



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MEXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA**

FACULTAD DE QUÍMICA

**COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE
UN INHIBIDOR DE CORROSIÓN TIPO AMINA
CUATERNARIA EN AGUA DE MAR SINTÉTICA.**

T E S I S

QUE PARA OBTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN INGENIERÍA

C. CONOCIMIENTO: ING QUÍMICA – C. DISCIPLINARIO: CORROSIÓN

P R E S E N T A :

ING. CARLOS ALBERTO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ

TUTOR:

JOAN GENESCÁ LLONGUERAS



2006



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

Presidente: Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez
Vocal: M. en C. Antonio Huerta Cerdán
Secretario: Dr. Rubén César Vásquez Medrano
1er Suplente: Dr. Tezozómoc Pérez López
2do Suplente: Dr. Armando Ortiz Prado

Sitio donde se desarrollo el tema:

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

Edificio "D"

Departamento de Ingeniería Metalúrgica

Laboratorio de Corrosión

Asesor: Dr. Joan Genescá Llongueras

Sustentante: Carlos Alberto González Rodríguez

DEDICATORIAS

CON MUCHO CARIÑO DEDICO ESTE TRABAJO

A mis padres

Sra. Ma. de la Luz Rodríguez Carrillo

Sr. Daniel González Baderas

Que se han dedicado su vida con empeño y paciencia en mi formación como ser humano. Agradezco el infinito amor con el que han sabido encausarme, siendo los pilares de mi fortaleza y un ejemplo de perseverancia y de vida.

A mis hermanas:

Liliana y Lorena González Rodríguez

Que con ellas he conjuntado todos los momentos alegres y amargos que han conformado nuestra vida.
Gracias por ser como son.

En especial en memoria de mi hermana:

Ricarda Luz Daniela González Rodríguez

Por enseñarme a luchar hasta el final y nunca rendirse,
a ti gran mujer que integraste la fuerza a la familia en los momentos más críticos, y por enseñarme a valorar lo que tengo.
Mujer hermosa te llevo de estandarte, se que tú eres mi ángel, gracias hermanita muchas gracias por lo que regalaste a nuestra familia. Te amo mucho Dany.

A mi amada novia:

Griscelda Zamora Duarte

Por ser la inspiración que me lleva a la realización de mis objetivos, y que logras calmar mis tempestades, por ser la mujer que amo y con quien quiero compartir mi vida.

A todos aquellos que han estado cerca de mi y que juntos hemos hecho nuestras vidas.

AGRADECIMIENTOS

A la máxima casa de estudios la Universidad Nacional Autónoma de México

Institución a la que pertenezco y que represento con mucho orgullo

A mi asesor de tesis

Dr. Joan Genescá Llongueras

Por su apoyo continuo y profesional, por sus consejos, y por creer en mí.
Gracias Doctor.

A mi jurado

Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez

Dr. Antonio Huerta Cerdán

Dr. Rubén César Vásquez Medrano

Dr. Tezozómoc Pérez López

Dr. Armando Ortiz Prado

Por haber dedicado su valioso tiempo en la revisión de este trabajo.

Al Dr. Francisco Esparza

Por permitirme contar con su amistad tan grande, por dedicarme su tiempo, apoyo, tenacidad y orientación, virtudes que me permitieron culminar una etapa mas de mi vida.

Gracias profesor.

Al grupo de Corrosión

Por haberme permitido formarme profesionalmente y que encontré una familia de la cual me siento muy orgulloso de pertenecer .

Al Ingeniero José Enrique Hinojosa Patiño, al Tec. Pedro Cabrera Juárez y al Sr. Gabriel Nieto Reséndiz

Por permitirme contar con su amistad, por apoyarme en cada uno de mis proyectos realizados en mi estancia en la universidad.

Es bueno escribir; pensar es mejor.

Buena es la inteligencia; la paciencia es mejor.

Cuando la lengua y pluma se desatan con frenesí de pasión, es el hombre y no el tema el que queda exhausto

Cuando el hombre cesa de existir, su poder y sus necesidades cesan con él; y no teniendo ya más participación en los asuntos de este mundo, no posee autoridad para decidir su vida.

Si existió alguna vez debe existir ahora, porque aquello que pertenece a la naturaleza del hombre no puede ser destruido por éste. Es natural en el hombre morir y continuará muriendo mientras siga naciendo.

CONTENIDO

RESUMEN

OBJETIVOS

PRÓLOGO

CAPITULO 1. MARCO TEÓRICO

Página

1.1. CONSIDERACIONES DE LA CORROSIÓN .

- **Corrosión metálica**..... 2
 - Corrosión electroquímica.

 - **Interfase electroquímica**..... 2
 - Doble Capa eléctrica.
 - Modelo de Helmholtz.
 - Modelo de Gouy-Chapman.
 - Modelo de Debye Hückel.
 - Modelo de Stern-Gary.
 - Interfase idealmente polarizable.
 - Interfase idealmente no polarizable.

 - **Diferencia de potencial**..... 3
 - Potencial de electrodo.
 - Ecuación de Nerst.
 - Potencial de equilibrio.
 - Sobrepotencial.
 - Potencial de corrosión o potencial mixto.
 - Polarización.

 - **Diagramas de Pourbaix**
 - **Complejo activado**
 - Energía de activación.
 - El transporte de materia.
 - Difusión.
 - Migración.
 - Convección (forzada y natural).
-
-

▪ Teoría electroquímica de la corrosión	6
▪ Ley de Tafel	
▪ Ecuación de Butler–Volmer.	
• Régimen de transferencia de carga.	
• Aproximación de Tafel.	
• Aproximación al origen.	
• Resistencia a la polarización del electrodo.	
• Procesos no competitivos.	
• Procesos competitivos.	
• Teoría del Potencial Mixto	11
• Polarización del electrodo	12
• Curva de polarización.	
• Diagrama de Evans.	
1.2. CORROSIÓN EN MEDIOS ACUOSOS	16
1.3. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA EL ESTUDIO DE LA CORROSIÓN METÁLICA	19
• Potencial a circuito abierto.	
• Curvas de polarización.	
• Resistencia a la polarización lineal (R_p).	
• Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).	
1.4. MÉTODOS PARA PREVENIR LA CORROSIÓN	23
• Aleaciones resistentes a la corrosión.	
• Protección catódica.	
• Protección anódica.	
• Recubrimientos y revestimientos.	
• Uso de materiales no metálicos.	
• Diseño	
• Purificación del metal.	
• Alteración del medio (inhibidores de corrosión).	

1.4. INHIBIDORES DE CORROSIÓN.....	25
• Definición	
• Mecanismos	
• Clasificación	
• Inhibidores de adsorción	
• Inhibidores pasivadores	
• Inhibidores formadores de película	
• Inhibidores modificadores del medio	
• Inhibidores neutralizante	
1.4.1. ASPECTOS TEÓRICOS DE LA INHIBICIÓN.....	26
• Efecto de la naturaleza del metal y la superficie expuesta	
• Sinergismo y antagonismo	
• Tipos de adsorción	
• Adsorción física (fisiadsorción)	
• Adsorción química (quimiadsorción)	
• Efecto de la temperatura	
• Efecto del pH	
• Etapas de formación de película de inhibidor sobre una superficie metálica.....	31
• Saturación	
• Nucleación	
• Crecimiento de los núcleos	
• Teoría de la capa adsorbida	
• Toxicidad.....	33
• Métodos para medir la toxicidad y biodegradabilidad	
• Relación con la estructura molecular de la sustancia química.	
• Causas de la disminución de la eficiencia del inhibidor (ensuciamiento.....)	34
• Material biológico	
• Materia coloidal suspendida	
• Depósitos	
• Consideraciones para evaluar un inhibidor de corrosión.....	35

CAPITULO 2
DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1. Metodología para la selección y caracterización del acero usado en el trabajo de investigación.....37

- Procedimiento para la fabricación de probetas.
- Evaluación electroquímica mediante la técnica de R_p , de los aceros APIX-52, APIX-60, APIX-65 Y APIX-70 en agua de mar sintética.
- Caracterización metalográfica, análisis químico y criterio de selección del acero de seleccionado para la evaluación del inhibidor de corrosión base amina.

2.2. Evaluación electroquímica de un inhibidor de corrosión base amina, en distintas condiciones del medio corrosivo, usando las técnicas de resistencia a la polarización, y pendientes de Tafel.....42

- Preparación del material.
- Preparación de dispositivos para el control de las variables del experimento.
- Evaluación electroquímica del sistema (acero APIX-52 -electrolito) con y sin inhibidor, a diferentes temperaturas, en presencia y ausencia de oxígeno.

2.3. Evaluación electroquímica de las condiciones seleccionadas del medio corrosivo, para evaluar el inhibidor de corrosión mediante la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica y Resistencia a la polarización.....46

- Preparación del material.
 - Preparación de dispositivos para el control de las variables del experimento.
 - Evaluación electroquímica del sistema (acero APIX-52 -electrolito) con y sin inhibidor, a diferentes temperaturas, en presencia y ausencia de oxígeno.
-
-

CAPITULO 3
RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.1. Criterio y selección del acero usado en la investigación..... 48

- Estabilización del potencial a circuito abierto
- Velocidad de corrosión obtenida mediante la técnica electroquímica de R_p de los aceros APIX-52, APIX-60, APIX-65 y APIX-70.
- Criterio de selección del acero.
- Análisis metalográfico de los aceros APIX-52 y APIX-65.
- Análisis químico de los aceros APIX-52 y APIX65.

3.2. Resultados de la evaluación electroquímica mediante las técnicas de resistencia a la polarización y pendientes de Tafel 55

- Estabilización del potencial a circuito abierto.
- Evaluación electroquímica del sistema mediante técnicas de resistencia a la polarización y extrapolación de Tafel.
- Comparación de resultados de la evaluación electroquímica del inhibidor de corrosión

3.3. Resultados de la evaluación electroquímica mediante la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica y resistencia a la polarización..... 70

- Comparación de la velocidad de corrosión obtenidas mediante la evaluación electroquímica

CAPITULO 4
DISCUSIÓN

Discusión de resultados..... 88

CONCLUSIONES

Conclusiones.....97

REFERENCIAS

Referencias..... 100

Abstract

The electrochemical analysis from the commercial corrosion inhibitor (base amine quaternary) tested in synthetic sea water consisted of performing the tests of Polarization Resistant Method, Polarization Curves, Electrochemical Impedance Spectroscopy, as well as measuring the open circuit potential of the proposed systems, where the operation's variables from the lines used during the water injection process in the recovery of hydrocarbons such as: temperature, inhibitor concentration, oxygen concentration and time of exposure.

APIX-52 steel was used like work electrode to test the efficiency of corrosion inhibitor, as well as the inhibition type which this substance generates. The oxygen is an element which works directly in the electrochemical reaction from this inhibitor. The electrochemical tests demonstrate that the corrosion inhibitor works in a combined way in presence of O_2 ; meanwhile the corrosion inhibitor is anodic with the absence of Oxygen, so the inhibiting action is influenced directly by this parameter. And the inhibitor concentration increase makes polarization resistance go up causing the corrosion's rate goes down. Concerning to the temperature, the potential increases becoming more anodic and the current density goes up, the impedance values and the polarization resistance decrease. So that, the corrosion rate goes up.

The electrochemical techniques used in the tests of substances which modify the metallic surface in order to prevent corrosion in these systems are very helpful because they contribute to determine the effect of variables which interfere in the system. It is recommendable to make the electrochemical tests all together, because if it is used only one test, it would have limitations from one test to another or it may confirm and complete what is found out in any of them. At the same time, the results gotten from these techniques at the lab can be applied to different industrial processes where there are these conditions and improve the protection of metallic structures.

Resumen

El análisis electroquímico del inhibidor de corrosión comercial base amina cuaternaria evaluado en agua de mar sintética, consistió en realizar las pruebas electroquímicas de Resistencia a la Polarización, Curvas de Polarización, Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, así como medir el potencial a circuito abierto de los sistemas propuestos, donde se consideró las variables de operación de los ductos utilizados en el proceso de inyección de agua, en la recuperación de hidrocarburos como son: la temperatura, la concentración del inhibidor, la concentración de oxígeno y el tiempo de exposición.

Se utilizó al acero APIX-52 como electrodo de trabajo para evaluar la eficiencia del inhibidor de corrosión, así como el tipo de inhibición que genera ésta sustancia. El oxígeno es un elemento que actúa directamente en el comportamiento electroquímico de éste inhibidor. Las pruebas electroquímicas demuestran que en presencia de O_2 el inhibidor de corrosión actúa de manera mixta, mientras que en ausencia de oxígeno el inhibidor de corrosión es del tipo anódico, por lo que la acción inhibidora se ve afectada directamente por este parámetro. Ahora bien, el aumento de la concentración de inhibidor hace que la resistencia a la polarización aumente ocasionando que la velocidad de corrosión disminuya. Con lo que respecta a la temperatura el potencial aumenta haciéndose más anódico y aumenta la densidad de corriente, disminuyen los valores de impedancia y de resistencia a la polarización, por lo que la velocidad de corrosión aumenta.

El uso de técnicas electroquímicas en la evaluación de sustancias que modifican la superficie metálica para evitar la corrosión en estos sistemas son de gran ayuda, ya que contribuyen para determinar el efecto de variables que intervienen en el sistema. Es recomendable realizar las pruebas electroquímicas en conjunto, puesto que una sola tendría limitaciones con respecto a la otra, o bien ratifica y complementa lo encontrado por una de ellas. A su vez los resultados obtenidos mediante estas técnicas en el laboratorio, pueden ser extrapolados a los diferentes procesos industriales donde existan estas condiciones y optimizar la protección de las estructuras metálicas.

i. Objetivos

El fundamento teórico y los análisis realizados en este trabajo de investigación fueron concebidos para alcanzar los siguientes objetivos:

- 1) Analizar el comportamiento electroquímico de un inhibidor de corrosión tipo amina cuaternaria en agua de mar sintética, tomando en cuenta las condiciones en las que se lleva a cabo el proceso de inyección de agua, en la recuperación de hidrocarburos.
- 2) Determinar la influencia del oxígeno y la temperatura, sobre la eficiencia del inhibidor de corrosión tipo amina cuaternaria, mediante el uso de técnicas electroquímicas.
- 3) Comparar las técnicas electroquímicas de espectroscopia de impedancia electroquímica, resistencia a la polarización y curvas de polarización, en la evaluación de un inhibidor de corrosión tipo amina cuaternaria, y determinar cual de éstas es más conveniente en los procesos de inyección de agua, en la recuperación de hidrocarburos.

ii. Introducción

Investigaciones del Instituto Mexicano del Petróleo indican que el 70% de las pérdidas por corrosión, pueden ser evitadas si se conoce a detalle las causas y los métodos de control de este fenómeno ⁽¹⁾. En México, el 40 % de los sistemas de ductos tienen 20 años de operación, que a pesar del constante mantenimiento, presentan problemas provocados por corrosión y fallas del material. Si se habla de incidentes de seguridad, las fallas por corrosión engloban el 25%, siendo en su mayoría los asociados al CO₂, sales disueltas, oxígeno, e iones que intervienen como cloruros, sulfatos, nitratos, etcétera, con implicaciones al capital, gastos de operación, salud y seguridad ambiental ⁽²⁾.

Dadas las condiciones asociadas con la producción y transporte del petróleo, la corrosión debe ser vista como un riesgo potencial, debido a que la fase acuosa transportada sobre los ductos de acero, actuará como un medio corrosivo, y dependiendo de sus características físico-químicas será la rapidez con que se lleve a cabo la reacción de oxidación.

En la actualidad, la prevención y control de la corrosión de los ductos se realiza de diferentes maneras: uso de aleaciones resistentes a la corrosión, métodos de protección catódica, recubrimientos y revestimientos y alteración del medio corrosivo; esta modificación se realiza cambiando el pH, temperatura y concentración del medio, variando la velocidad de flujo, eliminando el oxígeno disuelto o bien agregando inhibidores de corrosión. Estos métodos pueden utilizarse de manera independiente, o en combinación con otros métodos para lograr el mejor control de la corrosión ⁽³⁾.

El uso de sustancias que inhiben la corrosión de superficies metálicas han aumentado su demanda en los últimos años, independientemente de la combinación con otros métodos (pinturas, protección catódica, etc.) para lograr una mayor eficiencia, estas representan una alternativa más económica, ecológica y eficiente ⁽⁴⁾. Un inhibidor de corrosión se define como una sustancia que se adiciona en pequeñas cantidades a un medio corrosivo para prevenir, controlar y en muchas ocasiones detener la corrosión que se origina en la superficie del metal expuesta. Cabe señalar que los inhibidores de corrosión aunque se utilizan en un gran número de procesos con eficiencia considerable, no son aplicables universalmente, debido a sus características contaminantes o bien no presentan efectividad notoria en el proceso en que se esté utilizando.

ii. Introducción

Los inhibidores generalmente afectan la cinética de la corrosión; fenómenos de inducción, convección superficial y adsorción, son los mecanismos que actúan de manera directa para prevenir, controlar o detener la corrosión. Éstas sustancias forman películas que no necesariamente son originadas por reacciones con el sustrato. Algunas de ellas son mono-moleculares, otras tienen espesores considerables observándose a simple vista como es el caso de los productos de corrosión. Puede o no conocerse la naturaleza de la película, unas son pasivas, otras provocan cambios en el medio produciendo precipitados protectores, o bien desactivan los constituyentes agresivos en el sistema ⁽⁵⁾.

El estudio de los inhibidores de corrosión se dirige principalmente a tres rubros de interés: conocer su eficiencia protectora; determinar el mecanismo que actúa inhibiendo la corrosión y la síntesis de éste. Para ello, se deben considerar las variables que contribuyen directa o indirectamente sobre el efecto inhibitorio, como son: la naturaleza del metal y de la superficie expuesta, características del ambiente acuoso agresivo (pH, temperatura y composición química), tipo de inhibidor, composición y concentración, efectos mecánicos, la toxicidad y los efectos causados por los microorganismos (si hay presencia de ellos en el sistema.) ⁽⁶⁾.

Para evaluar estas sustancias se requiere de metodologías apropiadas. Se recomienda primeramente evaluar el sistema sin la presencia del inhibidor y posteriormente agregándolo. Asimismo se debe considerar aquellos aspectos asociados a los procesos de corrosión con la superficie metálica y las condiciones de trabajo que afectan directamente la efectividad del inhibidor. Los parámetros físicos (temperatura, presión, velocidad de agitación, presencia de esfuerzos, etc.), y el establecimiento de combinaciones de sustancias que puedan estar involucradas en el sistema (oxígeno, bióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, ácidos, bases, agentes oxidantes etc.), son de gran interés para determinar el ensayo apropiado que diagnostique de mejor manera al sistema ⁽⁷⁾.

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

en día se cuenta en los laboratorios con métodos rápidos y seguros en la evaluación de los inhibidores.

ii. Introducción

Como la mayoría de los fenómenos de corrosión son de naturaleza electroquímica, el uso de métodos electroquímicos generan resultados de alta fiabilidad en corto tiempo de realización y con la posibilidad de controlar este tipo de fenómenos de manera continua, constituyen un camino idóneo para resolver problemas tales como el comportamiento del inhibidor de corrosión, la cinética y mecanismos de corrosión, las velocidades instantáneas de corrosión de materiales en diferentes sistemas corrosivos, la estabilidad de sistemas pasivantes, la tendencia de ciertas aleaciones a la corrosión localizada, picaduras, etc., que con los métodos directos no se pueden detectar.

Capítulo 1

MARCO TEÓRICO

1. CONSIDERACIONES GENERALES DE LA CORROSIÓN METÁLICA

El término **corrosión metálica** se utiliza en los procesos donde existe una interacción entre un material metálico y su medio ambiente o medio que lo rodea, provocando un ataque destructivo sobre el metal por reacción química o electroquímica, cuyo resultado es la pérdida de metal en peso, el cual pasa al medio en forma de compuesto de carácter oxidado. Si una superficie metálica es expuesta a una solución acuosa conductora donde se llevará a cabo el proceso redox, transportando iones del metal a la solución (oxidación) y al mismo tiempo se reduce alguna especie del medio corrosivo, el proceso de corrosión transcurre en un medio iónico y se denomina **corrosión electroquímica**.

En el estudio de la corrosión existen ciertas consideraciones que están involucradas, para ello a continuación se mencionan aspectos de importancia en el estudio de la corrosión:

Cuando un metal entra en contacto con una solución acuosa, se forma una **interfase electroquímica** de un espesor del orden de 10\AA y con propiedades muy específicas, en esta región se produce una redistribución de la carga eléctrica, donde las partículas portadoras (iones que se transportan de la superficie metálica a la solución o bien iones en solución a la superficie metálica) deben pasar de una fase a otra, o bien, se acumulan como adsorbidos (iones, moléculas bipolares) en la interfase. Esta región fronteriza difiere de las propiedades del seno del electrolito, por lo que el arreglo de estos iones y otras partículas dependerá de las fuerzas que actúan cerca del límite de las fases existentes, adquiriendo una estructura de compromiso entre aquella exigida por el electrodo y la demandada por la solución.

Esta región, es una zona de transición que comprende a ambos lados de la superficie de contacto o en la intercara en un sistema de dos o más fases; cada fase se carga eléctricamente y como resultado es la formación de la **doble capa eléctrica**, que se asocia con la diferencia de potencial característica del sistema. Esta región se extiende hacia el seno de la solución hasta un punto en donde no existe perturbación alguna. La corrosión, como toda reacción electroquímica, ocurre dentro de esta región, siendo el enlace entre la electroquímica en solución y los procesos de electrodo ⁽⁸⁾.

Existen diferentes modelos que explican la distribución del potencial en la doble capa eléctrica. **Helmholtz** en 1879 propuso un modelo donde establece que la variación de la carga está en función del potencial. En 1910 **Gouy-Chapman** propusieron un modelo más complejo basado en la teoría de **Debye-Hückel**, el cual explica la dependencia de la doble capa en cierto intervalo

de potencial, cuando el electrolito empleado no interacciona con la fase metálica. Si el electrolito interacciona entonces se requiere ajustar el modelo. El modelo de **Stern-Geary** es uno de los más complicados para entender la doble capa electroquímica, ya que en él existe la posibilidad de contemplar iones absorbidos sobre el electrodo, este modelo fue propuesto por. El modelo más sencillo consiste en la suma de las dos estructuras descritas anteriormente; donde la diferencia total de potencial a través de la interfase es la suma de la caída lineal del potencial en la doble capa de Helmholtz y la caída exponencial del potencial en la doble capa difusa, admitiendo la posibilidad que las dos contribuciones sean del mismo signo o de signo opuesto. Algunas veces los efectos de la doble capa se pueden despreciar al considerar la cinética de reacción de electrodos, pero en otras ocasiones estos efectos deben tomarse en cuenta ⁽⁸⁾.

La interfase electroquímica puede ser **idealmente polarizable e idealmente no polarizable**, la primera se caracteriza en que por ninguna circunstancia existen cargas que atraviesen la interfase, por tanto no fluiría el paso de corriente en cualquier valor de la diferencia de potencial y para el segundo caso sucede que para cualquier valor de corriente, no se modifica la diferencia de potencial. **La diferencia de potencial** entre el metal y la solución puede ser medida mediante dos electrodos reversibles unidos por un conductor eléctrico. Si no hay paso de corriente entre ellas, la diferencia de potencial es la **fuerza electromotriz** de la celda. Al asignar a uno de estos electrodos un valor de potencial tomándolo como patrón, se puede construir una tabla de potenciales utilizando distintos electrodos en condiciones estándar (1 M, 1 atm de y 25°C). Un ejemplo es la serie electromotriz de los metales ⁽⁹⁾. Al existir una variación del potencial de electrodo con la concentración de los iones metálicos, ésta puede calcularse de acuerdo a la **ecuación de Nerst** (ecuación 1) para potenciales de electrodo.

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{ZF} \log[M_e^{2+}] \quad (1)$$

donde E es el potencial del metal M_e es la actividad de sus iones, E° es el potencial del metal M_e en una solución de actividad unitaria de sus iones, R es la constante de los gases, T es la temperatura absoluta y Z es el número de electrones.

La corriente al fluir a través del electrodo, produce una serie de cambios asociados con los procesos de electrodo (procesos relacionados con el flujo de corriente). Aparecen gradientes de concentración en las inmediaciones del electrodo, que junto con el campo eléctrico y con la acción de fuerzas mecánicas, originan el transporte de materia. Cuando un metal está en equilibrio

en una solución que contenga sus propios iones en la interfase de equilibrio, no hay paso de corriente debido a que no hay reacciones que interfieran en el sistema, por lo que el metal registra un potencial de equilibrio (E_q) dado por la ecuación de Nernst.

Si se hace circular una corriente por dicho material, el potencial variará, y el nuevo valor del potencial E_q dependerá de la corriente. La diferencia entre ambos potenciales se le denomina **sobrepotencial**. Diferentes tipos de sobrepotencial se presentan en los procesos electroquímicos, **sobrepotencial por transferencia de carga, por difusión, por cristalización, por reacción química o por caída óhmica**⁽¹⁰⁾. Estos sobrepotenciales pueden considerarse como una energía extra, que debe aplicarse para vencer la resistencia que ofrece cada proceso. Se puede observar tanto en los procesos transitorios y estacionarios, en el orden de las reacciones electroquímicas, en el tipo de las reacciones simples y complejas o bien, en la velocidad de una reacción electroquímica. Por ejemplo, el sobrepotencial óhmico en un electrodo se origina en una caída óhmica localizada en el electrolito, o por la formación de películas pasivas sobre la superficie del electrodo. El sobrepotencial óhmico está dado por la ecuación 2:

$$\eta = iR_e + iR_f \quad (2)$$

donde η es el sobrepotencial óhmico, R_e y R_f son las resistencias del electrolito y de la película pasiva, respectivamente.

Puede ocurrir que el potencial inicial no sea igual al potencial reversible termodinámico E , debido a diferentes reacciones que interfieren en el proceso global, y se tenga un valor distinto (U_{mix}). El caso más común en corrosión se llama **potencial de corrosión o potencial mixto**. Se determina midiendo la diferencia de voltaje del metal que está inmerso en un medio corrosivo y un electrodo de referencia apropiado. La magnitud y la señal del potencial de corrosión está en función de la composición del metal o aleación, temperatura y condiciones hidrodinámicas del electrolito. Este potencial varía si se hace circular una corriente por el electrodo metálico. A esta variación se la llama **polarización** y se expresa por la ecuación 3:

$$\eta = E - U_{mix} \quad (3)$$

Al hablar de los procesos de reducción y oxidación heterogénea que se presentan simultáneamente en la corrosión metálica en medios acuosos, se sabe que no es posible tener una transferencia de carga eléctrica sobre el metal que se corroe estando eléctricamente aislado. Las reacciones de oxidación se asocian con la disolución del metal o bien, forma una película de

óxido que debe estar balanceada por las reacciones correspondientes de reducción, consumiendo los electrones producidos en las reacciones de oxidación. Termodinámicamente se pueden predecir las reacciones electroquímicas que se llevan a cabo en un sistema metal-solución mediante la ecuación de Nerst, con la cual se construyen los **diagramas de Pourbaix** (diagramas de potencial de electrodo contra pH).

La dependencia de la velocidad de la reacción electroquímica respecto al potencial de electrodo está vinculada con la constante de la velocidad de la reacción y con la concentración de especies reaccionantes. De acuerdo a la teoría del **complejo activado**, en una reacción de electrodo, la energía del sistema se incrementa y eventualmente alcanza un máximo donde las partículas electroactivas y el electrodo, forman un estado de transición (complejo activado). Este se descompone rápidamente en los productos de reacción o retorna a las sustancias originales. La diferencia de energía entre el estado activado y el de los reactivos se le conoce con el nombre de **energía de activación**. A diferencia de las reacciones químicas ordinarias, la energía de activación de una reacción electroquímica depende del potencial de electrodo, por lo que es posible modificar esta barrera de energía mediante variaciones de potencial del electrodo.

El transporte de materia se lleva a cabo de tres maneras distintas durante los procesos de electrodo en soluciones electrolíticas: **difusión, migración y convección**. Un proceso difusivo se genera por el gradiente de potencial químico que anula las variaciones de concentración. En el transporte por migración se efectúa por la fuerza del campo eléctrico entre los electrodos, provocando que el gradiente de potencial dirija los iones positivos hacia el electrodo negativo y viceversa. El transporte por convección se produce por el gradiente de densidad. Existen dos tipos de **convección**: una es la **forzada** que se obtiene por agitación del electrolito, mientras que la **convección natural** es consecuencia de la producción de gradientes de densidad debido al depósito de iones en el electrodo. Este cambio de densidad produce un flujo de iones en el sentido que determina el gradiente de densidad generado⁽¹¹⁾.

La **teoría electroquímica de la corrosión**⁽¹²⁾ de acuerdo a las relaciones establecidas por Tafel en 1905 entre la corriente y el potencial de electrodo. Para el caso de la reacción de reducción del protón, la ecuación de un electrodo polarizable reversible se expresa de la siguiente manera:

$$\begin{array}{lll} \text{Para una reacción anódica } (i > 0) & \eta = a + b \log |i| & \text{donde } (b > 0) \\ \text{Para una reacción catódica } (i < 0) & \eta = a' - b' \log |i| & \text{donde } (b < 0) \end{array}$$

Si las reacciones anódicas y catódicas consideradas son las dos reacciones inversas de un mismo sistema casi reversible, las dos rectas de Tafel se cruzan sobre el eje de las abscisas. Para una densidad de corriente i_0 , se tiene entonces: $-a/b = -a'/b' = \log i_0$

En la siguiente figura 1 se muestra la manera gráfica de representar la ecuación de Tafel.

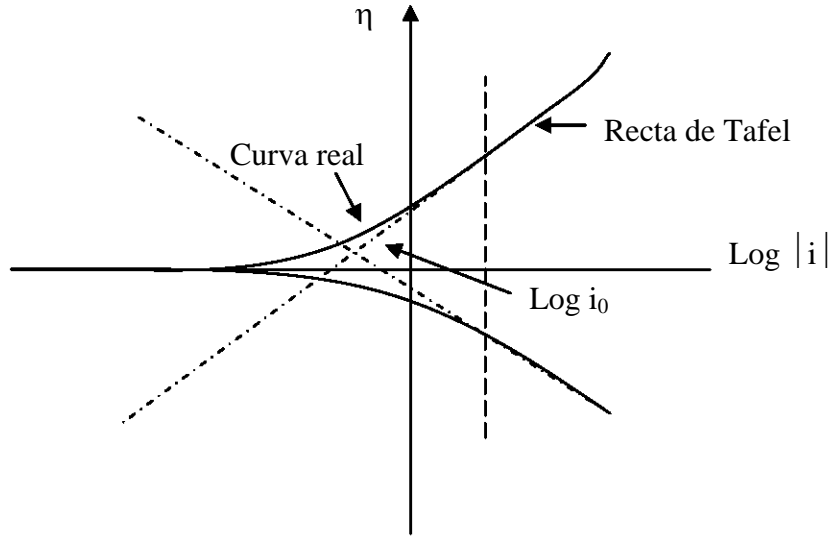


Figura 1.1. Rectas de Tafel. La curva de polarización real está constituida de dos ramas, una catódica y otra anódica, siendo cada una asintótica de la recta de la pendiente de Tafel correspondiente.

En la búsqueda de la justificación teórica para encontrar la hipótesis correcta de los mecanismos de una reacción electroquímica, la ecuación de Tafel tiene un papel importante, ya que acepta la velocidad de la reacción electroquímica global. En ciertos casos la hipótesis que se impone es la que formularon **Butler–Volmer**, la cual permite obtener la velocidad de un proceso electroquímico, donde la etapa electroquímica es la transferencia de electrones que controla el proceso global. A este régimen cinético se conoce como régimen puro de transferencia de carga o régimen de activación ⁽¹³⁾.

Se considera una reacción reversible de primer orden que se lleva a cabo en el electrodo:



La corriente total que se lleva a cabo sobre el electrodo es la suma algebraica de las dos corrientes que corresponden a la reducción (-) y la de oxidación (+)

$$i = i_{ox} + i_{red} \tag{5} \quad \text{donde} \quad \left. \begin{aligned} i_{ox} &= nFK_{ox}|Red| \\ i_{red} &= -nFK_{red}|Ox| \end{aligned} \right\} \tag{6}$$

$[K_{ox}]$ y $[K_{red}]$ pueden ser expresadas a partir de la teoría del complejo activado por lo que

$$[K_{ox}] = \left(\frac{kT}{h}\right) \cdot \frac{|Red^*|}{|Red|} \quad (7) \quad \text{y} \quad [K_{red}] = \left(\frac{KT}{h}\right) \cdot \frac{|Ox^*|}{|Ox|} \quad (8)$$

donde k es la constante de Boltzmann ($k=R/N$), h es la constante de Plank (6.62×10^{-34} joule x seg) y $|Red^*|$ y $|Ox^*|$ son las concentraciones de los complejos activados para la oxidación y

reducción respectivamente. Los cocientes $\frac{|Red^*|}{|Red|}$ y $\frac{|Ox^*|}{|Ox|}$ son iguales a las constantes de acción

de masa de los equilibrios 9 y 10: $|Red| \Leftrightarrow |Red^*| \quad (9)$

$$|Ox| \Leftrightarrow |Ox^*| \quad (10)$$

Si ΔG_{ox}^* y ΔG_{red}^* son las energías de activación y de reducción del proceso entonces:

$$\ln \frac{|red^*|}{|Red|} = -\Delta G_{ox}^* / RT \quad (11)$$

$$\ln \frac{|Ox^*|}{|Ox|} = -\Delta G_{red}^* / RT \quad (12)$$

Sustituyendo estos argumentos en las ecuaciones (6) obtenemos:

$$i_{ox} = nF \left(\frac{KT}{h}\right) |Red| \exp\left(-\frac{\Delta G_{ox}^*}{RT}\right) \quad (13)$$

$$i_{red} = nF \left(\frac{KT}{h}\right) |Ox| \exp\left(-\frac{\Delta G_{red}^*}{RT}\right) \quad (14)$$

La transferencia de carga nF a través de la barrera $\Delta\Phi$ (potencial absoluto del electrodo) corresponde a una energía $\pm nF\Delta\Phi$ dada al sistema según el sentido de transferencia.

La hipótesis fundamental de la teoría es de que admite una fracción de energía (α), que contribuye a disminuir la energía libre de oxidación, a su vez de que una fracción de energía también incrementa la energía libre de activación de la reducción, por lo que:

$$\Delta G_{ox}^* = (\Delta G_{ox}^*)_0 - \alpha nF\Delta\phi \quad (15)$$

$$\Delta G_{red}^* = (\Delta G_{red}^*)_0 + \beta nF\Delta\phi \quad (16)$$

α y β son los coeficientes de transferencia de carga de las reacciones de oxidación y reducción respectivamente. $(\Delta G_{ox}^*)_0$ y $(\Delta G_{red}^*)_0$ son las energías libres de activación de las reacciones para un potencial absoluto nulo. Como el potencial absoluto ($\Delta\Phi$) no se puede medir, se introduce el

potencial relativo (E) del electrodo que difiere de $\Delta\Phi$, solamente por una constante. Entonces la energía de activación del sistema queda de la siguiente manera:

$$\Delta G_{Ox}^* = A_{Ox}^0 - \alpha nF e \quad (17)$$

$$\Delta G_{Red}^* = A_{Red}^0 + \beta nF e \quad (18)$$

y las expresiones de i_{Ox} y i_{Red} son:

$$i_{Ox} = nF(KT/h) |Red| \exp\left(-A_{Ox}^0/RT\right) \exp(\alpha nF e/RT) \quad (19)$$

$$i_{Red} = nF(KT/h) |Ox| \exp\left(-A_{Red}^0/RT\right) \exp(-\beta nF e/RT) \quad (20)$$

Agrupando las constantes:

$$i_{Ox} = nFK_{Ox} |Red| \exp\left(\alpha nF E/RT\right) \quad (21)$$

$$i_{Red} = nFK_{Red} |Ox| \exp\left(-\beta nF E/RT\right) \quad (22)$$

por lo tanto:

$$i = nF \left[K_{Ox} |Red| \exp\left(\alpha nF E/RT\right) - K_{Red} |Ox| \exp\left(-\beta nF E/RT\right) \right] \quad (23)$$

Si el potencial es igual al potencial termodinámico ($E = E_t$) el electrodo esta en equilibrio, la densidad de corriente es nula y las densidades de corriente parcial i_{Ox} y i_{Red} son iguales en valor absoluto a una densidad de corriente i_0 llama densidad de corriente de intercambio.

$$i_0 = nF_{Ox} |Red| \exp\left(\frac{nF}{RT} \alpha E_t\right) = nFK_{Red} |Ox| \exp\left(-\frac{nF}{RT} \beta E_t\right) \quad (24)$$

$$E_t = \frac{RT}{\alpha + \beta nF} \left(\ln \frac{K_{Red}}{K_{Ox}} + \ln \frac{|Ox|}{|Red|} \right) \quad (25)$$

Suponiendo que α y β son independientes del potencial y considerando que $\eta = E - E_t$ la ecuación (23) se simplifica en:

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha nF \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\beta nF \eta}{RT}\right) \right] \quad (26)$$

La ecuación (26) expresa la ley fundamental del sobrepotencial en régimen puro de transferencia de carga. Existen dos casos de interés al utilizar esta ecuación que son, la aproximación de Tafel que sucede en altos sobre-potenciales y la aproximación al origen que se lleva a cabo a bajos sobre-potenciales. Para sobre-potenciales altos un término de la ecuación de Butler-Volmer es despreciable con respecto al otro.

Por ejemplo, para un valor de η positivo y grande se puede escribir lo siguiente:

$$i = i_{ox} = i_0 \exp\left(\frac{\alpha n}{RT} F \eta\right) \quad (27) \quad \text{ó} \quad \eta = -\frac{RT}{\alpha n F} \ln i_0 + \frac{RT}{\alpha n F} \ln i \quad (28)$$

La ecuación 28 representa la forma prevista por la ley de Tafel.

Ahora bien si el sobrepotencial η es negativo y lo suficientemente grande en valor absoluto se tiene que:

$$\eta = -\frac{RT}{\beta n F} \ln i_0 + \frac{RT}{\beta n F} \ln i \quad (29)$$

Las dos corrientes expresadas en esta ecuación, en coordenadas semi-logarítmicas representan las dos rectas de Tafel (ver figura 1).

La aproximación de Tafel corresponde a despreciar uno de los términos de la ecuación de Butler-Volmer, esto quiere decir que una de las corrientes parciales no se toma en cuenta.⁽⁷⁾ Esta aproximación es válida a 1 %, por ejemplo del lado anódico, si $i_{ox} > 10^2 |i_{red}|$ o sea si $i = \frac{0.12}{n} \text{ volts}$. **La aproximación al origen** se puede desarrollar cuando el sobrepotencial es

pequeño. Si para $E = E_t$ consideramos que $\alpha + \beta = 1$ obtenemos: $i = \frac{i_0 n F}{RT} \eta$ (30)

que corresponde a la ecuación de la tangente al origen de la curva de polarización. Ahora si la corriente total que atraviesa el electrodo de superficie (S) se considera que $I = i S$, y si despejamos al sobrepotencial η de la ecuación (30) se obtiene:

$$\eta = \frac{RT}{nF} \frac{1}{i_0 S} I \quad (31)$$

Si se escribe esta ecuación en forma de ley de Ohm ($R = V/I$) se obtiene que: $\frac{\eta}{I} = \frac{RT}{nF} \frac{1}{i_0 S}$ por lo

que $\frac{RT}{nF} \frac{1}{i_0 S}$ es análogo a una resistencia (R^*) la cual se conoce como **Resistencia a la**

Polarización del Electrodo. Esta aproximación es válida en un intervalo estrecho del potencial y depende del número de electrones (n). Todo esto está referido a una sola reacción que se lleva a cabo en el electrodo. Ahora bien, si varias reacciones se llevan a cabo simultáneamente habrá procesos competitivos y no competitivos sobre la superficie del electrodo.

Los procesos no competitivos se denominan cuando varias reacciones se llevan a cabo simultáneamente sobre un sitio activo del electrodo. El resultado nunca es el mismo, y en lugar de ser idénticos para ambos procesos son diferentes, pero repartidos de manera regular y

constante sobre la superficie de electrodo, la densidad de corriente originada por cada uno de estos, a un potencial dado, se suman: $i = i_1 + i_2$. Si estos procesos están en estado estacionario, el electrodo también lo estará y se podrá trazar sin dificultad la curva de polarización correspondiente. Un ejemplo muy conocido que representa a estos procesos es la corrosión del acero en un medio ácido, donde ambos procesos tiene polaridades diferentes, ya que uno es anódico y el otro catódico. **Los procesos competitivos** se llevan a cabo en una fracción de la superficie, la cual puede variar con el tiempo. Si se conocen las superficies correspondientes a cada uno de los procesos, así, como las corrientes parciales de éstos, la densidad de corriente total es:

$$i = i_1 \frac{S_1}{S} + i_2 \frac{S_2}{S} \quad (32)$$

S_1 y S_2 varían con el potencial y el tiempo, se menciona que el electrodo se encuentra en estado evolutivo. Un caso típico de estos procesos corresponde a la disolución anódica de un metal con dos grados de oxidación diferente, que generalmente sucede en aleaciones binarias.

El potencial de equilibrio⁽¹³⁾ de un electrodo está determinado por la velocidad de dos procesos opuestos asociados con el equilibrio de una misma reacción global por ejemplo:



Puede suceder que dos reacciones de electrodo no sean complementarias, es decir que se trate de procesos diferentes que tiene lugar en el mismo metal. Tal es el caso de la corrosión metálica.

El potencial definido por el proceso de corrosión espontáneo se denomina **potencial mixto o potencial de corrosión (E_{corr})**⁽¹⁰⁾. En contraste con lo que ocurre con el potencial de equilibrio, el E_{corr} está determinado por un estado de no equilibrio y relacionado con un cambio espontáneo del sistema. El valor de E_{corr}, como el valor de la corriente de corrosión (I_{corr}) está determinado por las condiciones estacionarias, de manera tal que la velocidad de la reacción anódica y catódica son iguales. Si ambas reacciones están limitadas por la transferencia de carga, sus velocidades pueden expresarse de la siguiente manera:

$$i_a = i_{corr} \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) \quad (33) \qquad i_c = i_{corr} \exp\left(\frac{-\beta n F}{RT} \eta\right) \quad (34)$$

donde η es el sobrepotencial aplicado ($E - E_{corr}$), T la temperatura absoluta, α y β son los coeficientes de transferencia de ambas reacciones.

A partir de estas ecuaciones y las condiciones de estado estacionario, se pueden obtener la velocidad y el potencial de corrosión del metal. Las curvas de polarización son la metodología usual para obtener ambos parámetros (figura 3).

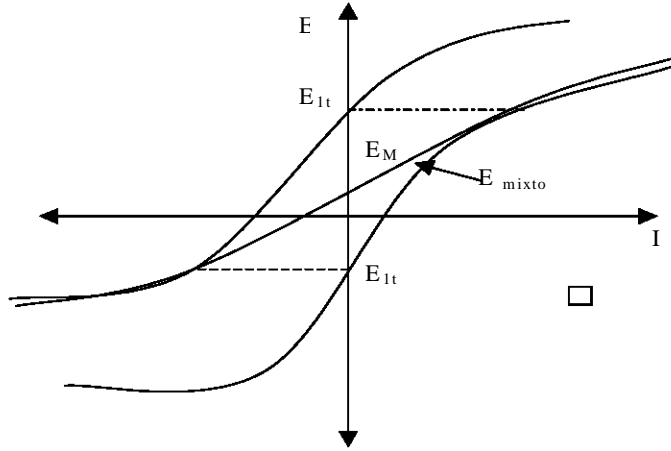


Figura 1.2. Curva de potencial mixto

Por ejemplo si se consideran dos procesos no competitivos que se desarrollan simultáneamente sobre una superficie de electrodo:



cada proceso se caracteriza por su potencial de equilibrio termodinámico E_{1t} y E_{2t} y por su curva de polarización. Sobre la base de la regla de aditividad, la curva de polarización global es la resultante de la suma de los dos procesos:

$$i = i_1(E) + i_2(E) \quad (37)$$

El electrodo en el equilibrio, es decir a $i = 0$, se localiza el potencial mixto (E_M) y en este potencial se observa únicamente la reacción química.

Los cambios del potencial del metal se refiere al término llamado **polarización de electrodo** que puede ser anódico o catódico. Cuando el cambio es debido a la aplicación de una corriente externa, la representación de η frente a la densidad de corriente aplicada constituye la curva de polarización mostrada en la figura 4.

Para trazar una curva de polarización se debe de medir el potencial (E) del electrodo metálico, correspondiente a la densidad de corriente aplicada. Si la figura 4 se dobla por el eje de la ordenada (η), se obtiene la gráfica mostrada en la figura 5, donde se puede usar el valor del sobrepotencial (η) o el valor del potencial (E). La curva obtenida se le conoce como **curva de polarización** y la parte recta de la curva, representada por una línea internamente, se le conoce como **diagrama de Evans**, que describe la polarización en ambos sentidos, o sea, anódico y catódico, mismo que describe todos los intercambios de corriente eléctrica de las reacciones reversibles. Mediante el diagrama de Evans se pueden observar los mecanismos de la corrosión principalmente son reacciones electroquímicas que depende de factores como la temperatura, pH, campos eléctricos, agitación etc. Este diagrama es una herramienta aproximada para describir el fenómeno y sus variantes en un medio específico, como el potencial de corrosión, la velocidad de corrosión uniforme, y algunos de los efectos localizados que pueden ser detectados.

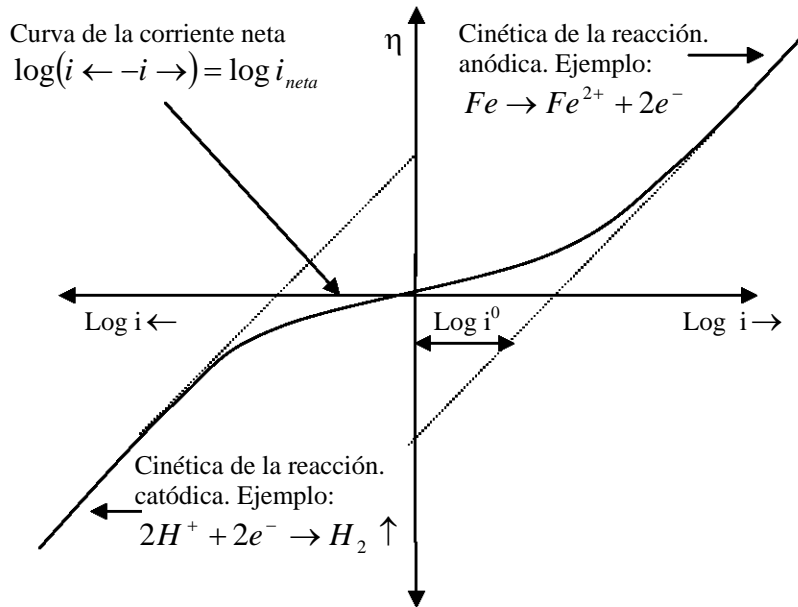


Figura 1.3. Curvas de polarización (η vs $\log i$) para una reacción de electrodo bajo control por transferencia de carga o activación. Para valores de η (mayor a 0.1V) las líneas en la gráfica son rectas y al intervalo se les conoce como región de Tafel, b_A y b_C se conocen como las pendientes de Tafel e indican el crecimiento en η por cada década.

Desafortunadamente, no todos los factores que afectan a la corrosión pueden detectarse por este medio, ya que, efectos químicos y físicos como la abrasión pasan desapercibidos.

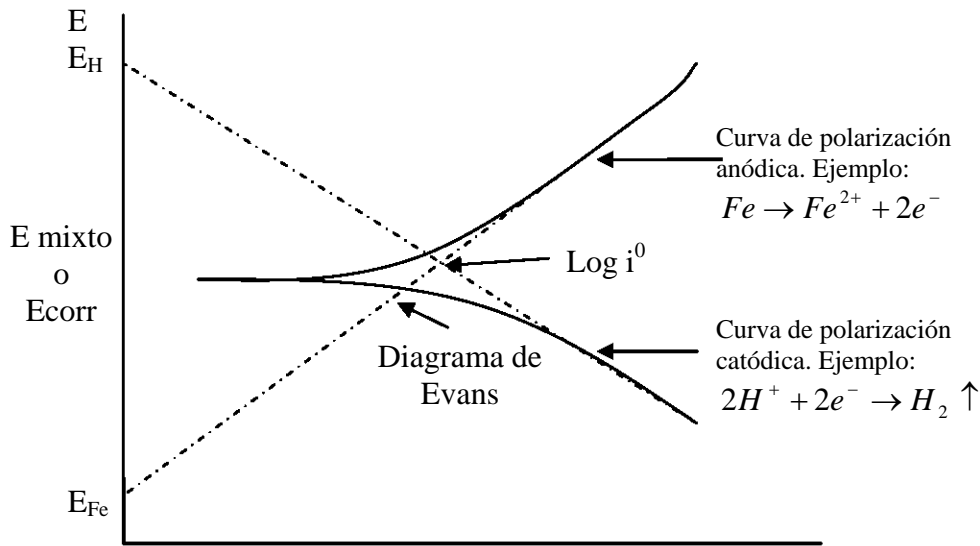


Figura 1.4. Diagrama de Evans y curva de polarización

Si un metal se encuentra en un potencial de equilibrio termodinámico, habrá un intercambio de iones entre el metal y la solución, pero no habrá paso neto de corriente en ninguna de las dos direcciones. Ahora, si se hace circular una corriente neta, el potencial del metal varía y se observa un sobrepotencial. Ésta puede mantenerse arbitrariamente en cualquier valor determinando el comportamiento del metal. Cuando el sobrepotencial es positivo circula una corriente positiva por la interfase metal solución y el metal se corroerá. Midiendo la corriente que circula a cada sobrepotencial se obtiene una curva de polarización anódica que tendrá alguna de las formas indicadas en la figura 6. ⁽¹⁰⁾

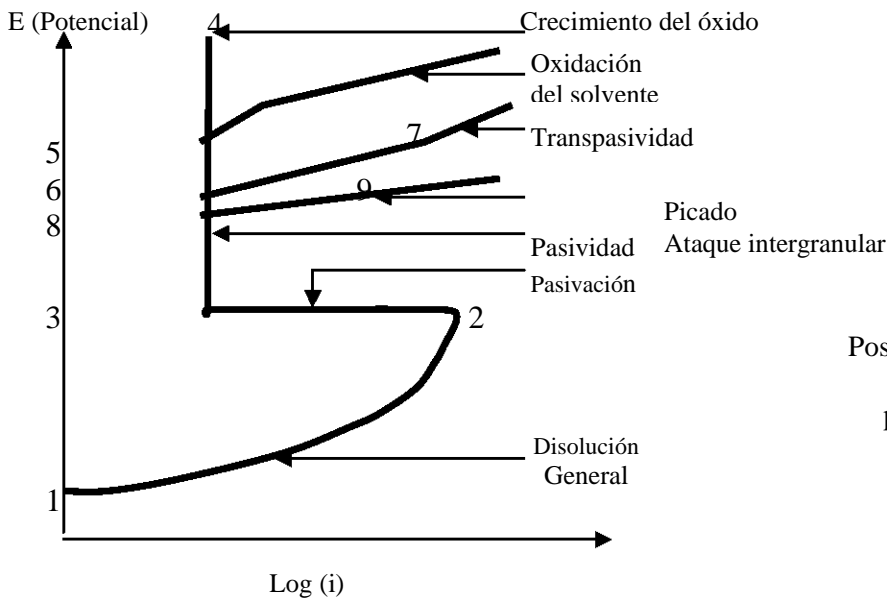


Figura 1.5. Posibles formas que puede tener una curva de polarización anódica

Si el sobrepotencial es pequeño se observa una relación lineal entre el sobrepotencial y el logaritmo de la corriente (i). A sobrepotenciales mayores comienzan a influir otros factores (difusión de productos de corrosión, formación de óxidos, etc.) y la relación lineal deja de cumplirse. Analizando la figura 6 se observa que del punto 1 al punto 2, el metal se disuelve (**disolución del metal**) en forma activa con una velocidad de corrosión alta. Del punto 2 al punto 3 la corriente cambia bruscamente, en estas condiciones la corriente solo puede disminuir cuatro, cinco o más órdenes de magnitud, y aparecerá lo que se conoce como **pasividad**. En esta etapa se forma sobre el metal una película muy delgada de óxido que dificulta su disolución. Las propiedades de esta película determinan el comportamiento que presentará el metal a potenciales más altos. Si la película de óxido no permite el paso de corriente, aun cuando se aumenta el potencial, la película de óxido pasivante irá aumentando de espesor, sin que se note el aumento importante de la corriente. Este fenómeno se da en materiales como el Al, Zr, Ta, por mencionar algunos. Si el óxido pasivante es un buen conductor de electrones, una vez que alcanza el potencial de **desprendimiento de oxígeno** (punto 5), la solución comenzará a descomponerse (por ejemplo: Fe, Ni, etc.). Si en la solución se encuentran sustancias que se oxidan a un potencial inferior al desprendimiento de oxígeno también se notará un aumento de la corriente. Cuando la película pasivante está formada por elementos que puedan oxidarse a una valencia mayor y dar productos solubles, se nota también un aumento de la corriente (del punto 6 al 7), acompañado en este caso por la disolución del metal, este fenómeno se conoce como **la transpasividad**, y lo presentan elementos tales como el cromo o el manganeso, así como las aleaciones de que forman parte. En ciertas soluciones, por encima de un cierto potencial, la película pasivante puede perder estabilidad. Esto ocurre, en general, en forma localizada y produce un aumento de la disolución del metal (del punto 8 al 9). es el fenómeno llamado **picado** y lo presentan los metales tales como el hierro, cromo, zirconio, aluminio, etc. También se puede observar en estas condiciones ataque intergranular o la aparición de corrosión bajo tensión. En la práctica es poco probable que un metal alcance potenciales superiores al punto 8 sin la aplicación de una corriente externa. Una excepción importante es la corrosión del acero inoxidable y otras aleaciones con alto contenido de cromo, cuando se encuentran en presencia de ácido nítrico concentrado. En este caso, puede llegarse al potencial indicado en el punto 6 y se observa ataque por transpasividad. Pero por lo general es usual observar que los metales se encuentran en algún potencial entre el punto 1 y 6 y se advierte ataque general, pasivación, picado, ataque intergranular, etc.

Cuando, mediante suministro de corriente externa, el potencial de un metal es controlado y manteniendo un valor entre el punto 3 y 8 la corrosión será despreciable y se tiene la llamada protección anódica. En cambio, si el metal es llevado artificialmente a un potencial por debajo del punto 1, la corrosión se torna termodinámicamente imposible y se dice que el metal se encuentra bajo protección catódica. Esto último sólo es estrictamente cierto cuando el punto 1 es el potencial de equilibrio correspondiente a la disolución del metal.

1.2. CORROSIÓN EN MEDIOS ACUOSOS ⁽¹⁴⁾.

Las aguas naturales son medios complejos en evolución permanente, estas pueden considerarse como disoluciones de diferentes especies químicas. Las especies más abundantes son los cationes como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Fe^{2+} , etc., y aniones como HCO_3^- , CO_3 , SO_4 , Cl^- , etc., así como gases, O_2 , CO_2 , etc. y en ciertas ocasiones, H_2S .

La agresividad del medio acuoso depende de su capacidad para conducir la corriente eléctrica. Un medio poco conductor presenta una gran resistencia al paso de electrones, mientras un medio conductor, como el agua de mar cuya conductividad es muy alta por la gran cantidad de iones presentes, ocasiona que la actividad de los procesos de corrosión sea elevada, y que en lapsos muy cortos puedan originar fenómenos muy graves. La conductividad está en función de la composición y factores como la concentración de oxígeno disuelto, pH, temperatura, concentración de cloruros y sulfatos, agitación, velocidad del medio, etc. Diferentes contaminantes pueden sumarse en la agresividad de un determinado medio acuoso. Por su especial importancia e incidencia pueden citarse entre éstos a los iones nitrato, NO_3^- provenientes, por ejemplo, de los abonos químicos nitrogenados, que por su naturaleza oxidante depolarizan la reacción catódica de reducción del oxígeno, acelerando el proceso de corrosión. Asimismo, la presencia de fosfatos, provenientes de los detergentes, ha dado lugar a la proliferación de algas, especialmente en lagunas costeras, las cuales consumen gran parte del oxígeno disuelto presente en el medio, haciendo que éste se vuelva anaerobio, con la consiguiente putrefacción de estas lagunas, que agravan los problemas de corrosión en el fondo de mares y lagunas por la posibilidad de crecimiento de bacterias sulfato-reductoras. El acero y el acero galvanizado son especialmente atacados en estas condiciones, ocasionándose problemas en todas aquellas estructuras sumergidas que no estén suficientemente protegidas. Si bien la corrosión microbiológica o bacteriana no es un problema nuevo en los fondos marinos, su incidencia en la falla de muchos sistemas sumergidos ha ido en aumento en los últimos años, al crecer la contaminación en las zonas aledañas a las costas ⁽¹³⁾.

En lo que se refiere a los problemas en otro tipo de aguas naturales, las redes de distribución de agua potable comprenden tuberías, válvulas, medidores, bombas, etc. Los materiales más utilizados son: concreto, hierro, acero, cobre, PVC, etc. La acción del agua sobre algunos metales como el hierro puede provocar problemas de corrosión. Asimismo, el equilibrio calco-carbónico del agua proporciona a ésta propiedades agresivas o incrustantes que se reflejan en las

tuberías de las redes de distribución, efectos que pueden sumarse a los motivados por procesos de corrosión. Por otra parte, la calidad del agua puede cambiar en relación, de acuerdo a la finalidad a que es destinada por causa de alteraciones de las características organolépticas de la misma, y existe incluso el riesgo de pasar en forma de solución, dependiendo de las características de las tuberías, metales pesados que pueden ser tóxicos (Cd, Pb, etc.). Como puede verse, las formas de corrosión pueden ser muy diversas. El problema es complejo porque los factores motivadores son muy diversos. Entre los más importantes se encuentran las condiciones del flujo, la composición del metal usado en la fabricación de los ductos y las características biológicas y fisicoquímicas del agua. La presencia en el agua de determinada flora bacteriana (bacterias sulfato-reductoras y ferrobacterias) incide directamente en el aumento de la corrosión del sistema. Las características químicas del agua pueden favorecer más la presencia de esta flora bacteriana que acelerará el fenómeno. Así, por ejemplo, el mecanismo de los procesos de corrosión del hierro por procedimientos químico-biológicos.

En relación con las características fisicoquímicas del agua, cabe enumerar las siguientes: temperatura, pH, sales disueltas, oxígeno, bióxido de carbono disuelto, y prácticamente todos los cationes y aniones que intervienen en la composición mineralógica normal del agua: cloruros, bicarbonatos, carbonatos, sulfatos de sodio, calcio, magnesio, etcétera. Los iones corrosivos más importantes son los cloruros, Cl^- . Muchas aguas subterráneas contienen cloruros provenientes de procesos de contaminación (infiltración de aguas superficiales provenientes de actividades mineras, de tiraderos industriales), y las aguas superficiales están cada vez más contaminadas por deposiciones antropogénicas. Una concentración de cloruros superior a 100 mg/l en aguas de dureza mediana, pueden causar problemas de corrosión creciendo en forma exponencial, de tal manera que a concentraciones de iones cloruro de 1 g/l rápidamente provoca la destrucción de metales como el hierro y el acero inoxidable. Asimismo, la presencia de sales disueltas, modifica la estructura de las posibles incrustaciones existentes volviéndolas porosas y heterogéneas, de tal forma que no constituyen una protección de las superficies metálicas. También se pueden formar zonas de aireación diferencial, al absorberse el oxígeno presente en el agua. En cuanto a los sulfatos, en principio son poco corrosivos, aunque intervienen en el ciclo del azufre, S y en sistemas anóxicos pueden contribuir a la formación de ácido sulfhídrico (H_2S). El poder corrosivo de los sulfatos, $\text{SO}_4^{=}$ aumenta al asociarse a los Cl^- , especialmente en aguas blandas, de baja alcalinidad y que no estén saturadas con CaCO_3 .

La presencia de iones Ca_2^+ en el agua, asociada al equilibrio calco-carbónico puede contribuir en aguas incrustantes, a proteger el sistema frente a la corrosión.

En las aguas potables, existen o pueden existir muchas especies químicas que afectan de muy distinto modo la corrosión de los metales. Así, mientras una cierta dureza cálcica y una alcalinidad suficiente favorecen la formación de una capa protectora de CaCO_3 , la presencia de ciertas sales disueltas: Cl^- , SO_4 y NO_3^- , en concentraciones que sobrepasen un cierto umbral, puede cambiar radicalmente las características de dicha capa protectora, lo cual ocasiona un mayor ataque al metal base. Los iones agresivos interfieren en el depósito de la capa protectora, y es conocido el efecto detrimental de los iones cloruro en la corrosión de los metales. En cuanto a las especies contaminantes que pueden estar presentes en el agua y que ayudan en el proceso de corrosión, hay que citar de nuevo a los iones nitrato. Para sistemas en agua potable el exceso de nitratos es determinante para la clasificación del agua como no potable, por la incidencia que tienen dichos aniones sobre la población, especialmente la infantil, ya que se pueden combinar con la hemoglobina de la sangre.

La contaminación por nitratos es especialmente significativa en las comunidades rurales, donde los pozos de captación de agua, la mayoría de las veces artesanales y de poca profundidad, facilitan una contaminación bacteriológica y química de nitratos. Se ha encontrado que existe una relación directa entre la concentración de nitratos y las prácticas agrícolas, ya que las concentraciones máximas se han obtenido en épocas en que se aplica una mayor cantidad de abono (abonos químicos nitrogenados o nitrato de sodio directamente). El problema se agudiza en las aguas de abastecimiento, en las cuales la poca profundidad de los niveles freáticos y la permeabilidad de los materiales próximos a la superficie hacen que su vulnerabilidad a dicha contaminación sea muy acentuada. La concentración máxima permitida de nitratos en un agua, para que sea potable, es de 50 mg/l. Así, en las redes de distribución de agua potable en las cuales se mantenga un buen control de la potabilidad de la misma, no se presentan problemas de corrosión graves.

1.3. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA EL ESTUDIO DE LA CORROSIÓN.

Las técnicas electroquímicas para el estudio de la corrosión pueden ser de corriente directa o corriente alterna, con ellas se puede evaluar la velocidad de corrosión del metal, así como los fenómenos involucrados en las reacciones de corrosión. Es necesario hacer notar que no todas las técnicas se pueden aplicar a todos los sistemas con el éxito deseado. Las técnicas más usuales se mencionan a continuación:

La técnica de potencial a circuito abierto mide la diferencia de potencial del metal cuando éste se encuentra sumergido en un medio corrosivo. Este potencial está en función de parámetros del sistema (temperatura, pH, composición química del electrolito y del metal en estudio, etc.). Es una prueba sencilla de realizar, a su vez suministra la menor cantidad de información mecánica, puesto que la interpretación de los datos obtenidos sólo se basa en el potencial medido al sistema (E_{corr}). Es por ello que se recomienda realizar conjuntamente alguna otra técnica electroquímica para monitorear al mismo tiempo los cambios que se registran en el sistema⁽¹⁶⁾.

Las **curvas de polarización** que se obtienen a partir de polarizar un metal que se encuentra inmerso en el medio corrosivo permiten estudiar los procesos anódicos, la disolución activa del material, la pasividad, transpasividad y la ruptura de la pasividad de la película formada, así como los procesos catódicos, como la corriente límite y procesos difusivos. Los resultados deben de manejarse con cuidado, ya que esta información debe estar bien sustentada con técnicas de análisis para corroborar adecuadamente los datos obtenidos. A su vez es una técnica destructiva, ya que se daña la superficie metálica al aplicarse.

La resistencia a la polarización (R_p) de un material se define como la tangente a la curva potencial-densidad de corriente ($\Delta E/\Delta i$) evaluada al valor del potencial de corrosión. Esta técnica permite determinar las velocidades de reacción interfacial instantáneas, tales como las velocidades de reacción y de densidades de corriente de intercambio de un sistema⁽¹⁷⁾.

La relación entre la densidad de corriente aplicada y el potencial para un electrodo que está corroyéndose en reacciones paralelas de reducción-oxidación es la siguiente:

$$i_{aplicada} = i_{corr} \left(\exp \left[\frac{2.3(E - E_{corr})}{\beta_a} \right] - \exp \left[\frac{2.3(E - E_{corr})}{\beta_c} \right] \right)$$

donde β_a y β_c son los parámetros anódicos y catódicos, dados por las pendientes de las curvas de polarización ($\partial E / \partial \log i_{aplicada}$) en los regímenes anódico y catódico respectivamente.

La aplicabilidad de esta simple relación cuenta con la presencia de una particular reacción catódica y otra anódica, ambas controladas por transferencia de carga ⁽¹⁸⁾. Investigadores han observado experimentalmente que la $i_{aplicada}$ es aproximadamente lineal con relación al sobrepotencial aplicado, dentro de un rango de polarización muy pequeño a partir de E_{corr} .

Stern y Geary, simplificaron la expresión cinética para proveer una aproximación con la cinética de la reacción controlada por la transferencia de carga dada por la expresión anterior, para el caso de sobrepotenciales pequeños con respecto al E_{corr} . La ecuación anterior puede ser linealizada matemáticamente por medio de series de expansión, y mediante la eliminación de términos cuando $\Delta E / \beta < 0.1$. Esta relación simplificada tiene la siguiente forma:

$$Rp(\Omega - cm^2) = \left[\frac{\Delta E}{\Delta i_{aplicada}} \right]_{(E-E_{corr}) \rightarrow 0} = \left[\frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \right] \text{ por lo tanto: } i_{corr} = \frac{1}{2.3Rp} \left(\frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \right) = \frac{B}{Rp}$$

donde Rp es la resistencia a la polarización dada por $(\partial E / \partial \log i_{aplicada})_{i0\alpha, \Delta E=0}$ (Ωcm^2), y B es una constante de proporcionalidad.

De la ecuación anterior se deduce que la velocidad de corrosión es inversamente proporcional a la Rp . Cuando la transferencia de carga es asumida en la ecuación anterior, la Rp es igual a la resistencia de transferencia de carga (R_{tc}). Los ohms son las unidades utilizadas en la resistencia a la polarización que se obtienen de los datos de $E-I_{aplicada}$.

Cuando la corriente no está normalizada por el área del electrodo, los datos deben de multiplicarse por el área del electrodo, obteniendo a la Rp en (Ωcm^2), indicando de esta manera que la velocidad de corrosión por unidad de área es independiente del área del electrodo.

El factor B es obtenido por las pendientes de Tafel. Por lo anterior, el control catódico por transferencia de masa, resulta en $B=ba/2.3$. Similarmente, el control anódico por transporte de masa resulta en $B=bc/2.3$. El conocimiento de Rp , ba y bc permiten determinar directamente la velocidad de corrosión en cualquier tiempo usando la ultima ecuación. La $i_{aplicada}$ con frecuencia es aproximadamente lineal con el potencial dentro de $\pm 5mV$ del E_{corr} . De tal manera que la obtención de la resistencia a la polarización de un metal sumergido en un ambiente agresivo se utiliza para evaluar fácilmente la velocidad de corrosión de manera instantánea de estos sistemas.

Muchos autores la consideran un método no destructivo. Es una técnica sencilla y rápida y se aplica en casos donde se presenta corrosión uniforme o bien en superficies homogéneas (recubrimiento, película adherida al metal como es el caso de los inhibidores), pero en casos de corrosión localizada no funciona. Solo puede utilizarse en casos donde el control sea activacional. Es por ello que esta técnica está limitada por la adsorción de especies intermedias en metales nobles. La velocidad de corrosión obtenida es solamente una aproximación, por lo que no resulta adecuada en muchos casos^(17 y 18).

La técnica de **espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)** se basa en la aplicación de una señal de corriente alterna a diferentes frecuencias sobre un electrodo, obteniendo una respuesta en corriente. El análisis de la información generada puede considerarse de dos maneras, de tipo gráfico y el de ajuste de datos experimentales que generan circuitos eléctricos equivalentes, y de esta manera obtener los parámetros eléctricos que son utilizados para obtener información del mecanismo de corrosión, así como la velocidad de corrosión. Es una técnica de estado estable, capaz de acceder a fenómenos cuyo tiempo de relajación es de varios órdenes de magnitud. Su amplio rango de frecuencias permite estudiar a una gran gama de fenómenos interfaciales^(18 y 19). En la realización de esta técnica pueden presentarse problemas en la estimación de parámetros a partir de los datos que no alcanzan el límite a bajas frecuencias, esto sucede en metales pasivos o en metales donde se forma una película conductora porosa en su superficie⁽²⁰⁾. Las técnicas electroquímicas pueden tener algunas complicaciones y fuentes de error asociadas con el método de resistencia a la polarización, tales como resistencia del electrolito y la velocidad de medición, éstas se explican fácilmente mediante EIS, pero de una manera más somera ya que introduce circuitos eléctricos equivalentes, que representan y simulan la interfase electroquímica, aunque el abuso de estas analogías pueden generar algunos errores. Por otro lado, los sistemas eléctricos pasivos, no cambian con el tiempo, como es el caso de los sistemas electroquímicos que sí presentan inestabilidad⁽²¹⁾.

Los errores más comunes que involucran la invalidación de los resultados experimentales son:

La oxidación de alguna otra especie electroactiva, además de la corrosión del metal en cuestión, un cambio en el potencial a circuito abierto o en el potencial de corrosión durante el tiempo tomado para ejecutar la medición, el uso de una diferencia de potencial demasiado grande, invalidando la asunción de una relación lineal entre la corriente aplicada y el potencial requerido,

una velocidad de barrido de voltaje demasiado rápida o un potencial insuficiente, o bien una resistencia óhmica del electrolito y distribuciones de corriente y potencial no uniformes.

Se sabe que para un acero desnudo ⁽²²⁾, el circuito equivalente obtenido mediante EIS se muestra en la figura 4.4.1 (a). Donde R_e es la resistencia del electrolito, R_t es la resistencia a la transferencia de carga y C_{dl} es la capacitancia de la doble capa. R_t representa la resistencia a la corrosión, que es la intersección de diámetro del semicírculo que se observa en el diagrama de Nyquist (figura 4.4.1(b)).

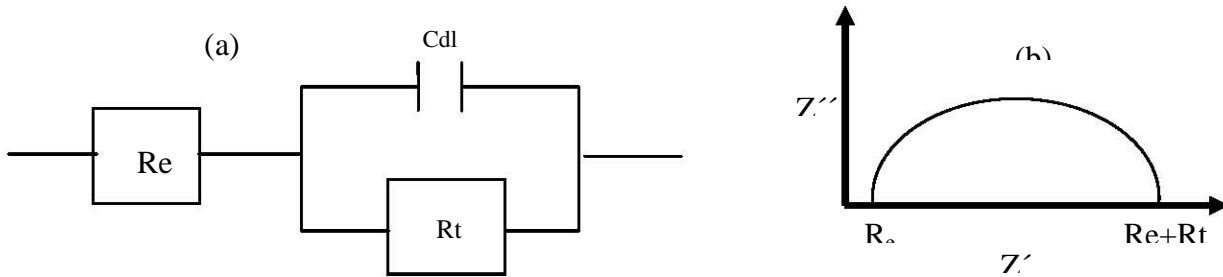


Figura 1.6. (a) Circuito equivalente de la superficie metálica sin película de inhibidor. (b) Obtención de la resistencia a la corrosión obtenida de la intersección de diámetro del semicírculo sobre el diagrama de Nyquist.

El circuito equivalente para el acero con la formación de una película de inhibidor de corrosión en ausencia y presencia de oxígeno se muestra en la figura 4.4.2 (a). Donde R_e es la resistencia del electrolito, R_f y C_f es la resistencia y la capacitancia de la película formada del inhibidor respectivamente, R_t es la transferencia de carga, C_{dl} es la capacitancia de la doble capa que caracteriza la separación de carga entre metal e interfase del electrolito. Esto se determina de acuerdo al diagrama Nyquist (figura 4.4.2 (b)) generado por la técnica de EIS.

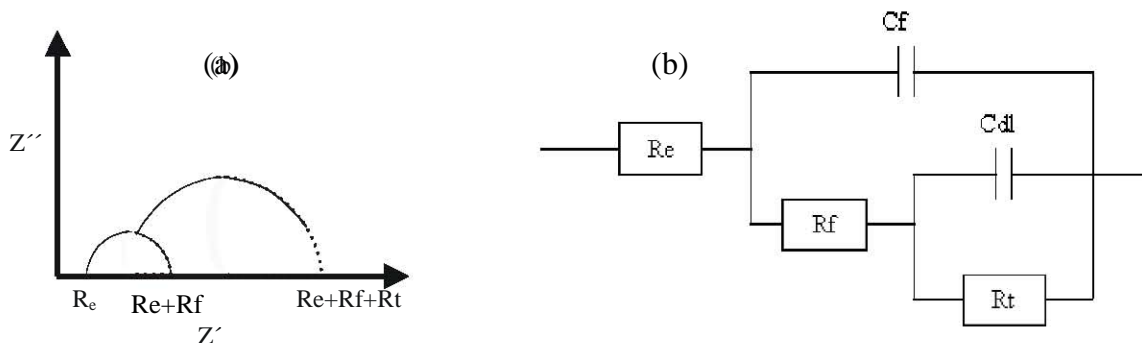


Figura 1.7. (a) Obtención de la resistencia a la corrosión obtenida de la intersección de diámetro del semicírculo sobre el diagrama de Nyquist. (b) Circuito equivalente de la superficie metálica con película de inhibidor

1.4. METODOS PARA PREVENIR LA CORROSIÓN.

En la actualidad, la prevención de la corrosión se realiza de diferentes maneras. El uso de aleaciones resistentes a la corrosión, métodos de protección catódica y anódica, recubrimientos y revestimientos, el diseño y la alteración del medio son algunos de los métodos más usados. Estos, a su vez, se pueden usar de manera independiente, o en combinación con otros métodos, para lograr un mejor control de la corrosión (23 y 24).

En el diseño de cualquier equipo, material o herramienta, se requiere **seleccionar una aleación resistente a la corrosión**. Para ello, debe considerarse el medio en que estará expuesto, la concentración, la temperatura, velocidad de flujo, tipo de proceso ya sea continuo o intermitente y los agentes abrasivos. En relación al metal, deben tomarse en cuenta factores como el costo, disponibilidad, resistencia física, etc. De la misma manera se puede seleccionar la aleación más adecuada para el sistema de interés.

La protección catódica es uno de los métodos más usados para reducir la corrosión de las estructuras metálicas en contacto con medios agresivos. La técnica consiste en suministrar electrones a una estructura de tal manera que ésta se comporte como un cátodo. Esta técnica se recomienda en combinación con recubrimientos anticorrosivos. Hay dos formas de proteger catódicamente las estructuras metálicas, la llamada protección catódica con corriente impresa y la protección con ánodos de sacrificio.

La protección anódica solamente se aplica en aquellos metales los cuales se pueden pasivar en el medio en que estén expuestos. El método consiste en mantener al metal a proteger en la zona pasiva de la curva anódica. Para ello se utiliza un potencióstato, con el cual se suministrará la corriente necesaria para mantener el potencial constante en la zona pasiva.

Los recubrimientos y revestimientos se usan para proteger a los metales de la corrosión. Los más comunes y usados consisten en crear una barrera entre el metal y el medio que lo rodea, si el espesor de esta barrera es menor a 1 mm se le conoce como recubrimiento, si este es mayor, se le conoce como revestimiento, éstos pueden ser orgánicos, inorgánicos y metálicos.

Al utilizar **materiales no metálicos** como los hules naturales o sintéticos, plásticos, cerámicos, grafito y la madera para fabricar piezas que sustituyan a las hechas con metales propensos a la corrosión.

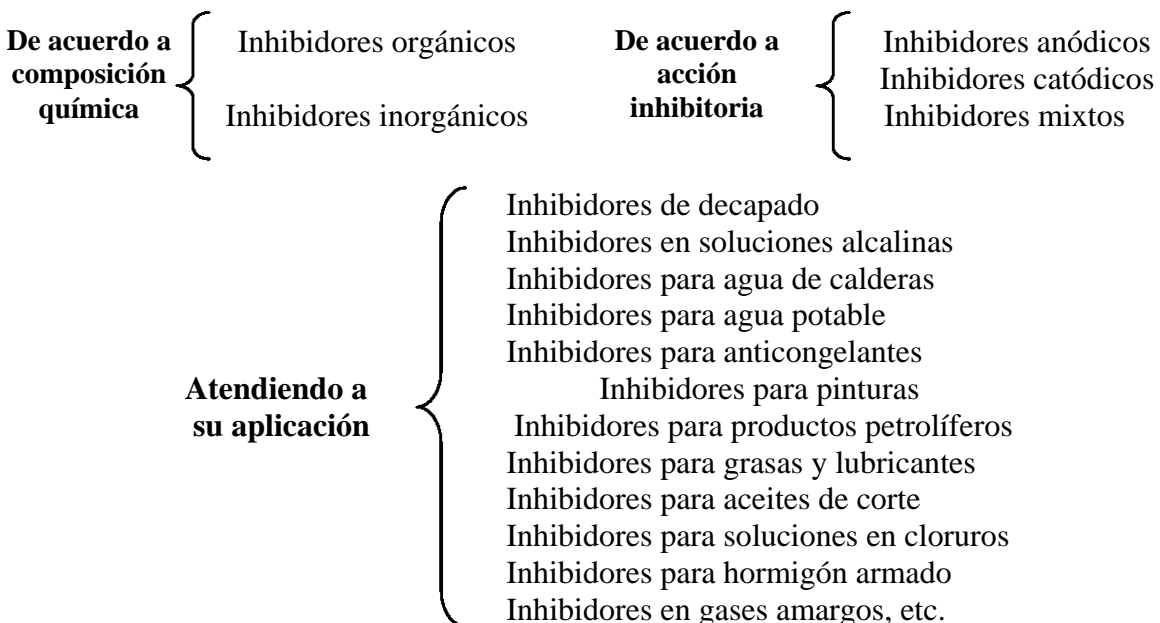
La alteración del medio se utiliza cuando la corrosión se localiza en partes de difícil acceso, cuando no se puede utilizar otro método o bien cuando el electrolito forma parte de un circuito cerrado, como es el caso del agua de enfriamiento, hidrocarburos amargos o agua de alimentación. La alteración puede realizarse cambiando el pH, velocidad de flujo, la temperatura, la concentración del medio, eliminando el oxígeno disuelto del electrolito y usando inhibidores de corrosión, que disminuirán la velocidad de corrosión.

1.5. INHIBIDORES DE CORROSIÓN.

El uso de sustancias que inhiben la corrosión ha incrementado su demanda en los últimos años, independientemente de la combinación con otros métodos (pinturas, protección catódica, etc.) que aumentan la protección y que representan una alternativa más económica, ecológica y eficiente⁽²⁵⁾. Se puede definir al inhibidor de corrosión como una sustancias, que se adiciona en pequeñas cantidades a un medio corrosivo, siendo su función la de prevenir, controlar y, en muchas ocasiones, detener la corrosión. Estos reactivos, aunque soportan un gran número de sistemas con eficiencia considerable, no son aplicables universalmente, ya que en varios sistemas no presentan efectividad notoria.

Los inhibidores, por lo general, afectan directamente la cinética de la corrosión metálica. Generalmente los fenómenos de inducción, convección superficial y adsorción son los **mecanismos de los inhibidores de corrosión** de acción retardadora de la corrosión metálica, ya que forman películas que no necesariamente son originadas por reacciones con el sustrato. Algunas de ellas son mono-moleculares, otras tienen espesores considerables, observándose a simple vista, como es el caso de los productos de corrosión. Puede o no conocerse la naturaleza de las películas, unas son pasivas, otras provocan cambios en el medio produciendo precipitados protectores, o bien desactivan los constituyentes agresivos del sistema⁽²⁶⁾.

Los inhibidores de corrosión (pasivadores, precipitadores, fase vapor, catódicos, anódicos, neutralizantes y absorbentes) se pueden clasificar en :



Para un **inhibidor de adsorción** para su clasificación se debe de considerar la afinidad de esta sustancia sobre la superficie metálica, ya sea por su acción de carácter eléctrico o químico, que dependiendo el caso, resultará a una atracción ya sea química, física o electrostática.

En el caso de los **inhibidores pasivadores**, estos involucran la presencia de agentes oxidantes, su característica principal es la de provocar la disolución anódica del sistema.

Los **inhibidores formadores de película**, forman una barrera física compuesta de un material distinto al que compone la especie inhibidora que bloquea la superficie del metal, en contraste de la inhibición por adsorción, donde la película formada está compuesta del inhibidor mismo. Suelen ser específicos al actuar sobre la reacción anódica o catódica, por esta razón son reconocidos como inhibidores anódicos y catódicos, respectivamente.

Los demás tipos de inhibidores, como los **modificadores del medio** que neutralizan el pH y secuestran el oxígeno del medio, **los neutralizantes** que reducen la concentración de iones H^+ en el ambiente o **las mezclas** de ambos, previenen la formación de depósitos como el sulfuro de calcio y carbonatos, y que en combinación con biocidas ayudan a controlar los organismos que favorecen a la corrosión. La clasificación y entender su acción inhibitoria de estas sustancias es de suma importancia, para una mejor utilización en el sistema a proteger.

1.4.1. ASPECTOS TEÓRICOS DE LA INHIBICIÓN

El estudio de estas sustancias se dirige principalmente a tres rubros de interés: conocer su eficiencia protectora, determinar el mecanismo que actúa inhibiendo la corrosión y la síntesis de éste. Para ello se deben considerar necesariamente las variables que contribuyen de manera directa o indirecta sobre el efecto inhibitorio como son: la naturaleza del metal y de la superficie expuesta, características del ambiente acuoso agresivo (pH, temperatura y composición química), tipo de inhibidor, composición y concentración de éste, efectos mecánicos, la toxicidad y los efectos causados por los microorganismos presentes. ⁽²⁷⁾

La naturaleza del metal y de la superficie expuesta contribuyen de manera directa en la efectividad del inhibidor. En la mayoría de casos se presenta una acción específica para cada metal; si sobre una superficie metálica existen productos de corrosión, éstos deben de ser removidos ya que dificultan las interacciones con esta sustancia, de lo contrario el inhibidor puede reaccionar con esta capa de óxidos provocando pérdidas de eficiencia. Si en un mismo sistema existen distintos metales expuestos al medio agresivo pueden presentarse problemas adversos, ya que el efecto protector será diferente en cada metal. Sin embargo, la mayoría de los

problemas se reducen mediante la formulación de mezclas de inhibidor desarrollados exclusivamente para estos sistemas específicos. Es importante señalar que no solo debe de mantenerse la concentración de cada inhibidor usado en estas mezclas, sino también la proporción, ya que el fallo de la inhibición de un metal puede promover la corrosión del otro.

Varios investigadores entre ellos Putilova ⁽²⁸⁾, estudiaron de manera aleatoria diferentes mezclas de compuestos que presentaban un efecto inhibitorio, tales como alcaloides, morfina y nicotina, que prácticamente eran aditivos con respecto a la corrosión del acero en ácido sulfúrico y el uso de aldehídos y formaldehídos en la inhibición de la corrosión de algunas aleaciones metálicas. La inhibición de estos sistemas están basados en la aditividad.

Hoy en día los inhibidores, se utilizan en combinación con distintas sustancias que presentan un efecto sinérgico. **El sinergismo** es un fenómeno químico que afecta a dos componentes activos, sumando sus efectos en el mismo volumen total equivalente a cualquiera de estos componentes. Si sucediera lo contrario el **efecto** sería **antagónico**. Éstos efectos pueden determinarse mediante técnicas electroquímicas aplicadas al metal cuando está expuesto a un medio corrosivo con y sin inhibidores, corroborando la eficiencia de éstos. Los factores que conciernen sinérgicamente en la acción de los inhibidores son la adsorción del inhibidor, los cambios de carga eléctrica del metal en la superficie metálica a proteger, la naturaleza de las reacciones electroquímicas causadas por la corrosión del metal, la capacidad del inhibidor de formar complejos con cationes metálicos, la estructura química donde los compuestos tiene una función polar conteniendo átomos de azufre, oxígeno y en algunos casos selenio y fósforo. El peso molecular del inhibidor también puede afectar la actuación inhibitoria, debido a la orientación de la configuración de los grupos funcionales de la molécula. En general, la función polar se considera como el centro de reacción para los procesos de quimiadsorción. En tal caso la fuerza de enlace resulta determinada por la densidad de electrones que actúa como centro de reacción y por la polarizabilidad del grupo funcional. Por ejemplo, la eficiencia de las series homólogas de sustancias orgánicas difiere solo en el heteroátomo y es usualmente en la siguiente frecuencia: $P > Se > S > N > O$.

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

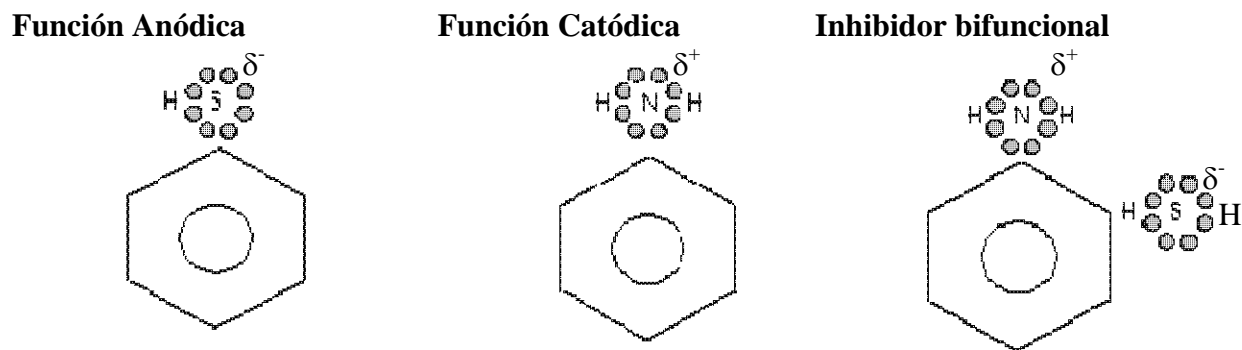


Figura 1.8. Comportamiento de algunos compuestos que inhiben la corrosión según su distribución de densidad electrónica; Riggs y Every.

La adsorción de los inhibidores de corrosión en varios sistemas se lleva a cabo de dos maneras, la primera es la **Adsorción Física**, también llamada **fisiadsorción** (adsorción electrostática) y la **adsorción química** o **quimiadsorción** (quimisorción).

En la adsorción física las interacciones son del tipo Van Der Waals, mientras que en la quimiadsorción semejan enlaces químicos. Dando lugar a que las entalpías de adsorción sean muy diferentes: alrededor de -20kJ/mol para fisiadsorción y cerca de -200kJ/mol para quimiadsorción⁽²⁹⁾.

Estudios realizados por investigadores como Antropov y Lorens⁽³⁰⁾, sugieren que la adsorción física de especies del inhibidor sobre la superficie metálica es el resultado de fuerzas de atracción electrostática entre los iones de inhibidor del tipo orgánico o los dipolos formados en la molécula, y la superficie del metal eléctricamente cargada. Foroulis⁽³⁰⁾ destacó una amplia discusión sobre la absorción electrostática, la importancia de los parámetros estructurales, así como la longitud de la cadena del hidrocarburo, la naturaleza y posición de los sustituyentes sobre los anillos aromáticos. Es posible destacar que las especies inhibidoras cuya acción es atribuida a este tipo de adsorción, interactúan rápidamente con la superficie metálica, pero también pueden ser removidas con facilidad.

Este proceso tiene baja energía de activación y viene a ser relativamente independiente de la temperatura. La adsorción electrostática depende principalmente de las características eléctricas de los inhibidores, la posición del potencial de corrosión con respecto al potencial a circuito abierto y el tipo de iones absorbibles presentes en el medio agresivo.⁽²⁹⁾

La quimiadsorción dentro de las sustancias que inhiben la corrosión, es un proceso donde se envuelven las cargas compartidas o bien, la transferencia de cargas de la molécula del inhibidor sobre la superficie metálica que da lugar a la formación de un tipo de enlace coordinado⁽²⁸⁾.

Por lo que la ocurrencia de enlaces con transferencia de electrones, depende de la naturaleza del metal y del inhibidor mismo. De hecho la transferencia de electrones es típica de los metales de transición que tiene los orbitales electrónicos de baja energía. Respecto a los inhibidores, la transferencia de electrones puede esperarse en compuestos que tienden a perder electrones fácilmente. Esto puede deberse a la existencia de dobles y triples enlaces en los inhibidores, o bien, en los anillos aromáticos cuyos electrones tienen un comportamiento de carácter π (muy reactivo y que se rompe para formar enlaces más estables). También en presencia de heteroátomos, con pares de electrones no compartidos en la molécula adsorbida, puede favorecer a la transferencia de electrones.

Otro aspecto a considerar de la quimiadsorción es el principio de suavidad y dureza de ácidos y bases. La suavidad y la dureza son generalmente asociadas a la alta o baja polaridad. Este principio establece que los ácidos fuertes prefieren la coordinación con bases fuertes y los ácidos suaves prefieren la coordinación de bases suaves. Los átomos metálicos M^0 en la superficie libre de óxido se consideran ácidos suaves los cuales, en soluciones de pH ácido, son capaces de formar enlaces fuertes con bases suaves. Un ejemplo de este caso se da en los sulfuros contenidos en los inhibidores orgánicos. De estas consideraciones se destaca la importancia de la densidad electrónica del grupo funcional, la polaridad y la electronegatividad con respecto a la eficiencia de la inhibición.

Un problema significativo de los inhibidores de corrosión, es que no sobreviven a largos periodos de exposición siendo necesario replantear su uso en estos sistemas. Generalmente la degradación de estas sustancias son causa de las reacciones que se llevan a cabo en el sistema. Estas pueden ser variadas, como la **descomposición térmica**, las reacciones provocadas por las especies del medio, la superficie metálica que en ocasiones actúa como catalizador contribuyendo en la desactivación de la reacción. La polarización del metal puede cambiar en ese momento la química del inhibidor comenzando la acción corrosiva.

La descomposición térmica es de interés para el estudio de los inhibidores inorgánicos, ya que experimentan reacciones de polimerización que no son benéficas. Varias aminas causan variaciones de pH, cuando se presentan cambios de concentración de los aniones y cationes del

sistema, lo que se refleja en la disminución de la eficiencia. La resistencia a la descomposición térmica y la degradación química ocurre al aumentar la temperatura.

El aumento de temperatura en los mecanismos de inhibición afecta el grado de funcionalidad del inhibidor en los procesos de corrosión implicados. Generalmente la temperatura intensifica la velocidad de corrosión, debido a la energía de activación de las reacciones de corrosión que se generan. Sin embargo, hay factores adicionales que intervienen en esta velocidad, provocando que sea inferior a la esperada. En ciertos intervalos de temperatura, la viscosidad y la tensión superficial del medio corrosivo disminuyen, mientras que la fluidez aumenta, de esta manera ayuda a tener una mejor convección en sistemas estancados y mayor penetración del líquido en hendiduras y cavidades. Con el incremento de la temperatura y del flujo, el inhibidor llega a la superficie del metal más eficientemente. La adsorción del inhibidor en la superficie metálica también mejora y de esta manera aumenta la posibilidad que la quimiadsorción pueda incrementarse. Estos factores son favorecidos al incrementarse la cantidad de inhibidor usado y generalmente se mejora la inhibición. ⁽³⁰⁾

El efecto del pH en estos sistemas juega un papel de gran importancia, ya que caracteriza la actividad de disociación de los productos de corrosión. De tal manera que los cambios de pH en ciertos intervalos de E (potencial) pueden suprimir la corrosión mediante la pasivación del metal o protegiendo catódicamente. Esto puede verse en los diagrama de Pourbaix, donde se muestra la relación E-pH que se generan por las reacciones electroquímicas efectuadas.

La cinética de muchas reacciones depende del pH, desde el H_3O^+ y OH^- que participan directamente en la formación de productos. ⁽²⁶⁾ De acuerdo a Antropov, la velocidad de corrosión del metal en soluciones ácidas está asociada al pH mediante la siguiente ecuación:

$$\log K = a - bpH$$

donde K es la velocidad de corrosión, la constante b depende de la naturaleza del metal. Analizando los valores de b de los metales de transición, por ejemplo el hierro, es posible inhibir la corrosión como resultado de la adsorción de un aditivo, debido al cambio de energía libre del hidrógeno con el metal. En el caso de los inhibidores del tipo catiónico estos modifican la naturaleza del medio controlando las reacciones catódicas que puedan llegar a suceder, lo que no sucede con los metales de transición a los cuales la elección del inhibidor queda restringido debido a que muchos aniones aceleran la descarga del H_3O^+ . Grigorév y Ekilik ⁽³¹⁾ usaron la

ecuación descrita anteriormente para explicar la importancia de la estructura química en inhibidores orgánicos al disminuir el pH en soluciones de ácido clorhídrico. Sin embargo, para la corrosión de los metales en medios neutros no es aplicable la relación debido a las limitaciones de difusión de las reacciones catódicas.

Al agregar un inhibidor formador de película a un sistema metal-electrolito primeramente empieza a **saturarse en la superficie metálica** formando una película de un espesor considerable, posteriormente dentro de la película empiezan a **aglomerarse núcleos de inhibidor**, pudiendo ser homogénea o heterogéneamente. En la primera de ellas, los arreglos estructurales de iones son similares a las estructuras cristalinas de algunos minerales, aunque este tipo de **nucleación** es únicamente un concepto teórico ya que se requieren tener condiciones ideales y sistemas de ultra alta pureza para que suceda, mientras que en la nucleación heterogénea la formación de estas estructuras es isomorfa, provocada principalmente por sustratos, precipitados, sólidos suspendidos, productos de corrosión, burbujas de aire, etc. adheridos en la superficie. Ahora bien, el problema no nada mas queda ahí ya que varios procesos pueden o no estar involucrados, así como ocurrir simultáneamente:

- La difusión de iones solvatados a través de la capa límite de difusión.
- La difusión de iones del solvatados a través de la capa adsorbida.
- La desolvatación parcial o total de los iones.
- La adsorción y difusión de los iones solvatados en la superficie.
- La adsorción y difusión de los iones no solvatados en la superficie.
- La integración de iones en las rejillas de la estructura.
- Contrarrestar la difusión de agua a través de la capa de adsorción.
- Contrarrestar la difusión de agua a través de la capa límite.

Algunos de estos procesos pueden ser alterados facilitando el transporte de iones para ser adsorbidos en la superficie metálica. Éstas especies deben de ser neutralizadas para edificar los depósitos. Ningún concepto simple o teoría, puede explicar de manera completa las observaciones experimentales y los mecanismos del fenómeno.

La teoría de la capa de adsorción quizá es el modelo mas usado para describir el comportamiento y los cambios morfológicos de las moléculas que causan un efecto inhibitorio frente a la corrosión.

La teoría de la capa adsorbida, se menciona que las unidades de la sustancia que se cristalizan emigran a la cara del cristal en sitios activos como anillos y huecos, sin embargo, si los centros activos no están disponibles éstos quedaran bloqueados. Este tipo de arreglo prevendrá el crecimiento extenso de núcleos aun cuando sean núcleos estables. Si los núcleos aun son inestables o sea, que estén por debajo de su tamaño crítico y que las moléculas del inhibidor hayan bloqueado los sitios activos, se ha prevenido el crecimiento extenso de los núcleos con un tamaño crítico; hasta el punto de que las agrupaciones de iones y moléculas se rompen, quedando separados. Si el proceso continúa habrá una competición entre los núcleos formados y la disolución. En el caso de los núcleos estables, la inhibición puede lograrse completamente por el crecimiento del cristal con tan solo 4 a 5 % del área cubierta de la superficie total de los núcleos disponibles. Esta teoría también explica los cambios morfológicos en presencia de aditivos resultado de tensiones en la red cristalina, o bien por un crecimiento desigual o diferente en una esquina de un plano específico. La adsorción preferencial del inhibidor en una superficie puede retardar el crecimiento de un plano específico, mientras que en los otros planos donde no hubo efecto alguno, crecerán en proporciones normales.

Si en la adsorción de un inhibidor está presente un surfactante, el fenómeno es del tipo físico pero con variantes de reversibilidad. La adsorción es completamente reversible durante la inhibición por nucleación, sin embargo, cuando el cristal está creciendo la adsorción puede ser irreversible en sitios de crecimiento activo formando complejos sobre superficie. Esto dependerá fundamentalmente de la estructura, funcionalidad y el peso molecular del surfactante, así como de la naturaleza del sustrato. Los surfactantes son consumidos cuando éstos forman micro-celdas que no actúan recíprocamente con los núcleos crecientes del depósito.

Otros depósitos formados por el inhibidor tienen la capacidad de agrupar aniones con poca afinidad por los cationes que lo conforman. Sin embargo, es importante entender que este tipo de inhibidor no puede trabajar a un nivel sub-estequiométrico cuando se consumen solamente unas partes por millón para formar el depósito de cationes. Las dos propiedades esenciales de un depósito, son la adsorción de la superficie y la química ligada al depósito formado por el ión en solución y la superficie de los núcleos, aun no muy bien definidos.

Si la pregunta sería ¿Cuál es el rango de energía que interactúa en estos mecanismos? No hay ninguna respuesta clara que pueda proporcionar algún valor numérico; al igual para la adsorción ligada al inhibidor. Las constantes de desorción y de adsorción, las constantes de afinidad y las interacciones de varias energías demuestran una relación con los datos de inhibición. Estos resultados deberán usarse como parámetros para predecir nuevas moléculas mejorando la función inhibitoria existente.

A pesar de que los mecanismos de la inhibición aun no están bien determinados, ha habido progresos significativos en el desarrollando de nuevos inhibidores. Hay bastante información para especificar los grupos funcionales, se sabe que las moléculas del inhibidor no precipitan en el depósito formado los iones, pero al mismo tiempo debe tener la afinidad por los iones de la estructura cristalina del metal.

En los últimos años, en lo que concierne a **la toxicidad y biodegradabilidad** de los inhibidores de corrosión, han tomado un gran interés. El conocimiento de la problemática de la contaminación ambiental, el uso, disposición y tratamiento de aguas, son de gran importancia en el manejo de estas sustancias. Los inhibidores son usados en tuberías y contenedores para reducir la corrosión, se adicionan al medio ambiente afectando los organismos vivos del sistema debido a las propiedades tóxicas de estos químicos. La preocupación de diseñar tecnologías verdes y modificar las existentes para mejorar el medioambiente, promueven una selección y un manejo adecuado de los inhibidores.

Históricamente las sales inorgánicas de metales pesados se han usado como inhibidores de corrosión, algunos más populares por su eficiencia fueron los cromatos, fosfatos de zinc, polifosfatos y ortofosfatos y el uso de óxido de plomo en recubrimientos y pinturas. Sin embargo se ha restringido el uso excesivo debido a sus los efectos tóxicos sobre el hombre y el ambiente. Estudios recientes muestran que productos naturales como extractos de plantas y frutos, aminoácidos naturales, siderosporos biológicos, gluconatos y ácido poli-aspartico, son utilizados para la prevención de la corrosión en condiciones ácidas. A su vez hay otras sustancias de baja toxicidad que son recomendadas en sistemas específicos como el molibdato de sodio para inhibir la corrosión en sistemas de agua de enfriamiento, polifosfatos que combinados con bajas concentraciones de zinc por su bajo peso molecular dispersa los polímeros y es una alternativa menos tóxica que los cromatos y nitritos. Aun así, la demanda de estos inhibidores aunque su naturaleza toxica es baja, están sujetas a restricciones como la biodegradabilidad y toxicidad que

de acuerdo a diferentes ensayos químicos se determina la designación de estos agentes químicos sobre sistemas biológicos.

Existen diferentes métodos para medir la toxicidad de estas sustancias químicas tales como los ensayos LC50, LD50, EC50, MICROTOX y el ensayo de bioluminiscencia, donde se obtienen correlaciones de la toxicidad química sobre los animales acuáticos. También existen modelos computacionales como el QSAR (Quantitative Structure-Activity Relationship)⁽²⁷⁾ que predicen la toxicidad a partir de la síntesis de químicos orgánicos. El QSAR es una herramienta muy útil ya que con ella se puede determinar la habilidad de los químicos que inciden sobre la biomasa de los animales acuáticos, aunque su limitante es la de no predecir la velocidad en que se va a originar el mecanismo específico de acción toxica. La estimación de la toxicidad mediante los métodos de modelación basada en la actividad biológica, que a su vez depende de la fisicoquímica de las propiedades estructurales, de la habilidad de partición y del sitio de acción. Una vez que el compuesto ha alcanzado su sitio, los efectos tóxicos específicos empiezan a aparecer por lo que se refiere al daño de biosistemas, enzimas, la membrana celular y los órganos vitales de las células. En cierto modo el daño causado por los compuestos orgánicos es debido a su estructura química, que está relacionada con la toxicidad en términos de hidrofobicidad, polaridad, interacciones de reactivos transientes, puentes de hidrógeno, enlaces covalentes y factores estéricos. Esto es, al manipular la estructura molecular de estas sustancias se puede disminuir el efecto tóxico de algunas de estas.

Una de las causas de la disminución de la eficiencia del inhibidor es **el ensuciamiento** efectuado en la superficie del metal, el cual básicamente se clasifica en tres categorías: los *depósitos* que se forman por la precipitación de sales (carbonato de calcio, el sulfato de calcio, silicatos, óxidos e hidróxidos de aluminio, hierro y magnesio, así como de florita, sulfato de bario, sulfato de estroncio y sulfato de cobre, el *material coloidal suspendido* que ocurre por la deposición de sólidos (lodos, arcilla, sedimentos, productos de corrosión, colóides orgánicos, etc.), y *material biológico* debido a organismos que proliferan dentro del sistema, generando pequeñas cantidades de material biológico que se depositan en la superficie y van a tener un efecto, según sean la química del medio y las características microbiológicas del organismo. Una vez identificado el tipo de ensuciamiento, se debe de realizar el análisis químico utilizando técnicas como espectroscopia de rayos X, espectroscopía infrarroja, microscopia electrónica de barrido, etc. Se puede determinar la composición, las interacciones de este ensuciamiento con la superficie, las

características físicas y con ello realizar las recomendaciones correspondientes y formular un protocolo de limpieza, así como controlar el ensuciamiento, ya sea suspensión de sólidos utilizando un control mecánico (sedimentación, filtración), químico o bien en combinación de los dos. También son usados agentes para controlar el ensuciamiento como dispersantes o bien sustancias antiensuciamiento como los polifosfatos, fosfonatos y polímeros sintéticos que de acuerdo a la literatura tienen efectividad óptima según sea el sistema, ya sea la de saturar de inhibidor la superficie metálica, remover los depósitos formados, o aumentar la interacción del inhibidor, aun en la presencia de estos desechos.

Para evaluar los inhibidores de corrosión usados en distintos sistemas, se requiere de metodologías apropiadas según sea el caso. Se recomienda primeramente evaluar el sistema problema, sin la presencia del inhibidor y posteriormente debe evaluarse. Se deben considerar aquellos aspectos asociados a los procesos de corrosión, la superficie metálica y las condiciones de trabajo que afectan directamente la efectividad del inhibidor. Los parámetros físicos (temperatura, presión, velocidad de agitación, presencia de esfuerzos, etc.), y el establecimiento de combinaciones de sustancias que puedan estar involucradas en el sistema (oxígeno, bióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, ácidos, bases, agentes oxidantes etc.), son de gran interés para determinar el ensayo apropiado que diagnostique de mejor manera al sistema⁽³²⁾.

Hoy en día se cuenta en los laboratorios con métodos rápidos y seguros en lo que se refiere a aplicaciones prácticas. Los métodos analíticos directos, como la medición de la pérdida de peso o los análisis de la solución por técnicas espectroscópicas requieren de tiempos relativamente largos; además, éstos están restringidos a sistemas en los que no se forman capas adherentes de productos de corrosión. Ahora bien, si la mayoría de los fenómenos de corrosión son de naturaleza electroquímica, el uso de métodos electroquímicos de alta fiabilidad de resultados, corto tiempo de realización y con la posibilidad de controlar este tipo de fenómenos de manera continua, constituyen un camino perfecto para resolver problemas tales como⁽³³⁾: el comportamiento del inhibidor de corrosión, la cinética y mecanismos de corrosión, la velocidad instantánea de la corrosión de materiales en diferentes sistemas corrosivos, la estabilidad de sistemas pasivantes, la tendencia a ciertas aleaciones a la corrosión localizada, picaduras, grietas por corrosión bajo tensión, etc., la protección anódica y catódica, la corrosión galvánica, etc., ya que con los métodos directos no se obtiene esta información.

Capítulo 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental realizado en este trabajo de investigación se llevó a cabo en tres etapas:

- 1) Selección y caracterización del acero usado en el trabajo de investigación.
- 2) Evaluación electroquímica de un inhibidor de corrosión base amina, en distintas condiciones del medio corrosivo, usando las técnicas de resistencia a la polarización, y pendientes de Tafel.
- 3) Evaluación electroquímica de las condiciones seleccionadas del medio corrosivo, para analizar el inhibidor de corrosión mediante la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

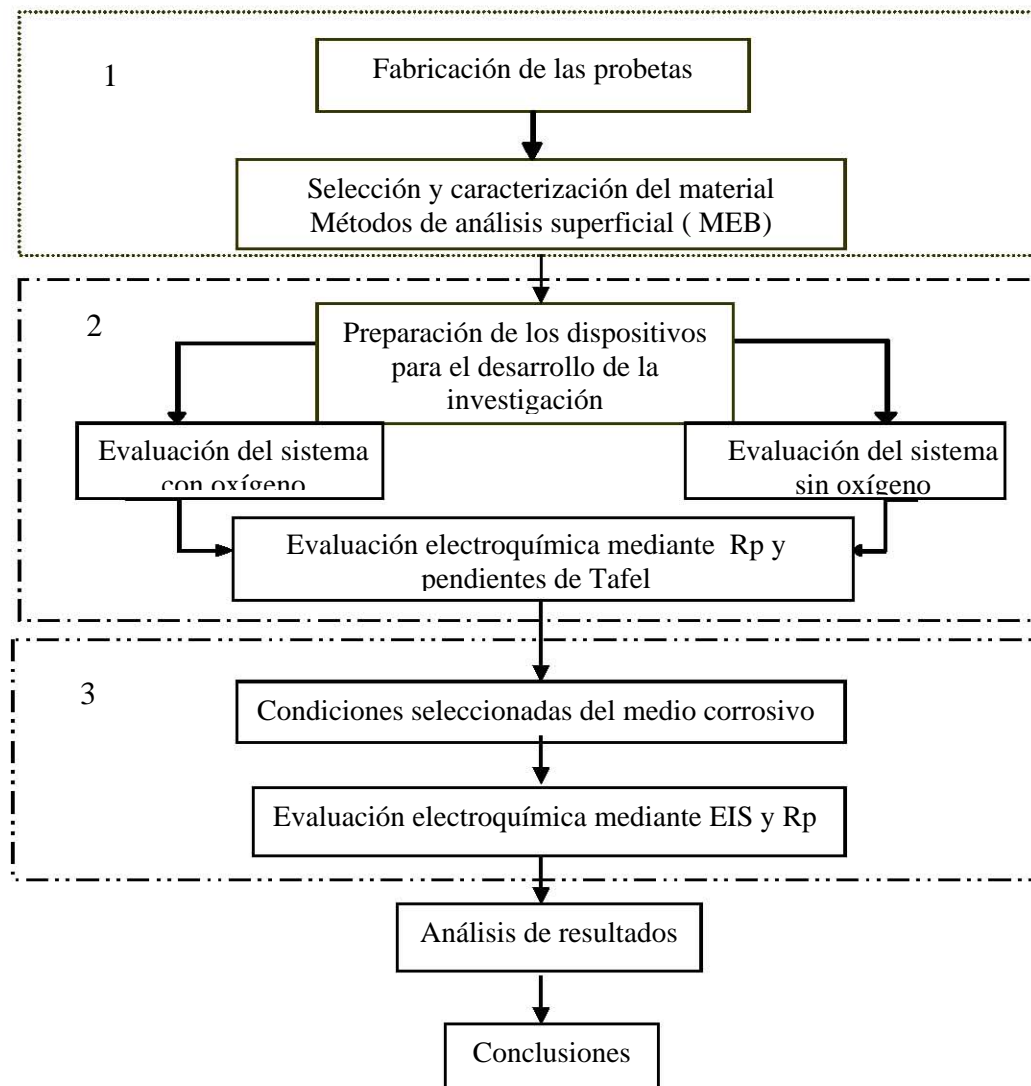


Figura 2.1. Diagrama de flujo del Desarrollo Experimental

2.1. Metodología para la selección y caracterización metalográfica del acero usado en la investigación.

Para la selección del acero usado en este trabajo, se evaluaron electroquímicamente a los aceros APIX-52, APIX-60, APIX-65 y APIX-70, inmersos en agua de mar sintética mediante el uso de la técnica de resistencia a la polarización (R_p). Posteriormente se realizó el análisis químico y la caracterización metalográfica del acero seleccionado. Para la realización de esta etapa de investigación se realizó lo siguiente:

Fabricación de probetas utilizadas en el trabajo de investigación

Los dispositivos para realizar las pruebas electroquímicas, restringen en tamaño y forma de la muestras a evaluar, por lo que se tomaron las siguientes consideraciones:

Las probetas fabricadas tienen las siguientes dimensiones:

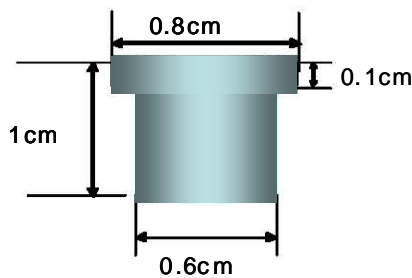


Figura 2.2 Dimensiones de los especímenes aceptables para las técnicas metalográficas y electroquímicas.

Los electrodos se maquinaron en una sola dirección evitando el sobrecalentamiento. En los dos últimos pasos del maquinado se removió el metal menos de 0.002in (0.00508cm) de material evitando el endurecimiento, de esta manera se realiza de manera más eficiente el pulido de las mismas.

Procedimiento para la fabricación de probetas:

Material requerido:

- Electrodo cilíndrico de los aceros APIX-52, APIX-60, APIX-65 y APIX-70.
- Cable o alambre de cobre calibre 16.
- Resina poliéster.
- Molde cilíndrico de plástico con dimensiones de 2.5x 3 cm.
- Tubo de vidrio o de acrílico de 12 mm de diámetro.

Procedimiento para la fabricación de las probetas:

- Cortar tramos de alambre de 18 cm.
- Cubrir con el tubo de vidrio al alambre cortado hasta el punto de unión con el cilindro de acero. (Decapar cada muestra antes de ser montada).
- Colocar verticalmente cada probeta dentro del molde de plástico, de tal manera que quede centrado.
- Preparar la resina en proporción de 10 ml resina agregando de 4 a 6 gotas de catalizador. Debe mezclarse evitando la formación de burbujas de aire en la resina.
- Vaciar la resina en el molde cubriendo totalmente a la muestra de acero, las uniones muestra-alambre, y de 2 –3 mm del extremo del tubo de vidrio como sujeción.
- Esperar aproximadamente 4 a 6 horas para que la resina fragüe.
- Desbastar con lija la superficie de cada probeta en el siguiente orden: lija No. 240, 320, 400 y 600.
- Pulir las superficies con paño grueso utilizando alúmina de 1 y de 0.3 μm de tamaño de partícula como abrasivo. Posteriormente se usa un paño fino con alúmina de 0.05 μm .
- Enjuagar con agua y secar con aire.
- Humedecer un pedazo de algodón con alcohol y frotar suavemente la superficie pulida, con 1 ó 2 veces es suficiente. Si la probeta no es utilizada inmediatamente, se debe cubrir la superficie pulida con un algodón seco fijándolo con adhesivo e introducirla en un desecador.

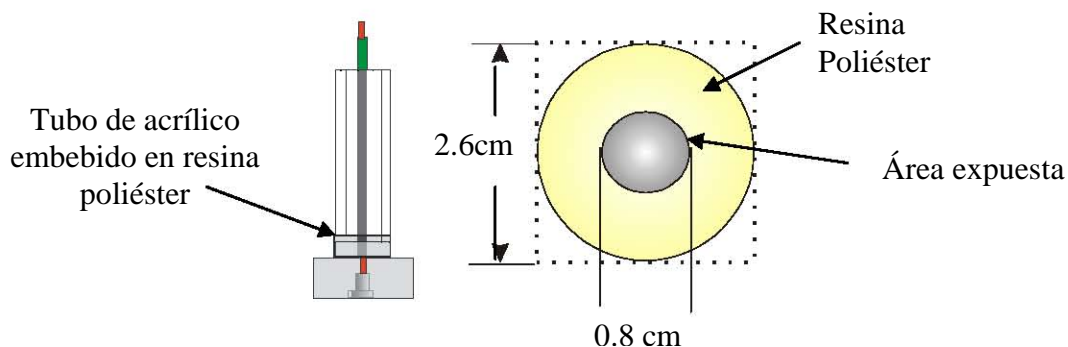


Figura 2.3. Tipo de probeta utilizada en las pruebas electroquímicas

Evaluación electroquímica mediante la técnica de R_p , de los aceros APIX-52, APIX-60, APIX-65 Y APIX-70

El procedimiento utilizado para evaluar electroquímicamente a los aceros, es el siguiente:

Material y equipo

- Potenciostato GILL 802 ACM Instruments
- Celda electroquímica (ver figura 2.4)
- Electrodo usado:

Trabajo: Aceros APIX-52, APIX-60, APIX-65 y APIX-70.

Auxiliar: Electrodo de platino.

Referencia: Electrodo de calomel saturado con KCl.

- Reactivos: Agua de Mar sintética (Norma ASTM D 665-98)
Agua destilada
Acetona

Realización de las pruebas.

- Se utilizó un potenciostato GILL 802 ACM Instruments para realizar las pruebas de resistencia a la polarización (R_p).
- En las pruebas de R_p , primeramente se estabilizó el potencial a circuito abierto durante los primeros 55min, y posteriormente se aplicó un barrido de potencial de -30mV catódicos a 30mV anódicos con respecto al último potencial registrado.
- Los resultados R_p obtenidos se trazaron en gráficas para determinar su comportamiento; posteriormente se calculó la velocidad de corrosión de éstos determinando mediante este criterio la selección del acero seleccionado.

Nota: Para la evaluación electroquímica de esta sección, únicamente se utilizaron los cilindros con lo que se fabricaron las probetas, por la facilidad de la celda utilizada en pruebas de campo.

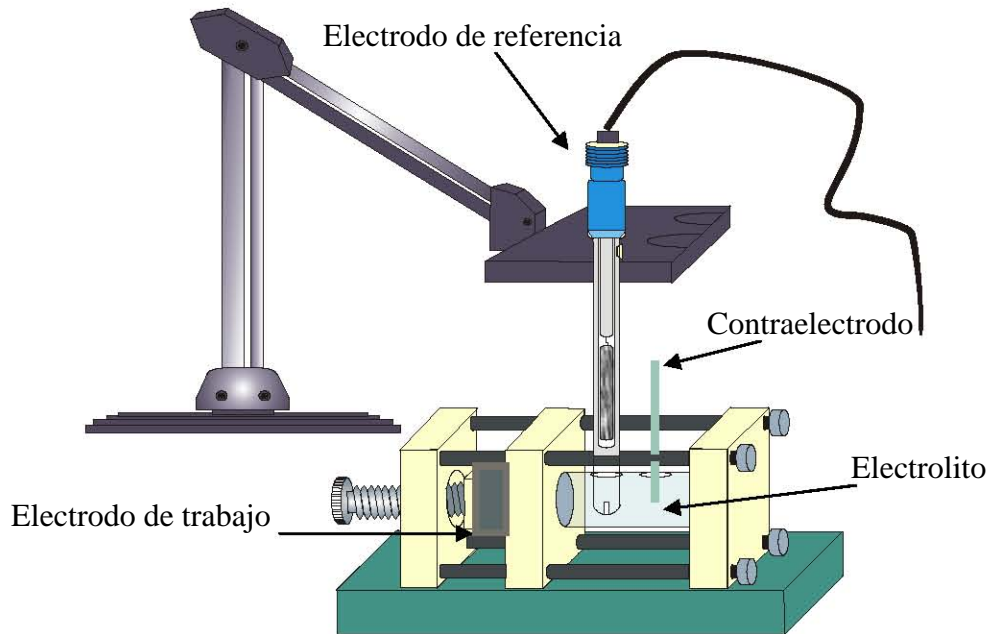


Figura 2.4 Dispositivo para caracterizar electroquímicamente el acero usado en este trabajo de investigación.

Caracterización metalográfica, análisis químico del acero seleccionado para la evaluación del inhibidor de corrosión base amina.

Para la caracterización metalográfica se utilizó un microscopio electrónico de barrido modelo JEOL 35-CF en el cual se utilizó la técnica de microscopia electrónica de barrido para realizar el análisis metalográfico y determinar las microestructuras de los aceros, y por medio de la técnica de absorción de rayos X se analizó la composición química del acero seleccionado.

El análisis metalográfico se realizó siguiendo el procedimiento para aceros de bajo carbono:

- A cada probeta de acero se le realizó un acabado superficial a espejo.
- El ataque químico se realizó con NITAL (solución de HNO_3 -3% $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$), durante un tiempo de 8 seg., enjuagándose con agua destilada y secado con aire. Las probetas se decaparon con acetona, posteriormente se colocó una torunda de algodón sobre la superficie resguardando éstas en un desecador hasta la realización del ensayo.
- Las probetas de acero fueron observadas y fotografiadas en el microscopio electrónico de barrido para determinar de esta manera si existieron factores que promovieran un tipo de corrosión que no haya sido del sistema en estudio.

2.2. Evaluación electroquímica de un inhibidor de corrosión base amina, en distintas condiciones del medio corrosivo, usando las técnicas de R_p y pendientes de Tafel.

Para realizar este inciso, fue necesario construir el dispositivos de control de temperatura como se muestra en la figura 2.5. Es un circuito cerrado que recircula agua corriente mediante una bomba sumergible de 1/8 de HP. La temperatura del agua puede variarse de 22°C a 87°C utilizando un baño de calentamiento. El matraz de cinco bocas está contenido en un recipiente de unicel evitando las pérdidas de calor. La adquisición de los resultados de las técnicas electroquímicas generados por el potenciostato Gill 802 ACM Instrument, se realizó mediante una computadora personal, utilizando el software del equipo .

El matraz de cinco bocas mostrada en figura 2.6 consta de un electrodo de trabajo fabricado del acero seleccionado, un termómetro, un contra-electrodo, un difusor de gas y un electrodo de referencia.

En la preparación de las diluciones del inhibidor, el material de vidrio usado en esta etapa se verificó que estuviera limpio de residuos que pudiesen interferir en los ensayos electroquímicos. En la preparación del agua de mar sintética se realizó mediante la norma ASTM D665-98, para la cual se utilizó una balanza analítica para pesar los sustancias que integran este medio.

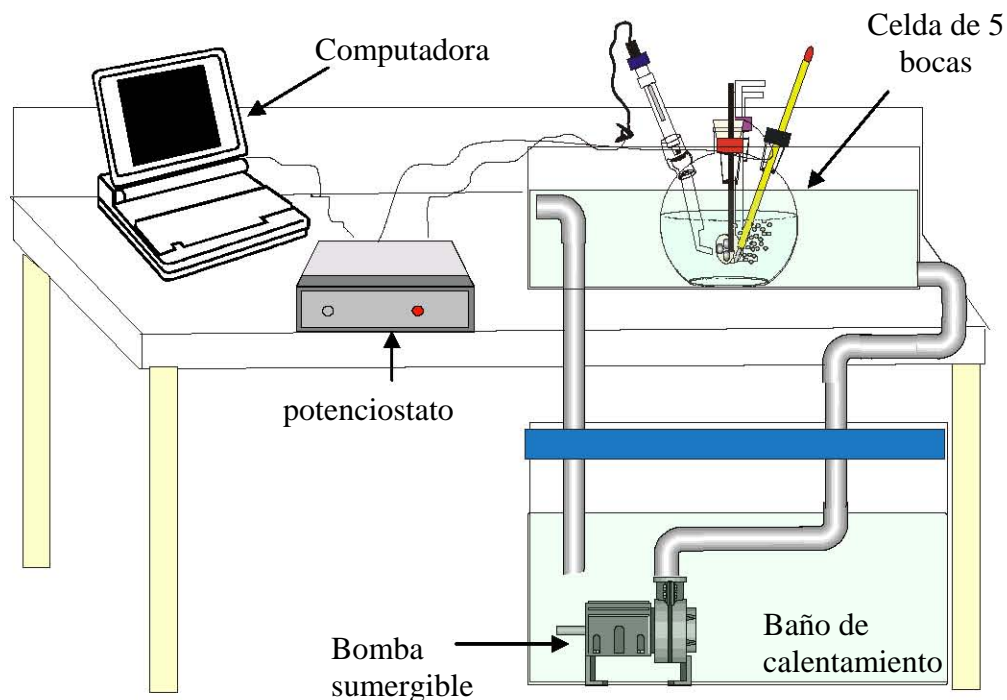


Figura 2.5. Dispositivo para controlar la temperatura

En esta etapa de la investigación la evaluación electroquímica del inhibidor de corrosión base amina, se realizó de la manera siguiente:

El acero seleccionado APIX-52 se evaluó en agua de mar sintética con distintas concentraciones de inhibidor de corrosión (5ppm, 10ppm, 20ppm y 50ppm), en presencia y ausencia de oxígeno a diferentes temperaturas (25°C, 33°C y 40°C). En cada caso se registró el potencial a circuito abierto y mediante las técnicas electroquímicas de R_p y Extrapolación de Tafel se obtuvo la velocidad de corrosión de cada sistema. En la tabla 2.1 se presenta la matriz experimental realizada en esta etapa de la investigación:

Tabla 2.1. Evaluación electroquímica del acero APIX-52 sumergido en agua de mar sintética en presencia y ausencia de oxígeno, mediante las técnicas electroquímicas de resistencia a la polarización, y extrapolación Tafel a diferentes temperaturas y concentraciones de inhibidor de corrosión.

Prueba	Inhibidor	Temperatura			Concentraciones de Inhibidor			
		22°C +-1°C	33°C	40°C	5 ppm	10 ppm	20 ppm	50 ppm
1	x	xxx						
2	x		xxx					
3	x			xxx				
4	x	x			xxx	xxx	xxx	xxx
5	x		x		xxx	xxx	xxx	xxx
6	x			x	xxx	xxx	xxx	xxx
7	x	x			xxx	xxx	xxx	xxx
8	x		x		xxx	xxx	xxx	xxx
9	x			x	xxx	xxx	xxx	xxx
10	x	x			xxx	xxx	xxx	xxx
11	x		x		xxx	xxx	xxx	xxx
12	x			x	xxx	xxx	xxx	xxx
13	x	x			xxx	xxx	xxx	xxx
14	x		x		xxx	xxx	xxx	xxx
15	x			x	xxx	xxx	xxx	xxx

Para la realización de cada prueba, el equipo fue calibrado, se verificó que el agua de mar sintética tuviese el pH establecido en la norma ASTM D665-98, y se estableció que las probetas utilizadas cumplieran con las características propicias para ser evaluadas.

El proceso llevado a cabo en el montaje de los componentes para evaluar electroquímicamente el inhibidor de corrosión fue el siguiente:

En el matraz de cinco bocas (figura 2.6), se colocó dentro de ella el termómetro, el dispersor de N_2 el contra-electrodo y el electrodo de referencia y se establecieron las condiciones ambientales del experimento a evaluar. Si la prueba era de aireada, se montaban los dispositivos posteriormente se desaireaba la solución, y al mismo tiempo se establecía la temperatura de acuerdo al experimento a realizar. Posteriormente era colocado el electrodo de trabajo y para finalizar se realizaba la prueba electroquímica correspondiente.

La programación del equipo Gill 802 Instruments para evaluar al inhibidor de corrosión base amina, correspondió al registro del potencial a circuito abierto durante 55 minutos hasta alcanzar la estabilización, posteriormente se llevaron a cabo las pruebas de resistencia a la polarización aplicando un barrido de potencial de 20mV catódicos a 20mV anódicos con respecto al potencial de estabilización con una velocidad de barrido de 5mV por minuto ($8.33E-2$ mV/s). Para finalizar la prueba, se realizó una curva de polarización con un barrido de 300mV catódicos a 400mV anódicos con respecto al potencial de estabilización con un barrido de 60mV por minuto, no sin antes dejar, entre cada prueba, un período de tiempo de 3 minutos.

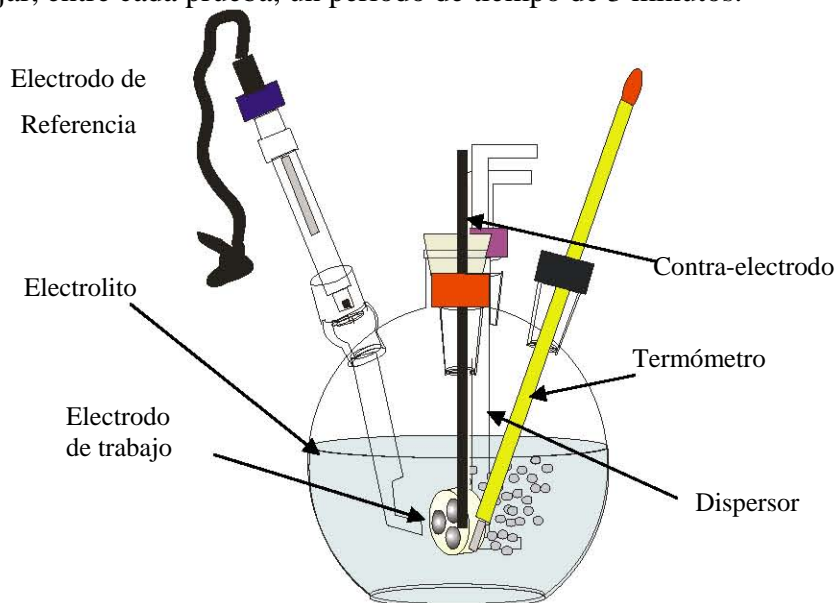


Figura 2.6 Celda electroquímica empleada.

El inhibidor de corrosión utilizado en este trabajo de investigación, fue proporcionado por el Instituto Mexicano del Petróleo, del cual se obtuvo la siguientes información:

Es un producto formulado a base de una solución acuosa de aminas cuaternarias, secuestrante de oxígeno y bactericida, diseñado como inhibidor (ver tabla 2.2) de corrosión para sistemas de inyección de agua oleoductos y gasoductos con alto corte de agua. Por su composición química además de realizar su función como inhibidor de corrosión ayuda a mantener dispersos los sólidos, evitando su descomposición en líneas, evitando con esto el ensuciamiento y/o taponamiento de áreas de bajo flujo. Esta sustancia se puede dosificar en forma continua en las áreas de aplicación, el rango normal de dosificación es de 5 a 50 ppm.

Tabla 2.2. Componentes químicos del inhibidor de corrosión comercial utilizado en el trabajo de investigación.

Componentes químicos										
Nombre y Concentración en	%	No CAS	No ONU	Lim. Máx Per de Exp		IPVS	Grado de Riesgo			
				PPT	CToP		Salud	Inflam	Reactiv	Especial
Alcohol isopílico	13	0067-63-0	UN1219	ND	ND	ND	1	3	0	---
Inh. de corrosión Formulado	10	NA	ND	ND	ND	ND	2	3	0	---
Cloruro de Benzalconio	<10	8001-54-5	UN3142	ND	ND	ND	2	2	0	CORP
Nonil Fenol etoxilado	5	901645-9	UN3082	ND	ND	ND	1	1	0	---

Tabla 2.3. Propiedades típicas del inhibidor de corrosión comercial

Propiedades típicas	
Densidad	0.98- 1.01g/cm ³
Apariencia	Líquido amarillo color claro
% de activos	18-21
pH neto	3.5- 5.5
Solubilidad:	
Agua fresca	Soluble
Salmuera	Soluble
Crudo	Dispersable

2.3. Evaluación electroquímica del medio corrosivo a las condiciones seleccionadas mediante la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).

En esta última etapa de la investigación se evaluó el acero seleccionado APIX-52 inmerso en agua de mar sintética, con y sin oxígeno, a una concentración de 20 ppm de inhibidor de corrosión base amina cuaternaria, a diferentes temperaturas durante un periodo de 48 horas. La preparación del material y los dispositivos de control de temperatura se llevan a cabo de manera similar a las pruebas anteriores, únicamente la diferencia radica en la programación de la prueba debido a la diferencia de técnica de evaluación.

Para evaluar los sistemas con EIS se utilizó un potenciostato Gill 802 ACM Instrument, el cual se programó de la siguiente manera para cada prueba: Se registró el potencial de corrosión durante 55 minutos hasta alcanzar la estabilización de éste, posteriormente se realizó la prueba de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), haciendo un barrido de frecuencia de 10KHz a 0.01Hz con una amplitud de 10mV, obteniendo los diagramas de Nyquist y el de Bode y para finalizar cada prueba se realizó la prueba de R_p , establecida en párrafos anteriores .

Capítulo 3

RESULTADOS

3. RESULTADOS .

El propósito de este capítulo es presentar los resultados de las diferentes etapas del trabajo de investigación, así como la de discutir de manera integral éstos, para el entendimiento y resolución de los objetivos planteados.

Los resultados de este proyecto se presentan en tres etapas: La primera es la selección del acero, posteriormente, se evaluó el acero seleccionado en agua de mar sintética, tanto aireada como deaireada en presencia de diferentes concentraciones de inhibidor de corrosión a distintas temperaturas, mediante técnicas electroquímicas de resistencia a la polarización y curvas de polarización, para determinar la concentración de inhibidor que proporcione una mayor eficiencia en el sistema, y en la tercera etapa se comprueban las condiciones seleccionadas mediante la técnica de Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

3.1. SELECCIÓN DEL ACERO USADO EN LA INVESTIGACIÓN.

Los aceros APIX-52, APIX-60, APIX-65 y APIX-70, inmersos en agua de mar sintética (ASTM D665-98), se evaluaron mediante la técnica de resistencia a la polarización de acuerdo a las Normas ASTM-G59 y ASTM-G102 a temperatura ambiente. Primeramente se obtuvo el potencial a circuito abierto de los aceros, cuyos valores se muestran en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Potencial de corrosión (V) con respecto al electrodo de referencia saturado de calomelanos (ESC) de los aceros APIX-52, APIX-60, APIX-65 y APIX-70 inmersos en agua de mar sintética.

Tiempo (min)	Potencial a circuito abierto (V vs ESC) de los aceros inmersos en Agua de Mar Sintética			
	APIX-52	APIX-60	APIX-65	APIX-70
5	-0.498	-0.693	-0.551	-0.678
10	-0.501	-0.695	-0.595	-0.681
15	-0.509	-0.697	-0.605	-0.687
20	-0.516	-0.698	-0.611	-0.687
25	-0.520	-0.700	-0.619	-0.687
30	-0.522	-0.700	-0.631	-0.687
35	-0.523	-0.701	-0.642	-0.687
40	-0.523	-0.702	-0.649	-0.687
45	-0.523	-0.703	-0.653	-0.687
50	-0.523	-0.703	-0.655	-0.687
55	-0.523	-0.703	-0.657	-0.687

La estabilización del potencial a circuito abierto de los aceros APIX-52, APIX-60, APIX-65 y APIX-70 se muestra en la figura 3.1. El acero APIX-52 se estabiliza relativamente rápido registrando un potencial de corrosión (E_{corr}) de -0.523 V que es más anódico, respecto a los demás aceros evaluados. La diferencia de potencial entre éstos es de aproximadamente de 130 a 180 mV con respecto a los demás aceros a un tiempo de 55 min. con un desplazamiento catódico. El E_{corr} de los aceros APIX-60 y APIX-70 es de -0.703 y -0.687 V, respectivamente, siendo su comportamiento de la estabilización de potencial muy similar entre sí. El potencial del acero APIX-65 se estabilizó en los minutos finales de la prueba obteniendo E_{corr} de -0.657 V. Este valor es cercano a los registrados en los aceros APIX-60 y APIX-70.

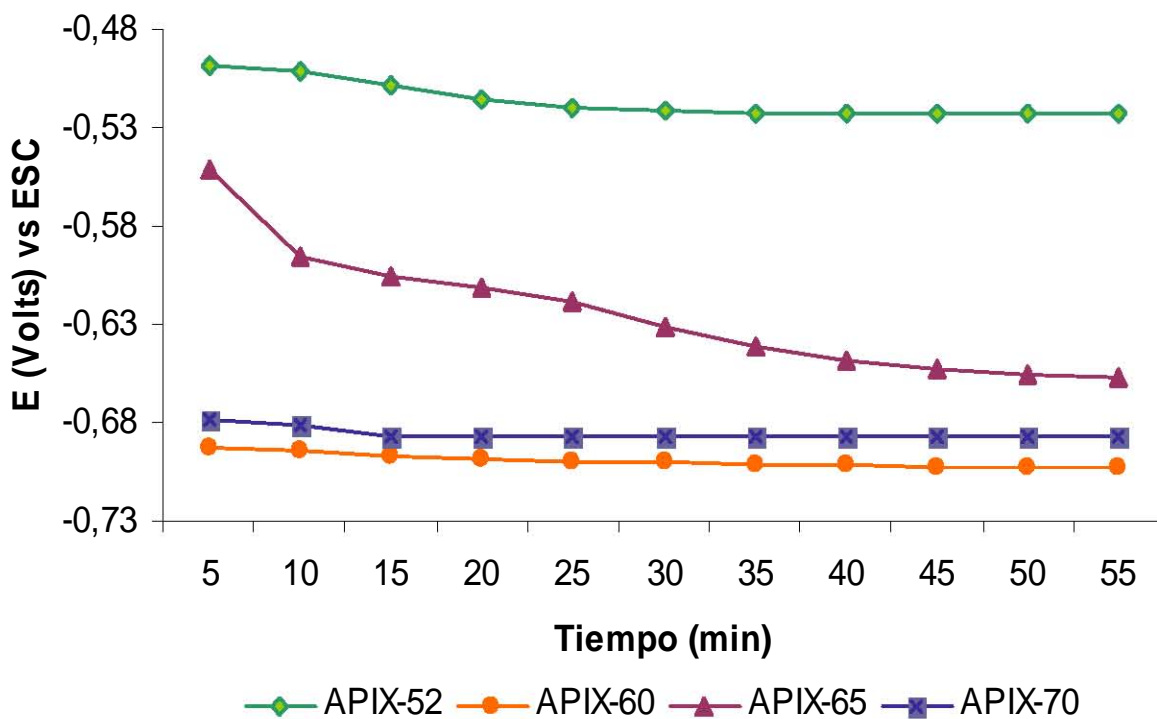


Figura 3.1. Variación del potencial de corrosión de los aceros evaluados inmersos en agua de mar sintética utilizando el electrodo de referencia saturado de calomelanos (ESC).

Una vez que se obtuvo el potencial de corrosión, se realizaron por triplicado las prueba de resistencia a la polarización para los aceros APIX-52, APIX-60, APIX-65 Y APIX-70, los resultados se muestran en la tabla 3. 2.

Tabla 3.2. Resistencia a la polarización de los aceros evaluados en agua de mar sintética. (se efectúa tres ensayos para cada condición).

Resistencia a la polarización (ohms) de los aceros evaluados en agua de mar sintética			
APIX-52	APIX-60	APIX-65	APIX-70
655.340Ω	760.076Ω	896.846Ω	871.457Ω
640.663Ω	770.239Ω	880.263Ω	890.369Ω
669.235Ω	743.963Ω	863.562Ω	812.368Ω

Para la obtención de los valores de resistencia a la polarización, se realizó la regresión lineal de los datos del gráfico E(V) vs I(A) de cada prueba, con el fin de conocer la pendiente de la recta, que es el valor de la Resistencia a la polarización. Por ejemplo, en el caso del acero APIX-52 inmerso en agua de mar sintética, se obtiene la siguiente ecuación:

$$Y = m X + b$$

$$Y = 655.340 X - 522.103$$

como $m = R_p$ entonces: $R_p = 655.340 \text{ V/A.}$

$$\underline{R_p = 655.340 \Omega}$$

La R_p obtenida para los aceros APIX-65 y APIX-70, presentan los valores más altos alrededor de 896.846 y 890.369 ohms respectivamente, mientras que los aceros APIX-60 y APIX-52 presentan la R_p de 770.239 ohms para APIX-60 y 669.235 ohms para el APIX-52, esto indica que este último tiende a corroerse más rápido que los demás aceros, puesto que presentan una menor resistencia a la polarización.

Para corroborarlo dicho en el párrafo anterior, es necesario obtener la velocidad de corrosión (V_{corr}) para cada sistema a partir de la corriente de corrosión i_{corr}

Para obtener la I_{corr} a partir de la R_p se utilizó la siguiente ecuación:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p A}, \quad \text{donde } B = 0.026V$$

$$D = 1\text{cm por lo tanto, } r = 0.5\text{cm, } A = \Pi r^2 = \Pi(0.5\text{cm})^2 = \underline{0.7853\text{cm}^2}$$

Ejemplo. En el caso del acero APIX-52 inmerso en agua de mar sintética se obtiene lo siguiente:

$$i_{corr} = \frac{0.026 V}{(655.34 \frac{V}{A}) (0.7853 cm^2)} = 5.052E-5 \frac{A}{cm^2}$$

En la tabla 3.3 se muestran los valores de Icorr (A/cm²) obtenidos en este trabajo.

Tabla 3.3. Valores de Icorr obtenidos mediante la técnica de resistencia a la polarización de los aceros evaluados en agua de mar sintética. (se efectúa tres ensayos para cada condición)

Icorr [Amp/cm ²] de los diferentes aceros evaluados en agua de mar sintética			
APIX-52	APIX-60	APIX-65	APIX-70
5.052E-5	4.355E-5	3.691E-5	3.799E-5
5.167E-5	4.298E-5	3.761E-5	3.718E-5
4.947E-5	4.450E-5	3.833E-5	4.075E-5

A partir de la Icorr y mediante un sistema de conversiones se obtuvo la velocidad de corrosión para cada acero evaluado (ver tabla 3.4), los cuales se registran en milipulgadas por año [mpy]. La serie de conversiones utilizadas en esta parte de la investigación se muestra en el siguiente ejemplo del acero APIX-65 inmerso en agua de mar sintética:

$$V_{corr} = \left\{ 3.69E-5 \frac{A}{cm^2} \left[\frac{1}{7.86} \frac{cm^3}{g} \right] \left[55.85 \frac{g}{mol} \right] \left[\frac{1}{2} \frac{mol}{eq} \right] \left[\frac{1}{96500} \frac{eq}{As} \right] \left[\frac{0.3937}{1} \frac{p\lg}{cm} \right] \left[\frac{1000mp}{1p\lg} \right] \left[\frac{3600}{1} \frac{s}{hr} \right] \left[\frac{24}{1} \frac{hr}{dia} \right] \left[\frac{365}{1} \frac{dias}{año} \right] \right\}$$

$$V_{corr} = 16.86 mpy$$

$$V_{corr} = \left\{ 3.69E-5 \frac{A}{cm^2} \left[\frac{1}{7.86} \frac{cm^3}{g} \right] \left[55.85 \frac{g}{mol} \right] \left[\frac{1}{2} \frac{mol}{eq} \right] \left[\frac{1}{96500} \frac{eq}{As} \right] \left[\frac{10}{1} \frac{mm}{cm} \right] \left[\frac{3600}{1} \frac{s}{hr} \right] \left[\frac{24}{1} \frac{hr}{dia} \right] \left[\frac{365}{1} \frac{dias}{año} \right] \right\}$$

$$V_{corr} = 0.426 mmy$$

Tabla 3.4. Velocidad de corrosión en mpy y mmy de diferentes aceros inmersos en agua de mar sintética, mediante la técnica de resistencia a la polarización.

Velocidad de corrosión [mpy] de diferentes aceros inmersos en agua de mar sintética							
APIX-52		APIX-60		APIX-65		APIX-70	
mpy	mmy	mpy	mmy	mpy	mmy	mpy	mmy
23.0	0.584	19.9	0.505	16.8	0.426	17.3	0.4394
23.6	0.5994	19.6	0.497	17.1	0.434	16.9	0.429
22.6	0.574	20.3	0.515	17.5	0.444	18.6	0.472

Los valores de V_{corr} se muestran en la figura 3.2. Se observa el mismo orden de magnitud en los aceros evaluados.

Velocidad de corrosión (mpy) de diferentes aceros inmersos en agua de Mar sintética, obtenidas mediante la técnica de resistencia a la polarización (R_p)

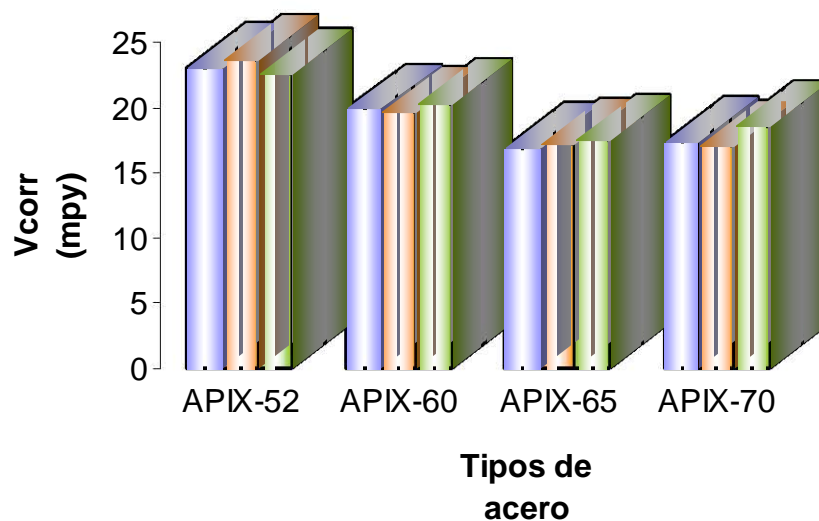


Figura 3.2. Velocidad de corrosión (mpy) de diferentes aceros inmersos en agua de mar sintética, obtenida mediante la técnica de resistencia a la polarización (se efectúa tres ensayos para cada condición).

La velocidad de corrosión más alta se obtuvo en el acero APIX-52 con 23.4 mpy, mientras que las velocidades más bajas se presentan en los aceros APIX-65 y APIX-70 que van de 16.8 a 17.6 mpy respectivamente.

CRITERIOS DE SELECCIÓN

El acero APIX-52 se eligió para estudiar el inhibidor de corrosión base amina, debido al comportamiento electroquímico de éste cuando está inmerso en agua de mar sintética.

De acuerdo a la estabilización del potencial a circuito abierto de los materiales evaluados, el acero APIX-52 es más estable, de esta manera es posible observar perturbaciones ocasionadas por las diferentes variables propuestas en este trabajo. Ahora bien, al calcular la velocidad de corrosión obtenida mediante la técnica de resistencia a la polarización, este presenta la más alta V_{corr} , por lo que éste material permite visualizar el efecto inhibitorio de ésta sustancia con mayor claridad.

CARACTERIZACIÓN METALGRÁFICA

Para la caracterización metalográfica del acero APIX-52, se utilizó el microscopio electrónico de barrido (MEB), de igual manera se escogió al acero APIX-65, debido a que presenta la menor velocidad de corrosión de los aceros evaluados. Las microestructuras se observan en la figura 3.3.

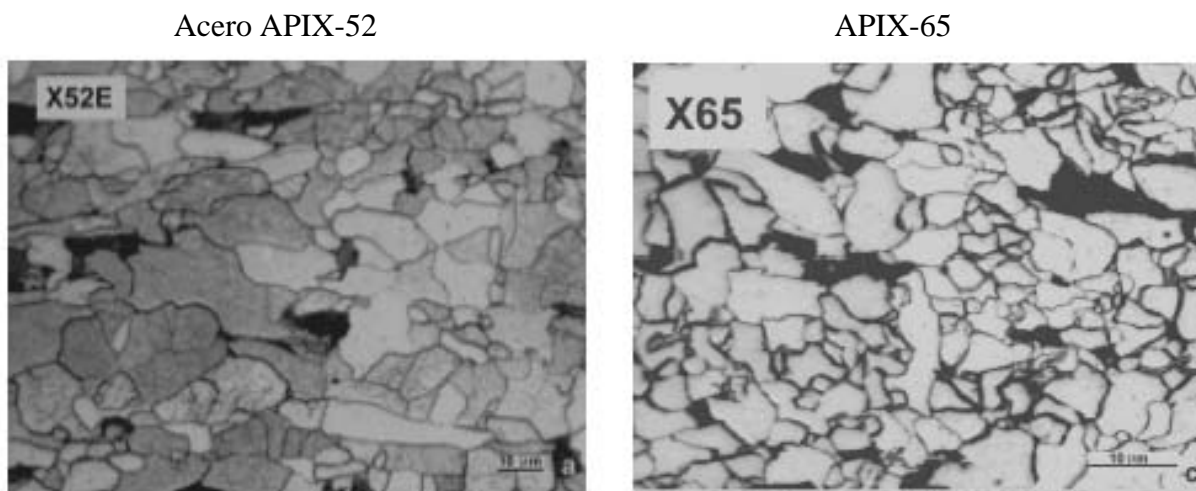


Figura 3.3. Microestructuras de los aceros APIX-52 y APIX-65 vista mediante el MEB, atacado con Nital 5 durante 8 seg.

El acero APIX-52 presenta granos equiaxiales, lo cual indica que este material fue sometido a un proceso de laminado en caliente y posteriormente a un tratamiento térmico de normalizado.

En un material, cuando es laminado en caliente, los granos que son deformados se colapsan dando origen a granos más pequeños y estos, con el paso del tiempo y la temperatura del proceso, empiezan a crecer, dando origen al fenómeno denominado recristalización. En estos casos por lo general se recomienda homogenizar el tamaño de grano con un tratamiento térmico de normalizado. Este material presentan inclusiones que son características del proceso de manufactura de estos aceros, aunque estas no intervienen significativamente en las propiedades físicas del material, ya que están demasiado dispersas. Para el acero APIX-65 se presentan también granos equiaxiales, a diferencia del APIX-52, este acero presenta un tamaño de grano más homogéneo y una menor cantidad de inclusiones.

De acuerdo a la especificación del American Petroleum Institute el grado de estos aceros, ésta referido a la asignación del valor mínimo de su resistencia mecánica, expresada en libras por pulgada (psi). Por ejemplo, en el grado X-52 indica que tiene una resistencia mínima de 52,000 psi. mientras que para el X-65 su resistencia mínima es de 65,000 psi.

La composición química nominal de los aceros APIX-52 y APIX-65 (ver tabla 3.5) obtenida mediante la técnica de espectrofotometría de emisión, es similar en ambos casos, excepto por el Molibdeno que esta en mayor proporción en el APIX-65, al igual que el Aluminio. Cabe mencionar que de acuerdo a la serie API5L grado X52 y API5L grado X65, los elementos aleantes críticos (Mn,S y P) cumplen con los estándares establecidos.

Tabla 3.5. Composición química de los aceros APIX-52 y APIX-65 mediante la técnica espectrofotometría de emisión.

Acero	Elementos aleantes									
	C	Si	Mn	P	S	Al	Cu	Ni	Cr	Mo
APIX-52	0.071	0.29	0.97	0.013	0.002	0.12	0.23	0.02	0.02	0.008
APIX-65	0.087	0.32	1.07	0.008	0.003	0.021	0.126	0.029	0.033	0.033

3.2. Evaluación electroquímica de un inhibidor de corrosión base amina, en distintas condiciones ambientales del medio corrosivo, mediante las técnicas de resistencia a la polarización, pendientes de Tafel y el registro del potencial de estabilización (OCP).

En esta etapa se evaluó el inhibidor de corrosión base amina, utilizando electrodos de trabajo de acero APIX-52 inmerso en agua de mar sintética, en presencia y ausencia de oxígeno, así como las variables indicadas en la tabla 2.1.

Primeramente se registró el potencial a circuito abierto de cada sistema (ver figuras 3.4 a 3.9), posteriormente se obtuvo la velocidad de corrosión mediante la técnica de resistencia a la polarización (ver figuras 3.10 y 3.11), así como la extrapolación de Tafel (ver figuras 3.14 a 3.19) de las curvas de polarización obtenidas.

En la figura 3.4 se muestra la estabilización del potencial a circuito abierto del acero APIX-52, sumergido en agua de mar sintética deaireada con nitrógeno, a distintas concentraciones de inhibidor a 25°C. Se observa que al finalizar las pruebas sin inhibidor y con una concentración de 10ppm se presenta un potencial muy similar, aunque al comienzo de éstas, existe una diferencia entre ellas de 80mV, y aproximadamente en 1 minuto se estabilizan ambas.

Las pruebas con 20 ppm y 50 ppm, el comportamiento es similar desde su inicio, hasta que finaliza, mientras que para una concentración de 5 ppm de inhibidor de corrosión, hay un notable aumento de potencial, tanto al inicio como al finalizar la prueba. Esto implica que se introdujo oxígeno al sistema, seguramente la celda electroquímica no fue sellada apropiadamente y por esa razón el potencial se incrementó considerablemente.

Al incrementar la temperatura a 33°C (figura 3.5.) se observa que en las concentraciones de 5, 10, 20 y 50 ppm de inhibidor de corrosión, el potencial se estabiliza de manera muy similar en un intervalo de -730mV a -750mV. Cabe señalar que a 50 ppm tuvo que repetirse la prueba porque en la solución se introdujo oxígeno en la celda provocando un incremento en el potencial alrededor de 100 mV.

A 40°C (figura 3.6), se observa en la que a concentraciones de 5, 20 y 50 ppm la estabilización del potencial vuelve a ser muy similar entre ellas como en el caso de 33°C. Para las condiciones sin inhibidor y a 20 ppm, el potencial se vuelve más catódico, aproximadamente 20 mV, permaneciendo en un intervalo de -725mV y -750 mV.

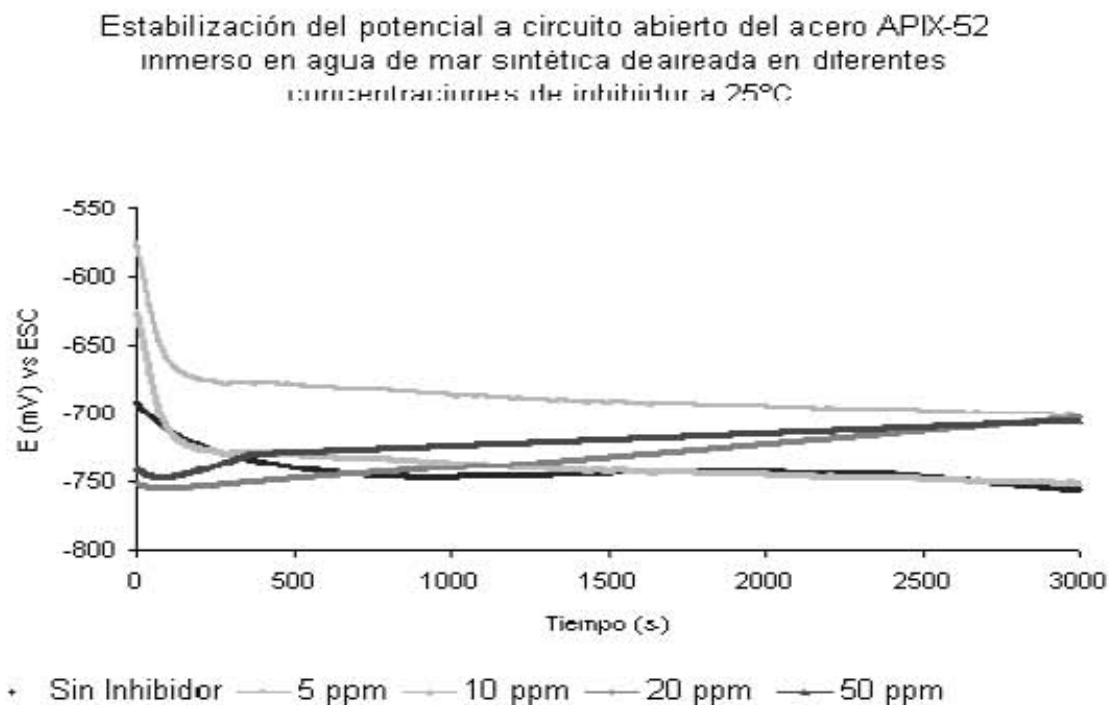


Figura 3.4. Estabilización del potencial a circuito abierto del acero APIX-52, sumergido en agua de mar sintética deaireada con diferentes concentraciones de inhibidor a 25°C de temperatura.

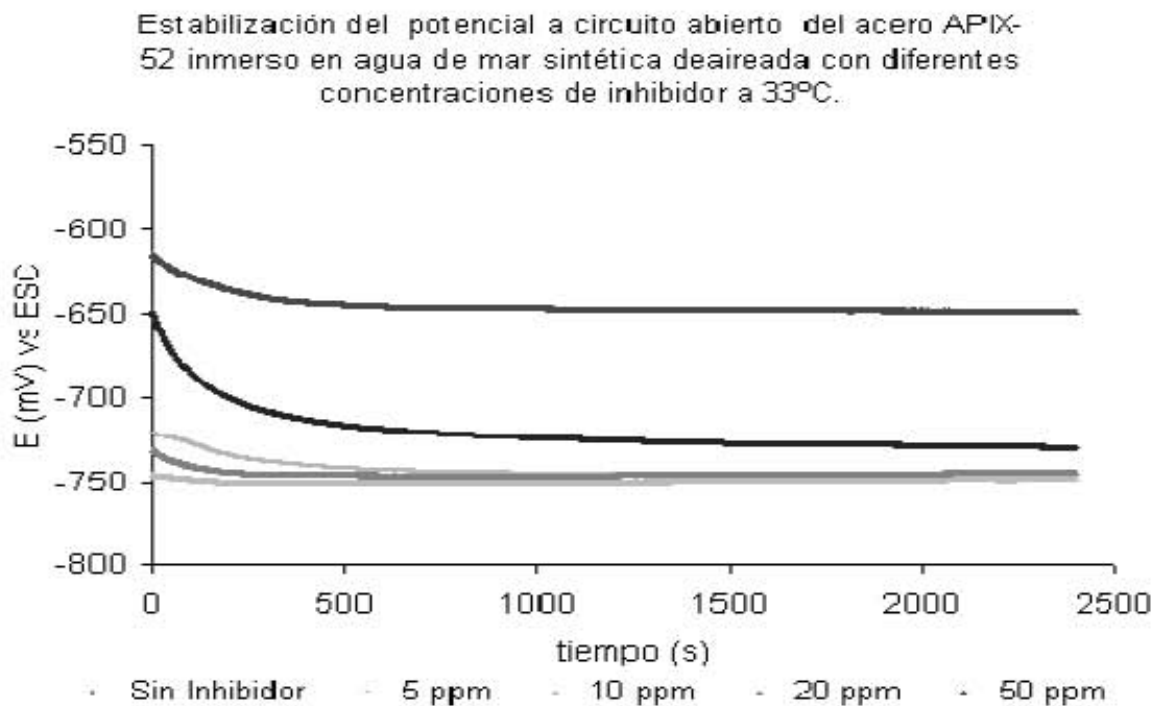


Figura 3.5 Estabilización del potencial a circuito abierto del acero APIX-52, sumergido en agua de mar sintética deaireada con diferentes concentraciones de inhibidor a 30°C de temperatura.

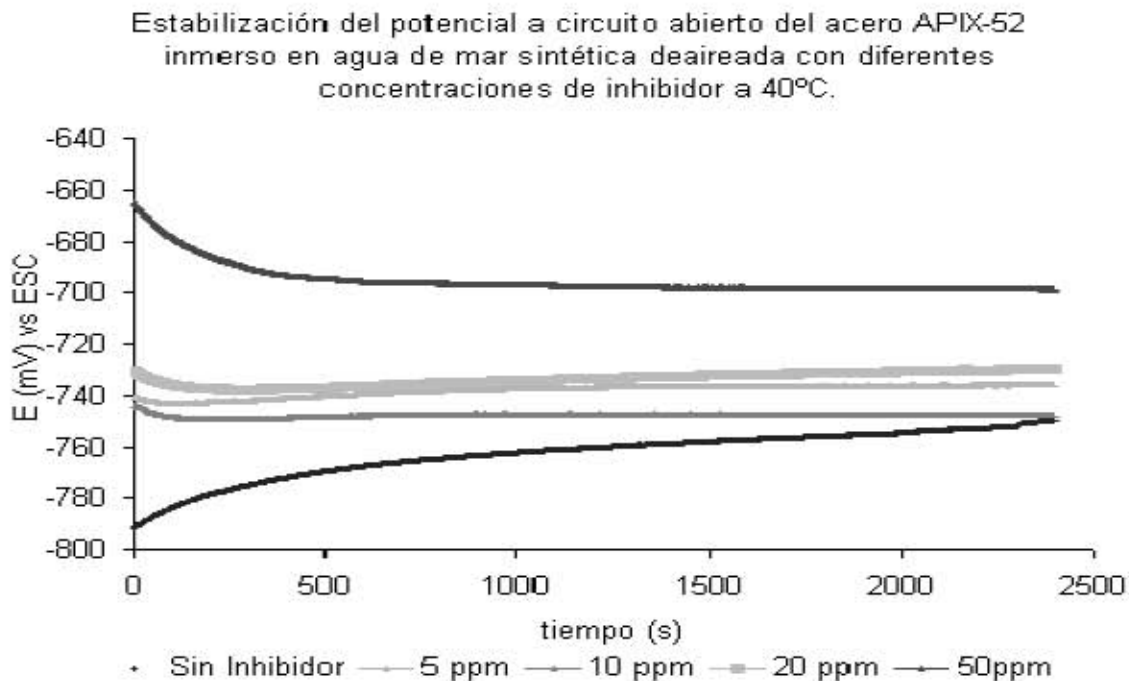


Figura 3.6. Estabilización del potencial a circuito abierto del acero APIX-52, sumergido en agua de mar sintética deaireada con diferentes concentraciones de inhibidor a 40°C de temperatura.

En las figuras 3.7, 3.8 y 3.9, se observa el comportamiento de la estabilización del potencial a circuito abierto, del acero APIX-52 a distintas concentraciones de inhibidor de corrosión, en presencia de oxígeno a las temperaturas propuestas 25°C, 33°C y 40°C.

Los potenciales obtenidos en este sistema son más anódicos que cuando no hay oxígeno disuelto que en el medio corrosivo. Ahora bien, el intervalo de los potenciales se encuentra entre -550 mV y -680 mV, lo cual implica que tanto la concentración de oxígeno disuelto y el incremento de la temperatura, tienen un efecto significativo en el sistema, no así al aumentar la concentración de inhibidor, ya que no causa una modificación considerable en el potencial a circuito abierto. El efecto de la temperatura en ausencia de oxígeno, en cuanto al potencial a circuito abierto se refiere, no presenta cambios importantes en las pruebas realizadas.

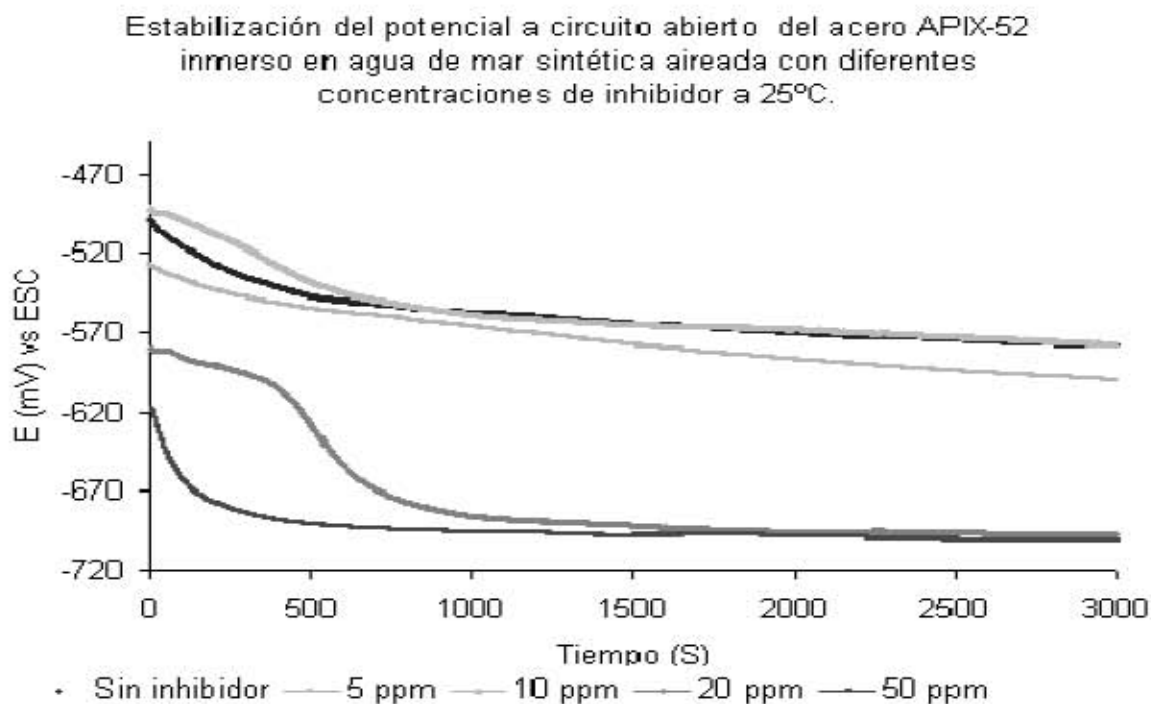


Figura 3.7. Estabilización del potencial a circuito abierto del acero APIX-52, sumergido en agua de mar sintética deaireada con diferentes concentraciones de inhibidor a 40°C de temperatura.

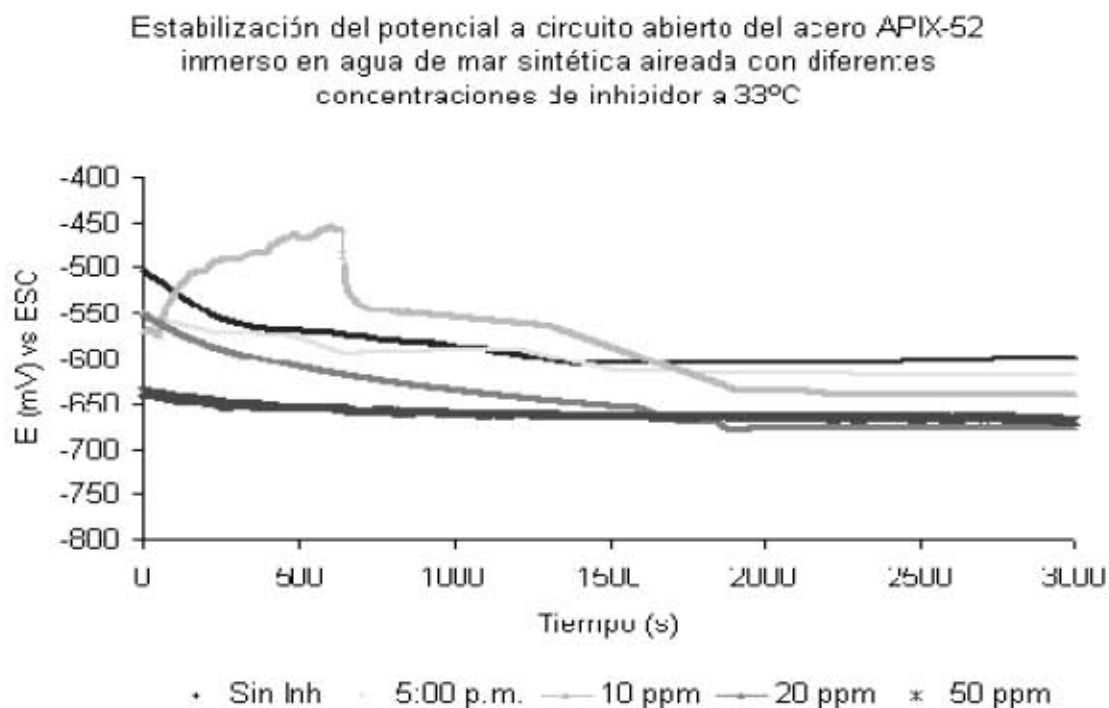


Figura 3.8. Estabilización del potencial a circuito abierto del acero APIX-52, sumergido en agua de mar sintética aireada con diferentes concentraciones de inhibidor a 40°C de temperatura.

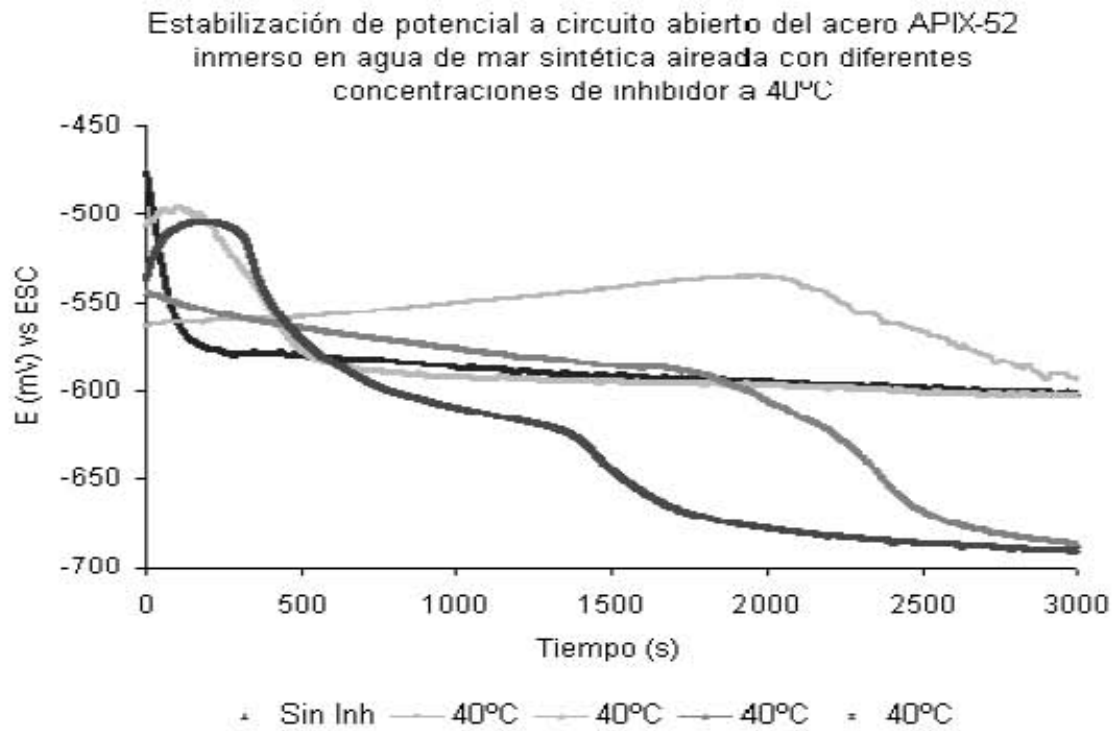


Figura 3.9. Estabilización del potencial a circuito abierto del acero APIX-52, sumergido en agua de mar sintética aireada con diferentes concentraciones de inhibidor a 40°C de temperatura.

3.2. Evaluación electroquímica de un inhibidor de corrosión base amina, en distintas condiciones del medio corrosivo, usando las técnicas de R_p y extrapolación de Tafel.

Los resultados de la evaluación electroquímica mediante la técnica de resistencia a la polarización, así como la curva de polarización de cada sistema propuesto para la obtención de la velocidad de corrosión, son mostradas a continuación:

Resultados de resistencia a la polarización (R_p).

La R_p de los sistemas en estudio, se obtuvieron al realizar un barrido de 20mV catódicos a 20mV anódicos con respecto al potencial de estabilización, a una velocidad de barrido de 5mV/min .

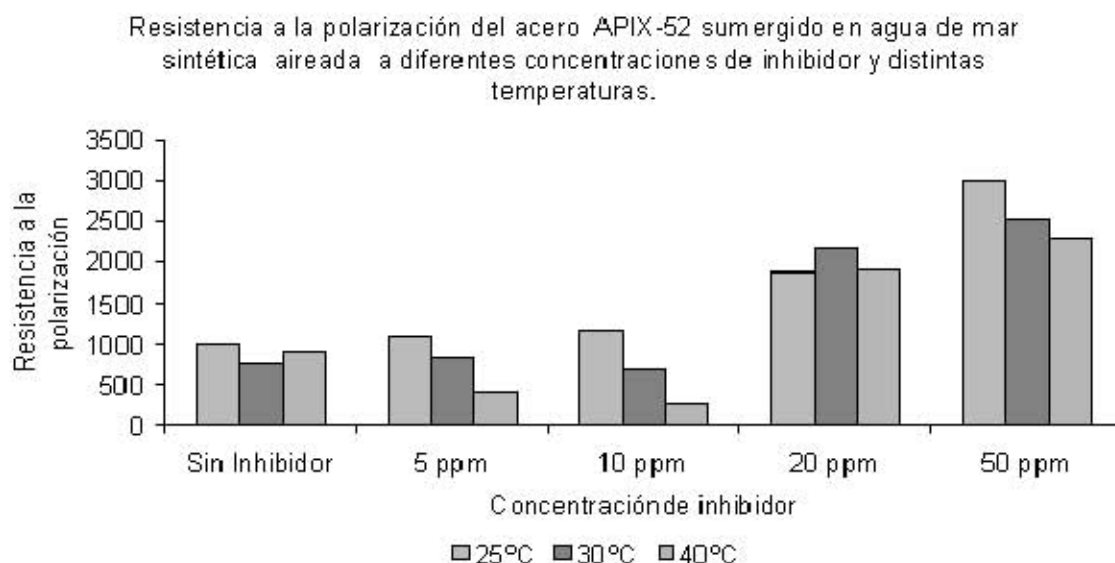


Figura 3.10. Resistencia a la polarización del acero APIX-52 sumergido en agua de mar sintética aireada a diferentes concentraciones de inhibidor y distintas temperaturas.

Los valores de resistencia a la polarización del sistema en presencia oxígeno (figura 3.10), cuando no está presente el inhibidor se encuentran en un intervalo entre 800 a 1000 $\Omega\text{-cm}^2$; para concentraciones de 5, 10, 20 y 50 ppm de inhibidor de corrosión se encuentran en intervalos de 300 a 1300 $\Omega\text{-cm}^2$, de 1250 a 1400 $\Omega\text{-cm}^2$, de 2000 a 2200 $\Omega\text{-cm}^2$ y de 2000 a 3000 $\Omega\text{-cm}^2$ respectivamente. El efecto de la temperatura se ve reflejada cuando está presente el inhibidor, puesto que R_p disminuye conforme aumenta la temperatura.

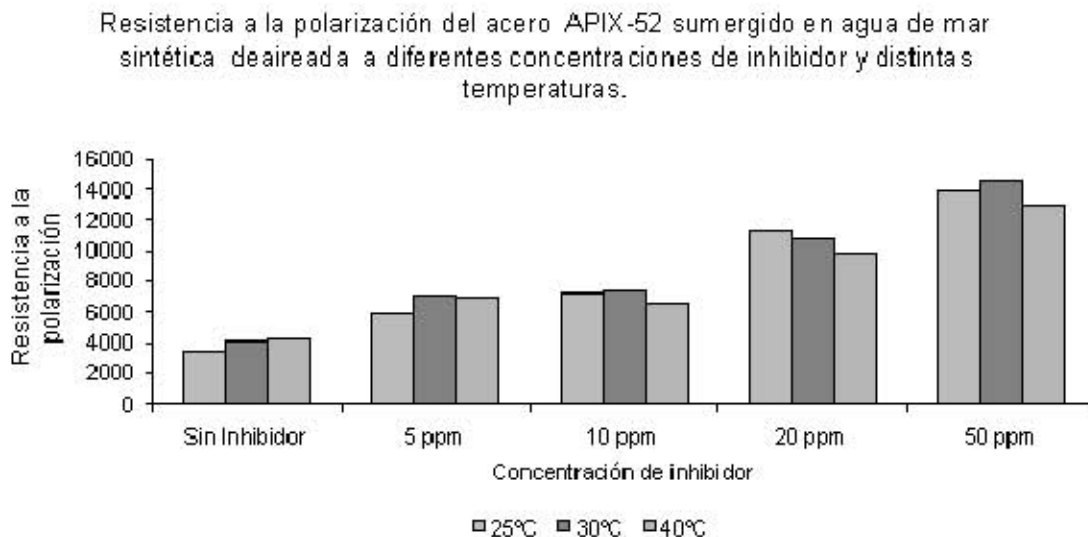


Figura 3.11. Resistencia a la polarización del acero APIX-52 sumergido en agua de mar sintética deaireada a diferentes concentraciones de inhibidor y distintas temperaturas.

En la figura 3.11. se muestran los valores obtenidos en las pruebas de resistencia a la polarización (R_p) realizadas por triplicado, en los sistemas en ausencia de oxígeno. La R_p aumenta conforme la concentración de inhibidor de corrosión se incrementa. Estos valores de en ausencia del inhibidor de corrosión se encuentran en un intervalo de 3000 a $4000\Omega\text{-cm}^2$, para 5ppm de 5000 a $7000\Omega\text{-cm}^2$ aproximadamente. Para las concentraciones de 20ppm y 50ppm , la R_p se llega a duplicar, obteniéndose valores del orden de 10000 a $12000\Omega\text{-cm}^2$ y de 13500Ω a $17500\Omega\text{-cm}^2$ respectivamente.

El efecto de la temperatura se ve reflejado a las concentraciones de 10 , 20 y 50 ppm de inhibidor, ya que la R_p disminuye conforme aumenta la temperatura. En ausencia de la sustancia inhibitoria y a la concentración de 5ppm , la R_p aumenta. Estos valores de R_p en los sistemas en ausencia de oxígeno son de 3 a 5 veces más grandes que en presencia de este.

Para calcular la velocidad de corrosión, se prosiguió a determinar la corriente de corrosión (I_{corr}), los datos obtenidos están indicados en la tabla 3.6. La V_{corr} obtenida a partir de éstos datos, están indicados en la tabla 3.7 y graficados en la figura 3.12.

Tabla 3.6. Icorr (Ampers/cm²) obtenidas mediante la técnica de resistencia a la polarización del acero APIX-52 inmerso en agua de mar sintética en presencia y ausencia de oxígeno, con diferentes concentraciones de inhibidor, a distintas temperaturas.

Concentración	Agua de mar en presencia de oxígeno			Agua de mar en ausencia de oxígeno		
	Icorr (Ampers/cm ²)			Icorr (Ampers/cm ²)		
	25°C	30°C	40°C	25°C	30°C	40°C
Sin Inhibidor	3,26E-05	4,31E-05	3,62E-05	9,68E-06	8,24E-06	7,81E-06
5 ppm	2,98E-05	3,98E-05	7,90E-05	5,57E-06	4,66E-06	4,80E-06
10 ppm	2,80E-05	4,69E-05	0,000124	4,60E-06	4,47E-06	5,06E-06
20 ppm	1,74E-05	1,53E-05	1,72E-05	2,95E-06	3,09E-06	3,38E-06
50 ppm	1,10E-05	1,30E-05	1,44E-05	2,39E-06	2,27E-06	2,55E-06

Tabla 3.7. Vcorr [mpy] obtenidas mediante la técnica de resistencia a la polarización del acero APIX-52 inmerso en agua de mar sintética aireada y deaireada, con diferentes concentraciones de inhibidor, a distintas temperaturas.

Concentración	Agua de Mar en presencia de oxígeno			Agua de Mar en ausencia de oxígeno		
	Vcorr (mpy)			Vcorr (mpy)		
	25°C	30°C	40°C	25°C	30°C	40°C
Sin Inhibidor	14,92	19,71	16,55	4,42	3,76	3,57
5 ppm	13,64	18,21	36,15	2,54	2,13	2,19
10 ppm	12,81	21,44	56,76	2,10	2,045	2,31
20 ppm	7,98	7,0016	7,90	1,35	1,41	1,54
50 ppm	5,03	5,96	6,61	1,093	1,03	1,16

Vcorr obtenida mediante la técnica de Rp, del sistema en presencia de oxígeno a diferentes concentraciones de inhibidor a distintas temperaturas.

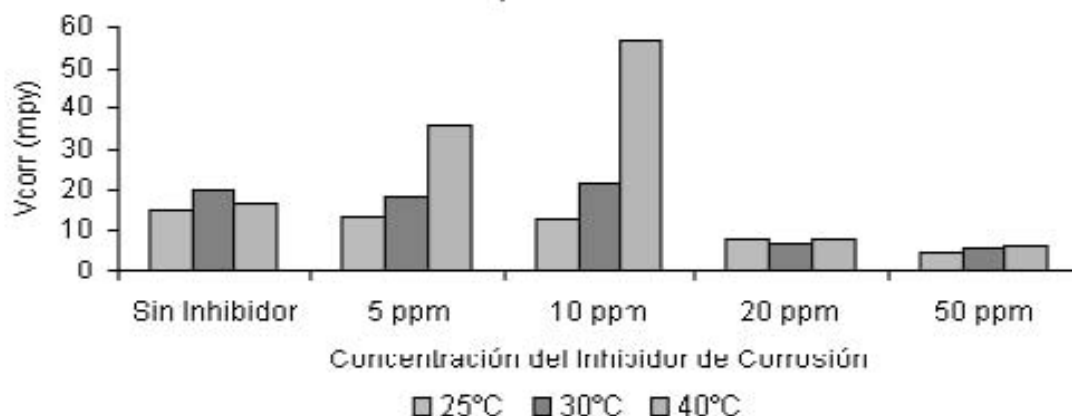


Figura 3.12. Vcorr obtenida mediante la técnica de Rp del acero APIX-52 inmerso en agua de mar sintética en presencia de oxígeno a diferentes concentraciones de inhibidor, a distintas temperaturas.

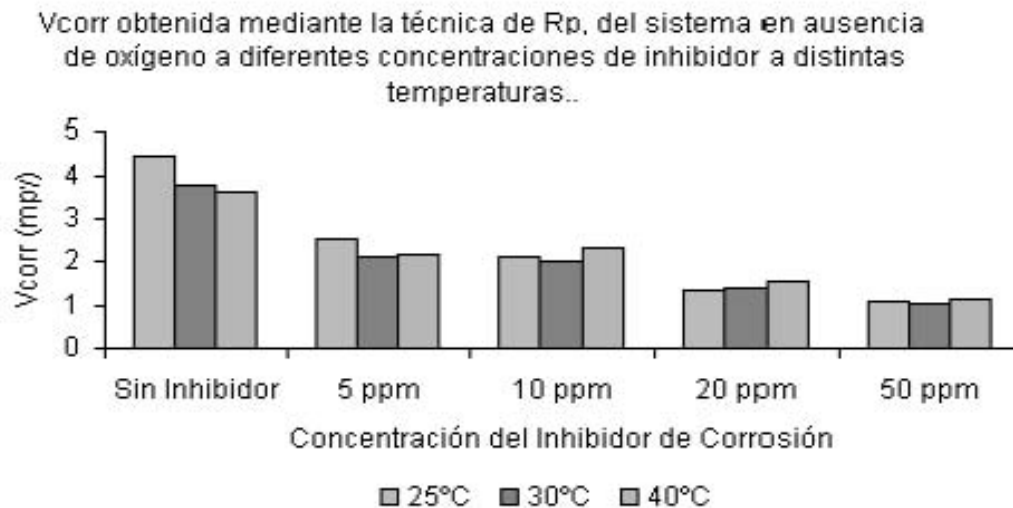


Figura 3.13. V_{corr} obtenida mediante la técnica de R_p del acero APIX-52 inmerso en agua de mar sintética en ausencia de oxígeno, a diferentes concentraciones de inhibidor, a distintas temperaturas.

En la figura 3.12 y 3.13 están graficados los valores de las velocidades de corrosión de los sistemas en presencia y ausencia de oxígeno respectivamente.

Al estar presente el oxígeno en el sistema (ver figura 3.12), la V_{corr} obtenida para concentraciones de 5 y 10ppm de inhibidor, al igual que en ausencia de este, presentan los valores más altos, mientras que a las concentraciones de 20 y 50 ppm el efecto del inhibidor, causa una disminución de la velocidad de corrosión. El aumento de la temperatura provoca que a bajas concentraciones de inhibidor aumente la V_{corr}, mientras que al a concentraciones más elevadas, no hay un efecto considerable (ver tabla 3.7)

En ausencia de oxígeno la velocidad de corrosión (ver figura 3.13), disminuye de 5 a 7 veces con respecto a los valores obtenidos en presencia de oxígeno,. Ahora bien al aumentar la concentración de inhibidor la V_{corr} disminuye de 3 a 5 veces, respecto a la ausencia de esta sustancia. En estos sistemas el aumento de la temperatura no causa un efecto considerable.

Las curvas de polarización de los sistemas se obtuvieron al realizar un barrido de 300mV catódicos a 400mV anódicos con respecto al potencial de estabilización con un barrido de 60mV por minuto, obteniendo los siguientes resultados:

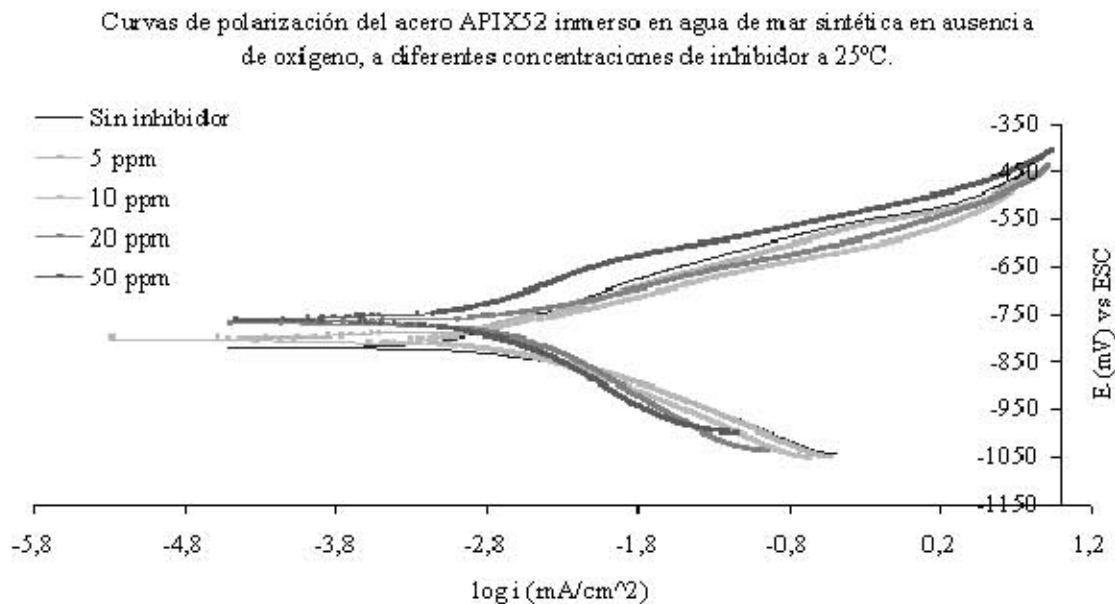


Figura 3.14. Curva de polarización del acero APIX-52 inmerso en agua de mar sintética en ausencia de oxígeno, con diferentes concentraciones de inhibidor a 25°C.

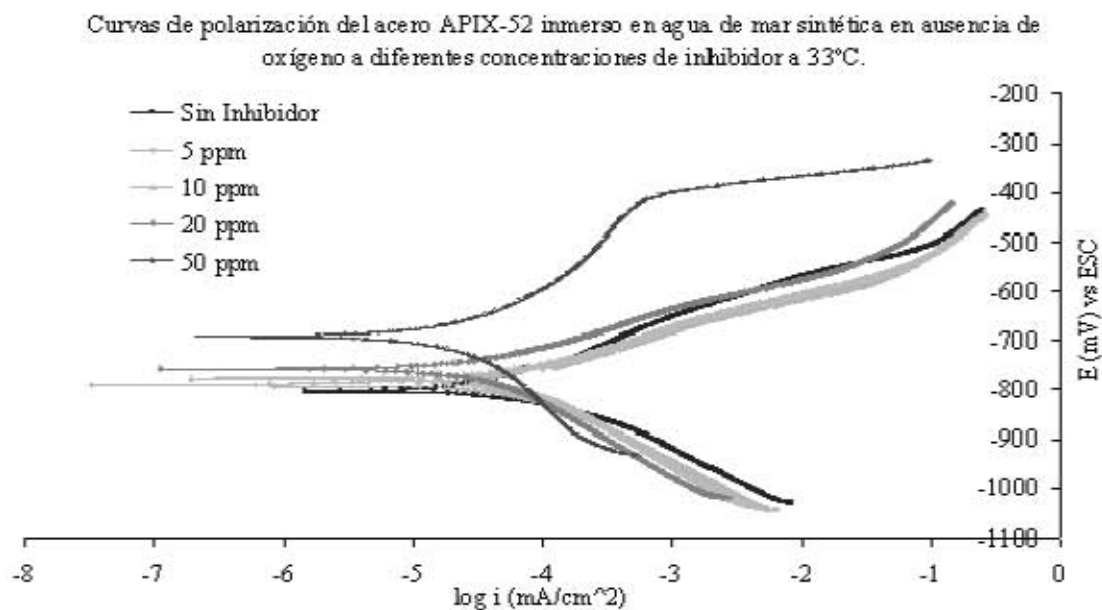


Figura 3.15. Curva de polarización del acero APIX-52 inmerso en agua de mar sintética en ausencia de oxígeno, con diferentes concentraciones de inhibidor a 33°C.

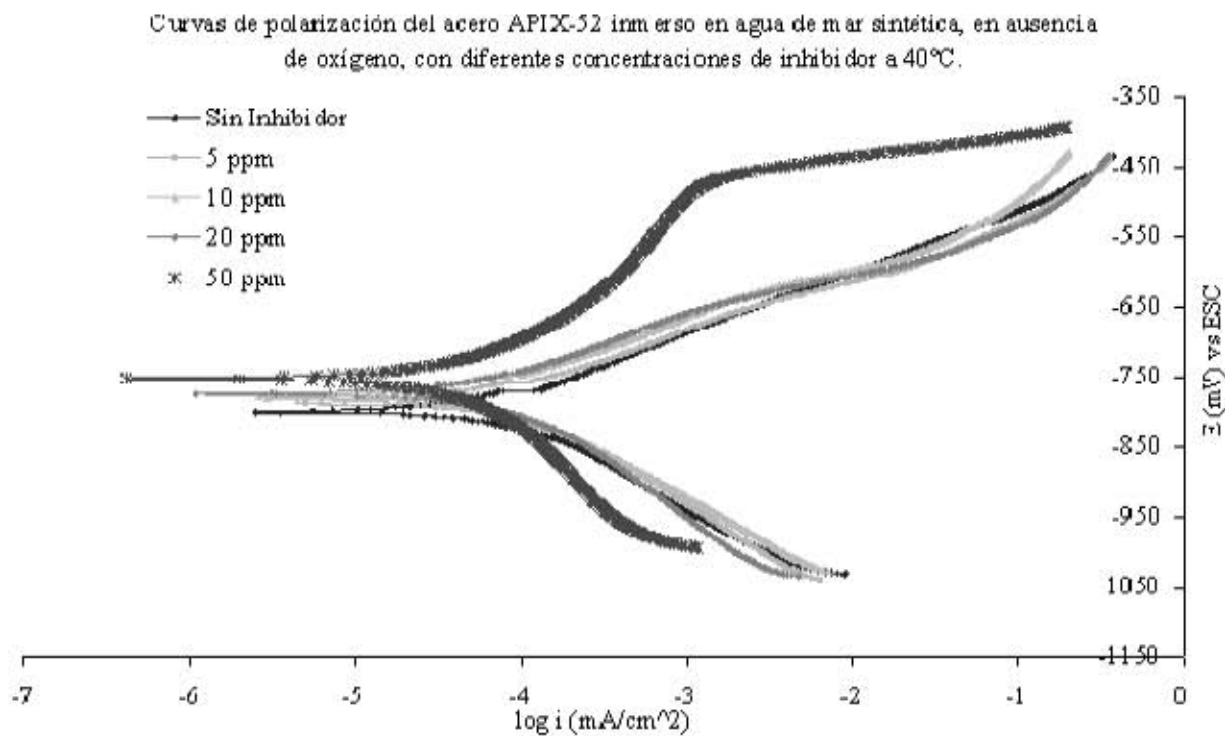


Figura 3.16. Curva de polarización del acero APIX-52 inmerso en agua de mar sintética en ausencia de oxígeno, con diferentes concentraciones de inhibidor a 40°C.

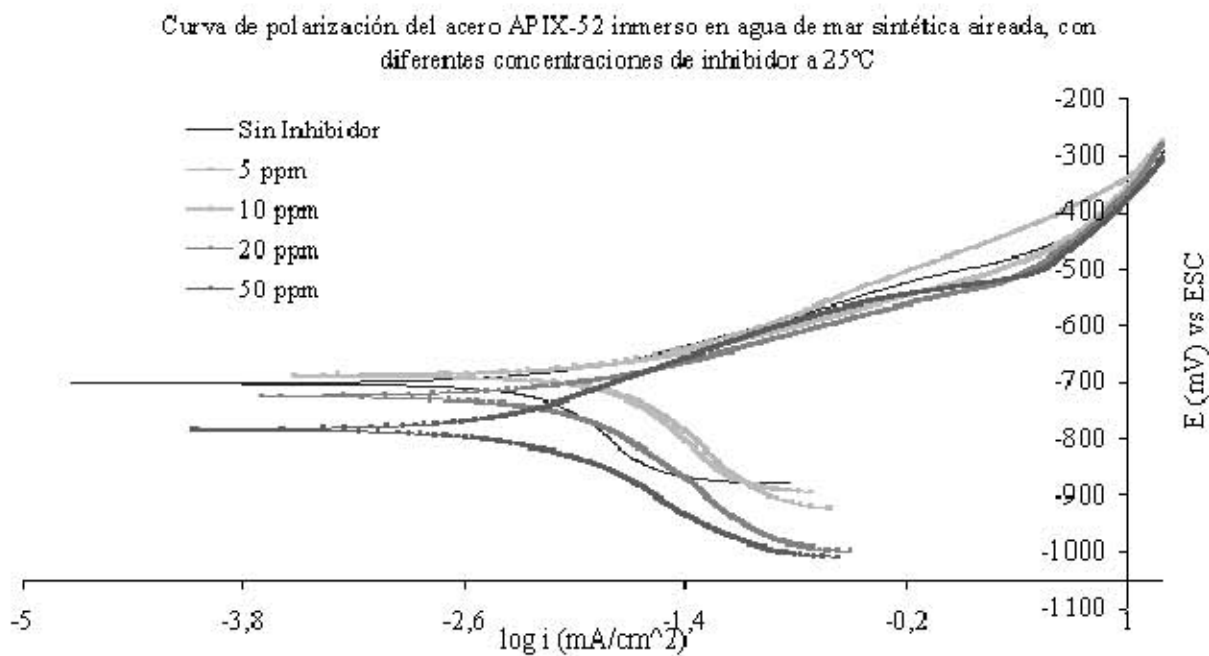


Figura 3.17. Curva de polarización del Acero APIX-52 inmerso en agua de mar sintética, en presencia de oxígeno, con diferentes concentraciones de inhibidor a 25°C.

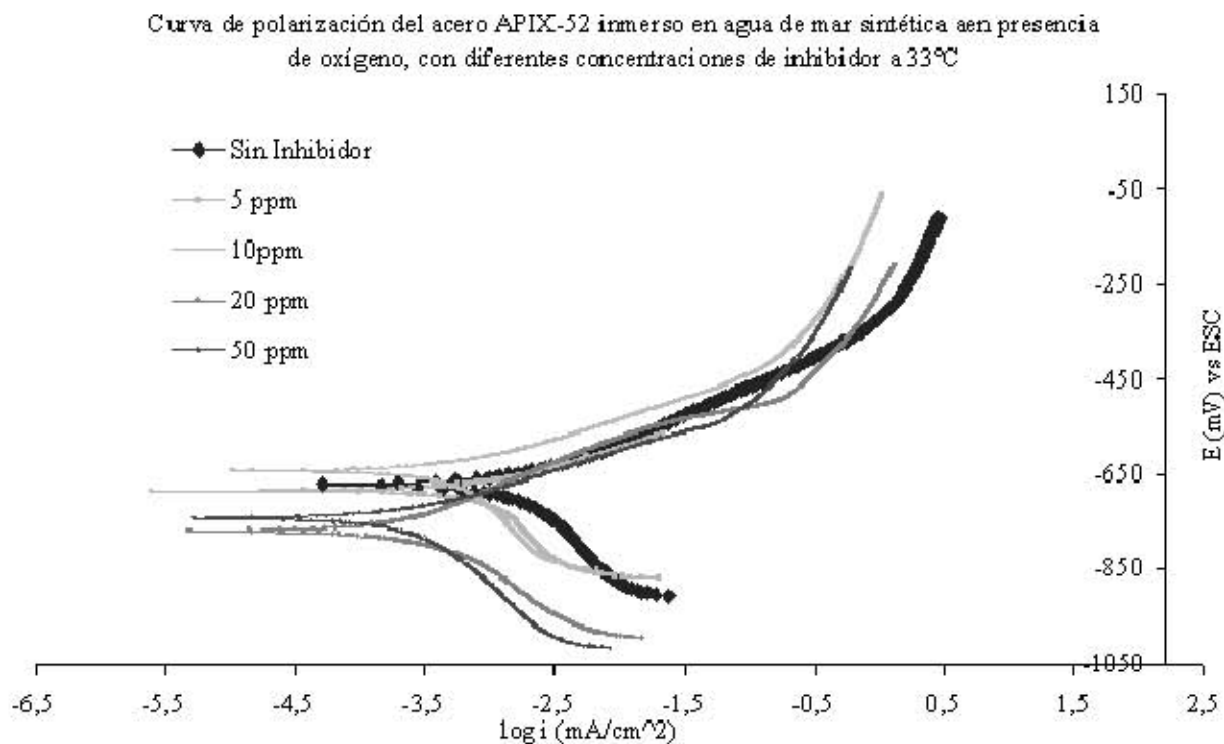


Figura 3.18. Curva de polarización del acero APIX-52 inmerso en agua de mar sintética en presencia de oxígeno, con diferentes concentraciones de inhibidor a 33°C.

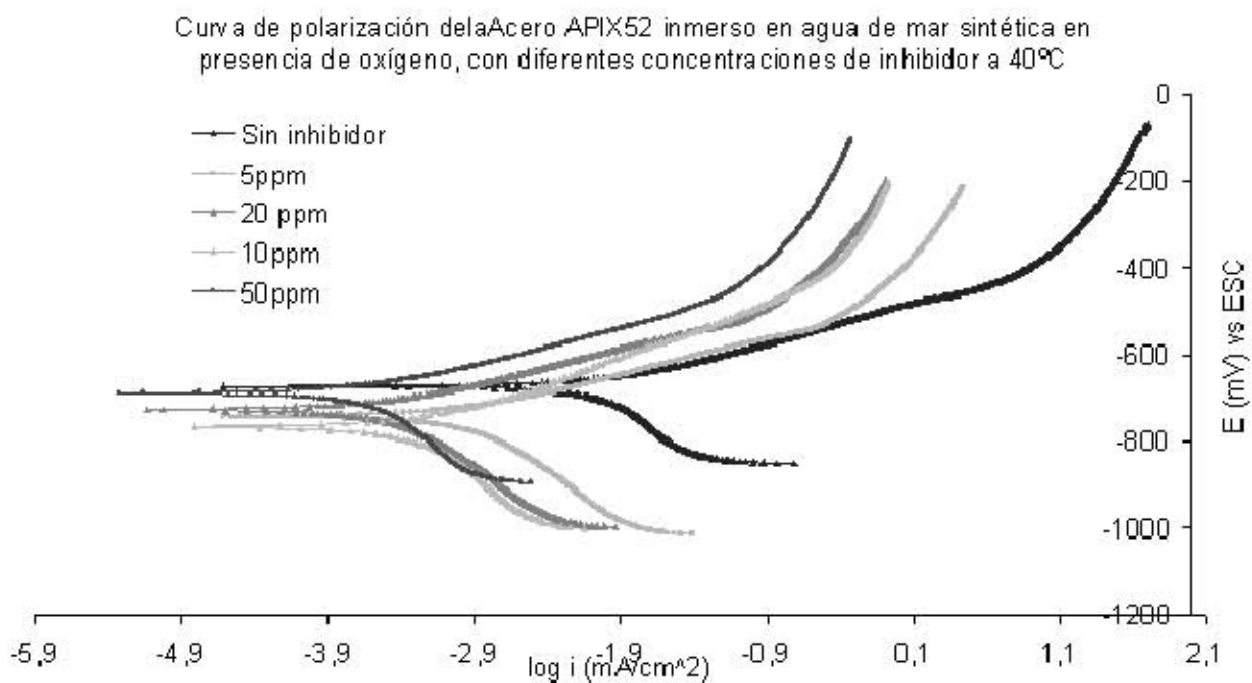


Figura 3.19. Curva de Polarización del Acero APIX-52 inmerso en agua de mar sintética en presencia de oxígeno, con diferentes concentraciones de inhibidor a 40°C.

La evaluación del inhibidor de corrosión mediante la obtención de las curvas de polarización para los distintos sistemas, se obtuvieron al polarizar 300mV catódicos a 400mV anódicos al acero APIX-52 inmerso en agua de mar sintética, a diferentes concentraciones de inhibidor de corrosión base amina, a diferentes temperaturas, en presencia y ausencia de oxígeno con una velocidad de barrido de 60mV/min.

Las curvas de polarización del sistema en ausencia de oxígeno se muestran en las figuras 3.14, 3.15 y 3.16. que corresponden a las 25°C, 33°C y 40°C respectivamente. En ellas se aprecian las modificaciones ocasionadas tanto por la concentración del inhibidor de corrosión, como por la temperatura.

En ausencia de oxígeno el inhibidor funciona de manera anódica, puesto que el desplazamiento del potencial se realiza en el sentido anódico, por lo cual disminuye la densidad de corriente. El aumento de la temperatura sobre el sistema, hace que tanto el I_{corr} , así como en el E_{corr} , aumenten ligeramente sus valores (ver tabla 3.8 y 3.9).

En presencia de oxígeno, las curvas de polarización obtenidas (figuras 3.17, 3.18 y 3.19), se observa que al aumentar la concentración del inhibidor de corrosión, provoca un efecto sobre el E_{corr} y I_{corr} ya que aumentan de manera catódica. El aumento de la temperatura provoca que el potencial sea más catódico y que la I_{corr} disminuya. Por tanto el inhibidor de corrosión en presencia de oxígeno es de carácter catódico.

La velocidad de corrosión (V_{corr}) fue obtenida mediante la extrapolación de Tafel, utilizando el criterio de los 120mV a partir del potencial de corrosión, con la cual se localiza la corriente de corrosión (I_{corr}) y de acuerdo al tratamiento dimensional mostrado en el capítulo 2, se obtiene la V_{corr} en cada sistema

Tabla 3.8. Valores de I_{corr} obtenidos mediante las curvas de polarización del acero APIX-52 inmerso en agua de mar sintética en presencia y ausencia de oxígeno, con diferentes concentraciones de inhibidor, a distintas temperaturas.

I_{corr} (mA/cm²) obtenida por pendientes de Tafel						
	En presencia de oxígeno			En ausencia de oxígeno		
Concentración	25°C	30°C	40°C	25°C	30°C	40°C
Sin inhibidor	1.05E-03	1.2E-03	1.3E-03	1.08E-04	1.02E-04	1.14E-04
5ppm	8.1E-04	7.58E-04	9.1E-04	5.91E-05	4.8E-05	5.17E-05
10ppm	7.41E-04	4.9E-04	6.31E-04	4.67E-05	4.76E-05	4.9E-05
20ppm	2E-04	3.2E-04	4.1E-04	2.59E-05	3.63E-05	3.86E-05
50ppm	1.48E-04	2.1E-04	3.02E-04	1.04E-05	2.45E-05	2.94E-05

Tabla 3.9. V_{corr} (mpy) obtenidas mediante las curvas de polarización del acero APIX-52 inmerso en agua de mar sintética en presencia y ausencia, con diferentes concentraciones de inhibidor, a distintas temperaturas.

V_{corr} (mA/cm²) obtenida por pendientes de Tafel						
	En presencia de oxígeno			En ausencia de oxígeno		
Concentración	25°C	30°C	40°C	25°C	30°C	40°C
Sin inhibidor	478.64	558.49	623.06	49.737	47.05	51.98
5ppm	373.26	346.27	416.97	27.03	21.84	23.65
10ppm	338.85	223.88	288.41	21.38	21.75	22.39
20ppm	91.204	150.21	187.50	11.87	16.59	17.64
50ppm	67.61	98.63	138.04	4.75	11.22	13.43

V_{corr} obtenidas mediante la extrapolación de Tafel de curvas de Polarización del Acero APIX-52 inmerso en agua de mar sintética en presencia de oxígeno, con diferentes concentraciones de inhibidor a distintas temperaturas.

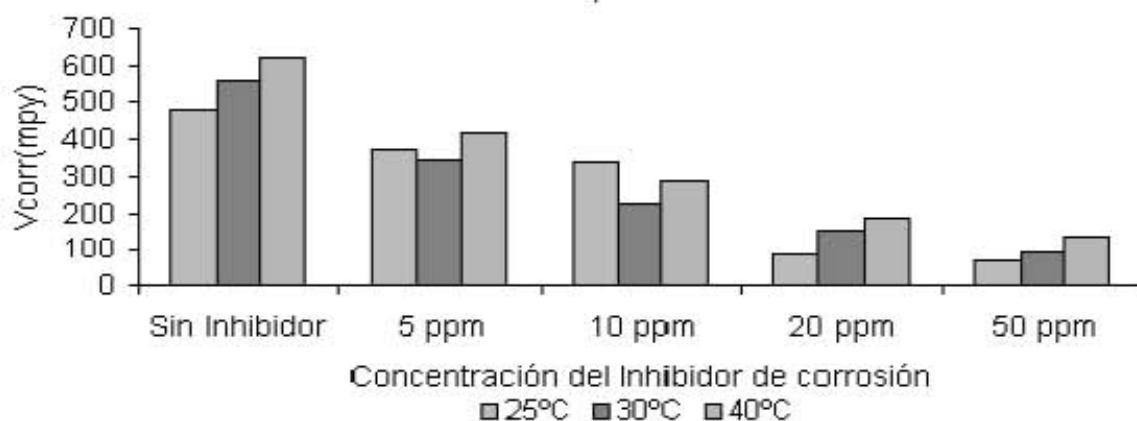


Figura 3.20. V_{corr} obtenidas por la extrapolación de Tafel de las curvas de polarización del acero APIX-52 inmerso en agua de mar sintética en presencia de oxígeno, con diferentes concentraciones de inhibidor, a distintas temperaturas.

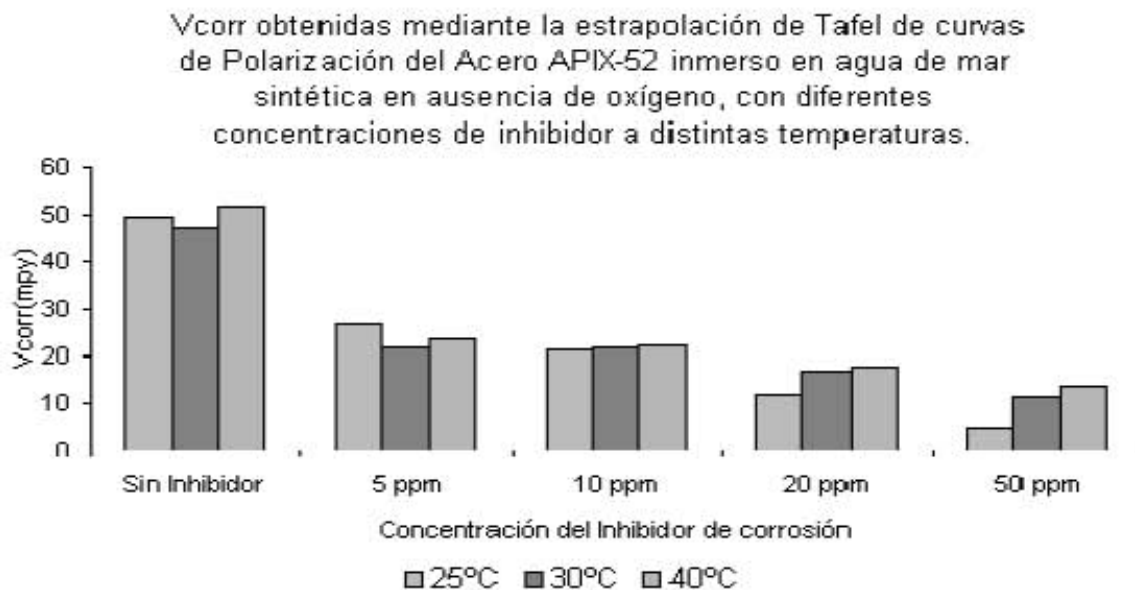


Figura 3.21. V_{corr} obtenidas por la extrapolación de Tafel de las curvas de polarización del acero APIX-52 inmerso en agua de mar sintética en presencia de oxígeno, con diferentes concentraciones de inhibidor, a distintas temperaturas

Las velocidades de corrosión obtenidas mediante la extrapolación de Tafel, para los sistemas en ausencia y presencia de oxígeno, a distintas temperaturas, están reportadas en las tabla 3.9.

En presencia de oxígeno (ver figura 3.20), la V_{corr} disminuye alrededor del 82% de la concentración más alta de inhibidor a cuando no está presente este. Al incrementar la temperatura en los sistemas sin inhibidor, 5, 20 y 50ppm aumenta la V_{corr}, no así para 10ppm que disminuye.

3.3. Resultados de la evaluación electroquímica mediante la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

Para completar la caracterización electroquímica de los sistemas en estudio, se utilizó la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica, ya que esta permite trabajar cercanamente al estado estacionario del sistema, con tiempos de relajación cortos. De esta manera se puede observar los diferentes fenómenos o mecanismos acoplados al sistema.

En esta última etapa de la investigación se evaluó el acero APIX-52 inmerso en agua de mar sintética en presencia y ausencia de oxígeno, a una concentración de 20 ppm de inhibidor de corrosión base amina cuaternaria, a las temperaturas de 25°C, 33°C y 40°C, durante un periodo de 48 horas. La preparación del material, los dispositivos de control de temperatura, programación del potencióstato, así como los parámetros requeridos para la se realizaron de esta indicado en el capítulo anterior.

Durante este periodo de tiempo en que el acero estuvo expuesto, se realizó la prueba de EIS cada dos horas, de las cuales se obtuvieron los diagramas de Nyquist y Bode que se muestran en las figuras 3.22 a 3.33.

Nota: La concentración de inhibidor utilizada en esta parte de la investigación, se escogió debido a su comportamiento electroquímico registrado por las técnicas de R_p y extrapolación de Tafel. El cual indica que se presenta una disminución considerable de la V_{corr} tanto en presencia, así como en ausencia de oxígeno, a su vez la temperatura afecta directamente la eficiencia de ésta sustancia.

De manera general, se muestran dos semicírculos donde se ven los cambios producidos por el tiempo de exposición. La magnitud de los semicírculos formados en el diagrama de Nyquist, va aumentando conforme transcurre el tiempo de exposición hasta llegar un periodo de tiempo de 28 horas en el cual empieza a disminuir ésta. Cabe señalar que el comportamiento de esta relación es debida a la presencia de la película del inhibidor sobre el acero APIX-52 y cómo es afectada por la temperatura.

Diagrama de Nyquist del acero APIX-52 inmerso en agua de mar sintética durante las primeras 24 hrs en presencia de oxígeno y 20ppm de inhibidor de corrosión base amina a 25°C

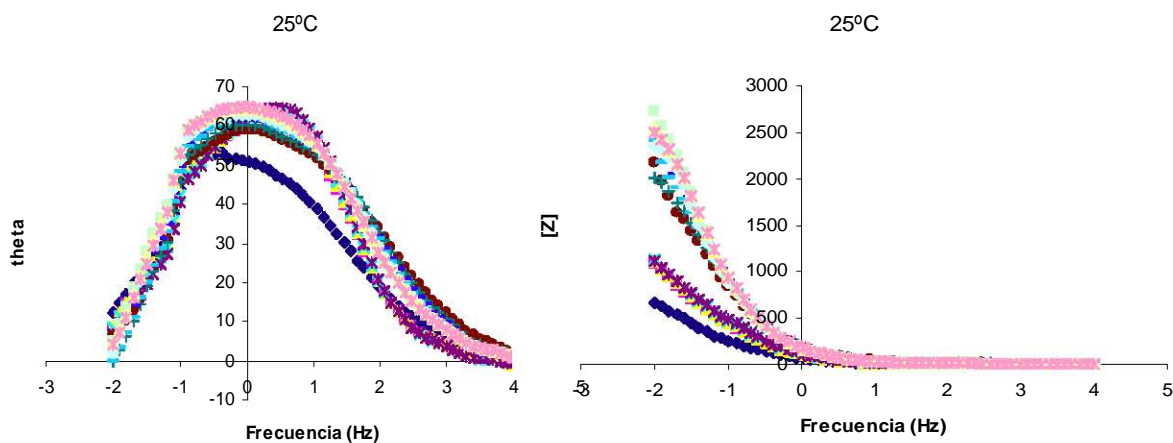
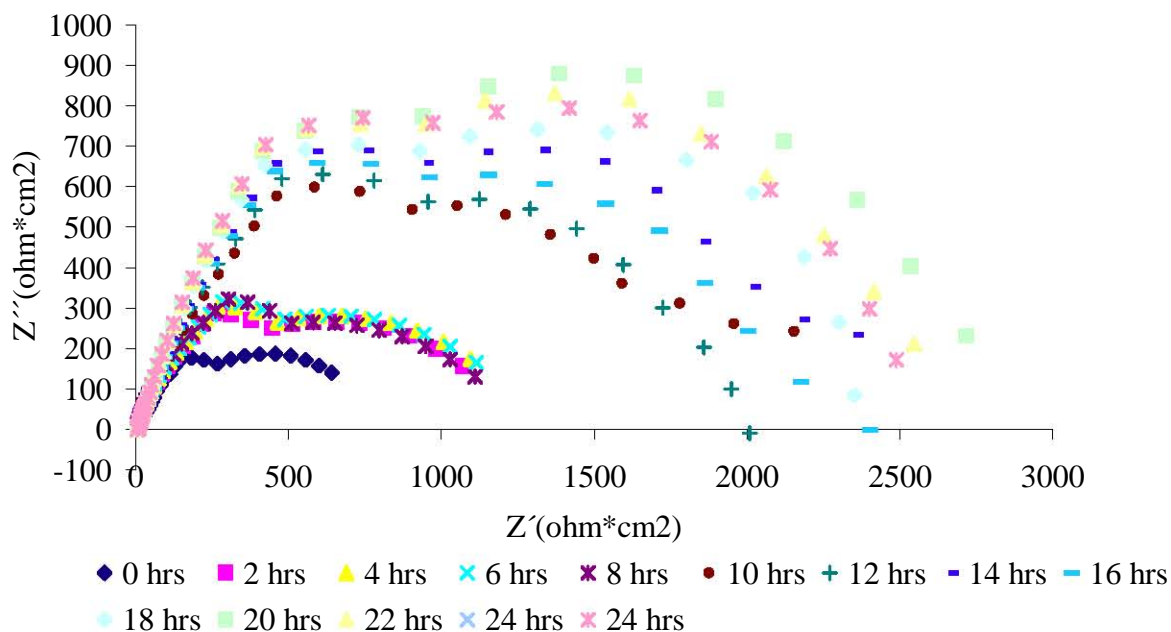


Figura 3.22. Diagrama de Nyquist y de Bode del acero APIX-52 inmerso en agua de mar sintética durante las primeras 24 hrs., con oxígeno a una concentración de 20 ppm de inhibidor de corrosión a 25°C

Diagrama de Nyquist del acero APIX-52 inmerso en agua de mar sintética durante las siguientes 24 horas en presencia de oxígeno y 20ppm de inhibidor de corrosión a 25°C

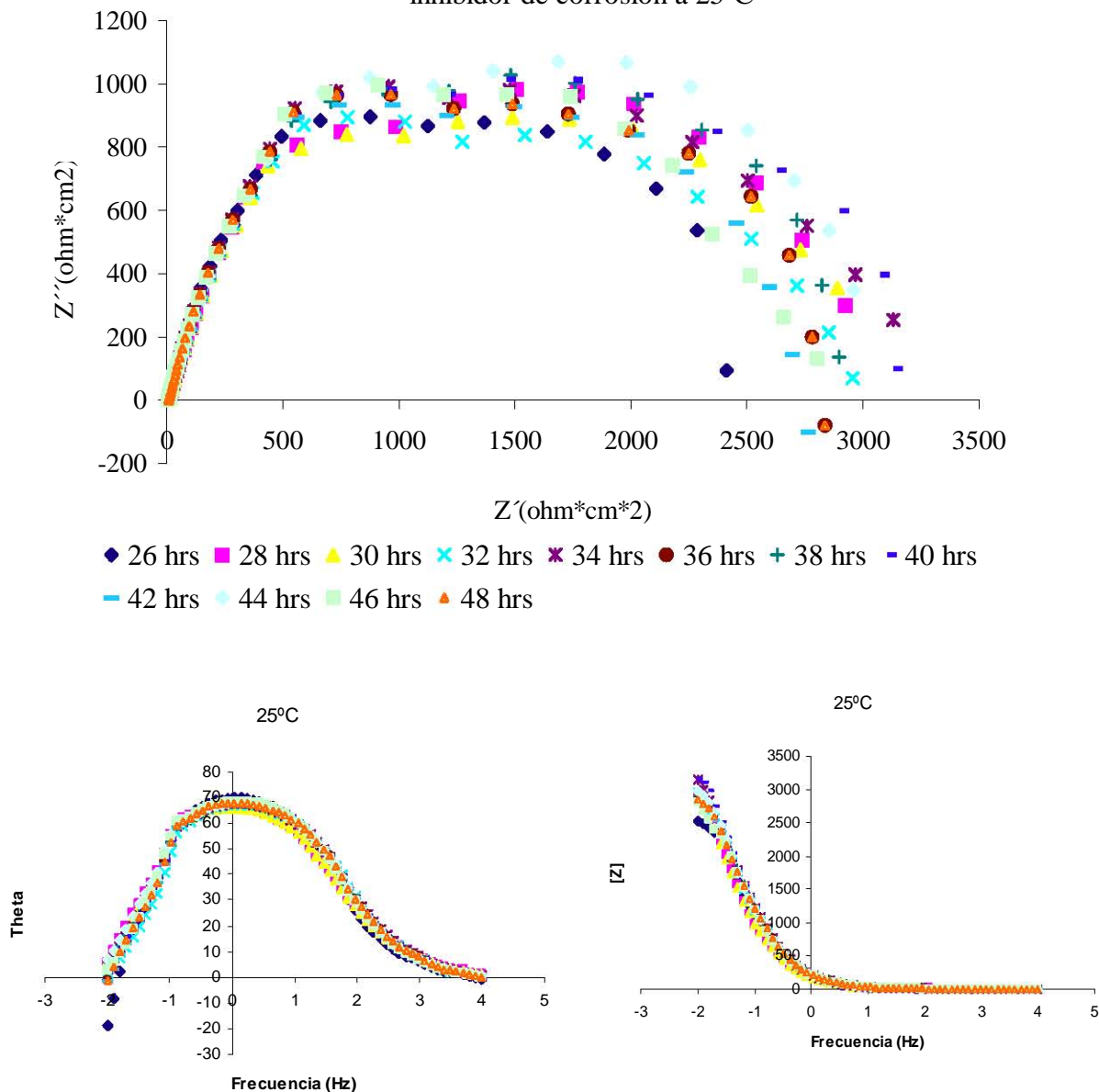


Figura 3.23. Diagrama de Nyquist y de Bode del acero APIX-52 inmerso en agua de mar sintética durante las siguientes 24 hrs.,restantes con oxígeno a una concentración de 20 ppm de inhibidor de corrosión a 25°C.

Diagrama de Nyquist del acero APIX52 inmerso en agua de mar sintética durante las primeras 24 hrs en presencia de oxígeno y 20ppm de inhibidor de corrosión a 33°C.

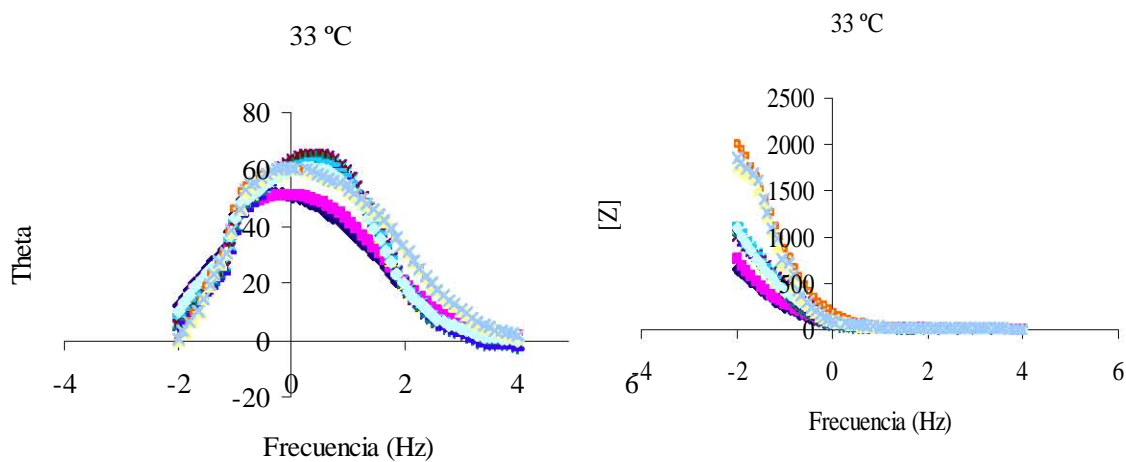
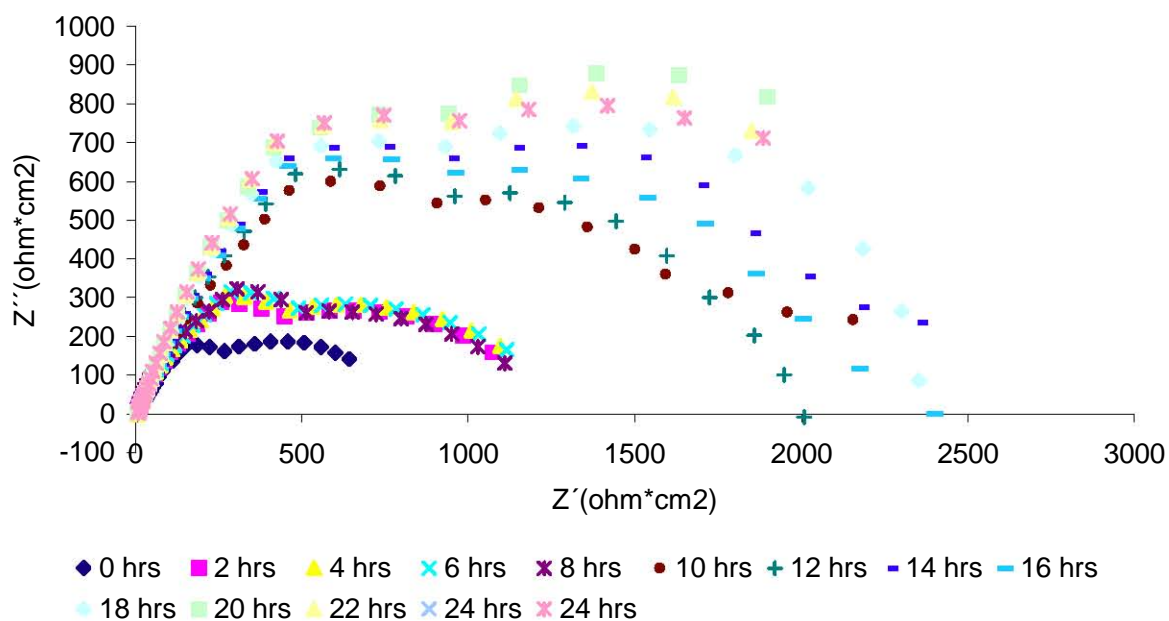


Figura 3.24. Diagrama de Nyquist y de Bode del acero APIX-52 inmerso en agua de mar sintética durante las primeras 24 hrs., con oxígeno a una concentración de 20 ppm de inhibidor de corrosión a 33°C

Diagrama de Nyquist del acero APIX-52 inmerso en agua de mar sintética durante las siguientes 24 hrs en presencia de oxígeno y 20ppm de inhibidor de corrosión a 33°C

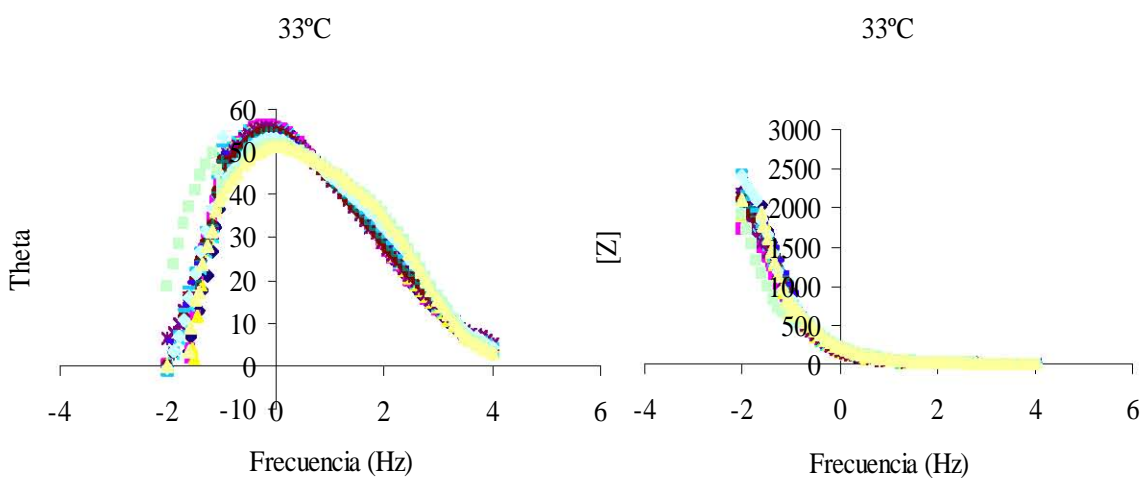
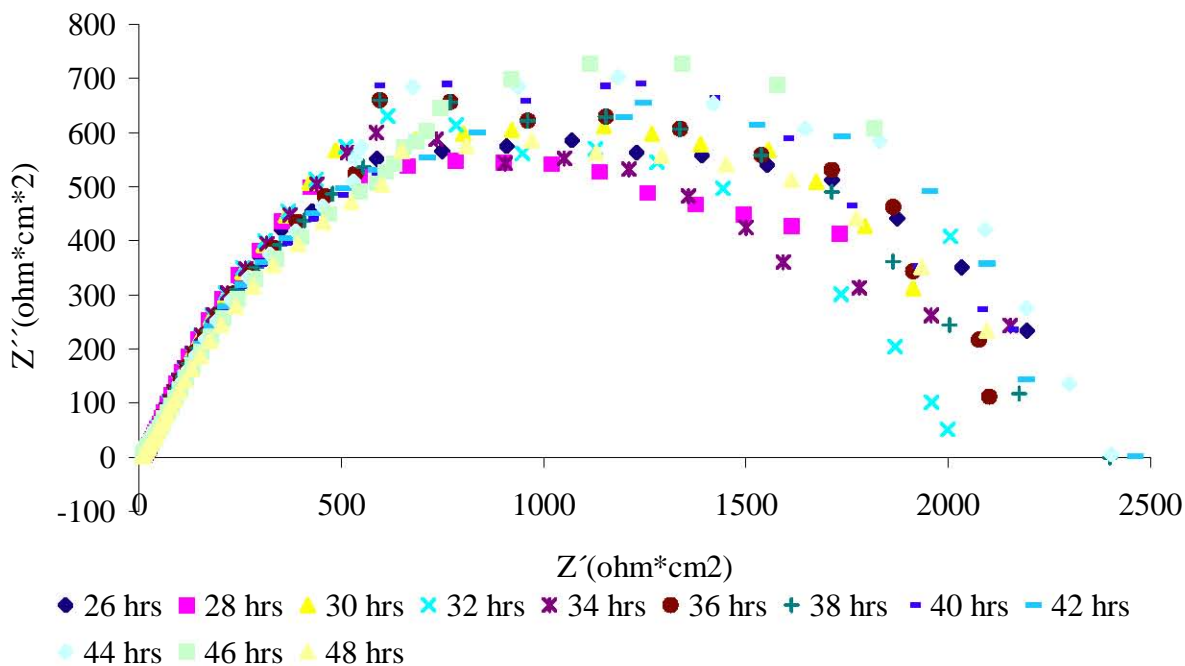


Figura 3.25. Diagrama de Nyquist y de Bode del Acero APIX-52 inmerso en Agua de Mar sintética durante las siguientes 24 hrs., restantes con oxígeno a una concentración de 20 ppm de inhibidor de corrosión a 33°C.

Diagrama de Nyquist del acero APIX-52 inmerso en agua de mar sintética durante las siguientes 24 hrs en presencia de oxígeno y 20ppm de inhibidor de corrosión a 40°C

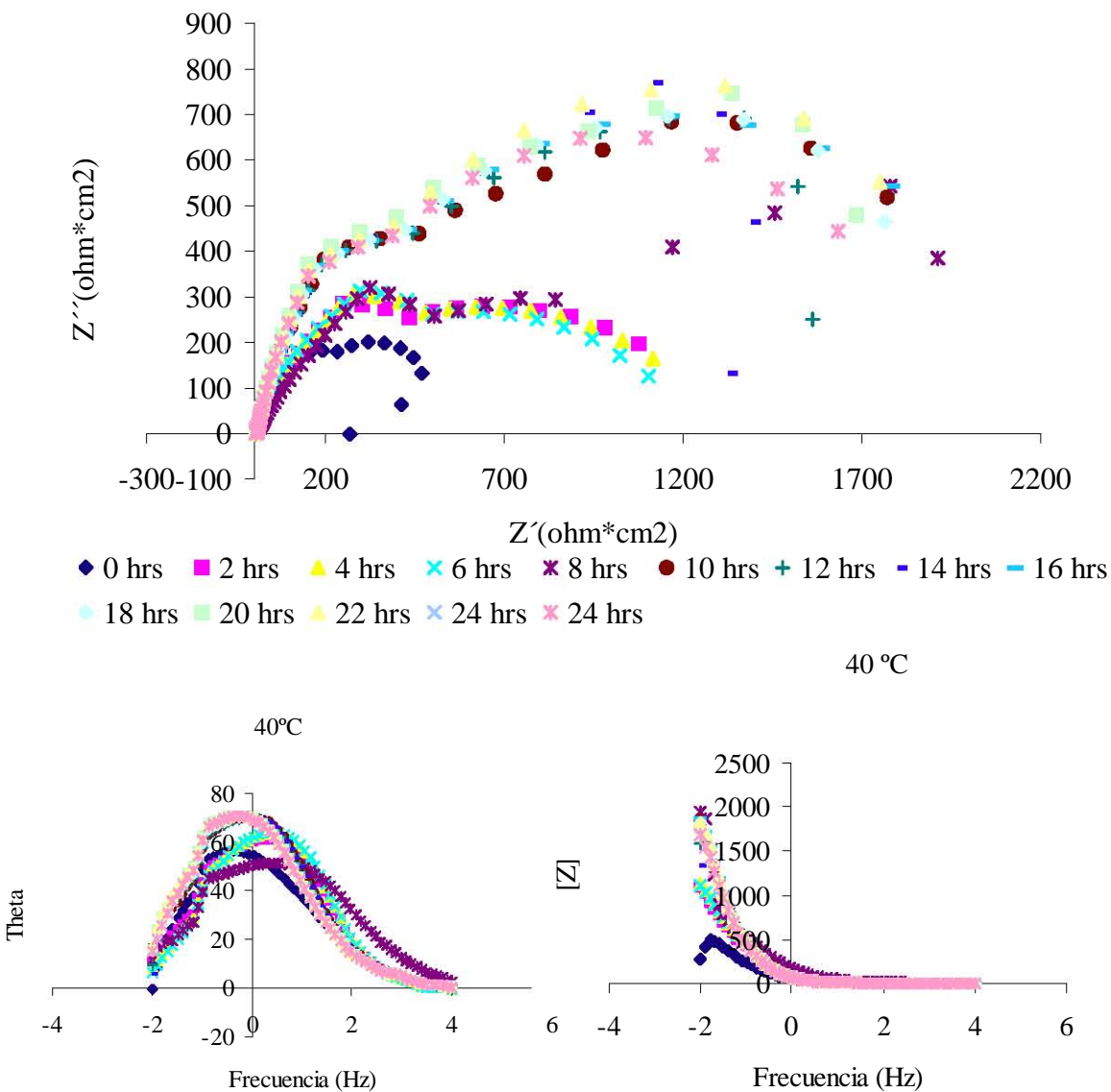


Figura 3.26. Diagrama de Nyquist y de Bode del acero APIX-52 inmerso en agua de mar sintética durante las primeras 24 hrs., con oxígeno a una concentración de 20 ppm de inhibidor de corrosión a 40°C

Diagrama de Nyquist del acero APIX-52 inmerso en agua de mar sintética durante las siguientes 24 hrs en presencia de oxígeno y 20ppm de inhibidor de corrosión a 40°C

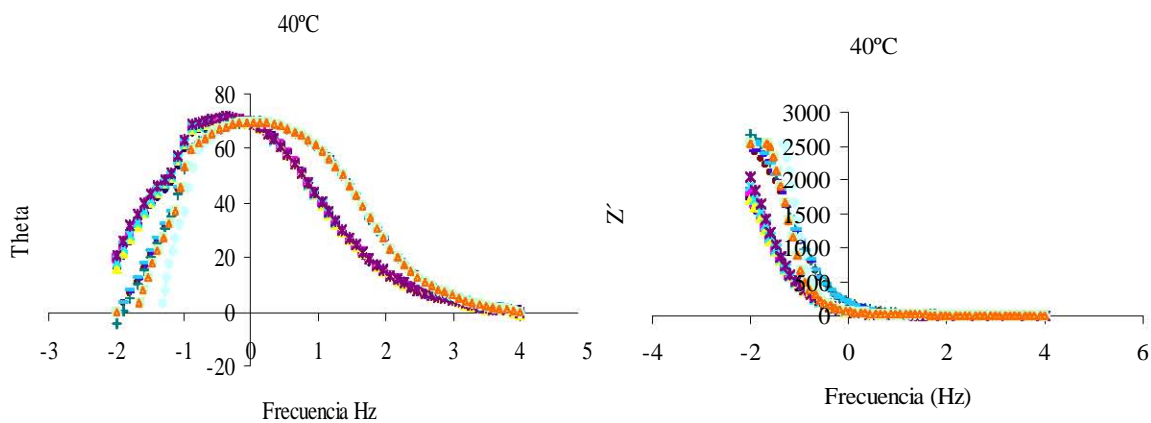
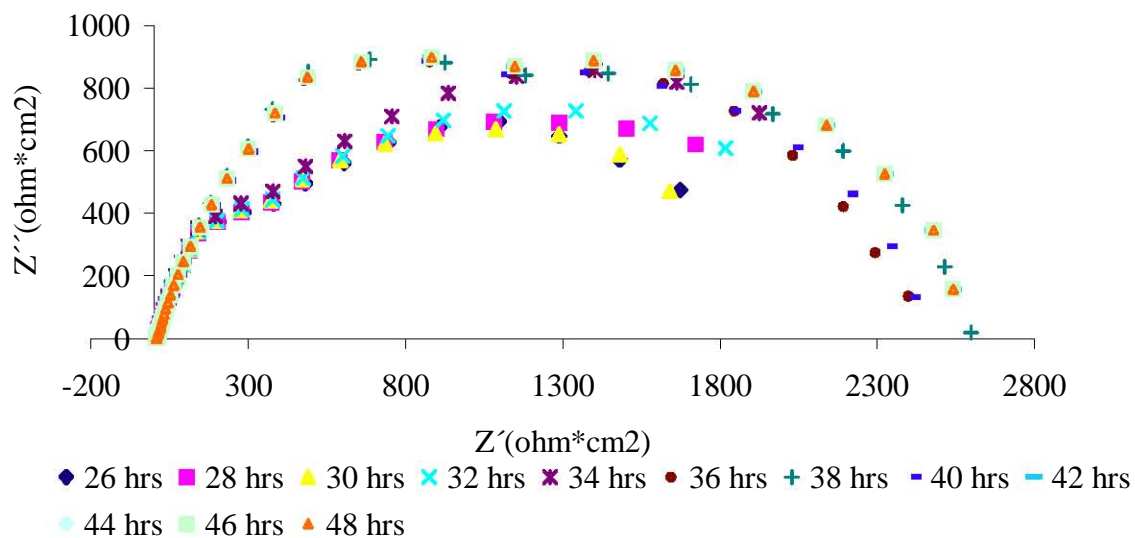


Figura 3.27. Diagrama de Nyquist y de Bode del acero APIX-52 inmerso en agua de mar sintética durante las siguientes 24 hrs., restantes con oxígeno a una concentración de 20 ppm de inhibidor de corrosión a 40°C.

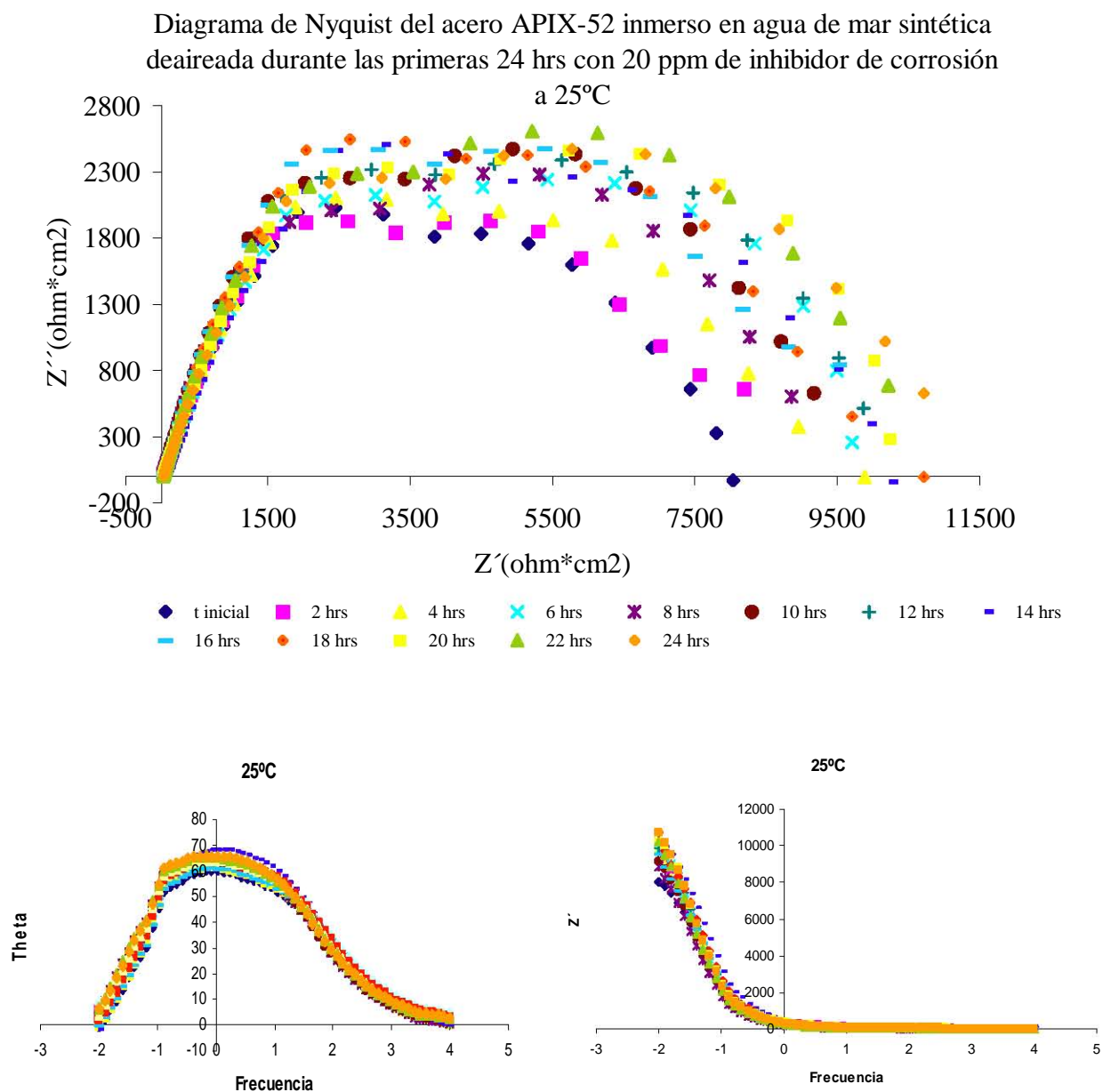


Figura 3.28. Diagrama de Nyquist y de Bode del acero APIX-52 inmerso en agua de mar sintética durante las primeras 24 hrs., sin oxígeno a una concentración de 20 ppm de inhibidor de corrosión a 25°C

Diagrama de Nyquist del acero APIX-52 inmerso en agua de mar sintética deaireada durante las siguientes 24 hrs con 20 ppm de inhibidor de corrosión a 25°C

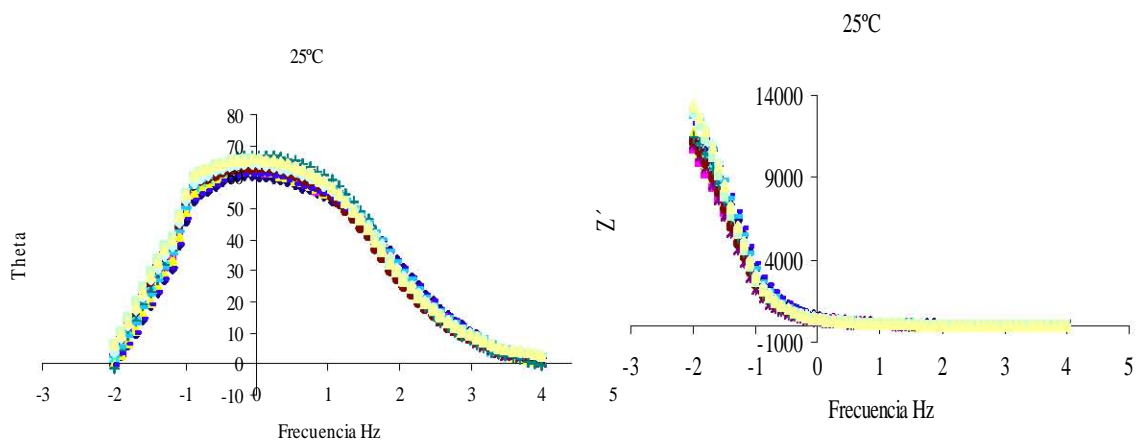
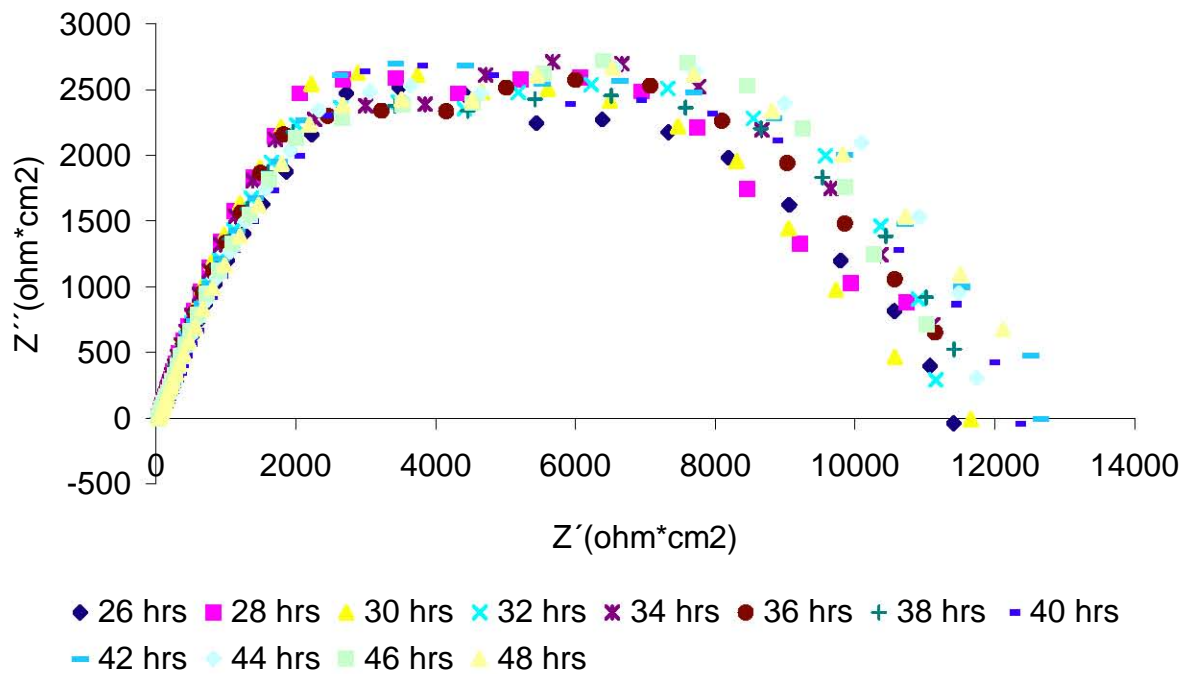


Figura 3.29. Diagrama de Nyquist y de Bode del acero APIX-52 inmerso en agua de mar sintética durante las siguientes 24 hrs.,restantes sin oxígeno a una concentración de 20 ppm de inhibidor de corrosión a 25°C.

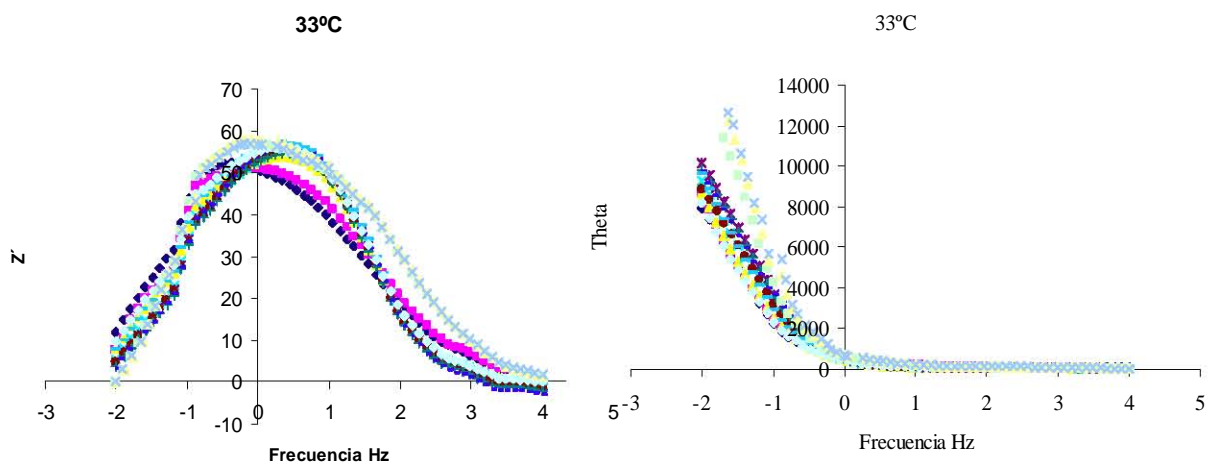
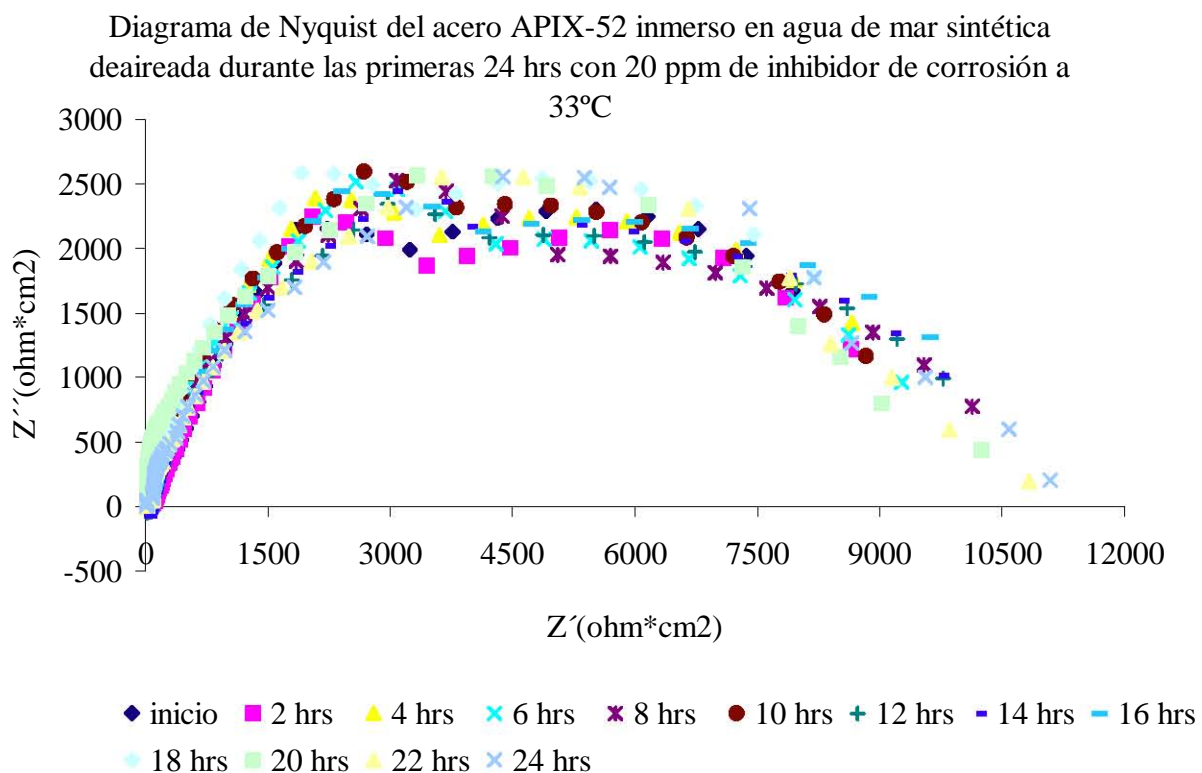


Figura 3.30. Diagrama de Nyquist y de Bode del acero APIX-52 inmerso en agua de mar sintética durante las primeras 24 hrs., sin oxígeno a una concentración de 20 ppm de inhibidor de corrosión a 33°C

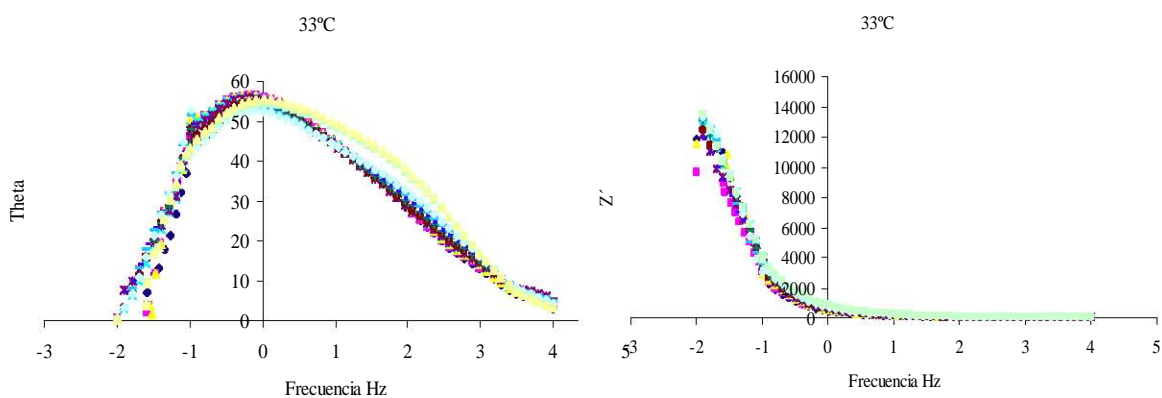
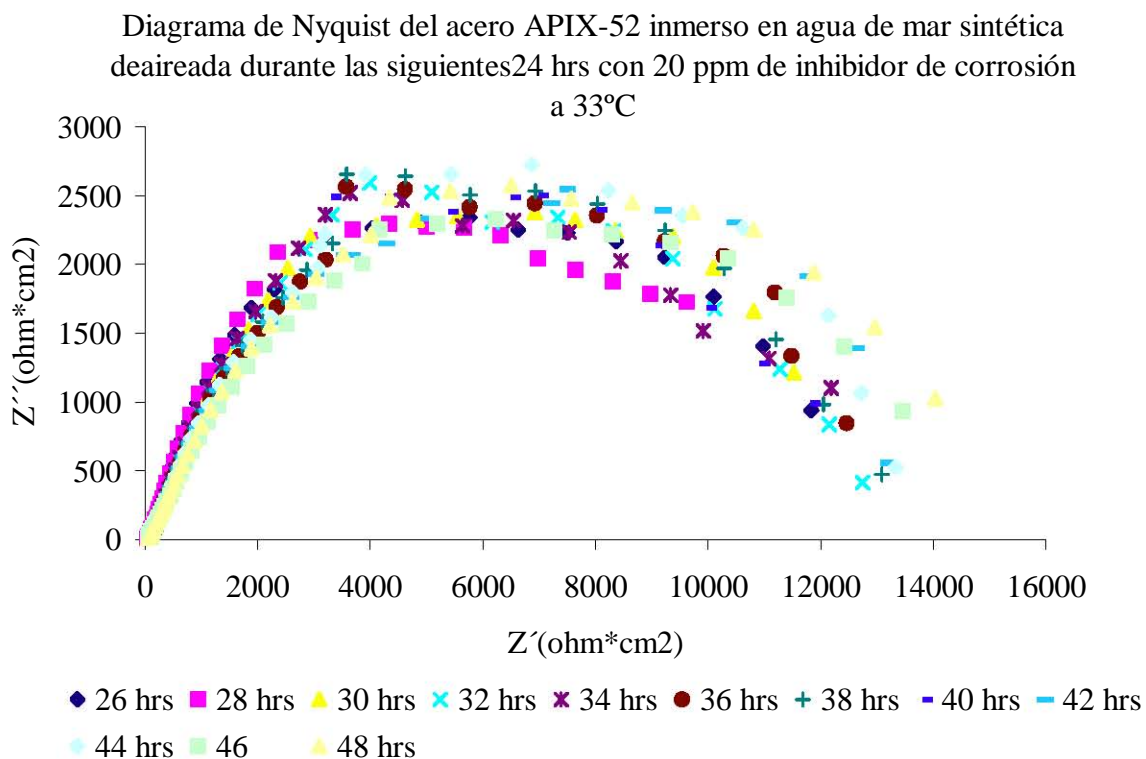


Figura 3.31. Diagrama de Nyquist y de Bode del acero APIX-52 inmerso en agua de mar sintética durante las siguientes 24 hrs., restantes sin oxígeno a una concentración de 20 ppm de inhibidor de corrosión a 33°C.

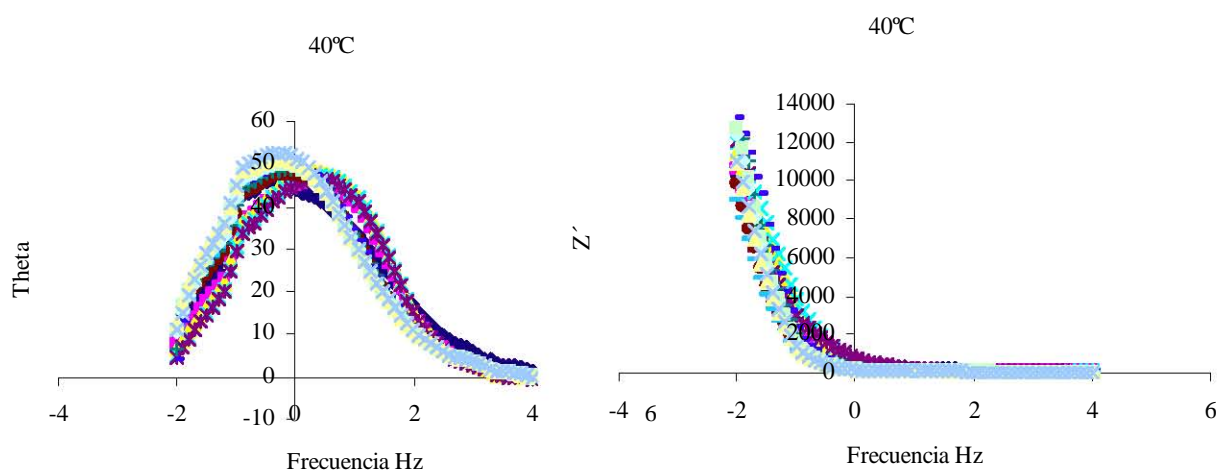
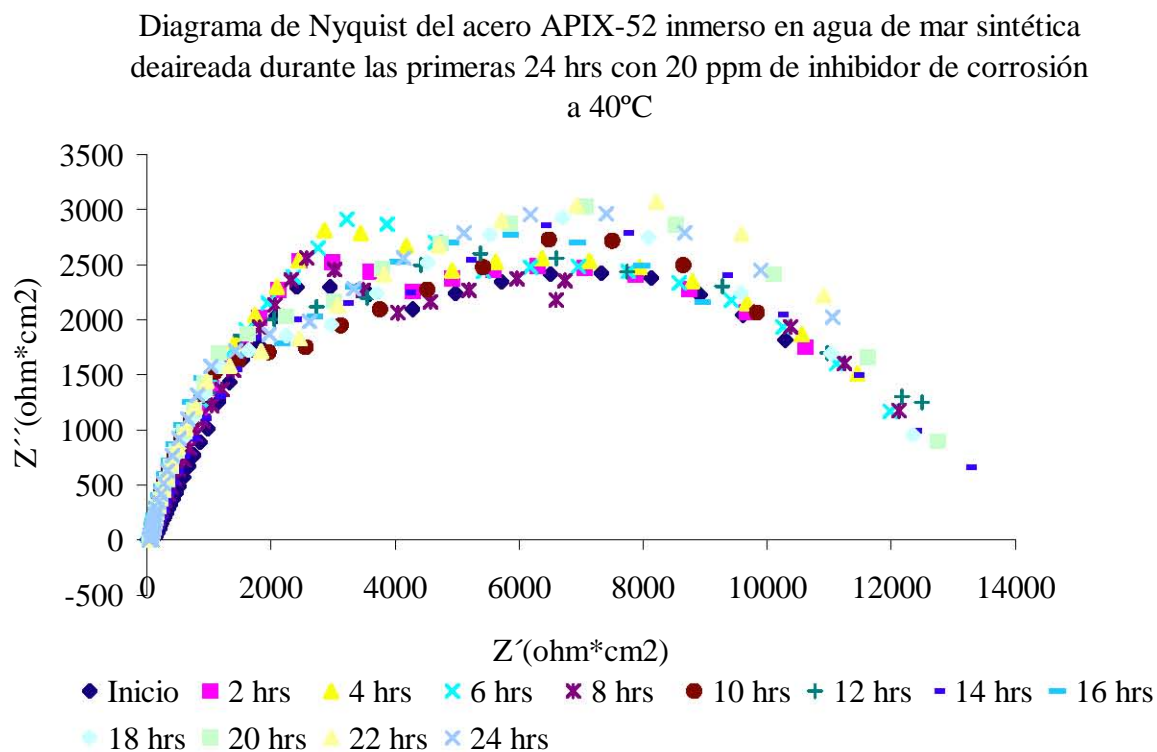


Figura 3.32. Diagrama de Nyquist y de Bode del acero APIX-52 inmerso en agua de mar sintética durante las primeras 24 hrs., sin oxígeno a una concentración de 20 ppm de inhibidor de corrosión a 33°C

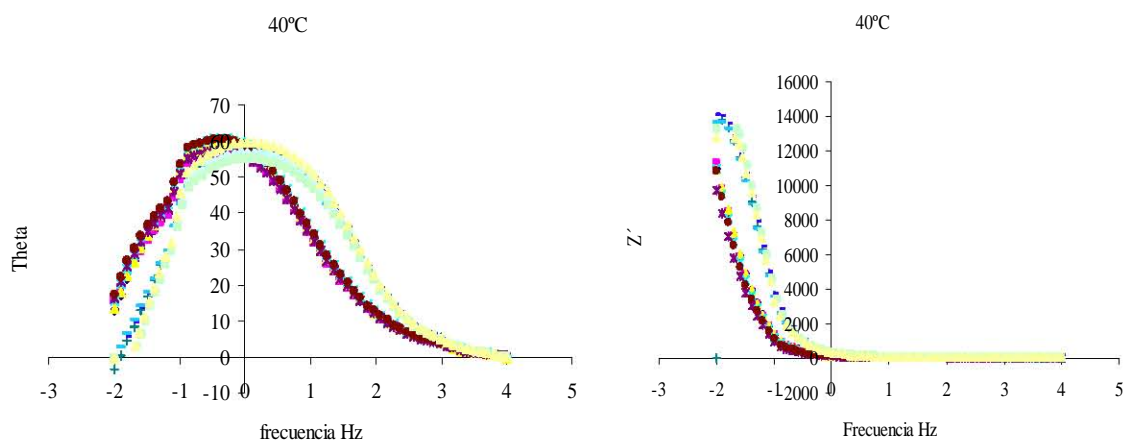
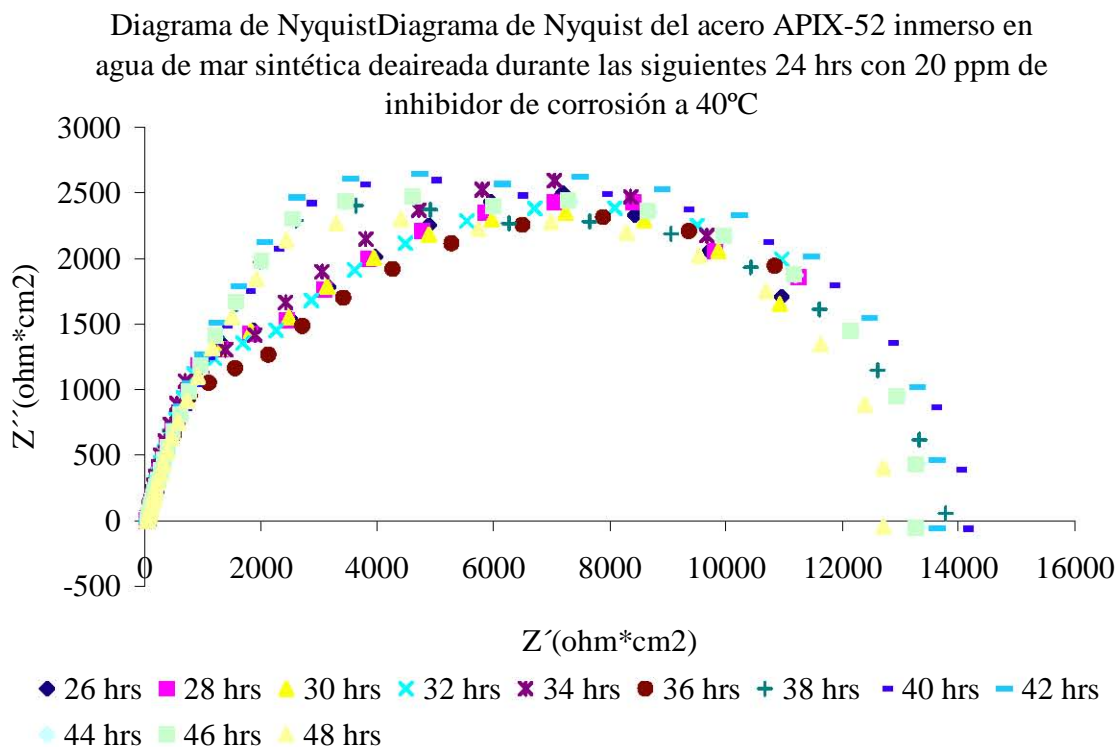


Figura 3.33. Diagrama de Nyquist y de Bode del acero APIX-52 inmerso en agua de mar sintética durante las siguientes 24 hrs., restantes sin oxígeno a una concentración de 20 ppm de inhibidor de corrosión a 40°C.

En la Tabla 3.10. están registrados los valores de impedancia (Ωcm^2) obtenidos en el diagrama de Nyquist a la frecuencia de 0.01 Hz a distintos tiempos, en presencia y ausencia de oxígeno. Cuando el oxígeno está presente, la impedancia del sistema va aumentando conforme el tiempo transcurre hasta llegar a las 40 horas, donde hay pequeñas disminuciones de impedancia que van de 100 a 300 unidades, aconteciendo este comportamiento en las tres temperaturas de evaluación el cual se puede observar en la figura 3.34

En ausencia de oxígeno, el valor de la impedancia comparado cuando está presente este gas, aumenta alrededor de cuatro a seis veces, y conforme transcurre el tiempo de exposición se incrementa el valor de impedancia en las tres temperaturas en las que se evaluó el sistema. Por otro lado, la temperatura conforme aumenta favorece la formación de la película de inhibidor en un tiempo más corto (figura 3.35), ya que de acuerdo a la técnica de EIS los valores de impedancia son mayores.

Tabla 3.10. Impedancia (Ωcm^2) obtenida a 0.01Hz en distintos tiempos del diagrama de Nyquist a distintas temperaturas en presencia y ausencia de oxígeno.

Presencia de Oxígeno									
Tiempo (hrs.)	inicio	2	4	8	16	24	30	40	48
Z'(Ωcm^2) a 25°C	642.53	1098.69	1095.68	1109.19	2175.79	2488.23	2889.09	3136.05	2835.24
Z'(Ωcm^2) a 33°C	633.30	745.05	1099.06	1013.26	1116.26	1604.09	2094.26	2154.12	2094.16
Z'(Ωcm^2) a 40°C	470.20	1076.46	1116.22	1456.12	1782.56	1632.76	1639.52	2412.21	2542.48
Ausencia de Oxígeno									
Tiempo (hrs.)	inicio	2	4	8	16	24	30	40	48
Z'(Ωcm^2) a 25°C	3718.70	4655.28	9886.82	8861.32	9528.92	10717.25	11657.34	12318.29	12118.05
Z'(Ωcm^2) a 33°C	7932.82	8650.8	8660.15	10132.64	9617.74	11079.78	11519.4	11842.78	14030.88
Z'(Ωcm^2) a 40°C	10283.4	10616.5	10554.6	12117.7	8944.79	11046.23	10954.52	14109.28	12710.9

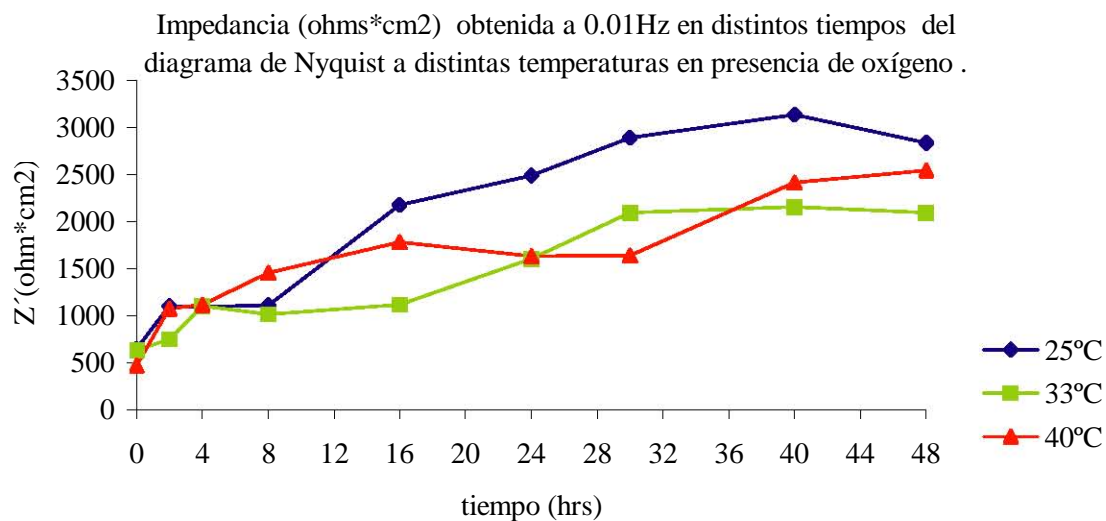


Figura 3.34. valores de impedancia (Ωcm^2) obtenida a 0.01Hz en distintos tiempos del diagrama de Nyquist a distintas temperaturas en presencia de oxígeno .

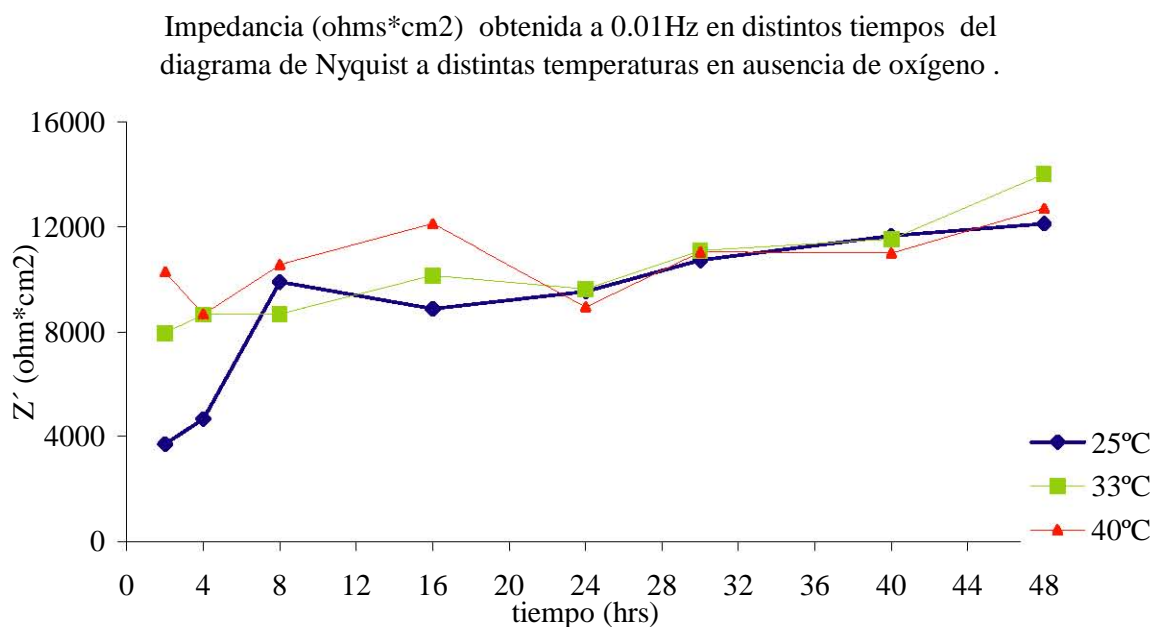


Figura 3.35. Valores de impedancia (Ωcm^2) obtenida a 0.01Hz en distintos tiempos del diagrama de Nyquist a distintas temperaturas en ausencia de oxígeno .

Los diagramas de Bode del sistema evaluado en presencia y ausencia de oxígeno, se muestran en las figuras 3.22. a 3.33, donde se observa el aumento del ángulo de fase al igual que el valor de impedancia conforme aumenta la temperatura y el tiempo de exposición.

Los sistemas en presencia de oxígeno (figuras 3.22 a 3.27) el ángulo de fase, en las primeras 24 horas de exposición aumenta. A altas frecuencias es más notorio este cambio que a bajas

frecuencias. Ahora bien, al transcurrir la prueba el comportamiento del ángulo no sufre grandes cambios, pero a partir de las últimas 8 horas el ángulo de fase empieza a disminuir. Respecto al aumento de la temperatura el ángulo de fase disminuye. En ausencia de oxígeno (figuras 3.27 a 3.33), el ángulo de fase disminuye en comparación al sistema en presencia de O₂. Respecto al tiempo de exposición, las primeras dos horas el ángulo es menor, ahora bien, conforme transcurre el tiempo, el ángulo no sufre cambios significativos y se mantiene en un intervalo cerrado, excepto en las últimas 6 horas, en las cuales disminuye. El aumento de la temperatura incrementa el valor del ángulo de fase en este sistema.

De acuerdo a las técnicas electroquímicas de resistencia a la polarización (Tabla 3.10) y de espectroscopia de impedancia electroquímica (figuras 3.34 y 3.35), se obtuvieron las velocidades de corrosión tabla 3.11. del acero APIX-52 cuando este es sumergido durante 48 horas, en agua de mar sintética, con una concentración de 20 ppm de inhibidor de corrosión, a diferentes temperaturas, en presencia y ausencia de oxígeno.

Tabla 3.11. V_{corr} obtenida de las técnicas electroquímicas de resistencia a la polarización y EIS a distintas temperaturas en presencia de oxígeno.

Tiempo (hrs)	VELOCIDAD DE CORROSIÓN (mpy)											
	En ausencia de oxígeno						En presencia de oxígeno					
	Rp			EIS			Rp			EIS		
	25°C	33°C	40°C	25°C	33°C	40°C	25°C	33°C	40°C	25°C	33°C	40°C
0	3,41	1,86	2,19	4,40	1,61	1,22	16,00	17,84	19,67	19,10	19,14	28,01
2	2,17	1,88	2,06	3,03	1,57	1,18	11,68	13,01	18,57	11,82	17,79	11,61
4	2,45	1,81	1,95	1,59	1,51	1,17	11,84	12,01	12,08	11,38	11,68	11,66
6	2,39	1,82	1,90	1,54	1,52	1,22	11,90	12,32	11,95	11,46	12,72	12,13
8	2,52	1,77	1,83	1,66	1,41	1,23	12,67	12,96	11,19	11,67	13,82	11,42
10	2,07	1,77	2,01	1,61	1,53	1,13	5,76	12,73	8,73	6,88	13,45	7,36
12	1,24	1,70	1,98	1,50	1,46	1,10	6,01	12,49	7,99	7,53	13,57	9,03
14	1,41	1,74	1,71	1,49	1,41	1,09	4,99	11,67	7,65	6,34	14,01	8,09
16	1,93	1,77	1,98	1,51	1,40	1,30	4,59	11,44	7,52	6,30	12,00	7,24
18	1,50	1,60	1,94	1,41	1,49	1,15	5,49	10,62	7,68	6,34	10,07	7,55
20	1,71	1,62	1,96	1,46	1,57	1,17	5,80	9,52	6,93	5,41	9,46	7,80
22	1,96	1,60	1,85	1,43	1,44	1,22	6,15	9,21	7,07	5,81	9,78	7,68
24	1,97	1,55	1,76	1,38	1,35	1,16	6,18	7,62	7,90	5,91	9,34	7,88
26	2,18	1,50	1,73	1,33	1,19	1,16	6,00	8,44	6,61	6,21	6,36	8,13
28	1,75	1,61	1,65	1,34	1,28	1,10	5,82	6,90	6,49	4,97	6,97	7,72
30	1,42	1,45	1,65	1,30	1,17	1,19	5,43	7,65	5,88	4,98	6,68	6,73
32	1,57	1,42	1,50	1,33	1,26	1,10	5,64	7,91	6,41	5,05	6,37	6,61
34	1,56	1,40	1,64	1,31	1,19	1,18	5,54	8,09	6,35	4,66	7,39	6,31
36	1,54	1,49	1,57	1,30	1,15	1,16	5,15	6,93	6,59	4,85	6,88	6,19
38	1,63	1,49	1,50	1,28	1,17	1,10	5,10	7,07	6,53	5,14	6,73	5,80
40	1,38	1,42	1,45	1,23	1,18	1,07	4,92	7,34	6,09	4,76	6,46	6,05
42	1,65	1,35	1,29	1,20	1,12	1,11	5,09	6,35	5,83	5,56	6,57	5,87
44	1,72	1,31	1,21	1,26	1,10	1,13	5,18	6,16	5,96	5,39	6,41	6,38
46	1,82	1,26	1,27	1,33	1,05	1,14	4,79	5,77	5,79	5,50	6,31	6,19
48	1,76	1,23	1,37	1,22	1,02	1,19	4,59	5,93	5,86	5,37	6,71	5,81

Las velocidades de corrosión mostradas en la tabla anterior, son graficadas respecto al tiempo (figura 3.36). La variación de las velocidades de corrosión generadas por las técnicas electroquímicas (R_p y EIS) en los sistemas en estudio, tienen el mismo orden de magnitud. Por otro lado la velocidad de corrosión aumenta en presencia de oxígeno. Respecto al tiempo de exposición en el medio en presencia del inhibidor la velocidad de corrosión disminuye hasta un punto que ésta se estabiliza y posteriormente, a ciertas temperaturas, hay un incremento en esta velocidad como es el caso de 33°C y 40°C en presencia de oxígeno o bien 40°C en ausencia de oxígeno.

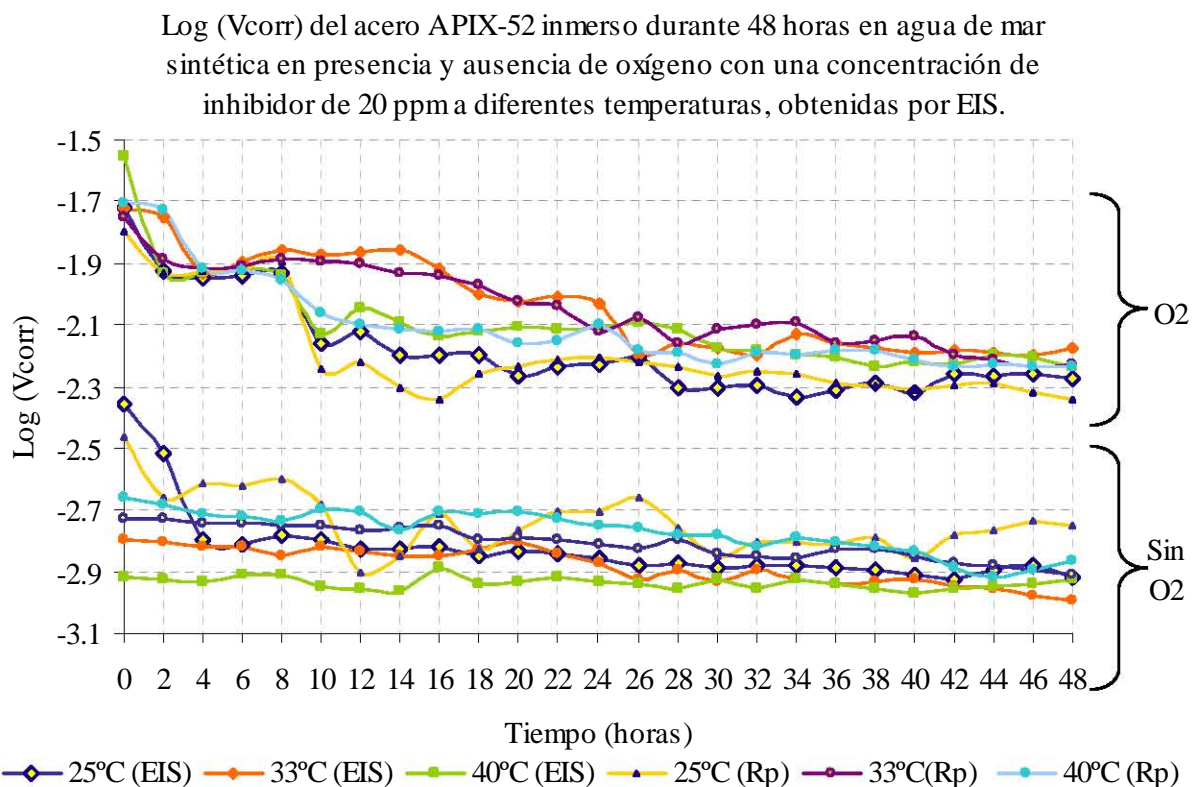


Figura 3.36. V_{corr} del acero APIX-52 inmerso durante 48 horas en agua de mar sintética en presencia y ausencia de oxígeno con una concentración de inhibidor de 20 ppm a diferentes temperaturas

Capítulo 4

DISCUSIÓN

4. Discusión de Resultados.

Para analizar el comportamiento electroquímico del inhibidor de corrosión tipo amina cuaternaria, considerando las condiciones de operación en las que opera el proceso de inyección de agua en la recuperación de hidrocarburos se tiene lo siguiente:

4.1. Selección del acero

Se estableció primeramente el acero apropiado para evaluar la sustancia inhibidora. Para ello se utilizó la celda mostrada en la figura 2.4, donde se realizaron las pruebas de resistencia a la polarización (R_p), y se midió el potencial de estabilización (OCP), de aceros APIX-52, APIX-60, APIX-65 Y APIX-70 que comúnmente se utilizan en estos sistemas. La evaluación electroquímica se llevó a cabo de manera estática, en agua de mar sintética (norma ASTM D 665-98) a 25°C en presencia de oxígeno. Considerando que los fenómenos de corrosión en ambientes acuosos generalmente son de naturaleza electroquímica, dependientes del tiempo, del potencial de corrosión y de procesos superpuestos, se registró el OCP durante 55 minutos y posteriormente se realizó la prueba de R_p , donde no se presentaron perturbaciones hasta llegar a una estabilización del potencial, por lo que se puede decir que la prueba de R_p no fue afectada por el potencial de corrosión del metal (E_{corr}). El criterio con que se estableció al material para ser utilizado en la evaluación del inhibidor de corrosión comercial de aminas cuaternarias, es de que el material presentara una velocidad de corrosión alta, para que en base a la sustancia inhibidora y a las variables que intervienen en el proceso (la concentración del inhibidor, la temperatura, y la ausencia y presencia de oxígeno), dieran una respuesta satisfactoria disminuyendo la V_{corr} . Los valores de la velocidad de corrosión (V_{corr}) estimados mediante la técnica de R_p en este sistema, establecen que el acero APIX-52 se corroe más rápido ($V_{corr} = 22.4 \text{ mpy}_{\text{promedio}}$) que los demás materiales evaluados, por lo que este material metálico fue propuesto para la evaluación del inhibidor de corrosión ya que cumple con las especificaciones del American Petroleum Institute establecidas para estos sistemas.

4.2. Caracterización metalográfica del acero

Una vez establecido el acero se procedió a caracterizarlo metalográficamente utilizando el microscopio electrónico de barrido, donde se observan las características esenciales de la fabricación (granos equiaxiales, inclusiones dispersas), este material fue comparado con el acero APIX-65 el cual presenta un tamaño de grano más homogéneo y una menor cantidad de

inclusiones (ver figura 3.3), por lo que tiene mayores propiedades mecánicas, la composición química nominal de los aceros (ver tabla 3.5) obtenida mediante la técnica de espectrofotometría de emisión, se verificó que los elementos aleantes críticos (Mn, S y P) cumplieran con los estándares establecidos en este tipo de aceros.

4.3. Evaluación electroquímica.

Una vez seleccionado el material para evaluar electroquímicamente el inhibidor de corrosión, de acuerdo a las condiciones en las que se trabaja el proceso de inyección de agua para la recuperación de hidrocarburos mediante, utilizando las técnicas de resistencia a la polarización, extrapolación de Tafel y espectroscopia de impedancia electroquímica.

Al medir el **potencial a circuito abierto** de los sistemas en un determinado de tiempo en presencia de distintas concentraciones de inhibidor de corrosión y diferentes condiciones ambientales del medio corrosivo utilizando el matraz de cinco bocas (figura 2.6), se observa la variación del OCP respecto al tiempo en que se encuentra inmerso (figuras 3.4 a 3.9).

En la tabla 4.1 se muestra el intervalo de potencial a circuito abierto registrado en los sistemas evaluados, donde se indica si aumentó o disminuyó el potencial.

Tabla 4.1. Intervalo de OCP de los sistemas en presencia y ausencia de oxígeno, a distintas concentraciones de inhibidor de corrosión a distintas temperaturas.

Intervalo de OCP del Sistema en ausencia de Oxígeno			
Concentración de inhibidor de corrosión	25°C	33°C	40°C
Sin inhibidor	(-680 a - 750)mV ↓	(-650 a - 720)mV ↓	(-790 a - 750)mV ↑
5 ppm	(-550 a - 680)mV ↓	(-730 a - 750)mV ↓	(-740 a - 750)mV ↓
10 ppm	(-630 a - 750)mV ↓	(-745 a - 750)mV ↓	(-740 a - 735)mV ↑
20 ppm	(-750 a - 680)mV ↑	(-747 a - 750)mV ↓	(-740 a - 737)mV ↑
50 ppm	(-740 a - 680)mV ↑	(-600 a - 630)mV ↓	(-650 a - 690)mV ↓
Intervalo de OCP Sistema en presencia de Oxígeno			
Concentración de inhibidor de corrosión	25°C	33°C	40°C
Sin inhibidor	(-495 a - 550)mV ↓	(-500 a - 595)mV ↓	(-475 a - 570)mV ↓
5 ppm	(-525 a - 580)mV ↓	(-550 a - 610)mV ↓	(-570 a - 580)mV ↓
10 ppm	(-495 a - 570)mV ↓	(-570 a - 640)mV ↓	(-510 a - 570)mV ↓
20 ppm	(-580 a - 680)mV ↓	(-550 a - 680)mV ↓	(-545 a - 680)mV ↓
50 ppm	(-620 a - 680)mV ↓	(-640 a - 650)mV ↓	(-540 a - 685)mV ↓

↑ Aumento del OCP.

↓ Disminución del OCP.

Los potenciales a circuito abierto registrados en los **sistemas en ausencia de oxígeno** al finalizar la prueba, se encuentran en un intervalo de 680 mV a 750 mV, por lo que no se puede visualizar

un efecto producido tanto por la variación de la concentración del inhibidor, así como la temperatura. De acuerdo a la información proporcionada por el Instituto Mexicano del Petróleo, el inhibidor cuenta con un secuestrante de oxígeno y un biocida, por lo que si el sistema hubiera estado mal sellado y en el interior de la celda entrara oxígeno contaminando al medio corrosivo, la sustancia inhibidora sería capaz de secuestrar al O_2 impidiendo oxidar al acero. Este efecto se puede observar a la concentración de 5 ppm a $25^\circ C$ o bien el de 50 ppm a $33^\circ C$, debido a que el potencial inicial es más anódico referente a los sistemas sin inhibidor, volviendo a este más catódico. El mismo fenómeno ocurre en los sistemas donde el potencial se va incrementando anódicamente, como en el caso de los sistemas de 20 y 50 ppm a $25^\circ C$, lo cual indica que está entrando oxígeno al sistema.

En los sistemas en presencia de oxígeno, nuevamente no se observa algún efecto producido por el incremento de la concentración del inhibidor de corrosión, ni de la temperatura, pero sí del secuestrante de oxígeno, debido a que el OCP registrado al finalizar la prueba los valores son muy similares a los obtenidos en ausencia de oxígeno, como es el caso de los sistemas a las concentraciones de 20 ppm y 50 ppm.

Al evaluar el inhibidor de corrosión tipo amina mediante las técnica de **Resistencia a la polarización (R_p) y extrapolación de Tafel**⁽³⁶⁻³⁹⁾, se obtuvieron parámetros electroquímicos del acero APIX-52 sometido a diferentes condiciones ambientales así como los fenómenos involucrados en las reacciones de corrosión que están registrados en las tablas 4.2 y 4.3.

La velocidad de corrosión de los sistemas en estudio, se hizo de tres maneras, la primera es determinando el parámetro B mediante las pendientes de Tafel (b_a y b_c), que utilizando la R_p , obtenemos la I_{corr} necesaria para calcular V_{corr} mediante el procedimiento del capítulo 2. La segunda forma es la de considerar a B constante con un valor 0.026V, ya que en campo regularmente es utiliza al realizar la prueba de R_p . Por ultimo, se obtuvo la V_{corr} mediante la técnica de extrapolación de Tafel, que consiste en determinar la I_{corr} mediante el criterio de los 120 mV/ década. Cabe señalar que para realizar estas pruebas, se utilizó la celda electroquímica mostrada en la figura 2.6 mostrada en el capítulo 2.

En la tabla 4.2 y 4.3 se muestran los parámetros electroquímicos: las pendientes anódicas y catódicas (b_a y b_c), el potencial de corrosión, la constante B de Stern –Geary (B) calculadas por las curvas de polarización (figuras 3.14 a 3.19), la resistencia a la polarización y las diferentes I_{corr} y V_{corr} obtenidas por las técnicas electroquímicas propuestas en la investigación.

En el caso de los sistemas en ausencia de oxígeno (tabla 4.2), los valores del potencial de corrosión obtenidos a partir de las curvas de polarización muestran que al aumentar la concentración de inhibidor el potencial va aumentando y la densidad de corriente (I_{corr}) va disminuyendo, esto implica que el inhibidor de corrosión es del tipo anódico para este sistema. Por otro lado, al incrementar la temperatura la densidad de corriente aumenta, pero no de una forma significativa.

La V_{corr} obtenida a partir de calcular las pendientes de Tafel, a 25°C es aproximadamente la mitad de la obtenida al utilizar a $B = 0.026\text{V}$, este valor a su vez va disminuyendo en proporción conforme aumenta la temperatura. Ahora bien, en el caso de la V_{corr} obtenida mediante la extrapolación de Tafel aumenta hasta un 85%, como es el caso en la ausencia del inhibidor de corrosión a las tres temperaturas de evaluación. El porcentaje de protección comúnmente llamado eficiencia para los sistemas en ausencia de oxígeno se muestra en la tabla 4.4 donde se observa que al aumentar la concentración de inhibidor el porcentaje aumenta, el efecto de la temperatura respecto a este parámetro al incrementarse ésta la eficiencia disminuye. Respecto al método utilizado para determinar el porcentaje, la extrapolación de Tafel genera el más alto porcentaje de protección, mientras que para los dos métodos en donde se involucra la R_p y B la eficiencia es menor alrededor de un 10 a 15 %.

Para los sistemas en presencia de oxígeno el potencial de corrosión en ausencia de inhibidor y a concentraciones de 5 y 10 ppm es más anódico respecto a las concentraciones de 20 y 50 ppm. Las concentraciones más altas de inhibidor, el E_{corr} es similar al obtenido en los sistemas en ausencia de inhibidor, esto indica sí hubo acción del secuestrante de oxígeno sobre el medio corrosivo disminuyendo la concentración de oxígeno. Con lo que respecta a las V_{corr} , tanto las obtenidas por las pendientes de Tafel, así como cuando B es una constante, son de cuatro a seis veces mayores respecto a las obtenidas en ausencia de oxígeno, en cambio en la extrapolación de Tafel la V_{corr} es de 10 a 15 veces más grandes, por lo que la concentración de oxígeno sí es una variable de importancia para este sistema. Cabe señalar que las velocidades más bajas se obtienen a concentraciones altas de inhibidor, a su vez la acción del secuestrante de oxígeno hace su función con más eficiencia. En cuanto del efecto de la temperatura se ven un aumento al incrementar esta. Respecto a la eficiencia (ver tabla 4.4) de esta sustancia es menor que la obtenida en sistemas en ausencia de oxígeno, a su vez en los sistemas de 5 y 10 ppm se registró un aumento de la V_{corr} en lugar de disminuir.

Tabla 4.2. Parámetros electroquímicos calculados en los sistemas en ausencia de oxígeno, a

	Pendientes de Tafel (calculando ba y bc)							Rp (B=0.026V)		Extrapolación Tafel	
	ba V decada-1	bc V decada -1	Ecorr V vs SCE	B V	Rp ohms/cm^2	Icorr A cm^2	Vcorr mpv	Icorr A cm^2	Vcorr mpv	Icorr A cm^2	Vcorr mpv
25°C											
Sin Inhibidor	0,108	----	-819,850	0,0205	3419	5,982E-06	2,734	9,68E-06	4,425	1,09E-04	49,737
5 ppm	0,078	0,083	-801,060	0,0197	5937	3,310E-06	1,513	5,58E-06	2,549	5,91E-05	27,032
10 ppm	0,080	0,108	-807,620	0,0206	7195	2,861E-06	1,308	4,60E-06	2,103	4,68E-05	21,380
20 ppm	0,077	0,117	-769,060	0,023	11207	2,048E-06	0,936	2,95E-06	1,350	2,60E-05	11,879
50 ppm	0,076	0,170	-761,928	0,020	13838	1,445E-06	0,661	2,39E-06	1,094	1,04E-05	4,754
33°C											
Sin Inhibidor	0,0851	----	-804,380	0,0184	4018,0	4,578E-06	2,092	8,240E-06	3,767	1,03E-04	47,050
5 ppm	0,0793	0,084	-789,780	0,0213	7092,4	2,999E-06	1,371	4,668E-06	2,134	4,78E-05	21,850
10 ppm	0,0752	0,128	-777,630	0,0215	7399,7	2,903E-06	1,327	4,474E-06	2,045	4,76E-05	21,752
20 ppm	0,0749	0,145	-765,120	0,021	10703,7	1,996E-06	0,913	3,093E-06	1,414	3,63E-05	16,596
50 ppm	0,096	0,143	-692,040	0,025	14567,0	1,702E-06	0,778	2,273E-06	1,039	2,45E-05	11,221
40°C											
Sin Inhibidor	0,0855	----	-799,850	0,0206	4235	4,876E-06	2,229	7,82E-06	3,574	1,14E-04	51,989
5 ppm	0,0787	0,107	-787,400	0,0219	6896	3,169E-06	1,448	4,80E-06	2,195	5,17E-05	23,654
10 ppm	0,080	0,140	-779,410	0,0210	6536	3,207E-06	1,466	5,07E-06	2,315	4,90E-05	22,396
20 ppm	0,073	0,122	-774,025	0,032	9788	3,250E-06	1,486	3,38E-06	1,546	3,86E-05	17,647
50 ppm	0,103	-210,26	-752,059	0,028	12963	2,157E-06	0,986	2,55E-06	1,167	2,94E-05	13,431

diferentes condiciones de ambientales

Respecto a la acción del inhibidor mediante el análisis de las curvas de polarización, el Ecorr varía en forma anódica y catódicamente aunque su variación es pequeña comparada con el registrado en los sistemas en ausencia de oxígeno, y la Icorr disminuye, indicando que la acción del inhibidor es mixta. Cabe hacer mención que para los sistemas en ausencia de oxígeno el tipo de inhibidor de acuerdo a la norma NRF-005-PEMEX-2000 podría utilizarse este inhibidor de corrosión porque su Vcorr es menor a 2mpy pero con una eficiencia media.

Tabla 4.3. Parámetros electroquímicos calculados en los sistemas en presencia de oxígeno, a diferentes condiciones de ambientales

	Pendientes de Tafel (calculando ba y bc)						Rp (B=0,026V)		Extrapolación Tafel		
	ba V decada-1	bc V decada -1	Ecorr V vs SCE	B V	Rp ohms/cm ²	Icorr A cm ²	Vcorr mpy	Icorr A cm ²	Vcorr mpy	Icorr A cm ²	Vcorr mpy
25°C											
in inhibid	0,068	----	-683,480	0,0179	1014	1,761E-05	8,0487	3,27E-05	14,925	1,05E-03	478,647
	----	0,105									
5 ppm	0,068	----	-669,170	0,0198	1109	1,788E-05	8,1714	2,99E-05	13,647	8,17E-04	373,2695
	----	0,138									
10 ppm	0,068	----	-687,090	0,0194	1181	1,640E-05	7,4983	2,80E-05	12,815	7,41E-04	338,8561
	----	0,129									
20 ppm	0,077	----	-725,200	0,022	1895	1,168E-05	5,3369	1,75E-05	7,9863	2,00E-04	91,20431
	----	0,149									
50 ppm	0,118	----	-783,430	0,024	3003	8,046E-06	3,6777	1,75E-05	7,9863	1,48E-04	67,61069
	----	0,105									
33°C											
Sin Inhibidor	0,1265	----	-669,770	0,0288	767,8	3,75E-05	17,131	4,31E-05	19,711	1,22E-03	558,495
	----	0,139									
5 ppm	0,0563	----	-643,840	0,0159	830,7	1,92E-05	8,7583	5,58E-06	2,549	7,58E-04	346,277
	----	0,105									
10 ppm	0,0820	----	-643,730	0,0223	705,7	3,16E-05	14,455	4,69E-05	21,447	4,90E-04	223,880
	----	0,138									
20 ppm	0,1034	----	-768,200	0,023	2161,5	1,05E-05	4,7913	1,53E-05	7,002	3,29E-04	150,216
	----	0,105									
50 ppm	0,100	----	-741,570	0,026	2537,0	1,03E-05	4,6938	1,31E-05	5,965	2,16E-04	98,631
	----	0,149									
40°C											
Sin Inhibidor	0,0855	----	-673,110	0,0189	914,2	2,06E-05	9,4342	3,62E-05	16,554	1,36E-03	623,069
	----	0,088									
5 ppm	0,0844	----	-724,090	0,0231	418,6	5,52E-05	25,25	7,91E-05	36,154	9,12E-04	416,971
	----	0,144									
10 ppm	0,088	----	-766,110	0,0230	266,6	8,62E-05	39,398	1,24E-04	56,767	6,31E-04	288,413
	----	0,132									
20 ppm	0,055	----	-725,090	0,0177	1914,2	9,27E-06	4,2377	1,73E-05	7,906	4,10E-04	187,506
	----	0,157									
50 ppm	0,067	----	-689,090	0,0202	2289,0	8,83E-06	4,0379	1,45E-05	6,612	3,02E-04	138,043
	----	0,152									

Tabla 4.4. Porcentaje de protección de los diferentes métodos electroquímicos para la evaluación electroquímica del inhibidor de corrosión expuesto a diferentes condiciones ambientales.

	Porcentaje de Protección o eficiencia (%)					
	En ausencia de oxígeno			En presencia de oxígeno		
	Tafel (ba -bc)	B = 0,026V	Ext. Tafel	Tafel (ba -bc)	B = 0,026V	Ext. Tafel
25°C						
5 ppm	44,67	42,39	45,65	1,53	8,57	22,02
10 ppm	52,17	52,46	57,01	6,84	14,14	29,21
20 ppm	65,76	69,48	76,12	33,69	46,49	80,95
50 ppm	75,84	75,28	90,44	54,31	46,49	85,87
33°C						
5 ppm	34,48	43,35	53,56	48,87	87,07	38,00
10 ppm	36,59	45,70	53,77	15,62	8,81	59,91
20 ppm	56,39	62,46	64,73	72,03	64,48	73,10
50 ppm	62,81	72,42	76,15	72,60	69,74	82,34
40°C						
5 ppm	35,02	38,59	54,50	-167,64	-118,39	33,08
10 ppm	34,23	35,21	56,92	-317,61	-242,91	53,71
20 ppm	33,34	56,73	66,06	55,08	52,24	69,91
50 ppm	55,76	67,33	74,17	57,20	60,06	77,84

En la última etapa de la investigación, se evaluó mediante la técnica de EIS y R_p al inhibidor de corrosión, manteniéndolo a una concentración constante (20ppm), se utilizó acero APIX-52 como electrodo de trabajo, el cual fue expuesto durante 48 horas a distintas temperaturas, en presencia y ausencia de oxígeno.

De acuerdo a los espectros de impedancia (diagramas de Nyquist y de Bode) se puede ver la influencia del inhibidor de corrosión y el comportamiento suscitado al incrementar la temperatura en los sistemas en estudio, y al mismo tiempo ver cómo la película de inhibidor se va formando conforme aumenta el tiempo de exposición. Esto se observa ya que los valores de R_p van incrementándose, tanto en presencia como en ausencia de oxígeno, conforme pasa el tiempo.

En los espectros de impedancia registrados durante las 48 horas que duró cada prueba, se observan dos semicírculos en todas las evaluaciones, las cuales van aumentando conforme pasa el tiempo, hasta que se llega a un tiempo determinado en el cual empiezan a disminuir, que es el reflejo de la degradación de la película del inhibidor.

En el sistema tanto en ausencia y presencia de oxígeno, los cambios de los valores de impedancia son muy notorios, al igual que los resultados obtenidos por la técnica de R_p , cuando está presente el oxígeno existe una diferencia de 4 a 6 veces su valor con respecto a cuando no está presente este gas. Cabe señalar que los valores de EIS y R_p tienen un mismo comportamiento, al igual los valores son muy similares entre sí. El efecto de la temperatura se ve reflejado en la disminución de los valores de impedancia. Esto es más notorio en presencia de oxígeno, ya que en ausencia de éste, los valores de impedancia no cambian. Por otro lado, la temperatura, al ser incrementada el tiempo en que llega a sus valores máximos es más corto, pero más rápidamente empiezan a decaer los valores de impedancia.

Con respecto a los diagramas de Bode, los sistemas muestran cambios significativos. Al ir creciendo la película de inhibidor sobre la superficie metálica el ángulo de fase se incrementa.

En general cualquier modificación, alteración o cambio en las condiciones operativas consideradas originalmente, puede ocasionar un abatimiento en la eficiencia de los productos de inhibición de la corrosión. El diseño específico debe ser vigilado continuamente debido a las condiciones operativas imperantes. Se puede decir que los inhibidores de corrosión ofrecen una solución a problemáticas muy específicas, pero no para solucionar problemas de corrosión interior bajo cualquier circunstancia. Por ello es necesario considerar tanto en las pruebas de laboratorio, así como las de campo los criterios de acuerdo al área operativa en que se vaya a

utilizar un inhibidor de corrosión, ya que con ello se puede realizar una selección apropiada de la sustancia y considerar de esa manera los beneficios al sistema en estudio.

Los antecedentes de esta especialidad, demuestran que no existe una Norma Nacional o internacional, que integre todas las variables y etapas que deben de considerarse en el diseño de un programa de evaluación de la corrosión y tratamiento con inhibidores en ductos, debido a que cada fluido presenta condiciones particulares debidas a su calidad, operación, mantenimiento, diseño y construcción del ducto y limpieza interior, entre otros factores. Es de importancia fundamental conocer las condiciones operativas imperantes en los sistema de ductos, ya que para implantar un programa de evaluación de la corrosión e inyección de inhibidores, es necesario conocer el tipo de flujo del ducto, si es laminar o turbulento, continuo o intermitente, la temperatura, presión, volumen, pH, control de calidad del energético transportado, topografía del terreno y perfil del ducto, ubicación precisa de las instalaciones superficiales y subterráneas, composición del fluido, dimensiones del ducto y cualquier otra información relacionada con la instalación. Generalmente los sistemas de transporte presentan operación que pueden variar debido a demandas de producto, reparaciones y limitaciones condiciones de operación del ducto, por lo cual la mayoría de los sistemas de transporte por ducto, se consideran como sistemas dinámicos.

En este trabajo de investigación se usaron técnicas actualmente disponibles para evaluar a los inhibidores de corrosión verificando su eficiencia y el tipo de inhibición, que genera un inhibidor comercial utilizado en estos sistemas que su fin es el de proteger eficiente eficientemente de la corrosión interior a los ductos de transporte de líquidos en la industria petrolera.

Como se sabe no existe un producto inhibidor universal para la corrosión interior de ductos, por lo que se deben conocer con precisión las características que presenta cada sistema, a fin de contar con los productos idóneos para cada caso.

En nuestro caso la sustancia activa de la sustancia inhibidora, no fue lo suficientemente eficiente debido a su bajo rendimiento al disminuir la velocidad de corrosión aun al aumentar la concentración de este, pero es un buen secuestrante de oxígeno que de alguna manera ayuda a disminuir la V_{corr} . La acción del inhibidor.

Con los resultados de la técnicas electroquímicas de EIS y R_p en la prueba de 48 horas, se puede hacer mención que el inhibidor es del tipo fílmico ya que aumentan los valores de R_{tc} y R_p va conforme va transcurriendo el tiempo lo cual indica este formó una película entre la superficie

del metal y el medio corrosivo la cual va creciendo lo que hace que disminuya V_{corr} , a su vez los ángulos obtenidos tienen valores positivos lo que confirma que existe absorción de especies sobre la superficie, aunque en el diagrama de Nyquist el barrido quedó incompleto ya que era conveniente llegar hasta 1mHz para verificar la absorción de este fenómeno.

La mezcla de estos compuestos es sinérgica tanto en los sistemas en ausencia de oxígeno, así como en presencia de éste, ya que en forma conjunta alcanzan niveles de protección mayores a que si sólo se utilizara un compuesto.

El incremento de la temperatura tiene efecto significativo sobre la eficiencia de la acción inhibitoria que es de 60 y 80% en ausencia de oxígeno y 45 a 60 % en presencia de oxígeno.

En el caso de hacer un seguimiento de la velocidad de corrosión dentro de un sistema con estas características, es recomendable utilizar diferentes técnicas electroquímicas, ya que puede verificar variables que afectan directa o indirectamente al sistema problema, a su vez se tiene un mejor control sobre la protección del material al que este sujeto estas condiciones ambientales.

Es indudable que cada técnica utilizada en este trabajo de investigación posee ventajas y desventajas, y que metodología propuesta permite determinar con mayor certeza, la influencia de los parámetros que se tienen en los procesos corrosivos en estos sistemas.



CONCLUSIONES

De acuerdo a las diferentes técnicas electroquímicas y utilizando al acero APIX-52 en la evaluación del inhibidor de corrosión tipo amina cuaternaria en agua de mar sintética en presencia y ausencia de oxígeno, a diferentes temperaturas, se concluye lo siguiente:

Para los sistemas en presencia de oxígeno:

- El potencial de corrosión no varía conforme aumenta la concentración de inhibidor. (OCP y Curvas de Polarización).
- De acuerdo a las curvas de polarización el inhibidor actúa de manera mixta debido a que el potencial de corrosión no cambia aun al aumentar la concentración de esta sustancia inhibitoria, mientras que la densidad de corriente disminuye.
- Los valores de la resistencia a la polarización son 4 a 6 veces más pequeños que los valores registrados en ausencia de oxígeno. (Rp, Tafel y EIS)
- Las velocidades de corrosión obtenidas mediante extrapolación de Tafel son más grandes que las registradas por la técnica de resistencia a la polarización y EIS.

Para los sistemas en ausencia de oxígeno:

- El potencial a circuito abierto se estabiliza en tiempos más cortos que en presencia de oxígeno.
- De acuerdo a las curvas el inhibidor de corrosión es del tipo anódico, ya que el potencial de corrosión se vuelve más anódico conforme aumenta la concentración de inhibidor y la densidad de corriente disminuye.
- La V_{corr} obtenida mediante la extrapolación de Tafel aumenta hasta un 85%, con respecto a la técnica de Rp y EIS, pero se sigue una misma tendencia de proporcionalidad de estas velocidades.
- **Al aumentar la concentración de inhibidor en ambos sistemas:**
 - La resistencia a la polarización aumenta considerablemente. (Rp y EIS)
 - La velocidad de corrosión disminuye. (Rp, EIS y Tafel)
 - La presencia del secuestrante de oxígeno hace que disminuya la V_{corr} en los sistemas en presencia de oxígeno.

Al aumentar la temperatura en ambos sistemas:

- El potencial aumenta haciéndose más anódico y aumenta la densidad de corriente.
- Existe una disminución de los valores de impedancia (EIS).
- La velocidad de corrosión aumenta (R_p , Tafel y EIS).
- El tiempo en establecer la máxima R_p se reduce. (EIS)
- La R_p empiezan a disminuir, lo que indica que se empieza a degradar la película de inhibidor. (EIS)
- La resistencia a la transferencia de carga se incrementa. (EIS)

Al aumentar el tiempo de exposición en ambos sistemas:

- La resistencia a la transferencia de carga se incrementa
- La película de inhibidor crece, lo cual se verifica por la R_p obtenida por EIS.
- Se llega a un punto optimo en el cual el inhibidor alcanza su mayor eficiencia, a su vez se puede determinar cual es el tiempo de acondicionamiento empieza a interactuar con la superficie metálica y se observa como este se empieza a degradar la película formada en el sistema

Es necesario reconocer que el uso de técnicas electroquímicas en la evaluación de sustancias que modifican la superficie metálica para evitar la corrosión Estas herramientas contribuyen en la determinación de las variables que intervienen en la eficiencia del inhibidor. Se recomienda realizarlas en conjunto, debido a que una sola tendría limitaciones con respecto a la otras, ya que unas arrojan ciertos parámetros que benefician a las otras y viceversa.

Este tipo de estudios que se realizan en el laboratorio son de gran importancia para determinar el efecto de cada una de las variable involucradas en un proceso de corrosión a nivel industrial, ya que los resultados obtenidos pueden extrapolarse a los diferentes procesos industriales, de esta manera se logra un mejor control tanto de la velocidad de corrosión de sus estructuras metálicas, una optimización en el consumo de reactivos para la protección de estos y una mayor eficiencia en el proceso que se estudie.



BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFÍA:

- [1] Galván, J; Lory, A; Nolasco, J y Nava, Y. Tratamiento del Agua de Inyección. Boletín del Instituto Mexicano del Petróleo, México 1982.
- [2] Reporte Anual de Accidentes. Instituto Mexicano del Petróleo, México 2003.
- [3] Dougherty J.A.Laboratory studies comparing batch and continous corrosion inhibitors treatments. Bulletin Petrolit Corporation, USA 2000.
- [4] Campo Garrido Cantón. Inhibidores de Corrosión. Agrupación Mexicana de Ingenieros en Corrosión A.C. Primeras Jornadas Técnicas de Ingeniería en Corrosión, México 1999.
- [5] Nathan C. C. Corrosion Inhibitors. Methods of Evaluation and Testing of Corrosion Inhibitors E. Schaschl, USA 1997, pp 28-41.
- [6] Nathan: Corrosion Inhibitors. NACE International Informing the World on Corrosion Control, USA 1998.
- [7] Treseder, R.S. NACE Corrosion Engineers Reference Book. Second Edition. National Association of Corrosion Engineers. Houston, Texas, USA.1991.
- [8] Meas Yunny., Técnicas para el estudio de la corrosión (Teoría electroquímica de la corrosión) Centro de investigaciones y desarrollo en electroquímica (CIDETEQ).Querétaro México
- [9] Newman John S; Electrochemical Systems, 3rd edition, Prentice Hall, USA 2004.
- [10] Posadas Dionisio., Introducción a la Electroquímica., Serie Química, Programa regional de Desarrollo Científico y Tecnológico , Departamento de Asuntos Científicos. Secretaria General de la Organización de los Estados Americanos. Washinton, D.C.1978
- [11] Scully, J.C. Fundamentos de la Corrosión. Editorial Alhambra, S.A, Primera edición española, 1968.
- [12] Galvele José Rodolfo. Corrosión. Programa regional de Desarrollo Científico y Tecnológico , Departamento de Asuntos Científicos. Secretaria General de la Organización de los Estados Americanos. Washinton, D.C.1979
- [13] Meas Y, F.J. Rodríguez, J. Genescá, J. Mendoza, R. Duran, J. Uruchurtu, J.M. Malo, E.A. Martínez, J.G. Chacón, C. Gaona, F.M. Almeraya, J.G. González., Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión, Universidad Nacional Autónoma de México, 2000.
- [14] Chantereau Jean.,Corrosión Bacteriana, 1^{era} edicción, Editorial Limusa, 1985.
- [15] Princeton Applied Research., Analytical Instrument Division An introduction to the theory of electrochemical corrosion measurement techniques. Basics of Corrosion Measurements. Princeton USA.
- [16] Cottis R.A. Electrochemical Kinetics and Thermodynamics.
- [17] Masfeld F., “Polarization Resistance Measurement- Experimental Procedure and Avaluation of Test Data”, en Electrochemical Techniques for Corrosion, NACE, Houston, 1978 pag 18 a 26.

- [18] Macdonald J. Ross "Impedance Spectroscopy" (Emphasizing Solid Materials and Systems) John Wiley & Sons New York 1987.
- [19] McDonald Digby D., "Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy in Electrochemistry and Corrosion Science" Techniques for characterization of electrodes and electrochemical processes, John Wiley, USA; 1991.
- [20] Cottis R., Turgoose S Electrochemical Impedance and Noise; Serie Corrosion Testing Made Easy, NACE International; USA; 1999.
- [21] D.D. McDonald and M.C.H. Mckubre, "Electrochemical Impedance Techniques in Corrosion Science, Electrochemical Corrosion Testig, ASTM Spec. USA (1981).
- [22] Hong, W.P. Jepson., Corrosion inhibitor studies in large flow loop at high temperatures and high pressure. Corrosion science 43 (2001) 1839-1849
- [23] 14.- Treseder, R.S. NACE Corrosion Engineers Reference Book. Second Edition. National Association of Corrosion Engineers. Houston Texas, USA.1991.
- [24] Fontana, M. and Greene, N. Corrosion Engineering. Mc. Graw-Hill. New York 1967.
- [25] Yuri. I. Kuznetsov and N.N. Andreev. Mixed inhibitors and some aspects of synergism in corrosion inhibition. Institute of Physical Chemistry of the Russian Academy of Sciences Moscow, Russia.
- [26] Mansfel Florian. Corrosion Mechanisms, L.A. California, 1987.
- [27] Sheir L. L. Corrosión: Corrosion Control, Vol 2, News-Butterworths, Singapore, 1979.
- [28] A.-Yurii I. Kuznetsov., Organic Inhibitors of Corrosion of Metals. Institute of Physical Chemistry Russian Academy of Sciences. Moscow, Russia, 1996.
- [29] Tuber Iván, Talanquer Vicente. Sobre adsorción, Educación Química, Vol 8, Num. 4, Octubre – Diciembre 1997, Universidad Nacional Autónoma de México.
- [30] Nathan C.C. Corrosion Inhibitors., NACE International Informing the World on Corrosion Control. USA 1998.
- [31] Ostroff, A.G. Introduction to Oilfield Water Technology, NACE, Houston Tx, 1979.
- [32] T.Hong, W.p. Jepson. Corrosion inhibitors atudies in large flow loop at hight temperature and hight pressure. Corrosion science 43 (2001) 1839 -1849
- [33] Paredón Delgado Juan, Aplicación de métodos electroquímicos a los estudios de corrosión, Tecnolab, pp 23-37, México, octubre 1986.
- [34] Yunny Meas Vong López G. Walter, Rodríguez L. Avila M. Javier, Genescá Ll. Joan "Tres métodos para evaluar una velocidad de corrosión".
- [35] Scully J.R. Corrosion., Polarización resistance Method for determination of instantaneous corrosion rates. Corrosión Vol. 56, No, 2, 2000, Nace International.

- [36] C. Wagner and W. Traud, Z. Elektrochem. 44, 391 (1938).
- [37] J. Genescá, J. Mendoza, R. Duran and E. García. Conventional DC electrochemical techniques in corrosion testing. Apuntes de Posgrado. Facultad de Química UNAM.2002
- [38] G.B. Farquhar. Reported Prediction of corrosion inhibitor for a North SEA pipeline using laboratory simulation Texaco Group Inc., EPTD, EUA Mrch 10, 1997.
- [39] J.A. Dougherty. Laboratory syudies Comparing Bach and Continuos corrosion inhibitor Treatments. Petrolite Corporation. EUA 1999.

Normas

- ASTM G15 (latest revision), “Standard Terminology Relating to Corrosion and Corrosion Testing” Annual Book of ASTM Standards, Volume 3.02, Metal Corrosion, American Society for Testig Materials, West Conshohocken.
- ASTM G59., Test method for conducting potentiodynamic polarization resistanse measurements. Annual Book of ASTM Standards, Volume 3.02, Metal Corrosion, American Society for Testig Materials, West Conshohocken.
- ASTM-G102., Practice for calculation corrosion rates and related information from electrochemical measurements. Annual Book of ASTM Standards, Volume 3.02, Metal Corrosion, American Society for Testig Materials, West Conshohocken.
- Norma NRF-005-PEMEX-2000REV. Protección Interior de Ductos con Inhibidores. Comité de Normalización de Petróleos Mexicanos y fecha: 18-diciembre-2000