los síntomas de la exposición al H₂S van desde la irritación ocular en individuos sensibles a partir de 5 a 10 ppm hasta la parálisis respiratoria y el colapso nervioso en niveles de 1000 ppm o mayores.

Conclusiones

En la valoración electroquímica del acero API 5L X70 en términos de su comportamiento frente a la corrosión, inmerso en un electrolito de 3% de NaCl en presencia de ácido sulfhídrico, H₂S, es posible hacer las siguientes conclusiones:

Condiciones estáticas (sin agitación mecánica)

- El efecto del ácido sulfhídrico sobre la corrosión del acero API X70, es incrementar los valores de la densidad de corriente de corrosión i_{corr} y por lo tanto los valores de corrosión del mismo. En términos generales, a medida que la concentración de H₂S aumenta, la resistencia a la polarización del sistema disminuye, al inicio del proceso de corrosión (primeras horas de exposición), encontrándose que los valores de corrosión más altos que se calcularon corresponden a la concentración de 2550ppm de ácido sulfhídrico. Esta tendencia puede explicarse en términos de la concentración del H₂S y por lo tanto de la concentración del protón, el cual, tiene un papel importante en la demanda de electrones para la reducción del mismo.
- La formación de una película de FeS (mackinawita), sobre la superficie del acero esta bien documentada. Prácticamente ningún autor propone que esta película sea pasivante o que proteja al acero contra la corrosión. En el presente trabajo, debido a las características evaluadas de la película de FeS que se forma y a los elevados valores de velocidad de corrosión que se obtienen se determinó que la naturaleza de esta película efectivamente es no-protectora para el acero. A pesar de que los valores de velocidad de corrosión disminuyen respecto del tiempo de inmersión (R_p e Impedancia), lo cual indicaría que la película de FeS de alguna manera “impide” el paso de especies hacia o desde el electrodo, éstos son muy altos, por lo tanto, la película no puede considerarse como protectora ya que en ningún momento existe un verdadero estado de pasivación. En presencia de cloruros, si la naturaleza de la película de FeS fuese protectora, podría darse el caso de que se generaran picaduras, lo cual, de acuerdo al análisis de los resultados de la técnica de ruido y de la evidencia física presentada en el apéndice A, no es el caso para el sistema estudiado.
- El efecto del incremento de la temperatura (de 20 a 60°C), en el sistema de estudio para las condiciones con H₂S, quedó claramente marcado en los elevados valores de velocidad de corrosión obtenidos para esta condición. Al igual que en el caso a 20°C los valores más altos se calcularon para la condición de 2550ppm.
- El proceso de corrosión del acero API X70 en una solución de 3% de NaCl y en presencia de H₂S en condiciones estáticas se lleva a cabo mediante dos procesos de acuerdo a los resultados obtenidos mediante la técnica de Impedancia Faradaica:

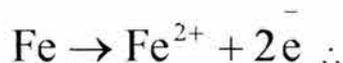
A altas frecuencias tiene lugar la disolución de acero (Fe), caracterizado por un proceso de transferencia de carga, en tanto que a bajas frecuencias sucede un proceso controlado por difusión del ion Fe²⁺ [28] a través de la capa de FeS formada sobre la

superficie del acero, caracterizado por una pendiente positiva $\approx 45^\circ$ conocida como resistencia de Warburg. Por lo tanto el mecanismo de corrosión propuesto para condiciones estáticas es el siguiente:

En solución se tiene la disociación del H_2S :



La anódica propuesta:

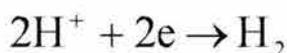


La reacción global que implica el consumo de Fe^{2+} es:



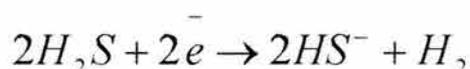
Mediante esta reacción, la película de sulfuro de hierro FeS (mackinawita) incrementa su espesor respecto al tiempo.

La reacción catódica:



Experimentalmente, lo primero que se realiza es la preparación de la solución de H_2S , de tal manera que cuando se introduce el metal, el H_2S ya se ha disociado parcialmente y la cantidad de HS^- que se tiene en solución es la que reacciona con el Fe^{2+} proveniente del electrodo de acero. Por otra parte, dada la alta concentración molar de H_2S sin disociarse (al menos para la condición de saturación), es posible que en condiciones estáticas el H_2S participe también en la reacción de reducción ya sea aportando protones o bien siendo reducido por los electrones que son liberados por el metal. Por lo que una segunda reacción de reducción sería:

Reacción catódica (alternativa):

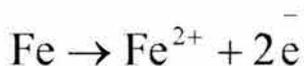


Respecto al tipo de corrosión, mediante el análisis de los datos obtenidos con la técnica de ruido electroquímico y con la ayuda de las técnicas de análisis de superficie: Rayos-X y Microscopia electrónica de barrido, MEB, se determinó que: el tipo de corrosión para el acero API X70 en medios amargos es de "naturaleza mixta".

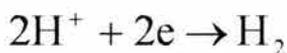
Condiciones de Flujo turbulento ($Re \approx 7100$)

- El efecto del flujo sobre los valores de la velocidad de corrosión no se refleja claramente para la condición de saturación a 20°. La temperatura (60°C) parece ser la variable más importante para esta condición, la cual presenta los valores más altos para este parámetro.
- El mecanismo de corrosión para las condiciones de flujo es el mismo que se propone para las condiciones estáticas ya que en una primera aproximación obtenida mediante las curvas de Tafel a diferentes velocidades de rotación para el ECR el proceso anódico propuesto no es sensible a la velocidad de rotación del ECR. Por lo que se tiene:

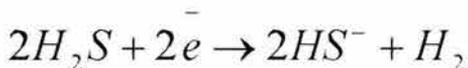
Reacción anódica:



Reacción catódica:



Reacción catódica (alternativa):



En este caso el proceso catódico se evaluó de acuerdo al análisis propuesto por Mendoza [164] mediante el cual, es posible determinar la(s) reacción(es) que contribuyen a la corriente catódica, como lo son la reducción del protón o bien del H₂S. En base a los resultados obtenidos mediante este análisis se determinó que la reacción que contribuye principalmente a la corriente catódica es debida “principalmente” a la reducción del protón. Los valores para la corriente catódica por efecto de la reducción del H₂S son muy altos y por lo tanto no tienen contribución en el proceso catódico.

- Para esta condición de estudio, el proceso de corrosión del acero esta controlado por difusión, y tiene una dependencia prácticamente lineal respecto de la velocidad de rotación del ECR, y puede ser descrito en términos de los números adimensionales de Schmidt, Sherwood y Reynolds, los cuales muestran que la densidad de corriente catódica (a 20 °C), y el coeficiente de transferencia de masa, k , varían linealmente con la velocidad del ECR de acuerdo a la ecuación de Eisenberg, para un proceso controlado por transferencia de masa.
- Para las condiciones con flujo turbulento, la $i_{corr} < i_{cat}$, con lo cual la $i_{cat\ total}$ será $\approx i_{corr} + i_{activación}$.

- Para ambas condiciones de estudio (estáticas y dinámicas), se comprobó mediante las técnicas de análisis superficial de R-X y MEB que el producto de corrosión que se forma en la superficie del acero es la fase de FeS conocida como “Mackinawita”, sin embargo, para la condición de saturación a 60°C (en condiciones estáticas), también se identificó una segunda fase de FeS (Ver apéndice D), correspondiente al FeS cúbico [11].
- La velocidad de rotación del ECR promueve la formación de la película de FeS (Ver apéndice D), al menos para las primeras horas de prueba lo cual, posiblemente justifique los valores de corrosión calculados para la condición de saturación y 1000rpm a 20°C, Sin embargo, esta película no puede considerarse como protectora.

Referencias Bibliográficas

- [1] Bruce, D. C. *Corrosion* **35**(1979)3.
- [2] Ewing, S.P. *Corrosion* **11**(1955)497t.
- [3] Bond, D.C. and Marsh, G.A. *Corrosion* **6**(1950)22.
- [4] Macdonald, D.D. Roberts, B. and Hyne J. B. *Corr. Sci.* **18**(1978)411.
- [5] Foroulis, Z.A. *Corrosion Prevention & Control*, August (1993). pp. 84-89.
- [6] Donald W.S. and James E.B. *Corrosion* **15**(1959)299t.
- [7] Tewari, P.H., Bailey, M.G. and Campbell A.B. *Corr. Sci.* **19**(1979)573-585.
- [8] Pound, B. G. Abdurrahman, M.H. Glucina, M.P. Wright, G.A. and Sharp, R.M. *Aust. J. Chem.* **38**(1985)1133-1140.
- [9] Ramanarayanan, T.A. and Smith, S.N. *Corrosion* **46**(1990)1.
- [10] Smith, S.N. 12th NACE international Corrosion Congress. Houston, Texas. September 1993.
- [11] Wikjord, A.G., Rummery, T.E. Doern, F.E. and Owen D.G. *Corr. Sci.* **20**(1980)651.
- [12] Tewari, P. H. and Campbell, A. B. *Can. J. Chem.* **57**(1979)188.
- [13] Shoesmith, D.W., Taylor P. M. Bailey, G. and Owen, D. G. *J. Electrochem. Soc.* **127**(1980)5.
- [14] Pound, B.G, Glucina M.H. Wright G.A. and Sharp, R.M. *Corrosion* **45**(1989)5.
- [15] Meyer, F. H., Riggs, O.L., McGlasson, R.L. and Sudbury, J.D. *Corrosion* **14**(1958)109t.
- [16] Milton C., *Corrosion* **22**(1966)7.
- [17] Berner R.A. *Science* **137**(1962)669.
- [18] Berner, R.A. *Am. J. Sci.* **265**(1967)773-785.
- [19] Berner, R.A. *Geochim. Cosmochim. Acta* **27**(1963)563-575.

- [20] Médicis R., *Science* **170**(1970)1191.
- [21] Berner, R.A. *J. Geol.* **72**(1964)293-306.
- [22] Takeno S., Zoka, H. and Niihara, T. *Am. Mineralogist* **55**(1970)1639-1649.
- [23] Pound, B.G, Wright G.A. and Sharp, R.M. *Aus. J. Chem.*, **38**(1985)1133-1140.
- [24] Morse, J.W., Conwell, F.J. and Rickard, D. *Earth Science Reviews* **24**(1987)1.
- [25] Ogundele, G.I. and White W.E. *Corrosion* **42**(1986)7.
- [26] Morris D.R., Sampaleanu L.P. and Veysey D.N.. *J. Electrochem. Soc.* **127**(1980)6.
- [27] Param H. Tewari, Allan B. Campbell. *J. Phys. Chem.* **80**(1976)17.
- [28] Vedage, H., Ramanarayanan, T.A., Mumford, J.D. and Smith, S.N. *Corrosion* **49**(1993)2.
- [29] Ma, H., Cheng, X., Li, G., Chen,S., Quan, Z., Zhao, S. And Niu, L. *Corr. Sci.* **42**(2000)1669.
- [30] H.Y. Ma, Cheng X.L., Chen S.H., Li G.Q., Chen X., lei S.B., and Yang H.Q.. *Corrosion* **54**(1998)8.
- [31] Ma, H. Cheng X. Li G., Chen S., Quan Z., Zhao S. and Niu L. *Electrochim. Acta* **39**(1994)731.
- [32] Ma, H. Cheng X.L , Chen S.H, Chao W., Zhang J. And Yang H. *J. Electroanal. Chem.* **451**(1998)11-17.
- [33] Cheng X.L., Ma H.Y., Zhang J.P., Chen S.H and Yang H.Q. *Corrosion* **54**(1998)5.
- [34] Ma H.Y., Chen S. Quan Z. Zhao S. and Niu *Corr Sci.* **42**(2000)299-311.
- [35] LaQue, F.L. *J. Electrochem. Soc.* **116**(1969)73.
- [36] Poulson, B. *Corr, Sci.* **23**(1983)4.
- [37] Eisenberg, M., Tobias, C.W. and Wilke C.R. *J. Electrochem. Soc.* **101**(1954)6.
- [38] Brunner, Z. *Physik. Chem.* **47**(1904)56.
- [39] Gabe, D.R. *J. Appl. Electrochem.*, **4**(1974)91.
- [40] Gabe, D.R. and Walsh, F.C. *J. App. Electrochem.* **13**(1983)3-21.

- [41] Ávila, M.J. y Genescá, J.Ll. "Cinética y termodinámica de un proceso de corrosión". Corrosión, CFE, LAPEM, Irapuato, 1986.
- [42] Jones, D.A. "Principles and Prevention of Corrosion", Second edition. Prentice Hall, New Jersey, 1996.
- [43] Wagner, C. and Traud, W. *Z. Electrochem.*, **44**(1938)391.
- [44] Stern, M. and Geary, L. *J. Electrochem. Soc.*, **104**(1957)1.
- [45] Stern, M. *J. Electrochem. Soc.*, **104**(1957)9.
- [46] Stern, M. *J. Electrochem. Soc.*, **104**(1957)11.
- [47] Butler, J.A.V. *Trans. Faraday Soc.*, 19(1924)729. Erdey-Grúz and Volmer, M. *Z. Physik. Chem.*, **150A**(1930)203.
- [48] Leroy, R.L. *Corrosion* **29**(1973)272.
- [49] Leroy, R.L. *J. Electrochem. Soc., Corrosion* **124**(1977)1006.
- [50] Bandy, R. and Jones, D.A. *Corrosion* **32**(1977)126.
- [51] Rodríguez Gómez F.J. Resistencia a la Polarización, "Técnicas Electroquímicas para el control y estudio de la corrosión", XVI Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, Querétaro, 23 Mayo 2001.
- [52] Macdonald, D.D. and McKubre, C.H. "Electrochemical Impedance Techniques in Corrosion Science", ASTM STP 727, F. Mansfeld and Ugo Bertocci, Eds. 1981, pp.110-149.
- [53] Epelboin, I., Gabrielli, C., Keddam, M. and Takenouti, H. "Alternating-Current Impedance Measurements Applied to Corrosion Studies and Corrosion-Rate Determination", ASTM STP 727, F. Mansfeld and Ugo Bertocci, Eds. 1981, pp.150-166.
- [54] Stephen, W. "Electrochemical Corrosion Testing", Pair O'Docs Publications. Racine, Wisconsin, USA, 1994.
- [55] Gileadi, Eliezer. "Electrode Kinetics for chemists". Wiley-VCH, 1993.
- [56] EIS Theory, Gamry, instruments. Technical Note, 1990.
- [57] Randless, J.E.B. *Disc. Faraday Soc.*, **1**(1947)11.
- [58] Warburg, E. *Ann. Physik*, **67**(1899)493; **6**(1901)125.
- [59] Walter, G.W. *Corr. Sci.* **26**(1986)9.

- [60] Scantelbury, J.D., Ho, K. N. and Eden, D.A. “*Impedance Measurements on Organic Coatings on Mild Steel in Sodium Chloride Solutions*”, ASTM STP 727, F. Mansfeld and Ugo Bertocci, Eds. 1981, pp.187-1197.
- [61] MacDonald, J.R. “*Impedance Spectroscopy*”, Emphasizing Solid Materials and Systems, John, Wiley & Sons, Caps. I,II, IV, 1987.
- [62] Macdonald, D.D. “*Transient Techniques in Electrochemistry*”. Plenum Press, New York, 1977.
- [63] Cottis, R.A. and Llewellyn, A. “*Electrochemical Noise*”, Lecture Notes, UMIST, 2000.
- [64] Dawson, J.L. “*Electrochemical Noise Measurement: The Definitive In-Situ Technique for Corrosion Applications?*”. ASTM STP 1277, Kearns, J.R., Scully, R.J. and Dawson, J.L. Eds., 1996. pp.3-35.
- [65] Cottis, R.A., Turgoose, S. and Mendoza-Flores, J. “*Effects of Solutions Resistance on Electrochemical Noise Measurements: A theoretical Analysis*”, Corrosion and Protection Centre, UMIST, 1994.
- [66] Monticelli, C, Brunoro, G. Frignani, A. and Trabanelli, G. *J. Electrochem. Soc.*, **139**(1992)3.
- [67] Cheng, Y.F. and Luo, J.L. *Br. Corros. J.*, **35**(2000)2.
- [68] Bertocci, U., Gabrielli, C, Huet, F. and Keddam, M. *J. Electrochem. Soc.*, **144**(1997)1,I.
- [69] Bertocci, U., Gabrielli, C, Huet, F. Keddam, M. and Rosseau, P. *J. Electrochem. Soc.*, **144**(1997)1,II.
- [70] Bertocci, U., and Huet, F. *J. Electrochem. Soc.*, **144**(1997)8,III.
- [71] Gautier, *Earth Science reviews*, **24**(1987)1-42.
- [72] Beijerink, W.M. *Bakteriol., Abt. I*, **1**(1895)40-59; 104-114.
- [73] Doss, B. *Mineral Geol., Paleontol.*, Abt. **A33**(1912)662-713.
- [74] Allen E.T. Crenshaw, J.L. Johnson, J. and Larsen E.S. *Am. J. Sci.* **33**(1912)169.
- [75] Douabul, A.A. and Riley, J.P. *Deep-Sea Res.*, **26**(1979)259-268.
- [76] Millero, F.J. and Schreiber, D.R. *Am. J. Sci.*, **287**(1982)1508-1550.
- [77] Almgren, T. and Hagstrom, I. *Water Res.*, **8**(1974)395-400.
- [78] Turmanova, T.A. Mischenko, K.P. and Flis, I.E. *Zh. Neorg. Khim.*, **2**(1957)1990-1997.

- [79] Loy, H.L. and Himmelblau, D.M. *J. Phys. Chem.* **65**(1961)264-267.
- [80] Ringbom, A. "Solubility of Sulfides", Report to Anal. Sect. IUPAC, 1953.
- [81] Bruner, L. and Zawadki, J. *Z. Anorg. Chem.* **65**(1909)136-151.
- [82] Ellis, A. J. and Golding, R.M. *J. Chem. Soc.*, **25**(1959)127-130.
- [83] Goates, J.R. *J. Am. Chem. Soc.*, **74**(1952)835-836.
- [84] Kubli, H. *Helv. Chim. Acta.* **29**(1946)1962-1973.
- [85] Khodakovskii, I.L. Zhogina, V.V. and Ryzenko, B.N. *Geokhimiya* **7**(1965)827-833.
- [86] Wright, R.H. and Maass, O. *Can. J. Res.*, **6**(1932)588-595.
- [87] Latimer, W.M. "Oxidation Potentials", Prentice Hall, 2nd edition, New York, 1952.
- [88] Goldhaber, M.B. and Kaplan, I.R. *Mar. Chem.*, **9**(1980)95-113.
- [89] Konopik, N. and Lebrél, O. *Monatsh.* **80**(1949)781-787.
- [90] Widmer, M. and Schwarzenbach, G. *Helv. Chi. Acta.*, **47**(1964)266-271.
- [91] Ellis, A. J. and Milestone, N.B. *Geochim. Cosmochim. Acta* **31**(1967)615-620.
- [92] Giggenbach, W. *Inorg. Chem.*, **10**(1971)1333-1338.
- [93] Knox, J. *Z. Electrochem.*, **12**(1906)477-481.
- [94] Maronny, G. *Electrochim. Acta* **1**(1959)58-69.
- [95] Muhammad, s.S. and Sundarahn, E.V. *J. Sci. Indian Res.*, **20B**(1961)16-18.
- [96] Boulegue, J. and Michard, G. *Geochim. Cosmochim. Acta* **41**(1977)1751-1758.
- [97] Ward, J.C. *Rev. Pure Appl. Chem.* **20**(1970)175-206.
- [98] Rickard, D.T. *Am. J. Sci.*, **274**(1974)941-952.
- [99] Kornicker, L. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **32**(1968)397-414.
- [100] Sweeney, R.E. and Kaplan, I.R. *Geology* **68**(1973)618-634.
- [101] Milton, C. and Milton, D.J. *Econ. Geol.* **53**(1958)426-447.
- [102] Kuovo, O. *Am. Mineral* **48**(1963)511-524.

- [103] Taylor, P. and Finger, L.W. *Geology* **68**(1971)318-322.
- [104] Rickard, D.T. *Am. J. Sci.*, **275**(1975)636-652.
- [105] Clark, AH. and Clark, AM. *Can. J. Chem.* **49**(1971)691-698.
- [106] Skinner, B.J. and Erd, R.C. *Am. Mineral* **49**(1964)543-555.
- [107] Doyle, R.W. *Am. J. Sci.*, **266**(1968)980-984.
- [108] Taylor, P. *Am. Mineral* **65**(1980)1025-1029.
- [109] MacDonald, D.D. and Hyne, J.B. "The Thermodynamics of the Iron/Sulfide/Water System", Atomic Energy of Canada Ltd, Report AECL-5811, 1979.
- [110] Chang, P., "Fluid mechanics", Iowa State University Press, Ames. Iowa USA, 1979.
- [111] Eisenberg, M. *J. Electrochem. Soc.*, **99**(1952)12.
- [112] Weber, H.F. *Wied. Ann.*, **7**(1879)539.
- [113] Sand, H.J.S. *Z. Physic. Chem.*, **35**(1900)641.
- [114] Nernst, W. *Z. Physic. Chem.*, **47**(1904)52.
- [115] Bruner E. *Z. Physic. Chem.*, **47**(1904)56.
- [116] Glasstone, S. "*Electrolytic Oxidation and Reduction*", Chapman and Hall, Ltd., London, 1935. pp.81-85.
- [117] Eucken, A. *Z. Elektrochem.*, **38**(341)1932.
- [118] Levich, G. V. "*Physicochemical hydrodynamics*". Prentice Hall, Englewood cliff, NJ, 1962.
- [119] Gabe D.R. *J. Appl. Electrochem.*, **4**(1974)91.
- [120] Operkar F y Beran P. *J. Electroan. Chem.*, **69**(1976)1.
- [121] Swalheim D.A. *Trans. Electrochem. Soc.*, **86**(1944)395.
- [122] Gabe, D.R., Wilcox, G.D., González-García, J. and Walsh, F.C. *J. Appl. Electrochem.*, **28**(1998)759-780.
- [123] American Petroleum Institute, *Standard API 5L Line pipe*, 2000.

- [124] ASTM Standard E112, 1985.
- [125] Mortimer, C.E. "Química". Grupo editorial Iberoamérica, 1983.
- [126] Comunicado interno del IMP, 2000.
- [127] Oldham, K.B. and Mansfeld, F. *Corrosion* **27**(1971)10.
- [128] Mansfeld, F. ASTM G01.11. "Polarization resistance measurements" –Experimental procedure an evaluation of test data".
- [129] Mansfeld, F. *Corrosion* **29**(1973)10.
- [130] Hladky, K. Callow, L.M. and Dawson, J.L. *Br. Corros. J.*, **15**(1980)1.
- [131] Mansfeld F. *Corrosion* **36**(1981)5.
- [132] G.J. Brug, A.L. Van Den Eden, M. Sluyters-Rehbach, and J.H. Sluyters. *J. Electroanal. Chem.*, **176**(1984)275-295.
- [133] Hsu, C.H. and Mansfeld, F. *Corrosion* **57**(2001)9.
- [134] Hausler, R.H. *Corrosion* **28**(1972)1.
- [135] Iverson, P. W. *J. Electrochem. Soc.*, **115**(1968)6.
- [136] Gabrielli, C. and Keddam, M. *Corrosion* **48**(1992)10.
- [137] Legat, A. and Zevnik, C. *Corr. Sci.* **35**(1993)5.
- [138] Dvoracek L. M. *Corrosion* **32**(1976)2.
- [139] Lee, C.C. and Mansfeld F. *Corr. Sci.* **40**(1998)6.
- [140] Mansfeld, F. Han, L.T., and Lee, C.C. *Corr. Sci.* **39**(1997)2.
- [141] Roberge, P.R. Beaudoin, R. and Sastri, V. *Corr. Sci.* **29**(1989)10.
- [142] Mansfeld, F. Han, L.T., and Lee, C.C. *J. Electrochem. Soc.* **143**(1996)12.
- [143] Mansfeld, F. and Xiao, H. *J. Electrochem. Soc.* **140**(1993)8.
- [144] Bertocci, U., Frydman, C., Gabrielli, C. Huet, F. and Keddam, M. *J. Electrochem. Soc.*, **145**(1998)8.
- [145] Searson, P.C. and Dawson, J.L. *J. Electrochem. Soc.*, **135**(1988)8.

- [146] Mansfeld, F., Lee, C.C. and Zhang, G. *Electrochim. Acta* **43**(1998)3-4.
- [147] Bertocci, U. *J. Electrochem. Soc.*, **128**(1981)3.
- [148] Montello, C. Brunoro, G., Frignani, A. and TrabANELLI, G. *J. Electrochem. Soc.*, **139**(1992)3.
- [149] Uruchurtu, J.C. and Dawson, J.L. *Corrosion* **43**(1987)19.
- [150] Cottis, R.A. and Turgoose, S. “*Electrochemical Impedance and Noise*”, Corrosion Testing Made Easy, NACE 1999.
- [151] Cottis, R.A. *Corrosion* **57**(2001)3.
- [152] Adams, Neal Aubrey K and Ingram L. *Petroleum Engineer International*, 1980.
- [153] Bond D.C. and Marsh G.A. *Corrosion* **6**(1950). pp.22-28.
- [154] Hladky, K and Dawson, J.L. *Corr. Sci.* **21**(1980)4.
- [155] Hladky, K and Dawson, J.L. *Corr. Sci.* **22**(1982)4.
- [156] Hashimoto M, and Miyajima, S. *Corr. Sci.* **33**(1992)6.
- [157] Legat, A. and Dolecek, V. *Corrosion* **51**(1995)4.
- [158] Mansfel F. *Corrosion* **55**(1999)10.
- [159] Eden, D.A. “*Electrochemical Noise--The first two octaves*”, Corrosion/98, paper No. 386. (Houston, TX: NACE International, 1998).
- [160] Bertocci, U. Gabrielli, C. Huet, F. and KeddAM, M. *J. Electrochem. Soc.*, **144**(1997)1.
- [161] Bertocci, U. Gabrielli, C. Huet, F. KeddAM, M. and Rousseau, P. *J. Electrochem. Soc.*, **144**(1997)1.
- [162] Bertocci, U and Huet, F. *J. Electrochem. Soc.*, **144**(1997)8.
- [163] Scdmitt, G. and Rothmann, B. *Werkstoffe und korrosion* **28**(1977)154-162.
- [164] Mendoza-Flores J. “*Kinetic studies of CO₂ corrosion processes under turbulent flow*”. Tesis doctoral, Universidad de Manchester, Inglaterra, 1995.
- [165] Perry, H.J. “*Chemical Engineers' Handbook*”, McGraw Hill, Third edition, 1950. p 540.

- [166] Cecil, C. and Perry, H.J. "*Chemical Engineers' Handbook*", McGraw Hill, Fifth edition, 1973. 3-225
- [167] Arnold, H.J. *J. Am. Chem. Soc.* **52**(1930)3937-3955.
- [168] Weast, R.C. Astle, M.J. "*CRC of Chemistry and Physics*", 63rd ed. CRC Press Inc. 1983, USA.
- [169] Atkins, P.W. "*Physical Chemistry*", 5th edition, Oxford University Press, 1994.
- [170] Silverman D.C. *Corrosion* **40**(1984)5.
- [171] Silverman D.C. *Corrosion* **44**(1988)1.
- [172] Nestic S., Solvi G.T., and Enerhaug J. *Corrosion* **51**(1995)10. pp. 773-787.
- [173] Efirid K.D., Wright E.J., Boros, J.A. and Hailey, T.G. *Corrosion* **49**(1993)12. pp. 992-1003.
- [174] Silverman D.C. *Corrosion* **42**(1986)1.
- [175] Kappesser, R. Corner, I. and Greif, R. *J. Electrochem. Soc.* **118**(1971)12.
- [176] Poulson B., *Corr. Sci.* **35**(1993)1-4. pp. 655-665.
- [177] Holser, R. A. , Prentice G. and Pond R.B. *Corrosion* **46**(1990)9.
- [178] Ellison, B.T. and Schmeal, W.R. *J. Electrochem. Soc.* **125**(1978)4.
- [179] Mahato. B.K. Cha, C.Y. and Shemilt, L.W. *Corr. Sci.* **20**(1980)421-441.
- [180] Shemilt, L.W., Cha, C.Y., Fiadzigbe, E. and Ponter, A.B. *Corr. Sci.* **20**(1980)443-455.
- [181] Wilke C.R. Eisenberg, M., and Tobias C.W. *J. Electrochem. Soc.* **100**(1953)11.
- [182] Stern, M. *J. Electrochem. Soc.*, **104**(1957)10.
- [183] Reiffenstein, R.J. et al., "Toxicology of Hydrogen sulfide", *Ann. Rev. Pharmacol. Toxicol.* **109**(1992).
- [184] Alexander, M. "*Microbial Formation of Environmental Pollutants*", *Adv. Appl. Microbiol.* **1**(1974)18.
- [185] Solis-Gaffar, M.C. "*Instrumental Evaluation of Mouth Odor in a Human Clinical Study*", *J. Dent. Res.* **54**(1975)351.

- [186] Beauchamp, R.O. et al. "A Critical Review of the literature on Hydrogen sulfide Toxicity". CRC, *Crit. Rev. Toxicol.* **13**(1984)25.
- [187] Chance, B. "High and Low energy states of Cytochromes I, in Mitochondria". *J. Biol. Chem.* **241**(1966)4567.
- [188] Health effects of H₂S Geothermal Resources, Council Transactions, **20**(1996)37-40.
- [189] Uhlig, H.H. "*Corrosion and Corrosion Control*", Second edition. John Wiley & Sons, New York, 1971.
- [190] Bard, A.J. and Faulkner, L.R. "Electrochemical methods", Fundamental and Applications. John Wiley & Sons, New York 1980.
- [191] Bockris, J. O'M. and Reddy, A.K. "Electroquímica Moderna", Ed. Reverté, Vol. 1. Barcelona, 1978.
- [192] Bockris, J. O'M. and Reddy, A.K. "Electroquímica Moderna", Ed. Reverté, Vol. 2. Barcelona, 1980.
- [193] Macdonald, J.R. "*Impedance Spectroscopy*", Emphasizing solid materials and systems. John Wiley & Sons, New York 1987.
- [194] Schmitt, G. *Corrosion* **47**(1991)4.
- [195] Shalaby, H.M., Attari, S., Riad, W.T and Gouda V.K. *Corrosion* **48**(1992)3.
- [196] Mackides, A.C. and Hackerman, N. *J. Electrochem. Soc.* **105**(1958)3.
- [197] Martin, R.L. and Annand, R.R. *Corrosion* **36**(1981)5.
- [198] Satyanarayana, G. *Corrosion* **37**(1981)11.
- [199] Little, B.J. *Corrosion* **56**(2000)11.
- [200] Szyprowski, A.J. *Corrosion* **59**(2003)1.
- [201] Bertocci, F. Huet, F. Jaoul, B. and Rousseau, P. *Corrosion* **56**(2000)7.
- [202] Szklarska-Smialowska, Z. *Corrosion* **27**(1971)6.
- [203] Ferreira, M.G.S. and Dawson, J.L. *J. Electrochem. Soc.* **132**(1985)4.
- [204] Fryt, M.E. Vides, V.S. Smeltzer, W.W. and Kirkaldy, J.S. *J. Electrochem. Soc.* **126**(1979)4.

- [205] Bard, J.A. "*Electroanalytical chemistry*", A series of advances. Vol. 4. Marcel Dekker, Inc. New York, 1970.
- [206] Huang, H-H., Tsai, W-Ta. and Lee, J-T. *Electrochim. Acta* **41**(1996)7/8.
- [207] Skinner, D.R. "*Petroleum Engineering*", Vol. 1-3. Reservoir, Engineering, Drilling, Well Completions. Gulf Publishing company, Houton Texas, 1981.
- [208] Petrocelli, J.V. *J. Electrochem. Soc.* **98**(1951)5.
- [209] Grahame C.D. *J. Electrochem. Soc.* **99**(1952)12.
- [210] Chilton, T.H. and Colburn, A.P. *Ind. Eng. Chem.* **26**(1934)11.
- [211] Wagner, C. *J. Electrochem. Soc.* **95**(1949)4.