



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

**PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
INGENIERIA**

FACULTAD DE QUIMICA

**ESTUDIO ELECTROQUIMICO DE DERIVADOS DE
2-IMIDAZOLINA Y SU RELACION ESTRUCTURA
REACTIVIDAD COMO INHIBIDOR DE CORROSION**

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN INGENIERIA

INGENIERIA QUIMICA – CORROSION

P R E S E N T A :

DAVID TURCIO ORTEGA

TUTOR:

DR. ESTEBAN MIGUEL GARCIA OCHOA

2006





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradecimientos

Le agradezco a mi asesor de tesis Dr. Esteban Miguel García Ochoa por su apoyo académico y por toda la ayuda y consideraciones que me ha brindado. También al Dr. Juan Genescá Llongueras, Dr. Juan Mendoza Flores y Dr. José María Malo Tamayo quienes formaron parte de mi comité tutorial a lo largo de estos años. Además, quiero darle las gracias a Dr. Jorge Uruchurtu Chavarin, Dr. Gerardo Zavala Olivares, Dr. Miguel Castro Martínez, Dr. Alberto Martínez Villafañe, Dr. Miguel Ángel González Núñez, Dr. Manuel Palomar Pardavé y nuevamente al Dr. Juan Genescá, quienes se han tomado el tiempo de leer las versiones iniciales de esta tesis y me han dado sus comentarios.

Estoy muy agradecido con el Dr. Thangarasu Pandiyan por su gran ayuda en la síntesis de compuestos orgánicos así como con el Dr. Fernando García Sánchez, quien con su ayuda ha contribuido a la realización de este trabajo. A la Dra. Margaret Ziomek-Moroz le agradezco el tiempo que invirtió conmigo, así como al técnico Pedro Rebollar por su ayuda en la realización de los experimentos electroquímicos.

Esta tesis se ha realizado gracias al apoyo económico que el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología y la Dirección General de Estudio de Posgrado me han brindado. Muchas gracias.

Le agradezco a la Facultad de Química de la UNAM y al Instituto Mexicano del Petróleo el que se haya podido realizar esta tesis.

A mis padres, a mi abuelita y a mis hermanos les agradezco por el apoyo durante tantos años. A mi esposa Lupita y a mis hijos David y Julián, muchas gracias.

Para David y para Julián

Índice

Agradecimientos	3
Índice	5
Resumen	9
Capítulo 1. Introducción	13
1.1 Corrosión del Acero	13
1.2 Termodinámica de la Corrosión.	14
1.2.1 Potencial de Electrodo	14
1.2.2 Energía Libre.	15
1.2.3 Serie de Fuerza Electromotriz.	15
1.2.4 Ecuación de Nernst	18
1.2.5 Diagramas de Pourbaix.	19
1.3 Naturaleza de la Corrosión.	22
1.4 Cinética de la corrosión.	23
1.4.1 Leyes de Faraday.	23
1.4.2 Corriente de Intercambio.	24
1.4.3 Polarización Electroquímica.	25
1.4.4 Extrapolación de Tafel.	26
1.4.5 Método de Resistencia a la Polarización.	29
1.4.6 Doble capa electroquímica.	31
1.4.7 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.	32
1.4.7.1 Circuito Eléctrico Equivalente de Randles.	35
1.4.7.2 Representación Gráfica.	37
1.4.7.3 Elemento de Fase constante.	38
1.4.7.4 Usos de la Técnica de Impedancia Electroquímica.	41
1.4.8 Ruido Electroquímico.	41

1.4.8.1 Métodos de Medición.	43
1.4.8.2 Efecto del Área.	43
1.4.8.3 Métodos de Análisis.	43
1.4.8.4 Medición de las propiedades de los valores transitorios (transientes).	44
1.4.8.5 Métodos estadísticos.	45
1.4.8.6 Análisis Espectral.	49
1.4.8.7 Análisis de Procesos Caóticos.	49
1.4.8.8 Análisis de wavelets (ondoletas?).	50
1.4.8.9 Redes Neuronales (ζ).	50
1.4.8.10 Parámetros de la Técnica de Ruido Electroquímico.	50
1.5 Prevención de la corrosión.	52
1.6 Inhibidores de Corrosión.	53
1.6.1 Características de los Inhibidores de Corrosión.	53
1.6.1.1 Diferencia en el cambio del potencial.	54
1.6.1.2 Adsorción.	55
1.6.1.2.1 Tipos de Adsorción.	55
1.6.1.2.2 Isotermas de Adsorción.	56
1.6.1.3 Factores que afectan el desempeño del inhibidor.	60
1.6.1.3.1 Efecto hidrofóbico.	60
1.6.1.3.2 Efecto estérico.	61
1.6.1.3.3 Efecto por área, peso y configuración molecular.	64
1.6.1.3.4 Densidad electrónica en el átomo donador.	65
1.6.1.3.5 Polarizabilidad de la molécula y electronegatividad.	65
1.6.1.3.6 Grupos Polares	66
1.6.2 Clasificación de los Inhibidores de corrosión.	66
1.7 Los derivados de 2-imidazolinas como inhibidores de corrosión.	68
1.7.1 Propiedades físicas.	69
1.7.2 Propiedades químicas.	70
1.7.3 Obtención en el laboratorio.	71
1.8 Mecanismos de corrosión.	72

1.8.1 Mecanismo de la acción del inhibidor en procesos de corrosión en soluciones ácidas.	73
1.8.2 Situación de la molécula de imidazolina.	75
1.9 Aplicación de la Química Cuántica en los Inhibidores de Corrosión.	77
1.10 Importancia de los derivados de 2-imidazolinas	79
1.10.1 Aportación de varios investigadores en el estudio de derivados de 2-imidazolina como inhibidores de corrosión.	81
1.11 Consideraciones Económicas.	83
1.12 Objetivo	86
1.13 Hipótesis	86
Capítulo 2. Desarrollo Experimental.	87
2.1 Materiales.	87
2.2 Preparación de electrolitos	89
2.3 Obtención de derivados de 2-imidazolinas en el laboratorio.	90
2.3.1 Obtención de 2-metil-2-imidazolina.	90
2.3.2 Obtención de N-metil-2-metil-2-imidazolina	93
2.3.3 Obtención de N-(2-hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina	95
2.4 Equipo	100
2.5 Experimentos Electroquímicos	103
2.5.1 Voltametría.	103
2.5.2 Técnica de Impedancia	105
2.5.3 Ruido Electroquímico	106
Capítulo 3. Resultados	108
3.1 Ruido Electroquímico.	109
3.1.1 Sistema con 2-metil-2-imidazolina.	110
3.1.2 Sistema con N-metil-2-metil-2-imidazolina.	124
3.1.3 Sistema con N-(2-hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina.	137
3.2 Impedancia Electroquímica.	152
3.2.1 Sistema con 2-metil-2-imidazolina.	152

3.2.2 Sistema con N-metil-2-metil-2-imidazolina.	160
3.2.3 Sistema con N-(2-hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina.	167
3.3 Polarización electroquímica.	177
3.3.1. 2-metil-2-imidazolina.	177
3.3.2 N-metil-2-metil-2-imidazolina.	181
3.3.3 N-(2-hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina.	181
3.4 Microscopio Electrónico de Barrido.	187
Capítulo 4. Discusión de Resultados.	192
4.1 Introducción.	192
4.2 Capacitancia de la doble capa electroquímica (C_{dl}).	192
4.3 Constante de Tiempo (τ).	196
4.4 Observaciones en los valores de capacitancia y de la constante de tiempo.	201
4.5 Resistencia de transferencia de carga (R_t).	204
4.6 Resistencia de ruido (R_n).	208
4.7 Índice de localización (IL).	213
4.8 Isotermas de Adsorción.	218
4.9 Análisis de la corrosión del hierro en presencia de derivados de 2- imidazolina.	231
4.9.1 Mecanismo de corrosión del hierro.	231
4.9.2 Características de la película formada.	232
Capítulo 5. Conclusiones.	235
Bibliografía.	237

Resumen

En la industria del petróleo grandes cantidades de acero y otros metales se ven afectados debido al daño por corrosión. En las refinerías los equipos más expuestos son las columnas donde se llevan a cabo procesos de enfriamiento, condensación y separación de naftas y gasolinas del agua. Otras columnas y sus sistemas de enfriamiento, tuberías, cambiadores de calor y sistemas de separación también se ven afectados por la corrosión en estas instalaciones. Una de las formas más económicas de controlar la corrosión es mediante el uso de inhibidores de corrosión. El uso de inhibidores de corrosión en esta industria es de particular importancia.

En la mayoría de los equipos industriales, los tratamientos de limpieza a los equipos de proceso se realiza ya sea para preparar el nuevo equipo para su servicio (remoción de grasas, aceites y rebabas metálicas), para mejorar el desempeño de un proceso (remoción de escamas e incrustaciones), para reducir la posibilidad de un fallo prematuro y para prevenir contaminaciones de un proceso o producto. Estos tratamientos reducen la pérdida de producto, mejoran las eficiencias de operación y contribuyen a la reducción del costo de producción y conservación de la energía. Sin embargo, por varias razones el equipo debe ser limpiado sólo cuando sea realmente necesario: en la limpieza con agentes químicos pueden surgir problemas debidos a corrosión uniforme o a corrosión localizada. Muchas de las instalaciones que se limpian están hechas de acero al carbón y pueden ser dañadas por los agentes de limpieza, a menos que sean adicionados inhibidores de corrosión.

Entre los inhibidores de corrosión, se ha encontrado un amplio uso en los formulados a partir de imidazolinas tanto en el campo del petróleo como en el de tratamiento de limpieza por agentes químicos.

El estudio de la acción de los inhibidores de corrosión es relevante para la búsqueda de nuevos inhibidores de corrosión y para su uso efectivo. Para los inhibidores formulados a partir de imidazolinas, la adsorción en la superficie del metal es el paso inicial en el proceso de inhibición. Muchos de los inhibidores orgánicos son sustancias que tienen por lo menos un grupo funcional considerado como el centro reactivo para los procesos de adsorción. La adsorción del inhibidor está ligada a la presencia de heteroátomos como

nitrógeno, oxígeno, fósforo y azufre, así como a un anillo aromático en su estructura molecular.

El propósito de esta tesis es estudiar sistemáticamente diferentes moléculas de imidazolina modificando el grupo pendiente, obteniendo los diferentes parámetros electroquímicos como pueden ser las pendientes de Tafel, la resistencia de polarización, el cambio de los valores de capacitancia y constante de tiempo de la doble capa, entre otros. Los métodos electroquímicos incluyen resistencia a la polarización, impedancia faradica y ruido electroquímico. Los experimentos se llevaron a cabo en ácido clorhídrico (HCl) para los productos 2-metil-2-imidazolina, N-metil-2-metil-2-imidazolina y N-(2-hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina los cuáles fueron obtenidos en el laboratorio. La superficie metálica a evaluar fue acero al carbón.

Los experimentos electroquímicos muestran que los compuestos estudiados inhiben la corrosión del acero mediante adsorción química en la superficie metálica, ajustándose de mejor manera a la isoterma de Langmuir. La presencia del grupo pendiente en la molécula de inhibidor le proporciona mayores ventajas y en particular cuando el grupo pendiente contiene un grupo funcional, lo que es evaluado con los valores de capacitancia y la constante de tiempo de la doble capa electroquímica. El índice de localización describe como es la formación de la película formada en la superficie metálica, indicando que el grupo hidroxietil logra disminuir los eventos localizados a medida que avanza el tiempo de experimentación; por lo que junto con las otras técnicas estudiadas el ruido electroquímico debe ser tomado en consideración para una buena selección de inhibidores de corrosión.

Abstract

In the petroleum industry enormous quantities of steel and other metals are affected by the corrosion damage. In the refinery the equipments that are most exposed to corrosion are the columns where the process of cooling, condensation and separation of petrol and water takes place. Other columns and their condensing systems, pipelines, heat exchangers and separators are also threatened by corrosion in those installations. One of the economical means of corrosion control is the application of corrosion inhibitors. The use of corrosion inhibitors in this industry are of particular importance.

In most of the industrial equipment, cleaning treatments of process equipment are carried out in order to prepare new equipment for service (removal of grease, oil and mill scale), to improve the operation of a process (removal of scale and fouling deposits), to reduce the possibility of premature failure and to prevent contamination of a process or product. These treatments can save product loss, improve operational efficiencies, and contribute to the reduction of the process cost and energy conservation. Nevertheless, for various other reasons, equipped should be cleaned only when really necessary: in chemical cleaning problems such as the acceleration of uniform or localized corrosion processes can arise. Most of the installations to be cleaned are constructed of carbon steel which may be corroded by the cleaning agents, unless corrosion inhibitors are used.

Among the corrosion inhibitors, imidazoline based inhibitors have found widespread use both in the oil field, and for chemical cleaning treatments.

The study of the action of the corrosion inhibitors has relevance both from the search of new inhibitors, and also for their effective use. For the imidazoline based inhibitors, the adsorption onto the metal substrate is the initial step in the inhibition process. Most organic inhibitors are substances which possess at least one functional group considered as the reaction center for the adsorption process. The adsorption of the inhibitor is related to the presence of heteroatoms such as nitrogen, oxygen, phosphorous and sulphur, and an aromatic ring in their molecular structure.

The aim of this thesis is the systematic study of different molecules of imidazoline when the pendant group is modified, in order to know the different electrochemical parameters like the Tafel slopes, the polarization resistance, the changes in the capacitance

and the time constant of the double layer, among other parameters. The electrochemical methods include the polarization resistance, faradaic impedance, and electrochemical noise. The experiments were performed in hydrochloric acid (HCl) for the products 2-methyl-2-imidazoline, N-methyl-2-methyl-2-imidazoline, and N-(2-hydroxyethyl)-2-methyl-2-imidazoline, these products were obtained in the laboratory. The metallic surface to evaluate was carbon steel.

The electrochemical experiments shown that the compounds subject to study inhibit the corrosion of steel by chemical adsorption onto the metallic substrate, Langmuir isotherm adjusts in best way. The presence of a pendant side group in the molecule gives bigger advantages, and in particular when this pendant side chain has a functional group, this is evaluated with the capacitance and the time constant values. The localization index gives information about the film formation onto the metallic substrate, showing that the presence of the hydroxyethyl group can decrease the localized events when the experiment is gaining time. Thus, with the use of the other techniques presented in this study electrochemical noise should be considered for a good selection of corrosion inhibitors.

Capítulo 1.

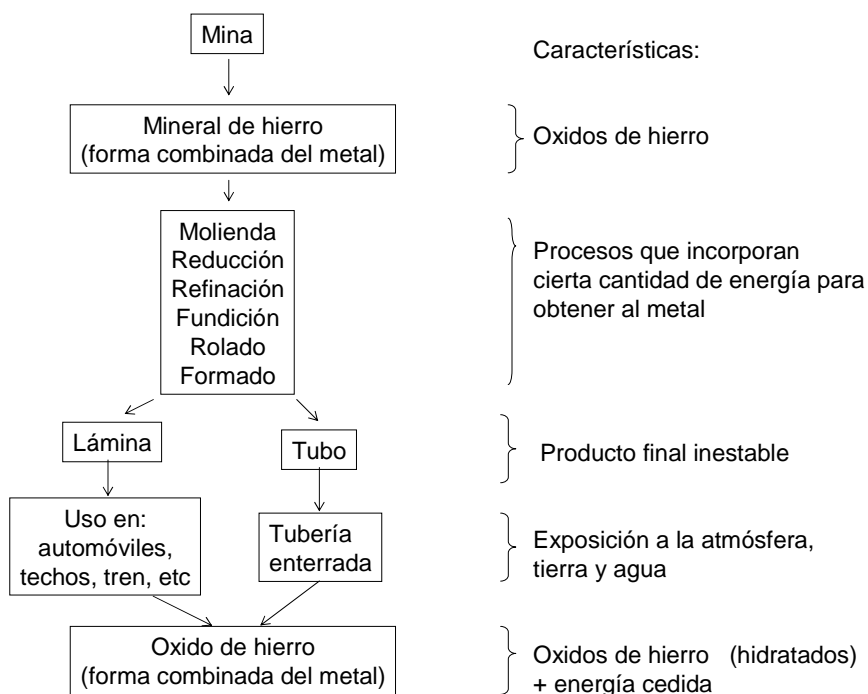
Introducción

1.1 Corrosión del Acero

La destrucción de los materiales metálicos por efecto de la corrosión es un problema tecnológico de una gran importancia ya que tiene asociado pérdidas económicas y humanas muy importantes que afectan la economía de cualquier país. Debido a esto son muchos los esfuerzos de investigación para el entendimiento y control de este fenómeno.

La corrosión se puede definir como la destrucción de un metal debido a una reacción química entre el metal y su medio ambiente (1). Las mismas cantidades de energía que se utilizaron en la extracción del metal a partir de sus minerales son emitidas durante las reacciones químicas que producen la corrosión, por lo que la corrosión regresa al metal a su estado combinado a través de compuestos químicos que son similares o a veces idénticos a las de sus minerales de los cuáles los metales fueron extraídos. Es por esto que el fenómeno de corrosión es un proceso inverso de la metalurgia extractiva (1). En la Figura 1 se ilustra este proceso para el acero.

Figura 1. Proceso inverso de la metalurgia extractiva.



1.2 Termodinámica de la Corrosión.

El fenómeno de corrosión en soluciones acuosas involucra transferencia de carga o electrones. Un cambio en el potencial electroquímico o en la actividad electrónica o en el arreglo en la superficie del metal puede representar un gran cambio en la velocidad en que ocurre la corrosión en estas reacciones. La termodinámica proporciona los fundamentos de los cambios de energía que se desarrollan en las reacciones de corrosión. Estos cambios de energía proporcionan la fuerza impulsora y controlan la dirección espontánea de una reacción. Si se desea que la corrosión no se lleve a cabo, en la termodinámica se muestran las condiciones a ajustar. Pero si se lleva a cabo la corrosión, la termodinámica no puede predecir la velocidad. (1)

1.2.1 Potencial de Electrodo.

Un metal está formado por millones de átomos individuales que están unidos por fuerzas mutuas de atracción. Al encontrarse este metal en una fase acuosa, algunos de los átomos que poseen una alta energía pasan a la solución como cationes, permaneciendo en el metal los electrones cedidos. Este fenómeno genera una diferencia de potencial en la interfase metal-solución. Cuando esta diferencia aumenta, se observa una mayor oposición y con más fuerza al paso de nuevos iones hasta que se alcanza un equilibrio que es característico para cada sistema metal-solución. En la situación de equilibrio, el continuo intercambio de partículas entre el metal y la solución se realiza a igual velocidad en ambos sentidos (2):



1.2.2 Energía Libre.

Cuando una reacción química es espontánea libera energía, a este tipo de energía se le conoce como *energía libre de una reacción* (ΔG), y puede ser empleada para efectuar trabajo. En una reacción que alcanza el equilibrio, el cambio de energía libre es cero y la temperatura y presión del sistema permanecen constantes (3).

A la energía libre se le considera una función de estado, pues es independiente de la forma o camino seguido por la transformación y no puede predecir la velocidad de la reacción, pero sí indica la tendencia a que ésta se lleve a cabo y en que dirección.

La energía libre ΔG está relacionada con el *potencial electroquímico* E de acuerdo a la siguiente relación (3):

$$\Delta G = -nFE \quad [2]$$

n = número de electrones o equivalentes intercambiados

F = constante de Faraday = 96500C/equivalente

El signo negativo en la ecuación anterior se asigna de acuerdo a la convención de que un potencial positivo E implica una energía libre ΔG con valor negativo para el caso de una reacción espontánea.

1.2.3 Serie de Fuerza Electromotriz.

La medida directa de la diferencia de potencial entre el metal y la solución es experimentalmente impráctica. Cada electrodo constituye un semi-elemento que al combinarse con otro semi-elemento forman una celda donde ya es posible medir la diferencia de potencial entre los dos electrodos (2).

Los valores de potencial que se determinan en condiciones normales de temperatura, presión y concentración (condiciones estándar) se conocen como *potenciales estándar de electrodo*. La escala que contiene los potenciales de electrodo para los diferentes metales es conocida como *serie de fuerza* electromotriz (4,5). Esta escala se construye al tener un metal en equilibrio en una solución de sus propios iones a una

concentración de un gramo por litro de solución, a una temperatura estándar de 25° C y a una presión atmosférica de 1 atm. En el caso donde no interviene un metal y sus iones, la reacción se realiza sobre un soporte metálico generalmente inerte, para poder determinar su potencial característico.

Para la construcción de la serie de fuerza electromotriz es necesario indicar algún punto de referencia, para lo cuál se seleccionó de manera arbitraria la reacción de equilibrio de hidrógeno:



Esta reacción se lleva a cabo sobre un electrodo de platino y bajo las mismas condiciones estándar. A este sistema se le conoce como electrodo estándar de hidrógeno (SHE, por sus siglas en inglés) y se le asigna un valor de 0.000 volts.

Al electrodo estándar de hidrógeno se le llama electrodo de referencia *primario* porque con éste se establece el punto de referencia o el punto cero por definición en la escala electroquímica (1). Idealmente, un electrodo de referencia debe reunir los siguientes requisitos: que su valor de potencial dependa solamente de la concentración de una especie, que se encuentre en equilibrio termodinámico, que no contamine la solución de trabajo, fáciles de adquirir y fáciles de mantener (5). Así, existen más electrodos de referencia considerados como *secundarios* y que son muy usados en mediciones experimentales como los que se enlistan en la tabla 0, donde se incluye al electrodo estándar de hidrógeno para referencia.

Tabla 0. Valores de Potencial para electrodos de referencia secundarios.

Electrodo	Reacción de media celda	Potencial (volts vs. SHE)
Mercurio-Sulfato de mercurio	$\text{HgSO}_4 + 2\text{e}^- = \text{Hg} + \text{SO}_4$	+ 0.615
Cobre-Sulfato de cobre	$\text{CuSO}_4 + 2\text{e}^- = \text{Cu} + \text{SO}_4$	+ 0.318
Calomel	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+ 0.241
Plata-Cloruro de plata	$\text{AgCl} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+ 0.222
Hidrógeno (estándar)	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	0.000

La serie de fuerza electromotriz cuya versión reducida se muestra en la Tabla 1 muestra el extremo *noble* y el extremo *base*, términos asignados por convención y son independientes de la asignación de signos que se adopte, aunque en esta tabla los potenciales positivos corresponden a los nobles y los negativos a los bases (1).

Tabla 1. Serie de Fuerza Electromotriz.

Reacción		E° (volts vs. SHE)
Noble	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Au}$	+ 1.498
	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$ (pH = 0)	+ 1.229
	$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pt}$	+ 1.118
	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$	+ 0.799
	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$	+ 0.342
	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	0.000
	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}$	- 0.250
	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$	- 0.447
	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$	- 0.762
	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Al}$	- 1.662
Base	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mg}$	- 2.372

1.2.4 Ecuación de Nernst

En una reacción de corrosión la cantidad máxima de trabajo útil que se obtiene de una reacción química se transforma en energía eléctrica pues se lleva a cabo el transporte de cargas entre las fases, entonces el cambio de energía libre de una reacción química es directamente proporcional al potencial de celda que se genera, como se mostró en la ecuación 2. Además, la termodinámica establece que el cambio en la energía libre se puede conocer por la diferencia de energías libres entre reactantes y productos (2,3):

$$\Delta G = \Sigma G_{\text{productos}} - \Sigma G_{\text{reactantes}} \quad [4]$$

Tomando en cuenta que la relación entre la energía libre molar G_m con su presión parcial P es:

$$G_m = G_m^\circ + RT \cdot \ln P \quad [5]$$

R = constante de los gases

T = temperatura

Se puede incorporar la ecuación 5 para la situación que guardan reactantes y productos en la ecuación 4, obteniendo:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln \frac{[\text{actividad reactantes}]}{[\text{actividad productos}]} \quad [6]$$

La ley de acción de masas establece la relación matemática que describe de manera cuantitativa la composición de una reacción en el equilibrio por la constante K_c .

Considerando el sistema:



$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad [8]$$

Sustituyendo la ecuación 8 en la ecuación 7 se obtiene la ecuación de Nernst

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ac]^c [ad]^d}{[aA]^a [aB]^b} \quad [9]$$

La ecuación de Nernst describe la variación del potencial de los electrodos en función de la actividad de sus iones que se encuentran en solución.

1.2.5 Diagramas de Pourbaix.

Son diagramas Potencial /pH que como si fuese un mapa indica las condiciones del poder oxidante de la solución (potencial) y la acidez o alcalinidad (pH) para las varias posibles fases que son estables en un sistema acuoso electroquímico(2).

Estos diagramas son útiles para conocer la dirección espontánea de reacciones, para estimar los estados de equilibrio de un sistema, para estimar la naturaleza de productos de corrosión y pueden predecir cambios ambientales evitando o reduciendo el daño por corrosión. En ellos es posible distinguir tres tipos de líneas: horizontales, verticales y diagonales.

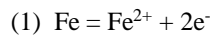
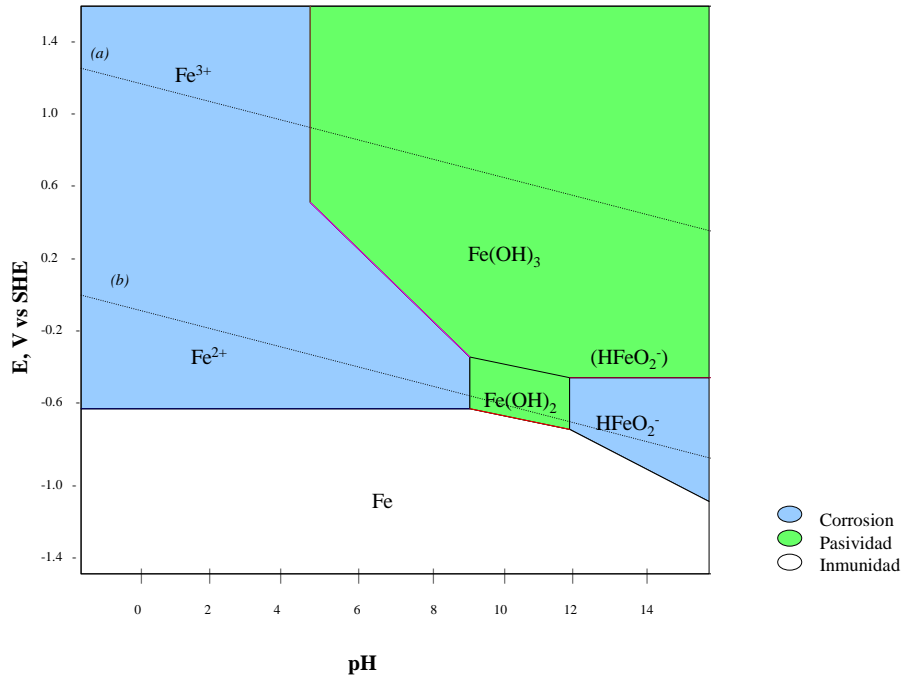
Las características de estas líneas se muestran en la tabla 2, donde además se incluyen las características de las líneas suplementarias.

Para el caso del hierro, la construcción del diagrama de Pourbaix muestra las características mostradas en la Figura 2 (1,2,3).

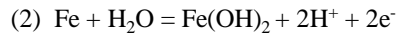
Tabla 2. Características de las líneas que conforman los diagramas de Pourbaix.

Horizontales	<ul style="list-style-type: none"> ○ Oxidación del metal formando cationes en solución acuosa. ○ Reacciones con intercambio de electrones ○ Independientes del pH ○ Expresión general: (1) $M^{n+} + ne^{-} \leftrightarrow M$ ○ Ecuación (Nernst) correspondiente: $E = E^{\circ} + RT/nF * \ln[M^{n+}]$ ○ Por acuerdo la separación entre corrosión y estabilidad o inmunidad se establece en : $[M^{n+}] = 10^{-6}$
Verticales	<ul style="list-style-type: none"> ○ Formación de un hidróxido o de un óxido metálico ○ Reacciones sin intercambio de electrones ○ Dependientes del pH ○ Ejemplo de expresión : (2) $M^{2+} + 2H_2O = M(OH)_2 + 2H^{+}$ (2') $M(OH)_2 = MO_2^{2-} + 2H^{+}$ ○ El producto de solubilidad indica el pH a cualquier potencial
Diagonales	<ul style="list-style-type: none"> ○ Dependen del pH y del Potencial ○ Presentan diversas pendientes ○ Ejemplo de expresión : (3) $M(OH)_2 + 2H^{+} + 2e^{-} = M + 2H_2O$ (3') $MO_2^{2-} + 4H^{2+} 2e^{-} = M + 2H_2O$
Suplementarias	<ul style="list-style-type: none"> ○ Equilibrio de descomposición del agua $O_2 + 4H^{+} + 4e^{-} = 2H_2O$ $E_a = E_a^{\circ} + 0.059/4 * \log p_{O_2}[H^{+}]^4$ $E_a = 1.23 - 0.059pH$ ○ Desprendimiento de H_2 $2H^{+} + 2e^{-} = H_2$ $E_b = E_b^{\circ} + 0.059/2 * \log [H^{+}]^2 / p_{H_2}$ $E_b = 0.00 - 0.059pH$

Figura 2. Diagrama de Pourbaix para el Hierro.



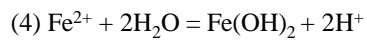
$$e_{Fe/Fe^{2+}} = -0.44 + 0.295 \log[Fe^{2+}]$$



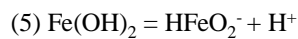
$$e_{Fe/Fe(OH)_2} = -0.047 + 0.0591pH$$



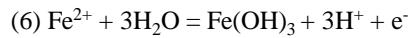
$$e_{Fe/HFeO_2^-} = -0.493 + 0.0886pH + 0.0295 \log[HFeO_2^-]$$



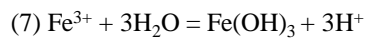
$$pH = 6.65 + 0.5 \log[Fe^{2+}]$$



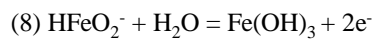
$$pH = 14.3 + \log[HFeO_2^-]$$



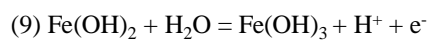
$$e_{Fe^{2+}/Fe(OH)_3} = 1.057 - 0.1773pH - 0.0591 \log[Fe^{2+}]$$



$$pH = 1.613 - (1/3) \log[Fe^{3+}]$$



$$e_{HFeO_2^-/Fe(OH)_3} = -0.81 - 0.0591 \log[HFeO_2^-]$$



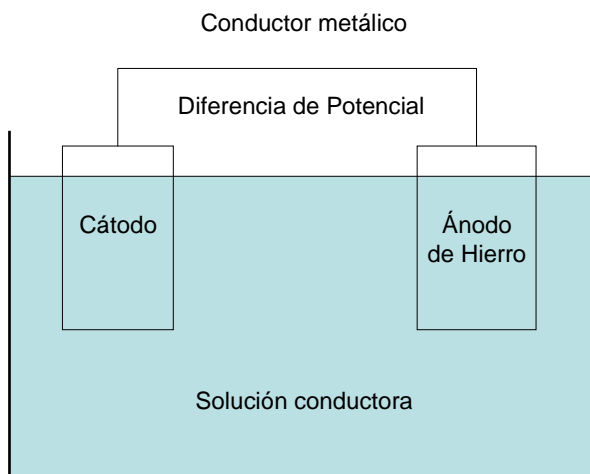
$$e_{Fe(OH)_2/Fe(OH)_3} = 0.271 - 0.0591pH$$

1.3 Naturaleza de la Corrosión.

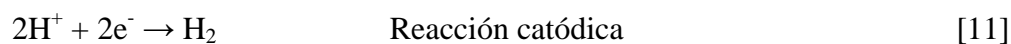
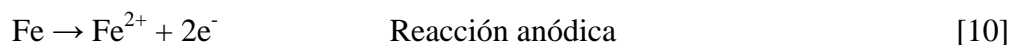
La naturaleza de la corrosión es electroquímica, debido a que casi todos los procesos de corrosión metálica involucran carga de electrones en solución acuosa. La corrosión es un proceso espontáneo en la que es posible identificar tres elementos básicos (3): a) zona anódica, donde se lleva a cabo la corrosión y en la cuál se liberan electrones como consecuencia del paso del metal en forma de iones al electrolito, b) zona catódica, en la que los electrones producidos en el ánodo se combinan con determinados iones presentes en el electrolito, y c) electrolito, que es donde el metal se encuentra sumergido, enterrado o expuesto al agua de condensación de la atmósfera (humedad relativa mínima de 70 %).

Así, para estudiar el proceso de corrosión debe tomarse en cuenta que éste ocurre al formarse una pila o celda de corrosión, que se compone de un ánodo, un cátodo, un conductor metálico, una solución conductora y una diferencia de potencial entre los electrodos como se ilustra en la Figura 3.

Figura 3. Componentes de la celda de corrosión.



Al llevarse a cabo la corrosión en el acero, se desarrolla un mecanismo que principalmente se puede establecer de la siguiente manera (2):



La reacción catódica [11] ocurre si el proceso se desarrolla en medio ácido, mientras que en un pH neutro, la reacción catódica [12] es la adecuada, pues describe el proceso de reducción de oxígeno (4).

1.4 Cinética de la corrosión.

1.4.1 Leyes de Faraday.

Los estudios sobre las reacciones electroquímicas realizados por Michael Faraday lo llevaron al establecimiento de las siguientes leyes (5):

Primera Ley: La masa (m) de un elemento que se ha descompuesto en un electrodo, es directamente proporcional a la cantidad de carga eléctrica (Q) que ha pasado a través del electrodo.

Segunda Ley: Si la misma cantidad de carga eléctrica (Q) se hace pasar por varios electrodos, la masa (m) del elemento que se descompone en cada uno de ellos será directamente proporcional a ambos masa atómica del elemento y al número de moles de los electrones (z) requeridos para descomponer una mol del elemento del material cualquiera que este sea que se esté descomponiendo en el electrodo (5).

La combinación de ambas leyes en una reacción electroquímica de estequiometría conocida, permite establecer la ecuación que relaciona la densidad de carga con la pérdida de peso:

$$\Delta m = \frac{qM}{nF} \quad [13]$$

q = densidad de carga (carga/área)

M = masa atómica

N = número de electrones perdidos por átomo

F = constante de Faraday

La constante de Faraday representa una mol de electrones y su valor se calcula multiplicando el número de Avogadro N_A por la carga de un electrón e^- :

$$\begin{aligned} F &= N_A * e^- && [14] \\ &= 6.0225 \times 10^{23} \text{ moléculas.mol}^{-1} \times 1.6021 \times 10^{-19} \text{ C} \\ &= 96\,487 \text{ C.mol}^{-1} \end{aligned}$$

1.4.2 Corriente de Intercambio.

Cuando un electrodo se encuentra sumergido en una solución en equilibrio con sus iones, la reacción:



Se lleva a cabo a igual velocidad en los dos sentidos, siendo proporcional a una cierta cantidad de corriente llamada corriente de intercambio i_0 .

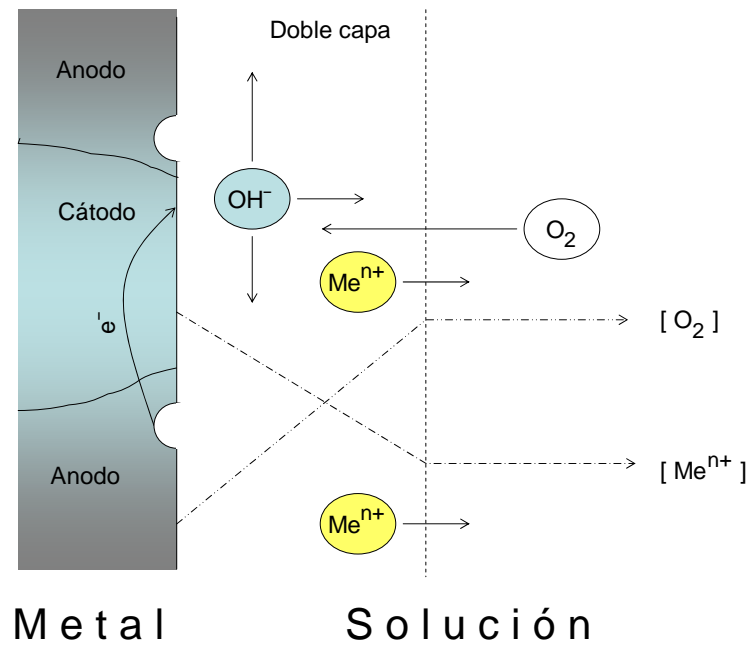
La corriente de intercambio podría ser el equivalente parámetro cinético a la energía libre o al potencial de media celda en termodinámica, pero ninguno de éstos parámetros puede obtenerse de forma teórica, sólo de manera experimental (1).

1.4.3 Polarización Electroquímica.

La cinética de las reacciones químicas o electroquímicas desde el punto de vista de la fisicoquímica establece que las velocidades de reacción están limitadas por una barrera de potencial que separa el estado inicial del final (2). Estas barreras se pueden modificar en las reacciones electroquímicas como lo son las que estudian el fenómeno de corrosión, variando el potencial del electrodo.

La polarización (η) se define como la variación de potencial forzado por un paso neto de corriente. Al llevarse a cabo la polarización se desarrollan varias etapas parciales en el proceso de corrosión las cuáles se describen en la figura 4.

Figura 4. Etapas parciales que intervienen en un proceso de corrosión.



De ésta figura, se pueden distinguir tres etapas:

1. Generación de cationes y electrones en la interfase metal-electrolito (localizados en el área anódica).
2. Adsorción y disociación de las moléculas de oxígeno. Si el electrolito es neutro o alcalino, se lleva a cabo la transferencia de carga en las áreas catódicas por medio de los electrones generados en la etapa anterior.
3. Transporte de productos de reacción, Me^{n+} y OH^- , hacia el seno de la solución. Al mismo tiempo las moléculas de oxígeno son transportadas en sentido contrario a través de la capa de tránsito que rodea al electrodo.

Estas etapas se verán condicionadas por el fenómeno de polarización, que puede ser de tres tipos (1,2): polarización por activación, polarización por concentración y polarización por resistencia.

La polarización por activación esta asociada a la energía de activación de las reacciones de interfase y la etapa mas lenta es la transferencia de cargas eléctricas (electrones); en ocasiones puede ser de la adsorción o la disociación. Las etapas 1 y 2 se ven afectadas por este tipo de polarización.

1.4.4 Extrapolación de Tafel.

Experimentalmente el flujo neto de corriente varía linealmente con la magnitud de la desviación que tiene el potencial de equilibrio η , obteniéndose la ecuación de Tafel (1):

$$\eta = \pm \beta \log i/i_0 \quad [16]$$

η = sobrepotencial (magnitud de polarización)

i = densidad de corriente

i_0 = corriente de intercambio

β = constante de Tafel

La ecuación anterior puede entonces tomar la forma:

$$\eta = - \beta \log i_0 + \beta \log i \quad [17]$$

$$\eta = \beta (\log i - \log i_o) \quad [18]$$

En ausencia de perturbaciones externas, un sistema se corroe a su potencial libre de corrosión E_{corr} , cumpliéndose entonces:

$$i = i_a + i_c = 0 \quad [19]$$

i_a = corriente anódica

i_c = corriente catódica

En la proximidad de E_{corr} , para polarizaciones pequeñas, las curvas de polarización experimentales se apartan del curso semilogarítmico previsto por la ley de Tafel, entonces el valor de $\eta = 0$, por lo tanto:

$$\eta = 0 \quad (E_{\text{corr}} = 0)$$

$$i_a = i_c = i_{\text{corr}} \quad [20]$$

Introduciendo la igualdad [20] en [16] se obtiene:

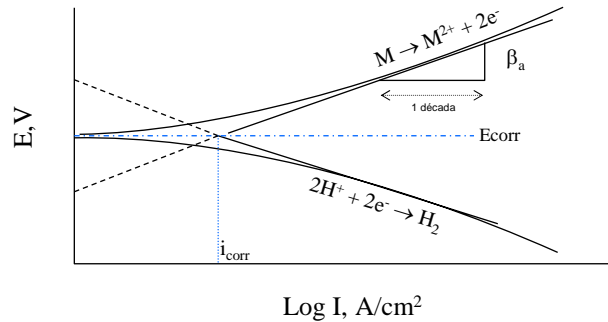
$$\log i/i_{\text{corr}} = 0$$

$$i/i_{\text{corr}} = 1$$

$$i = i_{\text{corr}}$$

Cuando se grafica η vs. $\text{Log } i$ se obtiene una línea recta como la mostrada en la Figura 5 con pendiente igual al valor de β , expresado en mV/decada. En dicha figura se observan las líneas rectas formadas por el sobrepotencial vs. densidad de corriente (Diagrama de Evans) y la curva de polarización al introducir la densidad de corriente de corrosión.

Figura 5. Gráfica de η vs. $\log i$, mostrando el comportamiento de Tafel.



La conducta de Tafel se observa solamente cuando las velocidades de las reacciones anódicas o catódicas son gobernadas por la etapa de transferencia de carga en la interfase metal electrolito.

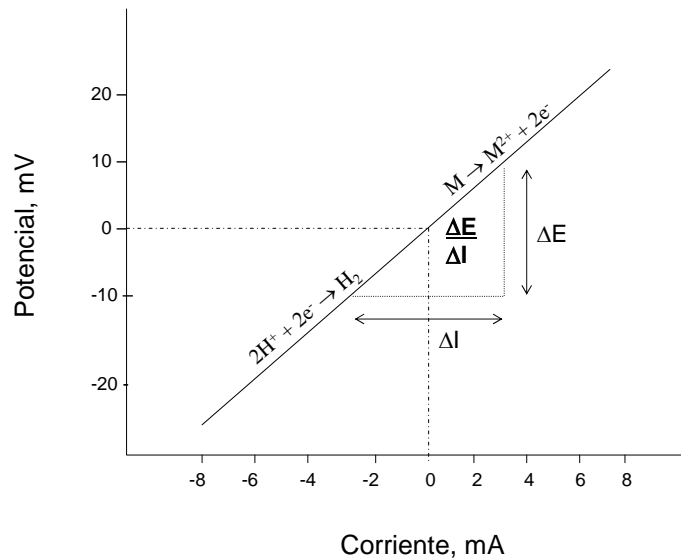
Las desviaciones a esta conducta surgen cuando la velocidad de la reacción pasa a ser controlada por una etapa más lenta como las que caracterizan a la etapa 3: si la poca rapidez con la que los reactivos llegan a la superficie del electrodo, o si la baja velocidad con la que los productos de reacción se difunden hacia el seno de la solución, entonces el sistema está bajo polarización por concentración (2).

Se presenta polarización por resistencia cuando el metal se recubre de capas de productos de corrosión poco conductoras o si la resistividad del electrolito es elevada, desplazando considerablemente el potencial por efecto de la caída ohmica entre la superficie metálica y el electrodo de referencia.

1.4.5 Método de Resistencia a la Polarización.

La medición de la corrosión por polarización electroquímica también se puede obtener conociendo la resistencia a la polarización. La resistencia a la polarización considera que las curvas de polarización son prácticamente rectas en el entorno de E_{corr} , y que su pendiente esta relacionada con la velocidad de corrosión (6). La figura 6 muestra la medición experimental de la resistencia a la polarización, mostrando el entorno prácticamente recto del potencial libre de corrosión, por lo que en este método se puede tomar un rango de potencial de 10 mV arriba y debajo de E_{corr} (4).

Figura 6. Medida experimental de la resistencia a la polarización.



La corriente de corrosión i_{corr} , está relacionada con la pendiente de que se obtienen, para lo cuál se cuenta con la siguiente expresión:

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.3 * i_{\text{corr}} * (\beta_a + \beta_c)} \quad [21]$$

En la expresión anterior $\Delta E/\Delta I$ es la pendiente, la cuál es la resistencia de la polarización.

$$R_p = \Delta E/\Delta I \quad [22]$$

Para un sistema dado, las pendientes de Tafel pueden considerarse constantes, obteniéndose la siguiente expresión:

$$i_{\text{corr}} = B * \frac{\Delta I}{\Delta E} = \frac{B}{R_p} \quad [23]$$

$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 (\beta_a + \beta_c)} \quad [24]$$

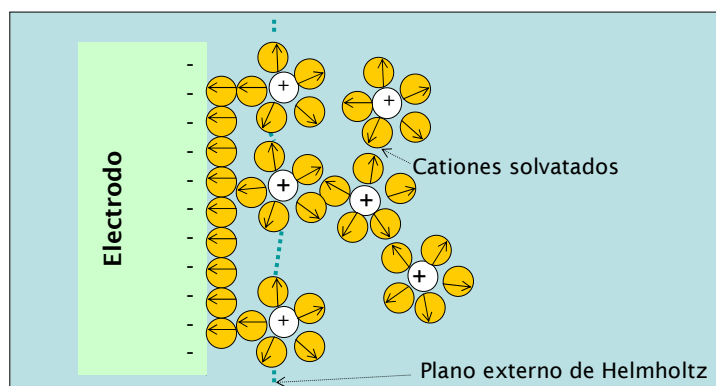
El método de la resistencia a la polarización es una técnica muy rápida para determinar las velocidades de corrosión y de ésta manera se pueden evaluar los inhibidores de manera cualitativa. A la vez, el método presenta algunas desventajas como las que se enlistan a continuación (2):

1. No es exacto: la relación entre la polarización aplicada y la corriente en el entorno de E_{corr} no es lineal
2. En algunos sistemas reales las pendientes de Tafel no permanecen constantes con respecto al tiempo. B es variable.
3. No deben producirse caídas ohmicas apreciables en las capas de productos de corrosión (se pueden recubrir los electrodos)
4. Proximidad entre E_{corr} y los potenciales de equilibrio
5. Incertidumbre de valores de β_c y β_a
 - Variación entre 0.03 y 0.18
 - Existen tablas para B en diferentes metales
6. Desviaciones de la relación lineal entre potencial e intensidad en las proximidades de E_{corr}
7. Errores ocasionados por la variación de E_{corr} con el tiempo
8. Que se produzcan fenómenos de corrosión localizada
9. Existencia de un control de la corrosión por fenómenos de difusión o de pasivación
10. Determinación de R_p antes de haber alcanzado el estado estacionario
11. Perturbaciones inducidas en el electrodo de trabajo:
 - Transformación metal/medio a otro sistema.
 - Se debe al ligero cambio del medio y/o metal en el curso de las medidas.

1.4.6 Doble capa electroquímica.

La presencia de cargas eléctricas sobre una superficie provoca un cambio de signo en el otro lado de la interfase metal-electrolito, donde la situación puede describirse por la doble capa electroquímica que se ilustra en la Figura 7.

Figura 7. Interfase metal-solución.



En este esquema, un metal que contiene electrones en movimiento forma una interfase que está en contacto con la solución acuosa. Las moléculas polares de agua, son atraídas a la superficie conductora formando una capa solvente orientada que previene la aproximación cercana de las especies cargadas (iones) de toda la solución, estos iones cargados también atraen sus propias moléculas de agua-solvente que las alejan de la superficie conductora. Al plano que forman los cationes positivamente cargados y que se encuentran más cerca a la superficie metálica que esta cargada negativamente se le llama plano externo de Helmholtz. Experimentalmente la doble capa se asemeja a un capacitor cargado y su campo eléctrico previene la fácil transferencia de carga (1).

1.4.7 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

La corrosión es un fenómeno que se lleva a cabo en la interfase metal-electrolito, como consecuencia de la formación y movimiento de partículas con carga eléctrica y en cantidad proporcional al flujo de corriente o de cargas que requiere el fenómeno. Es por esto que la corrosión se puede medir y controlar a través de parámetros eléctricos (1).

El estudio del efecto por excitaciones sinusoidales se puede lograr usando corriente alterna, entonces la impedancia Z sustituye a la resistencia cuando se trabaja con corriente directa (1,2,3):

Corriente Directa

$$\text{Ley de Ohm:} \quad E = IR \quad [25]$$

R = resistencia

Corriente Alterna

$$\text{Expresión equivalente:} \quad E = IZ \quad [26]$$

Z = Impedancia

Si a un sistema con comportamiento lineal se le aplica una señal sinusoidal como el mostrado en la figura 8, se genera entonces la siguiente expresión (7):

$$\Delta I = I \text{sen}(\omega t + \varphi) \quad [27]$$

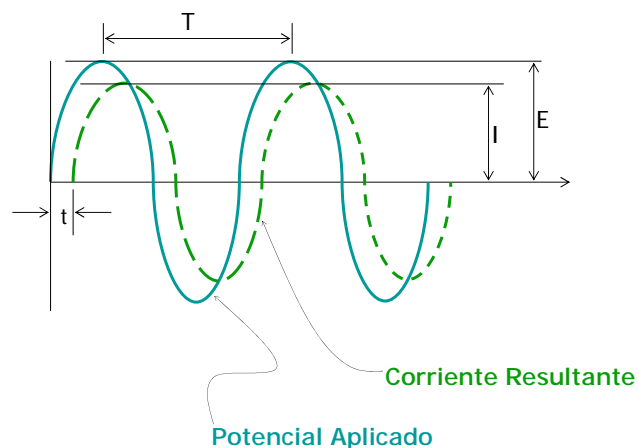
ω = frecuencia angular

φ = ángulo de fase

La expresión en potencial se describe como:

$$\Delta E = E \text{sen} \omega t \quad [28]$$

Figura 8. Respuesta de corriente a un potencial sinusoidal.



La relación entre ΔI y ΔE se define entonces por (7):

$$Z = (|Z|, \varphi) \quad [29]$$

$|Z|$ = módulo de vector de impedancia

$$|Z| = E/I \quad [30]$$

$$\varphi = 2\pi(t/T) \quad [31]$$

La impedancia tiene un componente real y un imaginario (7):

$$Z = (Z', Z'') \quad [32]$$

Z' = Componente real de la impedancia

Z'' = Componente imaginario de la impedancia

$$Z = Z' - j Z'' \quad [33]$$

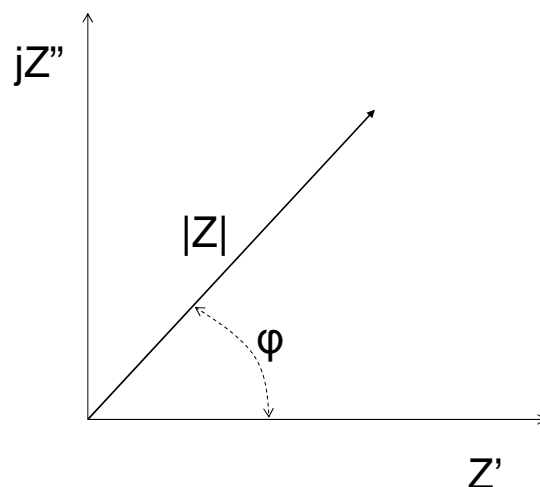
$$Z' = |Z| \cos \varphi \quad [34]$$

$$Z'' = |Z| \sen \varphi \quad [35]$$

$$j = -1 \quad [36]$$

El vector impedancia se puede representar en un Diagrama de Argand como el mostrado en la figura 9.

Figura 9. Diagrama de Argand



La transferencia de cargas con formación, desaparición y transporte de iones limita el flujo de corriente y se les puede tratar como resistencias eléctricas. Se dice entonces que los sistemas electroquímicos se pueden simular por una combinación de resistencias, inductores, capacitores, etc., llamados *elementos pasivos*. La Tabla 3 muestra las expresiones que toma la impedancia para estos elementos (8).

Tabla 3. Elementos pasivos.

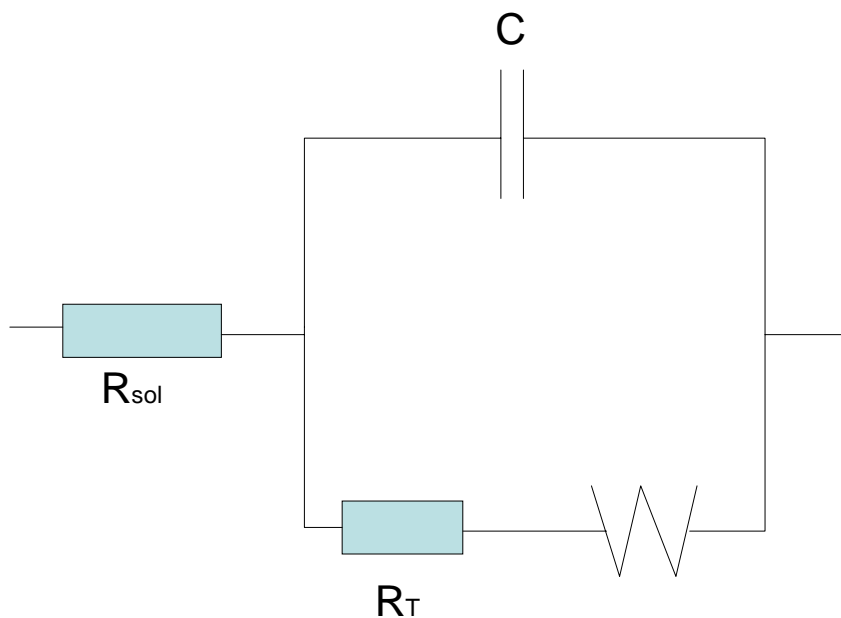
Elemento	Z'	Z''
Resistor	R	0
Capacitor	0	$1/\omega C$
Inductor	0	$-\omega L$

A la combinación de los *elementos pasivos* que dan la misma respuesta a toda frecuencia en la celda de corrosión se les conoce como *Circuitos eléctricos equivalentes*. Si se aplica un potencial sinusoidal a un sistema metal/medio, o a un circuito equivalente, la respuesta es una densidad de carga sinusoidal con un grado de desfase ϕ , como el ya mostrado en la figura 9.

1.4.7.1 Circuito Eléctrico Equivalente de Randles.

En este circuito se muestra la impedancia de un sistema controlado por transferencia de carga y masa como se observa en la figura 10, donde aparecen los elementos mencionados de resistencia a la transferencia de carga R_T y de impedancia debida al transporte de masa, representada por la impedancia de Warburg.

Figura 10. Circuito de Randles.



La ecuación que describe este circuito presenta dos casos límite (8):

- a) Bajas frecuencias: ω puede despreciarse, la expresión de impedancia toma la siguiente forma:

$$Z = R_{sol} + R_T + \sigma\omega^{-1/2} - j(\sigma\omega^{-1/2} + 2C\sigma^2) \quad [37]$$

σ = coeficiente de Warburg

Esta expresión genera una línea recta con pendiente unitaria

- b) Altas frecuencias: $\sigma\omega$ puede despreciarse frente a R_T , la expresión correspondiente es:

$$Z = R_{sol} + \frac{R_T}{(1+\omega^2 C^2 R_T^2)} - \frac{j\omega C R_T^2}{(1+\omega^2 C^2 R_T^2)} \quad [38]$$

El tratamiento de [38] genera la siguiente expresión

$$(Z' - R_{sol} - \frac{1}{2}R_T)^2 + Z''^2 = \frac{1}{4}R_T^2 \quad [39]$$

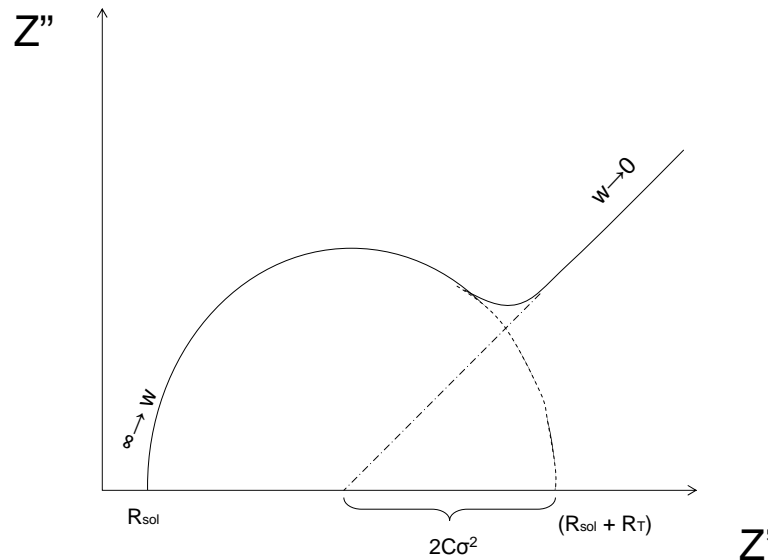
La expresión [39] es la ecuación de una circunferencia con centro en el eje real:

$$Z' - R_{sol} - \frac{1}{2}R_T$$

y de radio $\frac{1}{2}R_T$.

En el plano complejo de impedancia, el circuito de Randles toma la forma que se muestra en la figura 11:

Figura 11. Representación en el plano complejo de impedancia del circuito de Randles.

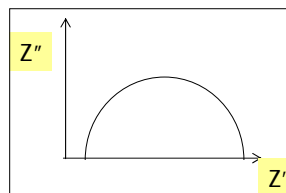


1.4.7.2 Representación Gráfica.

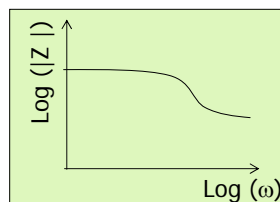
La impedancia puede ser representada en los diagramas de Nyquist o en los de Bode, que se muestran en la figura 12.

Figura 12. Presentación de datos de la técnica de impedancia.

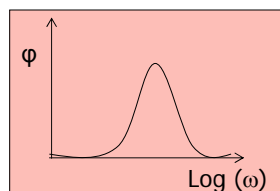
- Gráfico de Nyquist
 $Z' \text{ vs. } Z''$



- Gráficos de Bode
 $\text{Log}(|Z|) \text{ vs. } \text{Log}(\omega)$



- $\phi \text{ vs. } \text{Log}(\omega)$



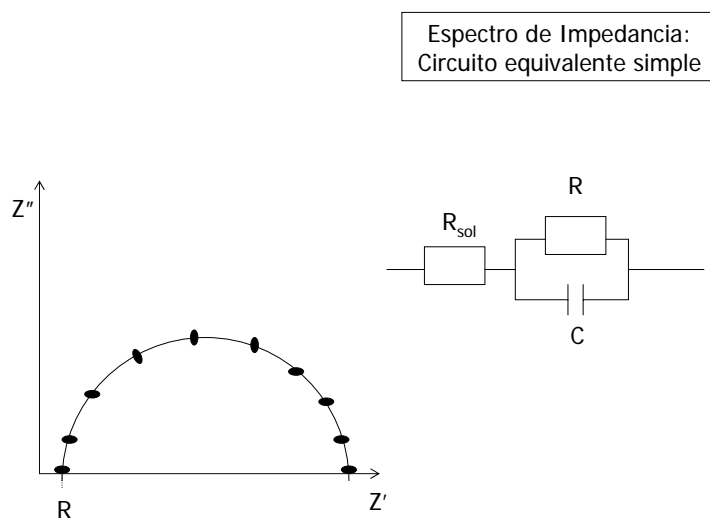
El eje horizontal del diagrama de Nyquist corresponde a la parte real de la impedancia (componente resistivo) y el eje de las ordenadas corresponde al componente imaginario (reactancia capacitiva).

Cuando se trabaja a baja frecuencia se trabaja con las etapas parciales de los fenómenos de corrosión: adsorción, difusión, etc. Aumentando la frecuencia, se logra la desaparición total de los procesos más lentos, entonces, al obtener el diagrama de impedancias en un amplio dominio de frecuencias se obtiene una serie espectral de los diversos procesos que intervienen en el fenómeno de corrosión, la técnica es también conocida como espectroscopia de impedancia electroquímica.

El análisis de las gráficas de impedancia se auxilia por tanto de su representación con los circuitos eléctricos equivalentes, como el caso de la figura 13, donde se observa un

circuito equivalente simple que contiene una resistencia y un capacitor en paralelo, además de considerar la resistencia de la solución.

Figura 13. Gráfico de impedancia y su circuito equivalente.

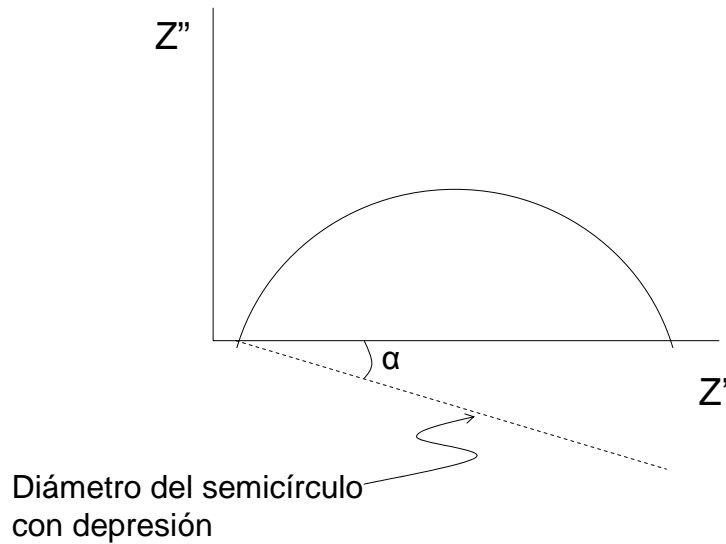


1.4.7.3 Elemento de Fase constante.

En los sistemas reales, el semicírculo esperado en los diagramas de Nyquist para un proceso simple en corrosión puede observarse con una cierta depresión, como se ilustra en la figura 14. Este comportamiento se debe a diversas causas como pueden ser (8):

- Diseño de celda no adecuado
- Rugosidad superficial
- Porosidad superficial
- Reacciones en varios pasos
- Integración de varias constantes de tiempo en una sola
- Procesos de adsorción y desorción

Figura 14. Gráfico de Nyquist que muestra un semicírculo con depresión.



Este comportamiento fue observado por Cole y Cole desde 1941, y sus planteamientos han sido de utilidad para otros autores que han revisado el origen de estos semicírculos sugiriendo que la depresión es consistente como si el centro de la circunferencia estuviera situado debajo del eje real (9,10,11,12), por lo que el valor de R_p puede ser estimado ajustando el semicírculo al variar el radio y su origen (13).

Para ajustar las curvas de impedancia que presentan depresión a un circuito eléctrico equivalente se pueden utilizar *elementos de fase constante* (CPE, por sus siglas en inglés), el cuál aparece en vez del capacitor. El elemento de fase constante es una expresión matemática que representa varios elementos eléctricos. De esta manera, la impedancia de un CPE está dada por (7):

$$Z_{CPE} = Z_o (j\omega)^{-n} \quad [40]$$

Z_o = factor de proporcionalidad

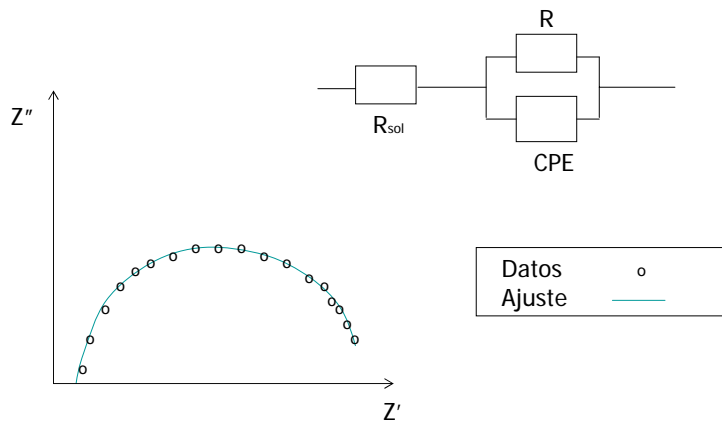
El valor que adquiere la impedancia de un CPE esta relacionada con el valor de n , como se observa en la Tabla 4. El origen físico de los semicírculos con depresión no esta aún bien definido, por lo que el significado de n aún no esta claro. Una consideración práctica es que si el valor de n es 0.8 o más, el elemento puede ser considerado como un capacitor y el valor de la capacitancia se obtiene del valor de Z_o .

Tabla 4. Valores de CPE a diferentes valores de n.

n	CPE
0	Resistencia, $R = Z_o$
1	Capacitor, $C = 1/Z_o$
0.5	Impedancia de Warburg (altas frecuencias)

La figura 15 muestra una curva de impedancia y su circuito eléctrico equivalente, el cuál considera un CPE.

Figura 15. Gráfico de impedancia y circuito eléctrico equivalente que considera un CPE.



Una vez ajustado el semicírculo mediante el uso de un CPE, el valor de la *frecuencia máxima* ω_{max} estará dado por el término máximo en el eje imaginario y poder obtener así la *constante de tiempo* τ , parámetro que informa de la carga y descarga de la doble capa electroquímica en la superficie del electrodo (14), mediante la siguiente expresión (8):

$$\omega_{max} = 1/\tau = 1/RC \quad [41]$$

1.4.7.4 Usos de la Técnica de Impedancia Electroquímica.

Entre las diversas utilidades que se le ha dado a esta técnica, esta su uso para la evaluación de diversos tipos de inhibidores de corrosión (15-21), por las ventajas que ofrece como lo son (1,4,5,22-24):

- Mayor información sobre posibles mecanismos de corrosión.
- Determina la resistencia del electrolito
- Revela número y tipo de procesos parciales significativos.
- No perturba de forma importante al sistema: variaciones de señal y respuesta rápidas que no interfieren (frecuencias altas).

La técnica también presenta algunas desventajas en su uso como los son:

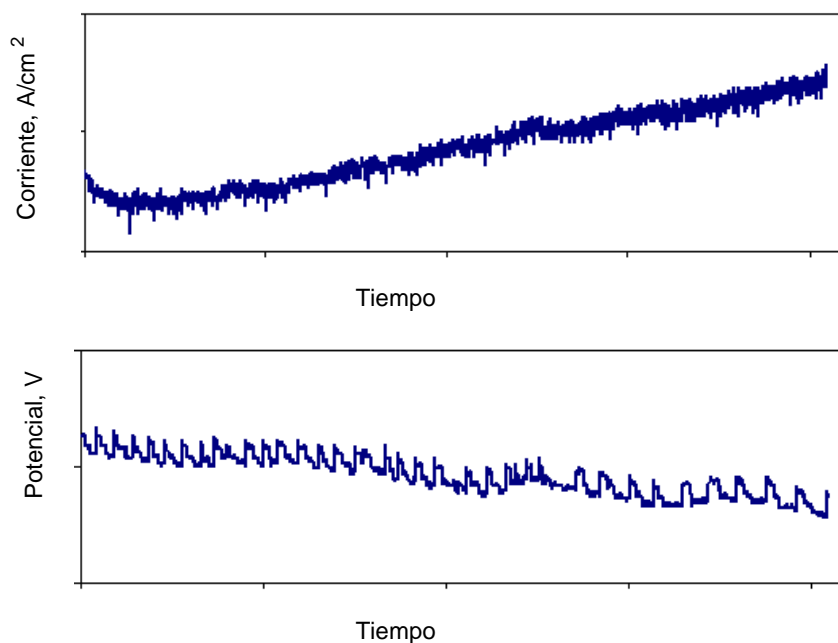
- Las variaciones de señal y sus respuestas interfieren a bajas frecuencias.
- Dificultades en sistemas complejos con cinéticas de corrosión muy lentas.
- Porcentaje de error en R_t en circuitos equivalentes con muchos componentes eléctricos
- Sofisticación, alto precio de instrumentación.
- Se requiere de buenas bases fisico-matemáticas para el manejo de la información.

1.4.8 Ruido Electroquímico.

El ruido electroquímico es una técnica que ha cobrado gran interés en el área de electroquímica así como para el estudio de los inhibidores de corrosión. Se atribuye a Iverson el describir el ruido electroquímico por primera vez en 1968, observando que frecuencia e intensidad de ruido decrece al adicionar un inhibidor (25). Desde entonces diversos investigadores han reportado amplia evidencia de las características de ésta técnica (26-36).

Para su estudio, el ruido electroquímico puede ser de dos tipos: ruido en potencial y ruido en corriente (37). El ruido en potencial es medido como la fluctuación en potencial del electrodo de trabajo con respecto al electrodo de referencia o como la fluctuación en la diferencia de potencial entre dos electrodos de trabajo idénticos. El ruido electroquímico en corriente se mide generalmente como la corriente del par galvánico entre dos electrodos de trabajo idénticos. Al recolectar los datos de ruido en corriente y en potencial es común encontrar gráficas que presentan oscilaciones a lo largo del tiempo de exposición, como se observan en la figura 16:

Figura 16. Registro de datos de ruido en corriente y potencial para un sistema en el potencial libre de corrosión.



1.4.8.1 Métodos de Medición.

En los métodos de medición que se han desarrollado, se sabe que es posible coleccionar los datos por métodos electrónicos analógicos, pero se prefiere coleccionar los datos como registros digitales en el tiempo. La señal real de potencial y corriente se convierten entonces en registros digitales en el tiempo. El proceso de convertir los datos de analógico a digital puede introducir errores y presenta algunas limitantes (37):

- El proceso de muestreo limita la frecuencia máxima que puede representarse en la serie de tiempo.
- Las frecuencias arriba del límite de Nyquist que están presentes en la señal inmediata después de ser muestreada, reaparecerán a bajas frecuencias (Aliasing).
- Puede introducirse un límite en la resolución de la señal digital, lo que sólo proporcionará un discreto grupo de valores (Cuantización). Se introduce por tanto un ruido (Ruido por cuantización).

1.4.8.2 Efecto del Área.

Se debe tomar en cuenta el efecto del área de los electrodos de trabajo ya que si bien las mediciones electroquímicas de potencial son independientes del área y las mediciones electroquímicas en corriente toman en cuenta el área del electrodo, en el caso del ruido electroquímico el efecto del área dependerá de los procesos que se estén generando y como regla general se puede considerar que la potencia del ruido en corriente es proporcional al área y que la potencia del ruido en potencial es inversamente proporcional al área del electrodo (37).

1.4.8.3 Métodos de Análisis.

La tabla 5 muestra las diferentes formas en que han sido clasificados los métodos de análisis. Independientemente del tipo de análisis, se describen algunos métodos cuya utilidad aparece en la literatura.

Tabla 5. Métodos de análisis más utilizados en la Técnica de Ruido Electroquímico.

Tipo de Análisis		Características
Por Dominios	Dominio del Tiempo	Considera la fluctuación de los potenciales o corrientes instantáneos como una función del tiempo.
	Dominio de la Frecuencia	Las señales son vistas como la potencia presente a varias frecuencias. Esto se puede lograr mediante el uso de la transformada de Fourier.
	Dominio de Laplace (o dominio s)	Considerado como una extensión del dominio de la frecuencia. Es muy usado en el análisis de circuitos eléctricos debido a que permite el tratamiento simultáneo del estado estacionario y el comportamiento de los transientes.
Por su posición en la secuencia	Dependientes de la Secuencia	Tratamiento de datos de voltaje o de corriente tomando en cuenta la posición en la secuencia
	Independientes de la Secuencia	Tratamiento de datos de voltaje o de corriente sin importar posición en la secuencia.
Por categoría	Determinísticos	Uso de la teoría de potencial mixto para explicar las oscilaciones que se presentan
	Estadísticos	Los datos registrados se tratan como una colección individual de potenciales o de corrientes, ignorando la relación entre un valor y el siguiente
	Espectrales	Se usa generalmente la Transformada de Fourier o algún otro algoritmo para convertir la señal en el dominio del tiempo al dominio de la frecuencia.

1.4.8.4 Medición de las propiedades de los valores transitorios (transientes).

Consiste en examinar la serie de tiempo en función de las características del tipo de corrosión en particular para el proceso en estudio. Así, la corrosión por picaduras esta frecuentemente asociada con los transientes en corriente que ocurren como su nucleación, propagación y terminación. En el acero, los transientes en corriente muestran un incremento relativamente rápido, seguido de un lento decaimiento al repasivar el fenómeno de picadura (7).

1.4.8.5 Métodos estadísticos.

Consiste en tratar la serie de tiempo como una colección individual de potenciales o de corrientes, ignorando la relación que existe entre un valor y el siguiente. Los parámetros estadísticos se basan en la generación de *momentos*, los cuáles se derivan de la muestra o de la población en estudio. El $n^{\text{ésimo}}$ momento de una muestra está dado por (37):

$$n^{\text{ésimo}} \text{ momento} = \frac{\sum_{k=1}^N E[k]^n}{N} \quad [42]$$

Donde E es el elemento en el tiempo. Para el cálculo del segundo y más altos momentos se emplea como referencia la media, por lo que la expresión anterior toma la siguiente forma:

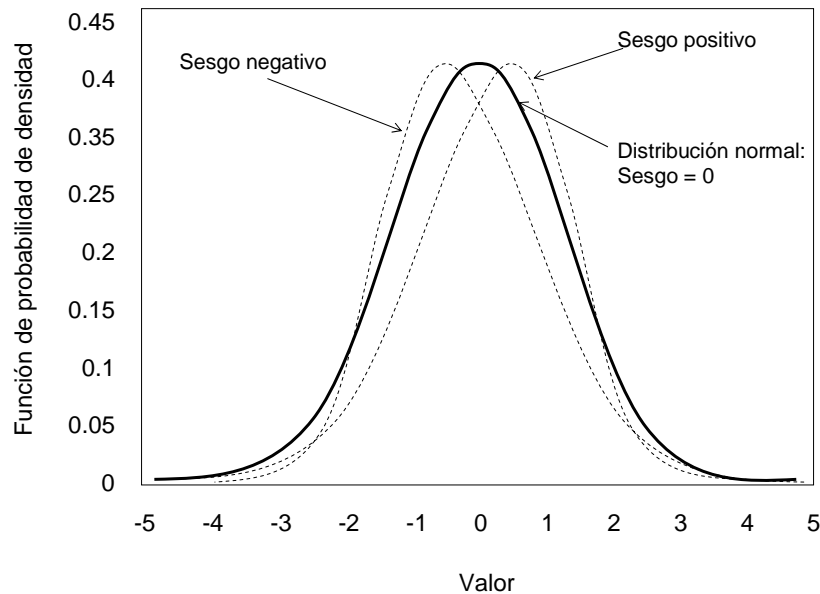
$$n^{\text{ésimo}} \text{ momento central} = \frac{\sum_{k=1}^N (E[k] - \bar{E})^n}{N} \quad [43]$$

Así, la serie de tiempo se define por su distribución en valores de acuerdo a una densidad de función de probabilidad, las cuáles toman un significado físico (37-40):

- **Media:** la media en potencial se refiere a un potencial de corrosión promedio cuyas fluctuaciones a lo largo del tiempo de la recolección de datos puede estar relacionado a los cambios que ocurren en el proceso de corrosión que se lleva a cabo. La media en corriente se esperaría que tuviese un valor de cero cuando se realiza la medición entre dos electrodos idénticos lo cuál en la práctica no ocurre debido a pequeñas diferencias en el comportamiento de cada uno de los dos electrodos. Cuando los electrodos son diferentes, el valor de la media proporciona aún más información. La media corresponde al primer momento.
- **Varianza:** Equivale al segundo momento. La varianza en corriente es mayor si la velocidad a la que se lleva a cabo la corrosión es alta o si el fenómeno de corrosión tiende a ser más localizado. La varianza en potencial decrece con altos valores de la velocidad de corrosión, pero se incrementa si el proceso de corrosión es más localizado.

- Desviación estándar: se le relaciona con la distancia que van tomando los valores con respecto a la trayectoria que sigue la serie de tiempo.
- Raíz cuadrática media: medida de la potencia disponible de la señal, incluyendo el efecto de cualquier corriente directa o media en potencial o en corriente.
- Sesgo (skew): medida de la simetría de la distribución. Se obtiene al dividir el tercer momento entre la desviación estándar, y puede tener un valor positivo, negativo o de cero. Si en una serie de tiempo los transientes se presentan en una sola dirección con respecto a su distribución, estarán entonces claramente sesgadas y la medición puede contener información útil para detectar cuáles son los transientes asociados a las picaduras metaestables. La figura 17 ilustra este caso.

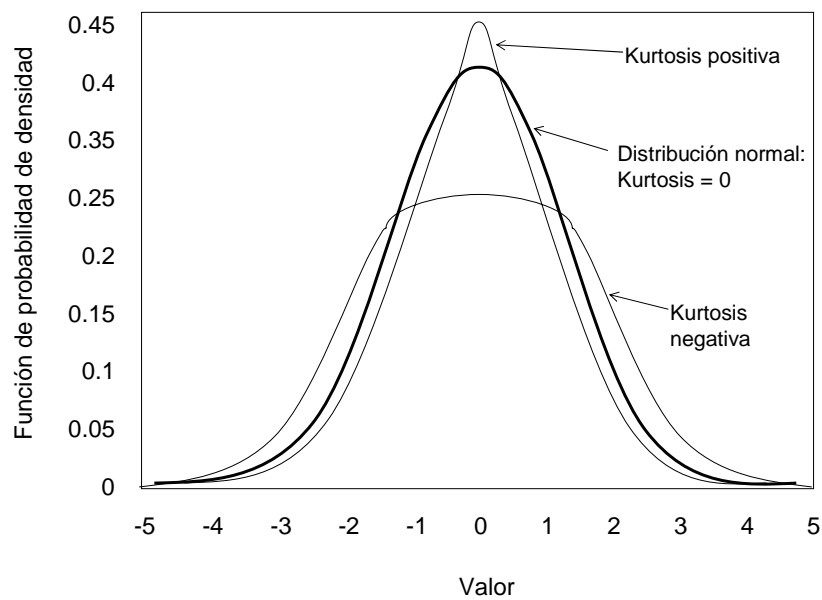
Figura 17. Sesgo de una distribución



- Coeficiente de variación: medida de los ruidos de la señal comparada con su valor medio.
- Kurtosis: medida de la figura que adquiere la distribución comparada con la distribución normal. Se obtiene del cociente del cuarto momento y la desviación estándar. La figura18 ilustra este caso.

- Resistencia de ruido R_n : proporciona útil información para los procesos de corrosión uniforme. Al no aplicar corriente a la celda en las mediciones de ruido electroquímico Aunque en las mediciones de ruido electroquímico no se aplica corriente a la celda, el valor de R_n incorpora el valor de la resistencia de la solución (al igual que el valor de R_p en el método de resistencia a la polarización).

Figura 18. Kurtosis de una distribución.



La Tabla 6 muestra algunas de las fórmulas más usadas en el análisis estadístico.

Tabla 6. Fórmulas que se emplean en el análisis estadístico.

Media, \bar{E}	$\bar{E} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N E[k]_t$
Varianza, m^2	$m^2 = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N (E_n[k])^2$
Desviación estándar, σ	$\sigma = m^2$
Raíz cuadrática media, rcm	$rcm = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{k=1}^N (E[k])^2}$
Sesgo, g_1	$g_1 = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \left[\frac{(E_n[k]) - \bar{E}}{\sqrt{(E_n[k])^2}} \right]^3$
Coefficiente de variación, cdv	$cdv = \frac{\sigma}{\bar{E}}$
Kurtosis normalizada, g_2	$g_2 = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \left[\frac{(E_n[k]) - \bar{E}}{\sqrt{(E_n[k])^2}} \right]^4 - 3$
Resistencia de Ruido, Rn	$Rn = \frac{\sigma_v}{\sigma_i}$

1.4.8.6 Análisis Espectral.

En los métodos de análisis espectral se muestran las señales de ruido como densidad de espectro de potencia (PSD, por sus siglas en inglés) en el dominio de la frecuencia. Existen dos métodos para convertir las señales que están en el dominio del tiempo al dominio de la frecuencia, los cuáles se mencionan a continuación (37, 41):

- Método de la Transformada de Fourier: puede procesar de manera directa la información en ondas seno que se necesitarán para combinarse con objeto de obtener la señal observada. Cuando el cálculo se limita a un conjunto finito se puede usar la transformada discreta de Fourier (DTF), que normalmente está desarrollado en los algoritmos de la transformada rápida de Fourier (FFT). El PSD se determina como la amplitud al cuadrado de las ondas de seno dividido por la separación de la frecuencia. Este método produce un ruido espectral el cuál se puede limpiar.
- Método de Máxima Entropía (MEM): en este método se puede usar como primer paso la función de autocorrelación (ACF), la cuál genera un valor promedio del producto del voltaje (o corriente) en un tiempo y del voltaje (o corriente) en un tiempo posterior. Este método no genera ruido espectral mientras no se usen espectros de alto orden.
- Otros métodos: Existen otros modelos para el mismo fin como lo son el modelo autorregresivo (AR), el método del movimiento promedio (MA), el método del movimiento promedio autorregresivo (ARMA), por citar algunos (7).

1.4.8.7 Análisis de Procesos Caóticos.

El comportamiento altamente impredecible en la dinámica de un proceso puede ser evaluado por este método (42). Estas teorías establecen que varios fenómenos de naturaleza aparentemente aleatoria se rigen por leyes deterministas. Además, las pequeñas variaciones en las condiciones iniciales pueden generar comportamientos totalmente diferentes a lo esperado, por lo que no es posible realizar predicciones en tales circunstancias (43).

1.4.8.8 Análisis de wavelets.

Un wavelet es una señal que tiene un valor diferente de cero para un periodo de tiempo finito. Debido a que una señal puede ser reconstruida en una serie finita de ondas seno de frecuencia, amplitud y fase variables, también se puede reconstruir como una suma infinita de wavelets de frecuencia, amplitud y lugar en el tiempo variables.

El análisis de wavelets parece ser más versátil al extraer más componentes contenidos en los datos generados por la técnica de ruido electroquímico, mostrando el peso relativo de sus contribuciones. Las transformadas de los wavelets son una posibilidad para el estudio de señales no-estacionarias, las cuáles son difíciles si se tratan con el análisis de Fourier (44-45).

1.4.8.9 Redes Neuronales.

Se desarrollan para el análisis de datos complejos que contienen varias variables (43), como lo puede ser el sistema en corrosión que se establece en las mezclas de agua-aceite que están en un sistema de flujo multifásico en ductos de hidrocarburos (46-47).

1.4.8.10 Parámetros de la Técnica de Ruido Electroquímico.

Usando el potencial y corriente de ruido ésta técnica puede aplicarse para conocer parámetros de utilidad en el estudio de los inhibidores de corrosión, como pueden ser:

■ Resistencia de ruido

A circuito abierto se puede calcular la resistencia en ruido R_n (7, 37, 38, 48), como la relación entre la desviación estándar del ruido en potencial (σV) entre la desviación estándar del ruido en corriente (σI):

$$R_n = \sigma V / \sigma I \quad [44]$$

$$R_n \approx R_p \quad [45]$$

■ Corrosión localizada

La técnica de ruido electroquímico puede diferenciar entre corrosión general y localizada, a la vez que proporciona un estimado de la velocidad de corrosión sin perturbación externa al sistema en estudio. Los eventos electroquímicos que ocurren en la superficie del metal generan fluctuaciones (ruido) en las señales de ruido y corriente, que son característicos para algunos tipos de corrosión y proporcionan información del grado de deterioro que se está llevando a cabo (38, 39, 49).

El índice de localización (IL) que se obtiene a partir de la técnica de ruido electroquímico, toma valores de 0 a 1 y se obtiene de la razón de la desviación estándar del ruido electroquímico en corriente entre la raíz cuadrada de la media y de la desviación estándar en corriente (7):

$$IL = \frac{\sigma_i}{\sqrt{(\bar{I}^2 * \sigma_i)}} \quad [46]$$

IL se puede evaluar siguiendo el siguiente criterio (47):

Tabla 7. Criterios para evaluar IL.

IL	Tipo de Corrosión
0 - 0.1	Corrosión generalizada
0.1- 0.2	Tendencia a corrosión localizada en forma de picadura
0.2- 1.0	Corrosión localizada /Picaduras

1.5 Prevención de la corrosión.

Existen muchos métodos que se usan para prevenir el fenómeno de la corrosión. Algunos de estos métodos se mencionan a continuación (6):

1.5.1. Selección de metales y aleaciones: consiste en la correcta elección de metales y aleaciones metálicas apropiadas para el caso de corrosión en particular que se presentará ya en servicio.

1.5.2. Pureza del metal: aplicable en muy pocos casos, consiste en el uso del metal puro debido al mejor desempeño contra la corrosión comparado con el mismo material cuando éste presenta impurezas o pequeñas cantidades de otros elementos.

1.5.3. Uso de materiales no metálicos: algunos materiales presentan buenas propiedades mecánicas y son resistentes a la corrosión, como lo son: a) hules naturales y sintéticos, b) plásticos, c) cerámicos, d) grafito, e) madera.

1.5.4. Modificación del medio agresivo: eliminación de componentes agresivos del medio.

1.5.5. Disminución de la temperatura: en la mayoría de los casos esta medida provoca un decremento en la velocidad de corrosión

1.5.6. Disminución de la velocidad del fluido: el daño por corrosión se ve disminuido al disminuir la velocidad. Existen excepciones importantes que deben ser considerados.

1.5.7. Eliminación de oxígeno o de agentes oxidantes: uso de vacío, deaireación, gases inertes o por el uso de captadores de oxígeno.

1.5.8. Cambio de concentración: eliminación de componentes agresivos que se encuentran en el medio.

1.5.9. Protección catódica: proveer de electrones a la estructura metálica para detener la disolución metálica e incrementar la reacción de desprendimiento de hidrógeno: uso de ánodos galvánicos o de sacrificio y corriente impresa.

1.5.10. Protección anódica: se basa en la formación de una película protectora sobre la superficie del metal al hacer pasar una corriente anódica externa.

1.5.11 Recubrimientos sobre el metal: uso de pinturas, resinas, depósitos metálicos, etc., entre otros.

1.5.12 Elementos de diseño: considera elementos mecánicos y de dureza de los materiales además de las consideraciones para evitar el daño por corrosión. Algunas reglas de diseño se mencionan a continuación:

- a) Evitar uniones soldadas que presentan resquicios.
- b) Facilitar el drenado de tanques y otros contenedores.
- c) Facilitar el acceso a componentes que se espera fallen con rapidez debido al servicio.
- d) Evitar contactos eléctricos entre metales diferentes, para prevenir la corrosión galvánica.
- e) Evitar tuberías con cambios bruscos de dirección
- f) Evitar vibraciones excesivas
- g) Evitar la afectación del arrastre de contaminantes de otros procesos debido a los vientos en el diseño de la planta.
- h) Evitar sitios muy calientes en las operaciones de transferencia de calor.
- i) Diseñar para excluir el aire, evitando daño por reducción de oxígeno.
- j) Evitar heterogeneidades.

1.5.13 Uso de Inhibidores de corrosión.

1.6 Inhibidores de Corrosión.

Los inhibidores de corrosión son sustancias químicas ya sean inorgánicas u orgánicas que al adicionarse en el medio corrosivo en pequeñas cantidades del orden de 20 ppm, actúan en la superficie metálica ocasionando que el fenómeno de corrosión disminuya notablemente.

El uso de inhibidores de corrosión proporciona beneficios indirectos derivados de su correcto empleo. De manera directa, ofrecen una reducción sustancial de las pérdidas económicas generadas por la corrosión, además de la posibilidad de utilizar aleaciones más baratas y aumentar la vida útil de instalaciones y equipos que ya están operando (2).

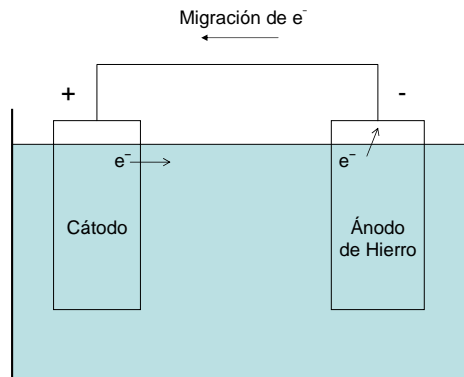
1.6.1 Características de los Inhibidores de Corrosión.

Los inhibidores de corrosión plantean la manera de impedir el libre funcionamiento de las celdas de corrosión, dificultando (polarizando) los procesos parciales que se desarrollan en uno u otro electrodo (50). Cuando un inhibidor de corrosión es adicionado al sistema, se puede presentar un fenómeno llamado adsorción de la molécula de inhibidor en la interfase metal-solución, a la vez que se observa un cambio en la diferencia de potencial entre el metal y la solución. Es por esto que para el estudio de la acción del inhibidor de corrosión se debe tomar en cuenta una serie de elementos que acompañan al desempeño de la molécula de inhibidor, algunos de los cuáles se mencionan a continuación:

1.6.1.1 Diferencia en el cambio del potencial.

Esta diferencia es debido a la distribución de cargas eléctricas que no es uniforme en la interfase metal-solución y se crea entre el ánodo y el cátodo, provocando una migración de electrones desde el ánodo al cátodo a lo largo del conductor metálico externo, como se observa en la figura 19. La adición de inhibidores de corrosión a un sistema dado cambiará la diferencia de potencial original (4,50).

Figura 19. Sentido del flujo de electrones en la celda de corrosión.



1.6.1.2 Adsorción.

Este fenómeno ocurre cuando un inhibidor de corrosión se agrega al sistema y se desarrolla en la interfase metal-solución, cambiando la composición y estructura de la doble capa electroquímica. Cuando una molécula orgánica se aproxima a la interfase metal-electrolito y se adsorbe en la superficie metálica, un número de moléculas de agua inicialmente adsorbidas en el mismo lugar serán desplazadas.

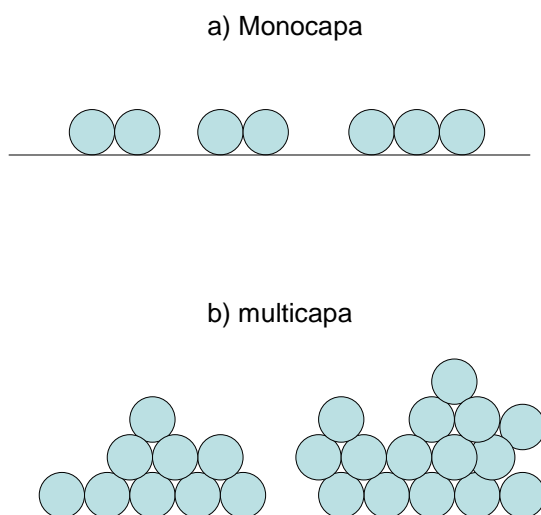
La adsorción de un inhibidor en el metal se lleva a cabo porque la energía de interacción entre el metal y el inhibidor se ve más favorecida que la energía entre el metal y las moléculas de agua. Durante la adsorción del inhibidor se ven afectadas varias propiedades del sistema, la doble capa electroquímica describe los efectos que por consecuencia afectan la orientación de las moléculas de agua y que producen un cambio en la constante dieléctrica (4).

1.6.1.2.1 Tipos de Adsorción.

La adsorción se puede clasificar en dos tipos (51): multicapas, donde se observan varias capas de las moléculas unidas a la superficie y monocapa, donde sólo se retienen las moléculas en la proximidad cercana al sólido. Esto se ilustra en la Figura 20.

Por la naturaleza del enlace entre las moléculas unidas a la superficie la adsorción puede llevarse a cabo de dos maneras: adsorción física o electrostática y quimisorción. La primera se debe a una atracción electrostática entre los iones o dipolos formados del inhibidor y la superficie metálica cargada eléctricamente. Las fuerzas electrostáticas aquí son muy débiles por lo que son fácilmente removidas (desorbidas), además su energía de adsorción (ΔG_{ads}) es baja y relativamente independiente de la temperatura. En cambio, el proceso de quimisorción se lleva a cabo con mayor lentitud que el de la adsorción física y se logran valores altos en la energía de adsorción.

Figura 20. Tipos de Adsorción



Entre los criterios usados para diferenciar la adsorción física de la quimisorción (51,52), se puede usar el mostrado en la tabla 8:

Tabla 8. Criterio usado para diferenciar el tipo de adsorción.

Tipo de Adsorción	ΔG_{ads} , kcal/mol
Quimisorción:	15 – 100
Fisisorción	2 -10

1.6.1.2.2 Isotermas de Adsorción.

Las isotermas de adsorción muestran como la adsorción varía con ambos actividad y carga del electrodo (53), proporcionando una evaluación del desempeño de un inhibidor orgánico.

Cuando se establece un equilibrio entre las especies en estado adsorbido y las especies en solución, los potenciales electroquímicos correspondientes se pueden igualar (54):

$$\mu_{\text{ads}} + RT \ln f(\theta) = \mu_{\text{soln}} + RT \ln a \quad [47]$$

μ_{ads} y μ_{soln} = Potenciales electroquímicos estándar del ion en el estado adsorbido y en solución

$f(\theta)$ = función de la concentración superficial (expresada en términos del recubrimiento superficial θ de un ion adsorbido)

a = actividad del ion adsorbente en solución

La expresión anterior también se puede escribir de la siguiente manera:

$$f(\theta) = a^* e^{-\Delta G^\circ/RT} \quad [48]$$

$$-\Delta G^\circ = \mu^\circ_{\text{ads}} - \mu^\circ_{\text{soln}}$$

$-\Delta G^\circ$ = energía libre estándar de adsorción (puede estar en función de la carga o del potencial)

La ecuación [31] relaciona el recubrimiento superficial y la energía libre estándar de adsorción.

La introducción de la constante de equilibrio toma en cuenta el siguiente equilibrio en la interfase metal-solución (34):



Org(sol) = moléculas de inhibidor orgánico en solución acuosa

$\text{H}_2\text{O(ads)}$ = moléculas de agua adsorbidas en la superficie del electrodo

n = número de moléculas de agua desplazadas por una molécula de Org

La energía libre estándar para la expresión [51] es:

$$-\Delta G^\circ = -RT \frac{(X_{\text{org,ads}})(X_{\text{w,sol}}^n)}{(X_{\text{w,ads}}^n)(X_{\text{org,sol}})} \quad [50]$$

X = fracción mol

w = H_2O

Para soluciones diluidas $X_{\text{w,sol}} = 1$, $X_{\text{org,sol}} = C_{\text{org}}/55.4$, $X_{\text{org,ads}}$ y $X_{\text{w,ads}}$ presentan diversos valores según el tipo de tratamiento, pero todas las expresiones de isothermas de

adsorción que se generan incluyen la constante de equilibrio del proceso de adsorción k , la cuál se puede introducir en [33], para obtener:

$$k = \frac{1}{55.4} e^{-\Delta G/RT} \quad [51]$$

Las isothermas de adsorción que se han propuesto tienen las siguientes características:

- a) Isotherma de Langmuir: Este modelo considera que toda la superficie tiene la misma actividad para la adsorción, que no existe interacción entre moléculas adsorbidas, que se lleva a cabo el mismo mecanismo en toda la adsorción, que el grado de adsorción es menor al de una capa monomolecular completa en la superficie (55,56).

Si la fracción de superficie S , se encuentra cubierto debido a una adsorción la cuál se puede relacionar con la concentración C de la especie adsorbida en solución de acuerdo a la siguiente expresión (50):

$$S = \frac{aC}{a1 + aC} \quad [52]$$

a = constante característica para un adsorbente específico

Esta expresión puede describirse en términos de pérdida de peso como:

$$S = k \frac{m_0 - m}{m_0} \quad [53]$$

m_0 = pérdida de peso por unidad de área y tiempo en ausencia de inhibidor

m = pérdida de peso por unidad de área y tiempo en presencia de inhibidor

La expresión [53] se puede ajustar a una línea recta con respecto a la concentración C del inhibidor:

$$\frac{m_0 - m}{m_0} = a \frac{1}{C} + b \quad [54]$$

La expresión [54] puede escribirse en términos del recubrimiento superficial θ , obteniendo:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = kC \quad [55]$$

La expresión [55] es conocida como la isoterma de Langmuir. Si se obtiene una línea recta al graficar $\text{Log } \theta/1-\theta$ vs. $\text{Log } C$, entonces esta isoterma aplica para los datos obtenidos.

- b) Isoterma de Frumkin (56,57): incluye un parámetro de interacción lateral entre las moléculas adsorbidas de inhibidor (g). Este tratamiento genera la siguiente ecuación:

$$\text{Log } \frac{\theta \cdot C}{1-\theta} = \text{Log } k + g\theta \quad [56]$$

La isoterma se ajusta a una línea recta al graficar $\text{Log } (\theta C/(1-\theta))$ vs. θ

- c) Isoterma de Temkin (56,57): incluye un parámetro de interacción lateral entre las moléculas adsorbidas de inhibidor. La ecuación que se obtiene es de la forma:

$$\text{Log } \frac{\theta}{C} = \text{Log } k + g\theta \quad [57]$$

La isoterma se ajusta a una línea recta al graficar $\text{Log } (\theta/C)$ vs. θ

- d) Isoterma de Flory-Huggins (58): incluye el parámetro x , que mide las moléculas de agua previamente adsorbidas y que han sido desplazadas por una molécula de inhibidor. La correspondiente isoterma se rige por la siguiente expresión:

$$\text{Log } \frac{\theta}{C} = \text{Log } xk + x\text{Log}(1-\theta) \quad [58]$$

Graficando $\text{Log } \theta/C$ vs. $\text{Log } (1-\theta)$ la isoterma se ajusta a una línea recta.

- e) Isoterma de Bockris-Swinkels (54,59): introduce el parámetro n que representa la proporción de la cantidad de moléculas de agua desplazadas por una molécula del inhibidor orgánico que está unida a la superficie metálica. La expresión que describe esta isoterma es:

$$\frac{\Theta}{(1-\Theta)} \frac{[\Theta+n(1-\Theta)]^{(n-1)}}{n^n} = k \quad [59]$$

1.6.1.3 Factores que afectan el desempeño del inhibidor.

1.6.1.3.1 Efecto hidrofóbico.

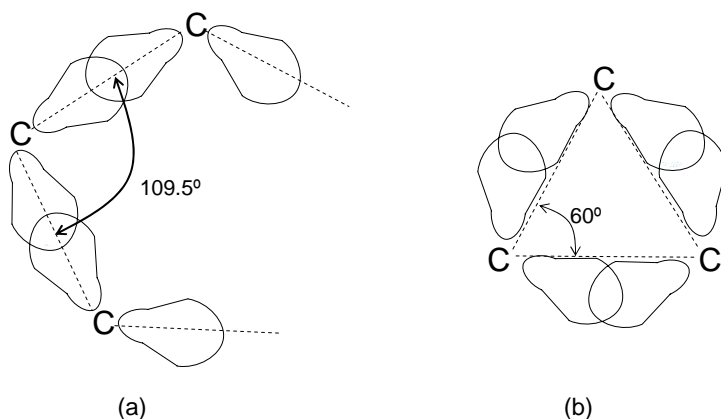
Un compuesto hidrofóbico es aquel que no presenta solubilidad en agua. La presencia de compuestos activos en los grupos hidrofóbicos presentes en el inhibidor de corrosión afectan los enlaces de hidrógeno del agua de la solución. Se ha demostrado que los grupos funcionales polares se adsorben en el metal cuando otra cadena unida a la molécula en estudio contiene un grupo hidrofóbico (2,4,60,61 ,62). También se sabe que los grupos hidrofóbicos de las moléculas libres de inhibidor en solución interactúan con los grupos hidrofóbicos de la molécula adsorbida en la interfase (formación de hemimicelas) (4).

1.6.1.3.2 Efecto estérico.

La adición de un radical libre a un carbono terminal está menos impedida que la adición a un carbono que no es terminal, obteniendo por lo tanto mayor estabilidad en una conformación. Existen factores que determinan la estabilidad de una conformación afectando la actuación de la molécula de inhibidor dando como resultado inhibición pobre. Estos factores están dados por (63):

- Tensión angular: es la desviación a los ángulos de enlace correspondientes a sus orbitales enlazantes. La Figura 21 muestra una comparación para enlaces de carbono.

Figura 21. Tensión angular de (a) unión de átomos de carbono y (b) anillo de ciclopropano.

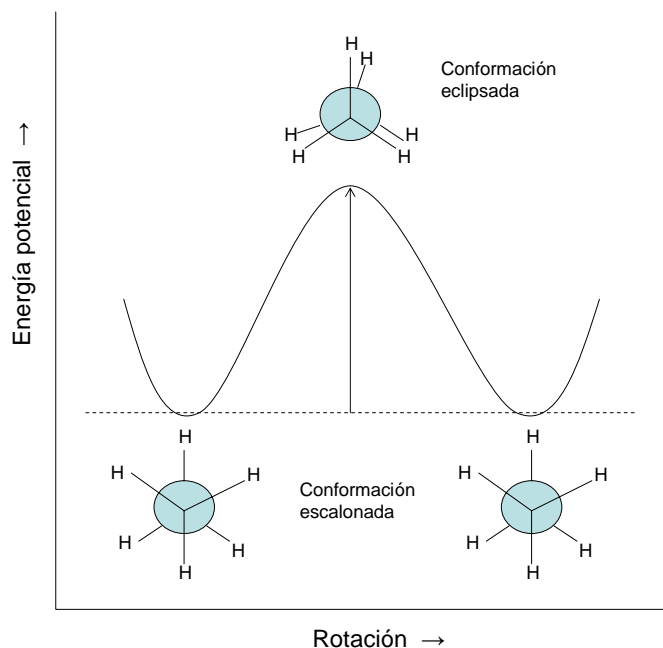


Átomos de Carbono de una cadena abierta o en un anillo muy grande con ángulos de enlace tetrahédricos, hibridación sp^3 . El transape es eficiente y el enlace más firme

Anillo de ciclopropano: no puede tener ángulos de 109.5° . En consecuencia el transape es menor y el enlace es más débil.

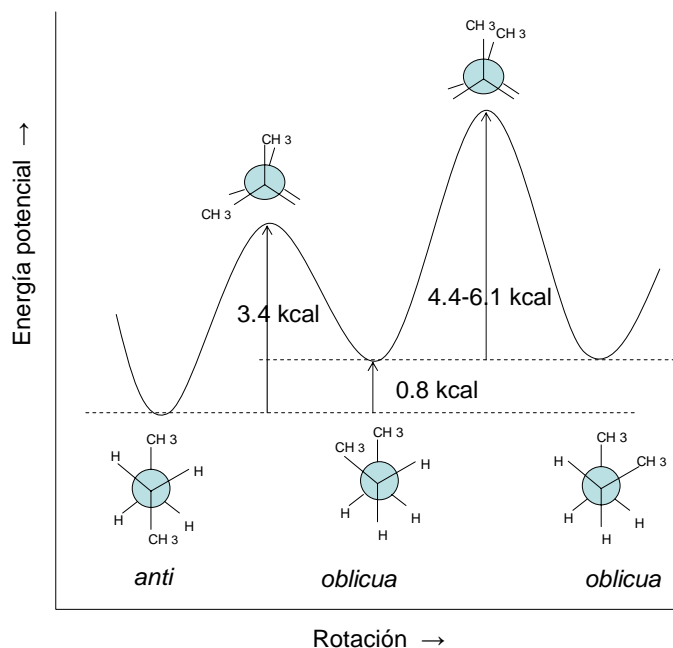
- Tensión torsional: desviación a la conformación escalonada para todo par de carbonos tetrahédricos unidos entre sí. Como ejemplo en la figura 22 se muestran los cambios de energía potencial durante la rotación en torno a un enlace simple carbono-carbono. La inestabilidad relativa de la conformación eclipsada se debe a la tensión torsional.

Figura 22. Cambios de energía potencial debido a la tensión torsional.



- Tensión de Van der Waals (tensión estérica): átomos no unidos pero que apenas se tocan (en distancia casi igual a la suma de sus radios de Van der Waals) se pueden atraer mutuamente. Si se aproximan más, entonces se repelen. En las conformaciones del n-butano, se observa que la *anti* es más estable que la *oblicua*, debido a que en ésta última los metilos se aglomeran, encontrándose a una distancia menor entre sí que la suma de sus radios de Van der Waals, en este caso las fuerzas de Van der Waals son repulsivas y elevan la energía de la conformación, como se observa en la Figura 23.

Figura 23. Cambios de energía potencial durante la rotación del enlace C₂-C₃ de n-butano.



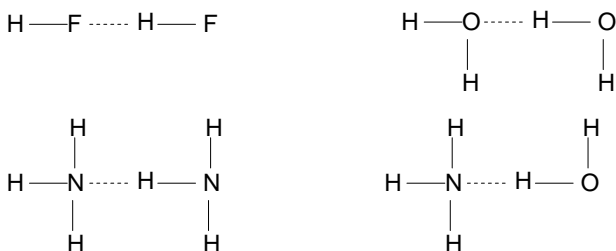
- Interacciones dipolo-dipolo: atracción que ejerce el extremo positivo de una molécula polar por el negativo de otra semejante. Los átomos no unidos buscan posiciones que generen interacciones dipolo-dipolo más favorables, ya sea reduciendo al mínimo las repulsiones dipolo-dipolo o haciendo al máximo sus atracciones correspondientes. El esquema de la figura 24a ilustra el caso para dos moléculas que presentan esta interacción.
- Puente de hidrógeno: un átomo de hidrógeno hace de puente entre dos átomos electronegativos, sujetando a uno con un enlace covalente y al otro, con fuerzas electrostáticas. Para que un puente de hidrógeno sea importante, ambos átomos electronegativos deben ser del grupo F, O, N. La figura 24 b muestra algunos casos donde hay puentes de hidrógeno.
- Otros factores: cualquier par de átomos o grupos de átomos que no están enlazados entre sí pueden interactuar de varias maneras, dependiendo de sus tamaños polaridades, de lo junto que lleguen a estar; estabilizando o desestabilizando una conformación molecular. La conformación más estable considera de manera ideal

todas las posibles combinaciones de ángulos de enlace, ángulos de giro, longitudes de enlace, etc., para buscar el contenido energético más bajo.

Figura 24. Fuerzas dipolo-dipolo y algunas fórmulas mostrando el puente de hidrógeno.



(a) Interacción dipolo dipolo



(b) Puente de Hidrógeno

1.6.1.3.3 Efecto por área, peso y configuración molecular.

Existen compuestos que presentan la misma fórmula molecular pero que son diferentes por la orientación espacial de sus átomos (*estereoisómeros*) (63). La configuración molecular es el arreglo característico que adquieren los átomos de estos compuestos. Existe evidencia del desempeño de un inhibidor de corrosión debido a las características que presentan dependiendo de cuáles átomos, cuántos de ellos y como conforman la molécula, ya que el incremento de la longitud de una cadena en la molécula del inhibidor de corrosión incrementa la eficiencia del mismo (61,63,64).

1.6.1.3.4 Densidad electrónica en el átomo donador.

La densidad electrónica en un átomo indica las regiones en la cuáles es posible encontrar al electrón, siendo de características no uniformes pues es más densa en ciertas zonas donde ésta probabilidad es aún mayor. El incremento en la densidad electrónica del inhibidor mejora la eficiencia de éste debido a que la transferencia electrónica del inhibidor al metal se facilita cuando la molécula inhibidora tiene un par de electrones sin compartir en el átomo donador del grupo funcional. La disponibilidad de electrones π debido a la presencia de varios enlaces o de anillos aromáticos en la molécula de inhibidor facilitará la transferencia del inhibidor al metal (4,61,65-67). El cálculo cuántico es de gran ayuda para el conocer la densidad electrónica π , el orden del enlace, las cargas de los átomos, la fracción de electrones que se transfieren, etc.

1.6.1.3.5 Polarizabilidad de la molécula y electronegatividad

Cuando una molécula con momento bipolar nulo se coloca en un campo eléctrico externo E , el campo desplaza los centros de carga positiva y negativa, “polarizando” la molécula y produciendo en ella un momento bipolar inducido P_{ind} (63):

$$P_{ind} = \alpha E \quad [60]$$

α = constante de proporcionalidad = polarizabilidad (eléctrica) de la molécula

El momento dipolar molecular y la polarizabilidad molecular α , determinan en gran medida las interacciones intermoleculares en moléculas no unidas por enlaces de hidrógeno. La polarizabilidad molecular aumenta con el número de electrones y crece a medida que los electrones están menos sujetos por el núcleo.

Otra característica importante se establece al unir átomos que difieren en su tendencia de atraer electrones (electronegatividad), ya que algunas veces los enlaces tienen la propiedad de ser polares, estableciendo un polo negativo y otro positivo en cada extremo del enlace. Cuanto mayor sea la diferencia en electronegatividad, más polar es el enlace (63,64).

1.6.1.3.6 Grupos Polares.

Los inhibidores orgánicos han sido motivo de estudio debido a que sus moléculas pueden contener grupos funcionales reactivos que son los sitios para que se lleve a cabo un proceso de quimisorción (2,60,61). La fuerza del enlace de adsorción depende tanto de la densidad electrónica en el átomo donador del grupo funcional y de la polarizabilidad de éste. Como ejemplo se puede mencionar que la presencia de grupos funcionales como el amino, el carboxil o el fosfonato, forma un enlace con la superficie metálica que promueve la formación de una película protectora fuertemente adherida en la superficie metálica.

1.6.2 Clasificación de los Inhibidores de corrosión.

En la práctica los inhibidores de corrosión son productos útiles, rentables, de uso ampliamente difundido e incluso se puede recurrir a la realización de un diseño específico para procesos muy particulares. Es por esto que existe una gran cantidad de inhibidores los cuales son necesarios clasificar y estudiar para su buen aprovechamiento. En la literatura (2,4) han aparecido diversas formas de clasificarlos dependiendo del criterio que se esté siguiendo, tal y como se observa en la Tabla 9.

Tabla 9. Clasificaciones más usadas para los Inhibidores de Corrosión.

Por su composición	<ul style="list-style-type: none"> • Orgánicos • Inorgánicos
Por su mecanismo	<ul style="list-style-type: none"> • De Interfase • De Membrana • De Capa difusa • Pasivantes • Neutralizadores • Captadores de Oxígeno
Por su aplicación	<ul style="list-style-type: none"> • De corrosión atmosférica • Para soluciones acuosas • De decapado • Para soluciones alcalinas • Para medios no acuosos
Por el proceso parcial que interfieren	<ul style="list-style-type: none"> • Anódicos • Catódicos • Mixtos
Por sus características químicas	<ul style="list-style-type: none"> • Fuertes • Débiles • Intermedios

1.7 Los derivados de 2-imidazolinas como inhibidores de corrosión.

Los compuestos heterocíclicos son sustancias que contienen un anillo formado por más de un tipo de átomos, estos anillos además de carbono pueden contener nitrógeno, oxígeno y azufre. El núcleo imidazol que se muestra en la figura 25a, es uno de estos compuestos y se encuentra de manera natural en un gran número de sustancias. Algunas de estas sustancias y sus derivados tienen propiedades terapéuticas, por lo que estos compuestos están siendo objeto de estudio en el área de la medicina.

La manera de enumerar el imidazol para su nomenclatura es aplicable a la molécula de 2-imidazolina, ésta última se diferencia por tener un doble enlace menos que el imidazol tal y como se observa en la figura 25b.

Las partes de los derivados de 2-imidazolina se ilustran en la figura 26, donde se distinguen tres componentes (52,68): el *anillo* formado por el grupo imidazol, el sustituyente en la posición 1 conocido también como grupo pendiente, el cuál consiste de una cadena corta de grupo alquilo que contiene al término de ésta un grupo funcional que puede ser OH⁻, NH₂⁻, Cl⁻, etc; y el sustituyente en la posición 2 o cauda, conformada por una cadena larga no necesariamente de grupo alquilo y de naturaleza hidrofóbica.

Figura 25. Estructura de imidazol y de 2-imidazolina.

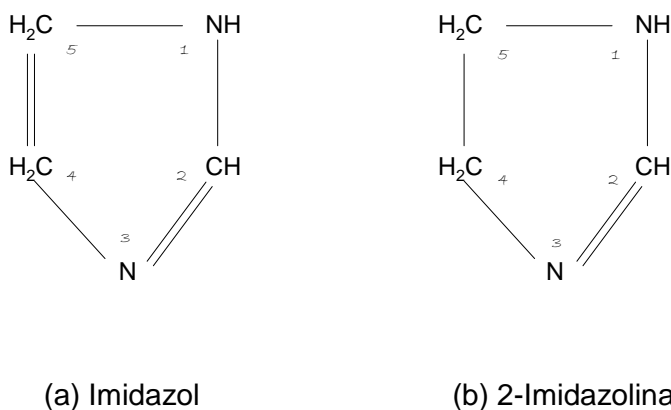
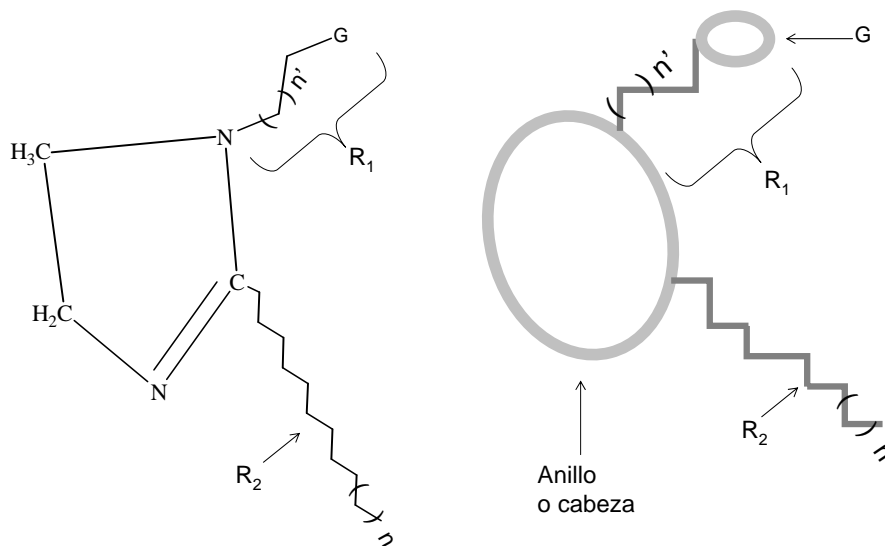


Figura 26. Partes de derivados de 2-imidazolina.



R_1 = Sustituyente en la posición 1, Grupo pendiente

R_2 = Sustituyente en la posición 2, Cauda

G = Grupo funcional

1.7.1 Propiedades físicas (63,69).

- La 2-imidazolina es más soluble en solventes polares que al introducirle derivados 1-alkil o 1-aril
- La 2-metil-2-imidazolina es altamente higroscópica y muy soluble en agua, alcohol y cloroformo. Es ligeramente soluble en benceno, tetracloruro de carbono y éter de petróleo.
- La solubilidad de la 2-R-2 imidazolina en solventes polares decrece al incrementar la longitud del grupo 2-alkilo.
- La 2-undecil-imidazolina solo es ligeramente soluble en agua.
- La introducción de grupos alcohol, amino o ácido sulfónico en 2-imidazolinas incrementan la solubilidad en agua.
- Las 2-imidazolinas que no presentan grupos en la 1a posición son generalmente sólidos

o muy viscosos y aceitosos, al sustituir en esta posición el compuesto es casi siempre líquido.

- El espectro de absorción ultravioleta de 2-imidazolinas muestra la presencia del doble enlace entre el carbón y el nitrógeno

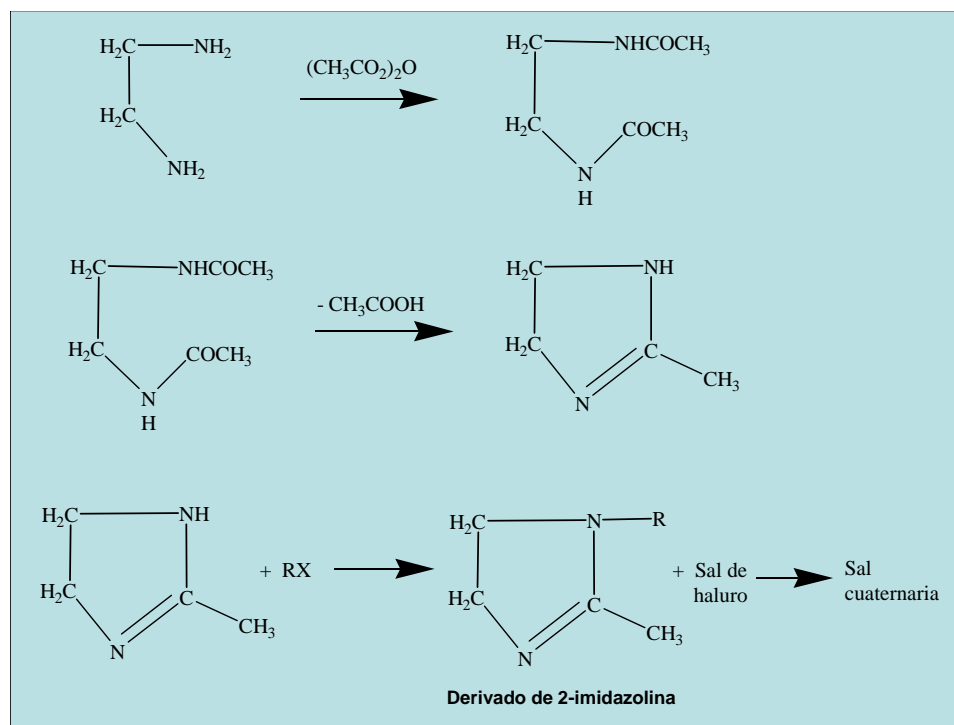
1.7.2 Propiedades químicas (63,69).

- Las 2-imidazolinas forman complejos que se pueden destilar con ácidos orgánicos, preferentemente que contengan 2 moles de ácido en combinación con 1 mol de 2-imidazolina. Las 2-imidazolinas se liberan de tales complejos al ser tratadas con bases fuertes.
- Las sales cuaternarias de 2-imidazolinas pueden prepararse al calentarlas con haluros de alquilo o arilo con o sin solvente: al agregar un haluro de alquilo a 2-metil-2-imidazolina, además del producto de alquilación esperado, se produce el haluro de alquilo de la sal cuaternaria de la 2-metil-2-imidazolina que fue alquilada. La 1,2-dialquil-2-imidazolinas muestran una mejor tendencia a la formación de sales cuaternarias que las 2-alquil-2-imidazolinas, esto sucede cuando el grupo alquilo ya presente en la primera posición es idéntico con el del haluro de alquilo ya adicionado.
- Las 2-imidazolinas son susceptibles a hidrólisis. Algunas han sido hidrolizadas a 1,2-diaminas hasta en un 70 – 80%, esto se ha logrado calentando con ácido clorhídrico concentrado en un tubo sellado o también por reflujo con una solución de hidróxido de potasio al 30%.

1.7.3 Obtención en el laboratorio.

Existe evidencia de la elaboración de 2-imidazolinas desde los experimentos de Hoffman en 1888 (70), encontrando en la literatura varios métodos para elaborar el mismo compuesto en los siguientes años (69). Un método de obtención útil puede ser el descrito por John A. King y Freeman H. McMillan (71), donde además de obtener 2-metil-2-imidazolina en el laboratorio, se establecen subsecuentes reacciones para este compuesto, de donde se obtendrán los derivados de 2-metil-2-imidazolina. Las reacciones que intervienen se muestran en la figura 27.

Figura 27. Obtención de derivados de 2-imidazolina en el laboratorio

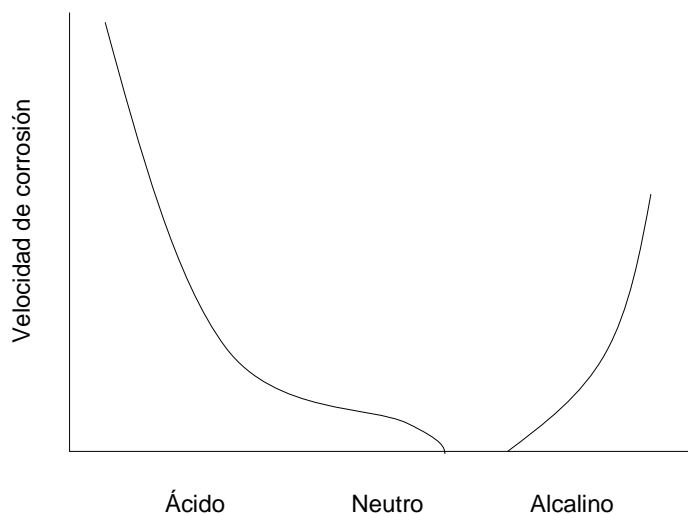


En la figura 27 se muestra la reacción entre etilendiamina y el anhídrido acético, formando diacetiletilendiamina, que por calentamiento pierde ácido acético obteniendo un ciclo con un doble enlace entre un nitrógeno y un carbón (2-metil-2-imidazolina); al ser sometido a un proceso de alquilación se obtiene el derivado de 2-imidazolina, además de la sal del haluro y de la sal cuaternaria de amonio.

1.8 Mecanismos de corrosión.

El efecto de los inhibidores de corrosión es el retardar ya sea la reacción que provoca la disolución anódica del metal, la reacción catódica que libera hidrógeno, o ambas. Esto se puede llevar a cabo mediante diversos mecanismos dependiendo el medio en el que se encuentren. Así, el efecto de la corrosión del hierro será diferente de acuerdo al tipo de solución que puede ser ácida, neutra o alcalina. La figura 28 muestra como en soluciones ácidas la velocidad de corrosión es alta, mientras que en soluciones neutras la velocidad de corrosión decrece debido a la formación de una película protectora en la superficie del hierro, película que se puede disolver al estar en soluciones alcalinas, debido a la formación de aniones de hierro (72).

Figura 28. Efecto del pH de la solución en la velocidad de corrosión del hierro (72).



1.8.1 Mecanismo de la acción del inhibidor en procesos de corrosión en soluciones ácidas.

El desarrollo de inhibidores de corrosión se ha visto frenado debido a que el mecanismo por el cuál estos compuestos químicos actúan no se ha entendido plenamente (68). La evidencia experimental señala que no es posible establecer un mecanismo específico para cierto proceso debido a las circunstancias difíciles en las que operan los inhibidores de corrosión (73):

- Se usan en muy bajas concentraciones (partes por millón).
- Operan en un ambiente complejo
- Experimental mente es difícil reproducir la interfase solución-metal con su naturaleza atomística.

En el proceso de refinación del petróleo, se produce la destrucción del metal del cuál están hechos los aparatos, equipos y tuberías, debido al daño por corrosión. El ácido clorhídrico se ha empleado en esta industria para estimular la transformación del petróleo, logrando disolver parte del estrato sólido que contiene los hidrocarburos y de esta manera facilitando el flujo de compuestos aceitosos o gas a través de las tuberías destinadas a la extracción de estos componentes (74).

La acción de los inhibidores de corrosión en soluciones ácidas producen los siguientes eventos (75):

- Cambios en la doble capa electroquímica: la adición de un inhibidor al sistema representa un cambio en la diferencia de potencial y la adsorción de la molécula del inhibidor en la interfase metal-solución.
- Físicamente se forma una barrera: algunos inhibidores como los sulfoxidos, derivados de acetileno, o sustancias con cadenas de un alto número de átomos de carbono forman multicapas en la superficie metálica. Esta barrera es independiente del tipo de adsorción que se desarrolle entre las moléculas de inhibidor y la superficie metálica. Los enlaces formados debido a una quimisorción, a la interacción de los electrones π , a las uniones de hidrógeno y a cierto tipo de interacciones laterales, pueden presentarse como parte de estas barreras.

- Reducción de la reactividad del metal: los mecanismos de inhibición donde se presenta una reducción de la reactividad del metal, no necesariamente representan un cubrimiento completo de la superficie metálica por el inhibidor adsorbido. En este caso son de importancia el tipo de fuerzas que interactúan y se pueden esperar altas eficiencias cuando se forman enlaces muy fuertes, como pueden ser los enlaces formados por quimisorción.
- Participación del inhibidor en las reacciones electroquímicas parciales: ya sea la reacción anódica que es donde se disuelve el metal, o la reacción catódica que es donde se libera hidrógeno, ambas ocurren mediante varias etapas donde se forman compuestos intermedios adsorbidos en la superficie metálica. El inhibidor de corrosión que se adiciona al sistema puede participar en la formación de compuestos intermedios, promoviendo incluso un decremento en la acción inhibitoria (lo cuál no se desea), ó estimulando la reacción que ocurre en el electrodo dependiendo de la estabilidad del complejo formado en la superficie adsorbida.

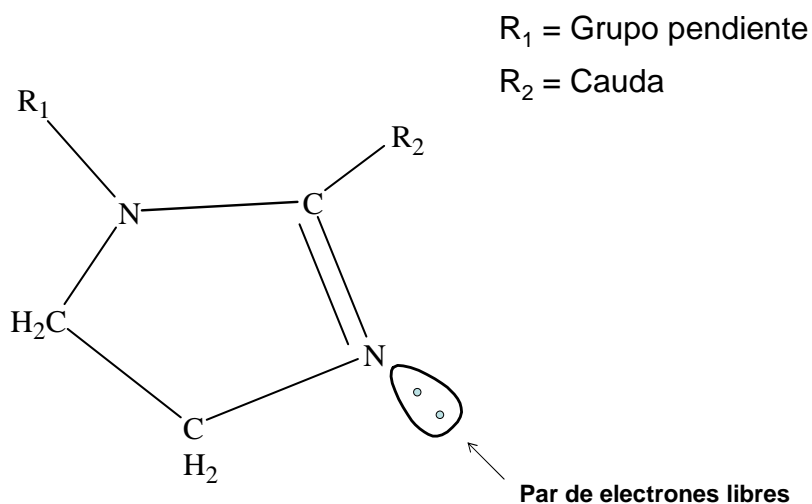
Los problemas relacionados al uso de inhibidores de corrosión en soluciones ácidas pueden ser (75):

- Aceleración de la corrosión al agregar un inhibidor: se puede favorecer la corrosión si los productos de una descomposición del inhibidor promueven este efecto, si la reacción electroquímica parcial favorece este efecto o si el proceso de disolución metálica es provocado por la adición de un inhibidor.
- Penetración de hidrógeno al metal: la acción de los inhibidores en un sistema logra recubrir una parte de la superficie metálica, logrando una disminución del hidrógeno producido. La proporción de hidrógeno molecular en este caso puede reducirse aún más propiciando un incremento en la penetración del hidrógeno al metal.

1.8.2 Situación de la molécula de imidazolina.

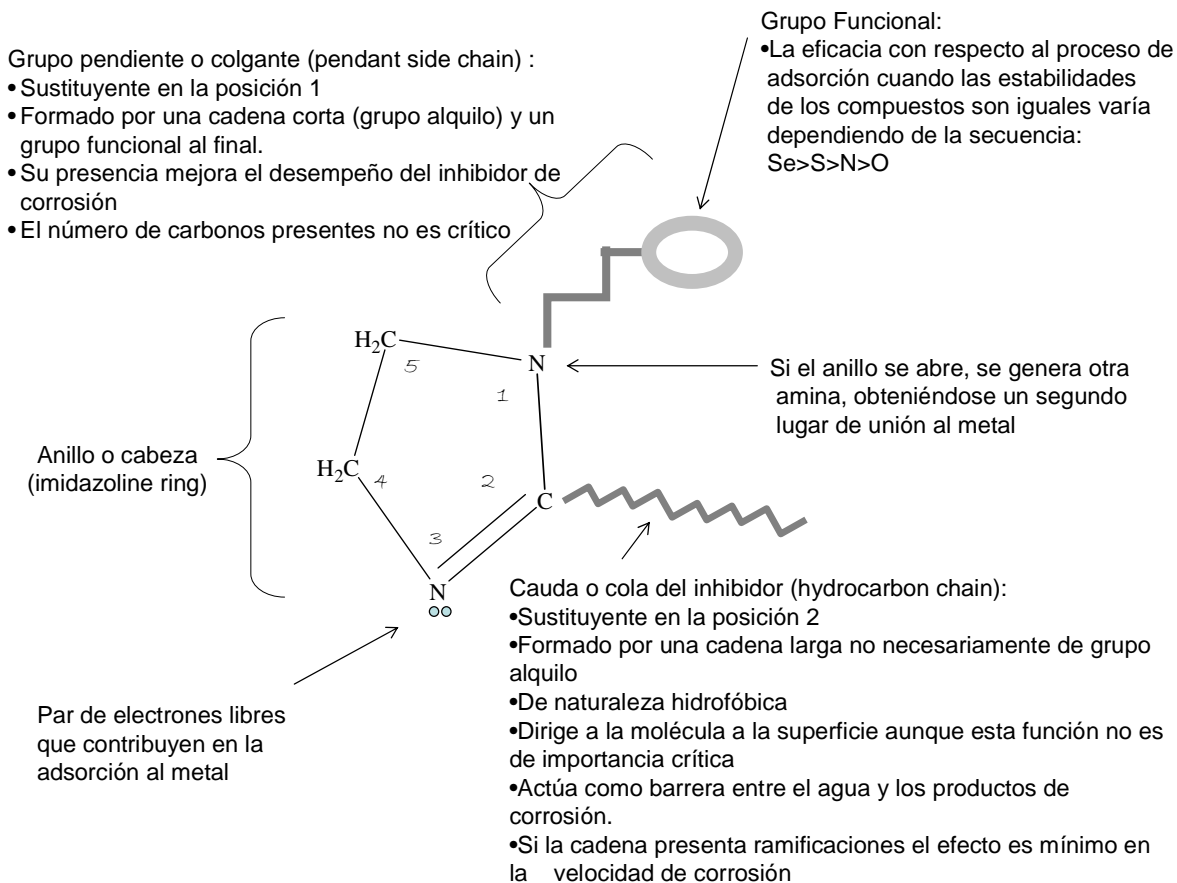
Las teorías que se han propuesto sobre el mecanismo que se desarrolla cuando las imidazolinas actúan como inhibidor de corrosión, atribuyen al par de electrones libres del nitrógeno imínico mostrado en la figura 29, la adsorción de ésta molécula a la superficie metálica (68,76,77).

Figura 29. Par de electrones libres en el derivado de 2-imidazolina.



Otras características que contribuyen en alguna manera a explicar los mecanismos que se han desarrollado se refieren a la actuación de los componentes de la molécula de imidazolina (68,76-78), como se muestran en la figura 30. Debido al origen de algunos términos, se usan las expresiones grupo pendiente y cauda a lo largo de esta tesis al referirse al sustituyente en la posición 1 y al sustituyente en la posición 2, respectivamente.

Figura 30. Características de la molécula de imidazolina que se han tomado en cuenta para el desarrollo de mecanismos.



1.9 Aplicación de la Química Cuántica en los Inhibidores de Corrosión.

El desarrollo de inhibidores de corrosión en la actualidad tiene dos vertientes: uno empírico que es el tradicional, el cuál consiste en probar nuevas sustancias o mezclas de estas, las cuales se sospechan pudieran funcionar como inhibidores de corrosión (78-82).

La segunda opción que se ha visto muy recientemente iniciada gracias al desarrollo de programas de cómputo, es por medio del estudio de la estructura molecular del inhibidor de corrosión y la interacción existente entre éste, el electrolito y el metal a proteger.

Por la naturaleza del enlace entre las moléculas unidas a la superficie se ha mencionado que la adsorción puede ser ya sea física o electrostática y quimisorción. Siendo la quimisorción la preferida por la fuerza de su enlace, ha sido objeto de gran estudio en los últimos años (73,76,83,84). Los primeros modelos de quimisorción aparecen en los años cincuentas, cuando Pauling propone usar un modelo simple de 2 electrones para calcular la energía de enlace entre dos especies. En 1963, Tanaka y Tamaru encontraron que en general algunos metales son reactivos y otros no. Los metales reactivos tienden a formar enlaces fuertes para varias moléculas unidas a una superficie. En 1981, Flores muestra que la interpretación de Tanaka es incorrecta retomando el modelo de Eley's; pero en 1989 Parr y Yang proponen un análisis donde las correlaciones de Flores y Tanaka son tomadas en cuenta, este análisis parte de la Teoría de Densidad Funcional (85), de donde se obtienen las funciones que muestran la capacidad de una molécula o de una superficie para compartir electrones cuando la molécula está cercana a la superficie, estas funciones son conocidas como funciones de Fukui (86).

Las funciones de Fukui miden como el potencial químico de la molécula y la superficie cambia al acercarse la molécula a la superficie. Físicamente, cuando la molécula se aproxima a la superficie la presencia de orbitales vacíos en la molécula facilitan a la superficie la pérdida de carga. En 1975, Fukui analizó estas ideas en detalle para la interacción de dos especies A y B, y observó que la principal estabilización ocurre cuando el orbital molecular ocupado más alto (highest occupied molecular orbital) HOMO en A interactúa con el orbital molecular más bajo desocupado (lowest unoccupied molecular orbital) LUMO en B, y viceversa. El hecho de que unos pocos orbitales permitan la

principal forma de estabilización, nos lleva a una específica orientación de interés, porque solamente se logran fuertes interacciones cuando los orbitales “clave” se traslapan (52).

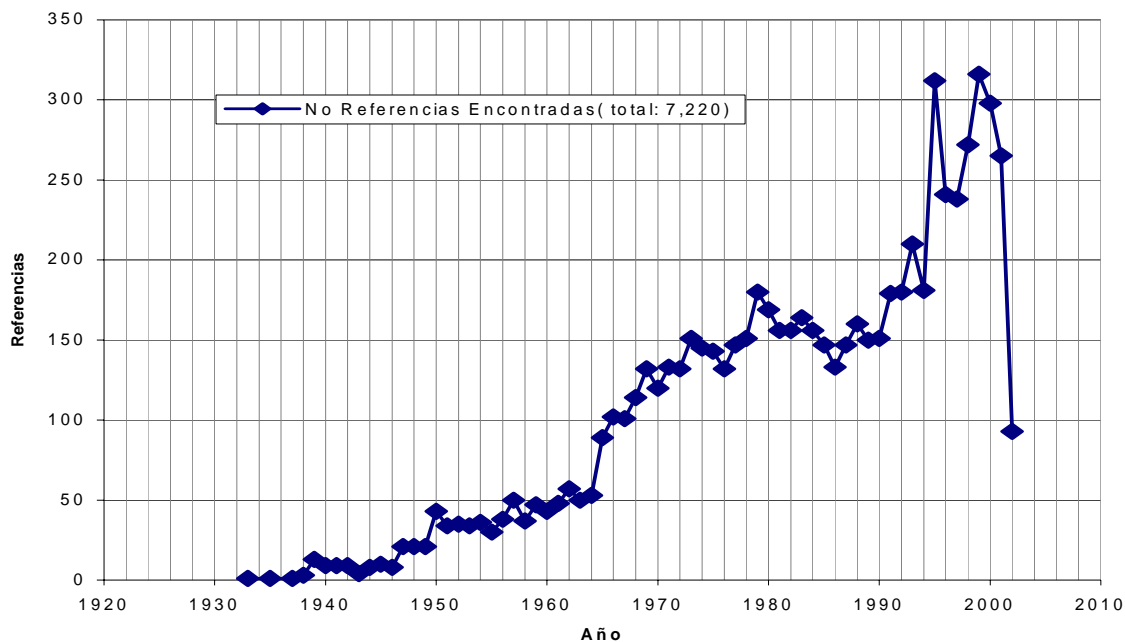
El cálculo de propiedades termodinámicas, de propiedades teóricas de diversas estructuras, así como de la estimación de las diferencias de energías entre estados de una gran cantidad de moléculas, se realiza tomando en cuenta la mecánica molecular y la mecánica cuántica. La aplicación de las leyes de la mecánica cuántica a la química, nos lleva a conocer la información teórica de las moléculas en estudio: este tratamiento se basa en la ecuación de Schrödinger donde la molécula es descrita mediante un tratamiento directo en su estructura electrónica y que se subdivide en *métodos semiempíricos* y en *métodos ab initio*. Los métodos semiempíricos ignoran o aproximan algunas de las integrales hechas por la ecuación de Schrödinger, en su lugar se introducen datos experimentales. Los métodos ab initio utilizan la *aproximación de campo autoconsistente de HartreeFock (HF-SCF)* para resolver la ecuación de Schrödinger. El uso de éste método aumenta el nivel de teoría y la precisión de los datos (85).

El desarrollo de estos métodos ha dado como consecuencia que diferentes investigadores usen estas herramientas teóricas en el estudio de la corrosión controlada por inhibidores de corrosión con buenos resultados (77,87-94).

1.10 Importancia de los derivados de 2-imidazolinias

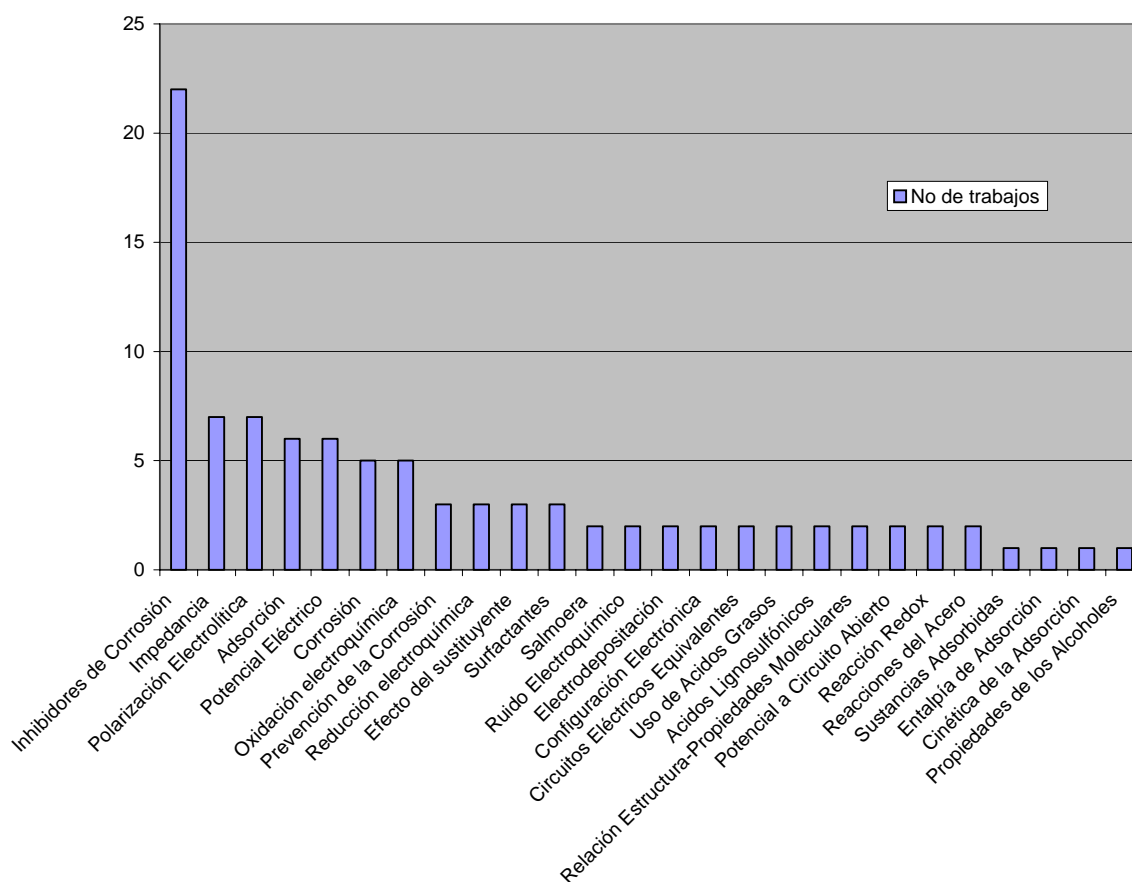
De acuerdo a los resultados obtenidos (Scifinder, 26 de Junio, 2002) con la base de datos de CAPLUS, CHEMCATS, MEDLINE, CHEMLIST, REGISTRY y CASREACT, se encontró que las imidazolinias se han estudiado de manera creciente en los últimos años tal y como se puede apreciar en la Figura 31. En dicha figura se observa un incremento en los trabajos realizados a mediados de los años 60's, seguido por los años 70's y 80's donde se mantiene este auge por conocer mas sobre estos compuestos; pero en una etapa que comienza a fines de los 90's y hasta el año 2002, se observa que el interés por las imidazolinias sigue creciendo aun más y de manera sostenida.

Figura 31. Trabajos sobre imidazolinias que se han realizado.



De los 7220 trabajos encontrados, se puede identificar que las imidazolinas se estudian en diversas áreas, siendo los compuestos heterocíclicos y la farmacología las áreas que abarcan cerca del 30% de su estudio, esto se debe a que los derivados de 2-imidazolina presentan buenas cualidades para el tratamiento de hipertensión, regulación de presión sanguínea, control de secreción de insulina, tratamiento de numerosos problemas de regulación cerebral como depresión, neurodegeneración, etc (95-98). Otras áreas son: agentes de actividad superficial, detergentes, química orgánica, pinturas, tintas, textiles, plásticos, electroquímica, etc. El 33% de los estudios sobre imidazolinas en el área de electroquímica se realizan en el área de inhibidores de corrosión. Esto se muestra en la figura 32.

Figura 32. Áreas de trabajo de imidazolinas dentro de la electroquímica.



1.10.1 Aportación de varios investigadores en el estudio de derivados de 2-imidazolina como inhibidores de corrosión.

Se atribuye a Hoffman la obtención de la imidazolina en 1888 (70), dando inicio a que otros investigadores mostraran interés en la obtención de estos compuestos mediante diferentes métodos, por lo que para el año 1954 ya existían diversas formas de elaborarlo en el laboratorio (69).

El uso de inhibidores de corrosión comienza mucho antes del desarrollo de imidazolininas: se sabe que desde la edad media se usaban productos de origen orgánico como levaduras y harinas para retardar la corrosión de artículos metálicos en medio ácido. En la Unión Soviética se utilizaban extractos de plantas en ácidos diluidos para disminuir la corrosión en medio ácido de los metales (99). A finales de los años treinta y en la década de los cuarenta los inhibidores comenzaron a ser usados en ácido clorhídrico no sólo para la remoción de escamas y limpieza del acero, sino también para la extracción de petróleo crudo en depósitos de roca carbonatada, así como para la limpieza de calentadores y de metales oxidados. A mediados del siglo pasado compuestos como los nitritos, cromatos, fosfatos y otras sales, se adicionaban al agua y a otras soluciones electrolíticas neutras para retardar el proceso corrosivo (99), pero el uso de tales compuestos se ha visto disminuido debido a las recientes regulaciones ambientales, donde se favorece el uso de inhibidores de origen orgánico en diversas áreas de uso industrial (4,100).

El interés por el uso de inhibidores de corrosión que contienen imidazolininas se observa desde el inicio de la década de los setentas, primero mediante trabajos patentados como es el caso del presentado por Le Boucher, donde se revisa el mecanismo de reacción de compuestos destinados a su uso como agentes protectores contra la corrosión metálica (101). Entre otros trabajos que aparecen en esa época están los realizados por Kataoka, quien estudia los mecanismos de reacción de varias imidazolininas (102), Rasp reporta el uso de imidazolininas en sistemas anticongelantes (103) y Redmore observa el efecto del grupo fosfato unido a la imidazolina (104).

A finales de los setentas comienzan a aparecer trabajos que ya no estaban necesariamente patentados, como los estudios realizadas por Donnelly sobre eficiencia y

resonancia de los inhibidores de corrosión (61), mientras que Beger y su grupo estudian el fenómeno de adsorción de derivados de 2-imidazolinas en medio ácido (105).

En la década de los ochentas los investigadores incorporan técnicas electroquímicas como es el caso de Dupin al correlacionar lo obtenido por voltametría con la estructura molecular del inhibidor de corrosión (106) y Martin, polarizando un electrodo de acero en salmuera conteniendo azufre (107). Otra aportación importante en esta década es la hecha por Pebere, quien estudia la película inhibidora que forman las imidazolinas a partir de la técnica de impedancia y elabora isothermas de adsorción a partir de la eficiencia obtenida (19).

En los noventa Melissa y Wang incorporan la química cuántica al estudio de imidazolinas y su uso como inhibidor de corrosión (108, 109), mientras que Kinsella observa el comportamiento de estos compuestos usando ruido electroquímico (9). A partir del año 2000 y a la fecha, aún se busca un mejor entendimiento de la actuación de estos compuestos, por lo que el mecanismo de reacción, el concepto de adsorción, el efecto de la cauda y el grupo pendiente, así como el efecto de la temperatura y las isothermas de adsorción que representan un sistema son entre otros parámetros, elementos importantes en el estudio del efecto inhibidor de las imidazolinas (16,18).

La industria del petróleo como un caso particular, se ha beneficiado del uso de estos compuestos tomando en cuenta que los compuestos de origen orgánico, que contienen nitrógeno y que presentan un peso molecular mayor a 200, son efectivos inhibidores de corrosión. Se sabe también que las imidazolinas sustituidas con nueve átomos de carbono en la cadena hidrofóbica y dos grupos aminoetil en el grupo pendiente son los inhibidores más efectivos a temperaturas entre 25 y 60 °C (110). La concentración crítica de estos inhibidores donde la velocidad de corrosión es retardada a los más bajos valores depende del tamaño de la cauda, teniendo un valor mínimo de 9 o mayor a 17 átomos de carbono. Esta concentración crítica también depende del tamaño del grupo pendiente que requiere un valor mínimo de 2 aminoetilos (110). Sin embargo, los compuestos de imidazolina no son efectivos en la prevención de ataque localizado específicamente en la producción de gas amargo (alto contenido de H₂S) porque la formación de polisulfuro acelera la corrosión (111), siendo la solución el uso de ácidos grasos que contiene aminas con cadenas lineales de 12 a 14 carbonos (112).

La síntesis y propiedades de las imidazolininas a partir de ácidos grasos siguen aún desarrollándose por algunos investigadores (113) y autores como Ramachandran buscan explicar de manera teórica lo que ocurre en la interfase metal solución (73), pero aún prevalece la falta de entendimiento en la actuación de estos compuestos porque en la literatura encontrada normalmente se describen ciertas moléculas de imidazolina en situaciones muy particulares. Un estudio sistemático que tome en cuenta las funciones de los componentes básicos de la molécula de imidazolina aún no ha sido reportado en la literatura, y la electroquímica tiene mucha información que aportar para un mejor entendimiento en el desarrollo de inhibidores de corrosión.

1.11 Consideraciones Económicas.

La importancia del estudio de la corrosión obedece tanto al beneficio tecnológico que se puede obtener así como del económico, pues este representa enormes cantidades de dinero en la economía de un país. Algunos datos del costo de la corrosión en algunos países se muestran en la tabla 10. La información mostrada se pueden resumir en que el costo de corrosión representa del 2 al 4 % del producto nacional bruto (PNB) anual para estos países (3,6,114,115).

En México no existe un reporte del costo de corrosión por año, un estimado podría obtenerse al manejar el 4 % del producto interno bruto anual o del producto interno bruto que se reporta por sector industrial o gran división (INEGI), obteniendo de la segunda forma más información por el tipo de industria.

Tabla 10. Costo de la corrosión.

Año	País	Costo, en miles de millones de dólares	% de PNB
1969	URSS	6.7	2.0
1969	Gran Bretaña	3.2	3.5
1973	Australia	0.55	1.5 – 3.0
1974	URSS	18.85	4.1
1975	EUA	70.0	4.2
1986	EUA	160.0	4.2
1986	China	--	4.0
1999	Australia	14.0	--
2002	EUA	276	3.1

Se sabe que una parte del costo de corrosión puede evitarse (3,6), por lo que en algunos países ya se trabaja en el manejo de esta información (4,116) e incluso ya se proponen modelos matemáticos para tener siempre los mismos criterios en la determinación de los costos de corrosión (117).

Debido a que los inhibidores representan una de las formas de control de la corrosión y que su uso minimiza el costo de corrosión, la aplicación de estos compuestos se ha visto incorporada en las siguientes industrias (4):

- Refinerías y plantas petroquímicas
- Transformación primaria de petróleo
- Transformación secundaria de petróleo
- Ductos transportadores de petróleo
- Perforación en la industria del petróleo
- Agua potable
- Agua de enfriamiento
- Sistemas de desalinización
- Industria automotriz

- Recubrimientos orgánicos
- Calentadores de agua
- Control de corrosión microbiológica
- Papel y sus derivados
- Productos químicos para agricultura
- Sistemas de refrigeración
- Acero en hormigón armado

En la actualidad, la situación económica del mundo obliga a disminuir los costos de corrosión, es por esto que la industria prefiere recurrir al uso de materiales económicos y disponibles, aunque presenten cierta susceptibilidad al daño por corrosión. Para resolver el problema del daño por corrosión, la estrategia consiste en recurrir al uso de inhibidores de corrosión. Esto se muestra en la Tabla 11 para el caso de Estados Unidos, donde se observa un fuerte incremento en el uso de estos compuestos en los últimos 40 años (118). Los pronósticos además han considerado que para el año 2000 se debió alcanzar los 7.1 miles de millones de dólares por el uso de estos productos, debido a las estrictas normas en cuanto al manejo de algunos productos químicos como es el caso de los cromatos, cuyo uso está siendo prohibido y por los tanto deben ser sustituidos por otras tecnologías (119).

Tabla11. Uso de Inhibidores de corrosión en EUA.

Año	Inhibidores de corrosión, en millones de dólares
1963	50.0
1982	600.0
1998	1,200.0
2000*	7,100.0

*Estimado

1.12 Objetivo

Estudiar sistemáticamente diferentes moléculas de imidazolina modificando el grupo pendiente, obteniendo los diferentes parámetros electroquímicos como pueden ser las pendientes Tafel, la resistencia de polarización, el cambio de los valores de capacitancia y constante de tiempo de la doble capa entre otros. Esto se obtendrá aplicando técnicas electroquímicas como lo son la voltametría, la impedancia y el ruido electroquímico para establecer el desempeño de estas moléculas como inhibidores de corrosión para acero al carbón en un medio ácido.

1.13 Hipótesis

La reactividad química de la molécula de imidazolina es afectada notablemente en el grupo pendiente de acuerdo al estudio teórico. Por lo tanto, la respuesta electroquímica se esperaría que cambie también en base al grupo pendiente y esto se observará en función de los parámetros electroquímicos, como pueden ser el valor de la capacitancia de la doble capa para impedancia y el índice de localización del ataque para ruido electroquímico entre otros parámetros.

Capítulo 2

Desarrollo Experimental

2.1 Materiales.

El material usado para ésta investigación fue acero al carbón 1018. Este material es muy usado en las tuberías que usa la industria petrolera, por lo cuál ha sido objeto de varios estudios con inhibidores orgánicos debido a la gran necesidad de proteger los severos daños por corrosión en el interior de estos tubos (18,35). Para el desarrollo de los experimentos electroquímicos se elaboró un electrodo que consiste en montar tres piezas de acero al carbón en resina las cuáles previamente han sido unidas a un cable de cobre por separado para lograr la conducción eléctrica en cada una de ellas. Los tres cables fueron introducidos a un tubo Nalgene y entonces se colocaron los metales en el molde donde se agregaría la resina. Después de endurecida la resina, las piezas de acero al carbón fueron pulidas con lija de SiC de número 600. La figura 33 muestra esquemáticamente el electrodo descrito, mostrando las tres piezas de acero al carbón con un área de 1 cm^2 cada una de ellas. El detalle del electrodo se observa en la Figura 34, donde se observan los tres contactos eléctricos para cada metal. Este electrodo se elaboró en varias ocasiones para la verificación de los experimentos electroquímicos.

Figura 33. Representación esquemática del electrodo de tres metales.

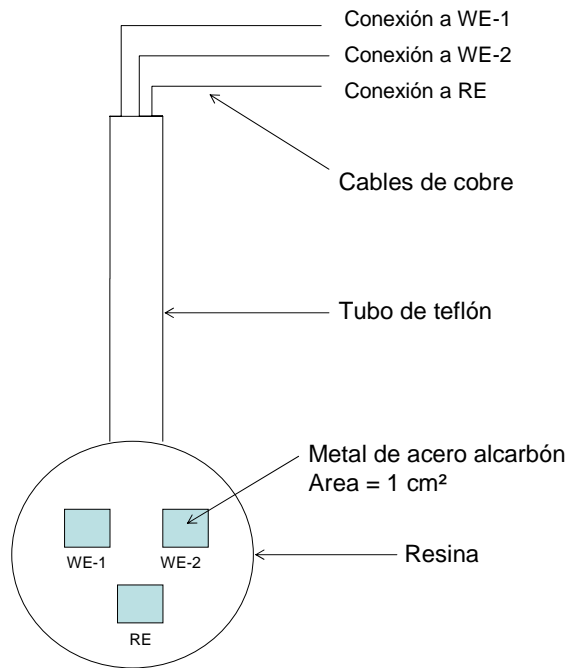
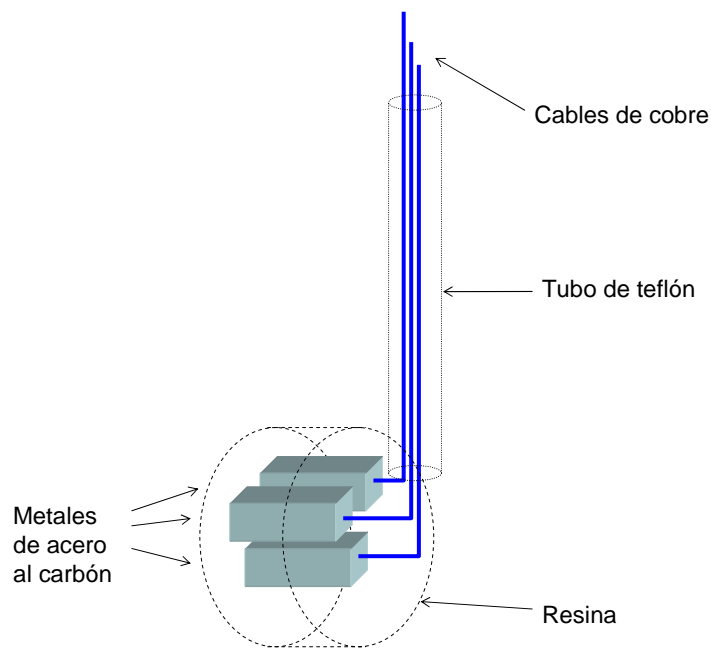


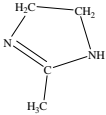
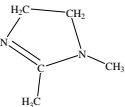
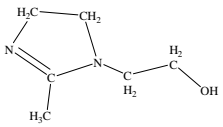
Figura 34. Detalle del electrodo de tres metales.



2.2 Preparación de electrolitos.

Los electrolitos usados se muestran en la tabla 12. Para preparar éstas soluciones se utilizó ácido clorhídrico concentrado de la marca Aldrich y agua desionizada. Las diferentes imidazolinas empleadas fueron preparadas en el laboratorio y su síntesis se describe en la sección 2.3. En la tabla 12 se indica la concentración de las imidazolinas en molaridad (M) y en partes por millón (ppm). En este trabajo se busca conocer el desempeño del compuesto y llevar una relación molécula-gramo, siendo entonces la unidad el *mol*, por lo que el uso de unidades molares es el más adecuado. Por comparación, se indica su equivalencia en partes por millón.

Tabla 12. Soluciones electrolíticas.

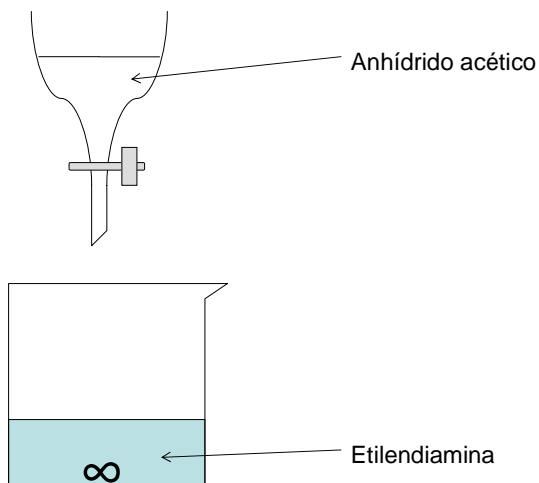
Solución	Fórmula	Concentración
Ácido Clorhídrico	HCl	0.5 M
Ácido Clorhídrico + 2-metil-2-imidazolina 	HCl + C ₄ H ₈ N ₂	0.5 M + 1 mM, 2.5 mM, 5 mM, 7.5 mM, 10 mM, 12.5 mM ó 84.1 ppm, 210.3 ppm, 420.6 ppm, 630.9 ppm, 841.2 ppm, 1051.5 ppm
Ácido Clorhídrico + N-metil-2-metil-2- imidazolina 	HCl + C ₅ H ₁₀ N ₂	0.5 M + 1 mM, 2.5 mM, 5 mM, 7.5 mM, 10 mM, 12.5 mM ó 98 ppm, 245ppm, 490 ppm, 735 ppm, 980 ppm, 1225 ppm
Ácido Clorhídrico + N-(2-hidroxietil)-2-metil-2- imidazolina 	HCl + C ₆ H ₁₂ N ₂ O	0.5 M + 1 mM, 2.5 mM, 5 mM, 7.5 mM, 10 mM, 12.5 mM ó 128 ppm, 320 ppm, 640 ppm, 960 ppm, 1280 ppm, 1600 ppm

2.3 Obtención de derivados de 2-imidazolinas en el laboratorio.

2.3.1 Obtención de 2-metil-2-imidazolina.

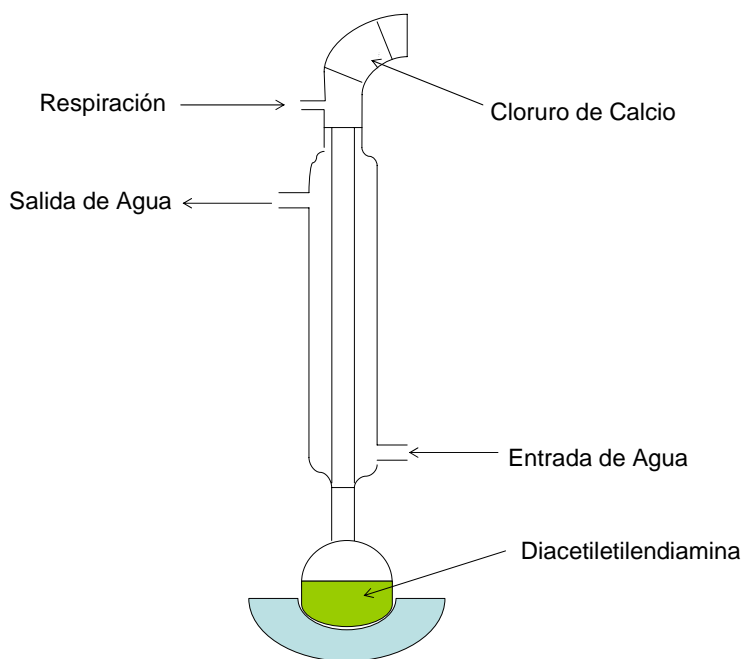
Desde el siglo XIX existe en la literatura información para la obtención de imidazolinas en el laboratorio (70). A mediados del siglo XX, ya se contaba con diversos métodos los cuáles varían entre los reactivos iniciales hasta la pureza final (69). En éste proyecto se ha utilizado el método descrito por King y McMillan (71), donde se pueden obtener altas purzas partiendo de reactivos como anhídrido acético y etilendiamina comerciales. El primer paso en ésta técnica requiere de la reacción entre éstos dos compuestos la cuál debe realizarse gota a gota y con agitación constante durante un periodo largo de tiempo debido al fuerte calentamiento que se observa desde la adición de la primera gota de anhídrido acético a la etilendiamina. La figura 35 muestra el dispositivo que puede ser usado para que se lleve a cabo ésta reacción. Al terminar la reacción entre el anhídrido acético y la etilendiamina, se observan cristales en forma de aguja de color blanco: este producto corresponde a las sales de diacetiletildiamina, que deben ser puestos en reflujo.

Figura 35. Mezcla anhídrido acético-etilendiamina.



Los cristales obtenidos se transfieren a un matraz de bola para iniciar la operación de reflujo como el que se muestra en la figura 36, donde los cristales deberán permanecer en ebullición por 2 horas. Al final de ésta operación, se puede comprobar que los cristales todavía en forma de aguja, presentan un punto de fusión de 174-174.5° C, se disuelven en alcohol etílico y precipitan en éter, por lo que éstos cristales corresponden a la diacetiletildiamina como lo describe la literatura (120,121).

Figura 36. Reflujo de sales de diacetiletildiamina.



Para la obtención del anillo de imidazolina, las sales de diacetiletildiamina obtenidas del reflujo deberán destilarse con una pequeña cantidad de polvo de magnesio a una temperatura de 310-315° C. En este proceso que se muestra en la figura 37, se observan vapores muy débiles y el producto destilado son nuevamente cristales de color blanco ligeramente amarillos. Los cristales obtenidos presentan punto de fusión de 103° C después de la primera recrystalización y corresponden al compuesto 2-metil-2-imidazolina. Las reacciones que intervienen desde la mezcla de anhídrido acético con etilendiamina hasta la formación del 2-metil-2-imidazolina se muestran en la Figura 38.

Figura 37. Dispositivo de destilación empleado para la obtención de 2-metil-2- imidazolina.

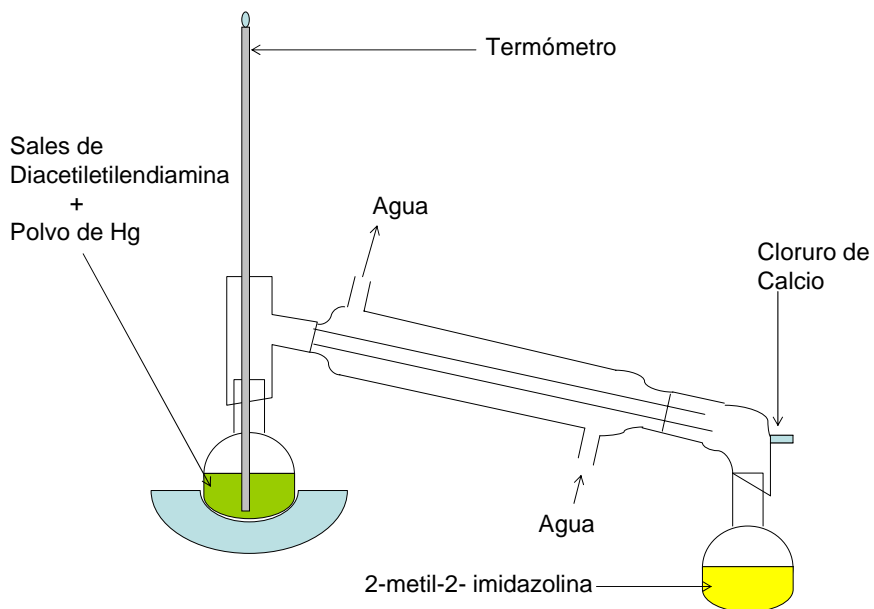
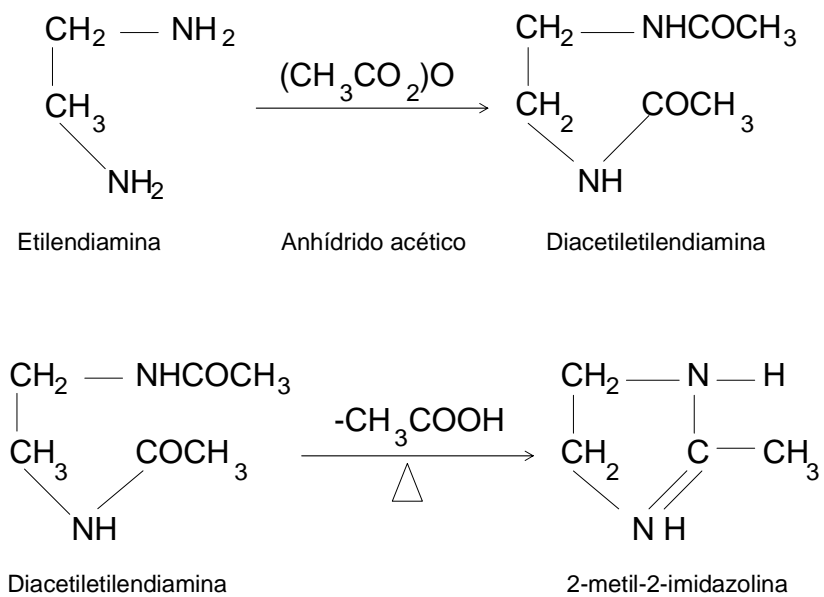


Figura 38. Obtención de 2-metil-2-imidazolina.



2.3.2 Obtención de N-metil-2-metil-2-imidazolina.

Este compuesto se obtiene a partir de 2-metil-2-imidazolina y yoduro de metilo. Para lograr ésta reacción es necesario primero disolver el 2-metil-2-imidazolina en benceno. Esta reacción debe hacerse con agitación y se puede utilizar un dispositivo igual al de la figura 35. Se debe tener precaución al adicionar yoduro de metilo debido a que es un líquido muy volátil a temperatura ambiente. Al terminar la reacción, se observa la presencia de dos fases: una sólida de color amarillo y otra líquida transparente.

El producto obtenido deberá permanecer en reflujo durante 2 horas, para esto se puede utilizar un dispositivo similar al de la figura 36. Al finalizar la operación de reflujo, se observa que el producto consta de 2 fases. Mediante un secado en vacío se logra separar la fase transparente de la amarilla, la cuál se vuelve sólida. Una vez que se tiene sólo la fase sólida, se debe recrystalizar con alcohol etílico, observando aquí que el producto se vuelve anaranjado.

Para asegurar que el producto obtenido es el que se busca, los cristales pueden ser analizados mediante pruebas de cromatografía de gases y espectrometría de masas. La primera técnica se usa en la separación, identificación y medida de los componentes de una mezcla. Se basa en la diferencia de velocidades de migración de los componentes de una mezcla, al ser arrastrados por un gas inerte a través de un tubo relleno de un material adecuado. En la espectrometría de masas se lleva a cabo un bombardeo de las moléculas con un haz de electrones energéticos, que las ionizan y rompen en muchos fragmentos, algunos de los cuales son iones positivos. Cada tipo de ion tiene una razón particular de masa a carga (m/e). La carga es 1 para la mayoría de estos iones, de manera que $m/e = 1$. Un diagrama que ilustra las intensidades relativas de las señales que corresponden a los diversos valores m/e se denomina espectro de masas, muy característico de un compuesto en particular (63).

De acuerdo al resultado de cromatografía de gases y espectrometría de masas que se observa en la Figura 39, el producto corresponde al N-metil-2-metil-2-imidazolina.

Las reacciones que intervienen en éste proceso se muestran en la Figura 40.

Figura 39. Cromatografía de gases y espectrometría de masas para la obtención de N-metil-2-metil-2-imidazolina.

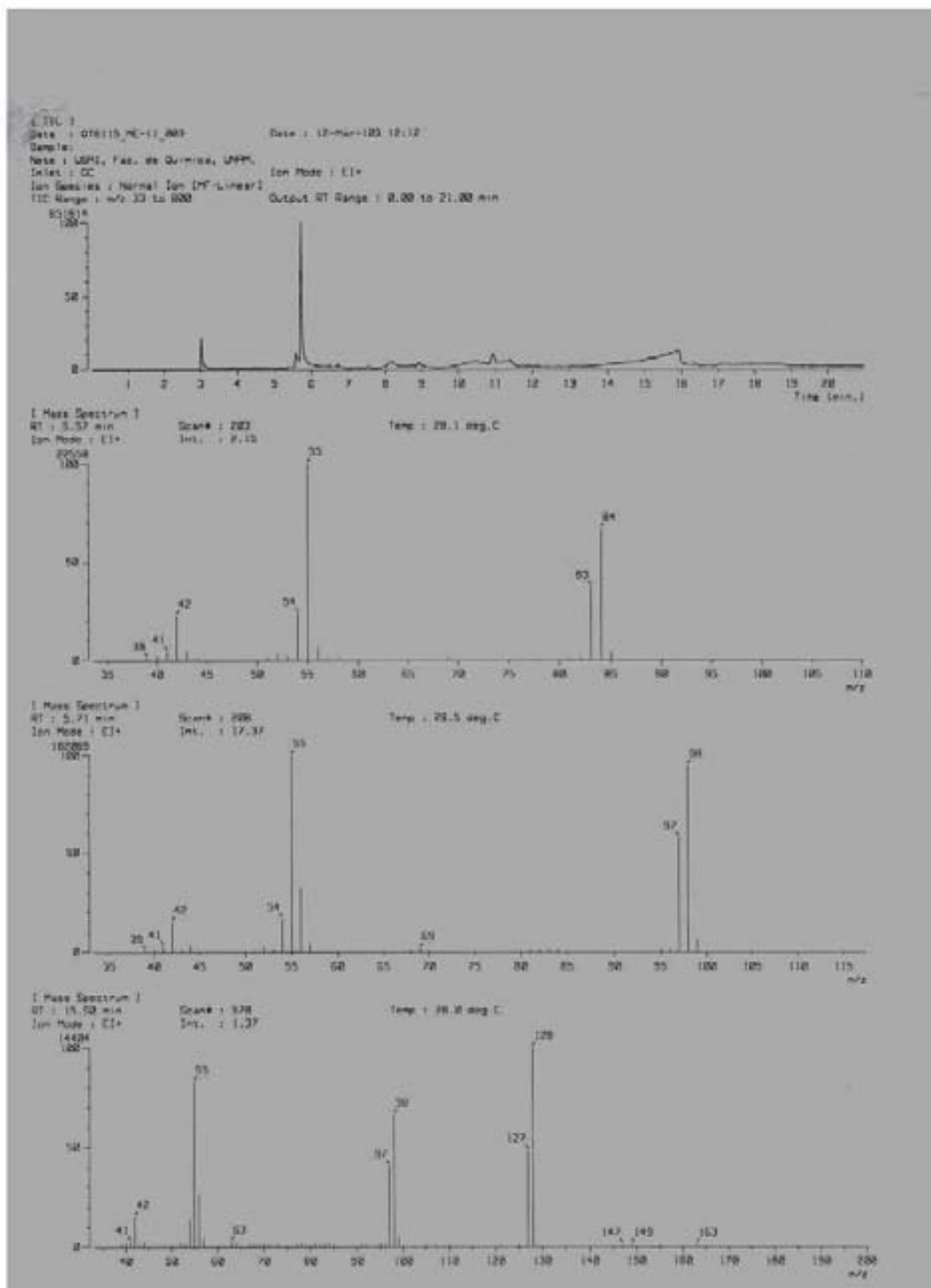
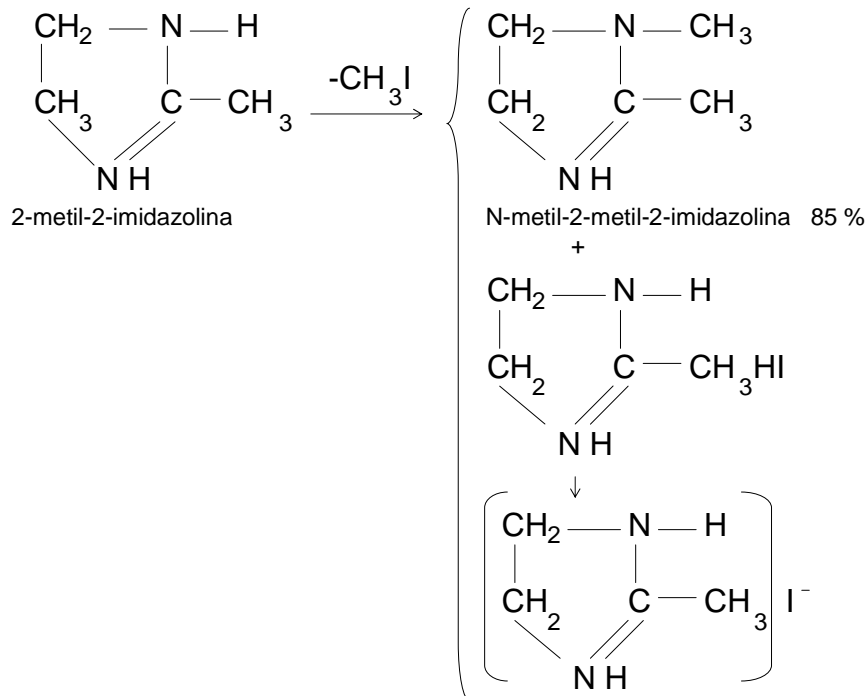


Figura 40. Obtención de N-metil-2-metil-2-imidazolina.



2.3.3 Obtención de N-(2-hidroxiethyl)-2-metil-2-imidazolina.

El proceso de obtención de este compuesto es similar al anterior, siendo los reactivos 2-metil-2-imidazolina y yodoetanol. La adición de yodoetanol ha sido reportada en la literatura para la incorporación del radical que contiene dos carbonos y el grupo hidroxilo (105). Primero se disuelve el 2-metil-2-imidazolina en benceno, con los cuidados ya mencionados. Al adicionar el yodoetanol, se debe realizar con los cuidados necesarios para evitar que se escape, pues es volátil a temperatura ambiente. Al terminar la reacción, se observa de manera similar al caso anterior la presencia de dos fases: una sólida de color amarillo y otra líquida transparente. La operación de reflujo puede hacerse como la mostrada en la Figura 36 durante un periodo de 2 horas y el secado en vacío se separará la fase transparente dejando sólo la amarilla, la cuál tiende a colorearse tenuemente de café-

rojizo. Este producto se purifica mediante la ebullición una vez que se ha dejado el tiempo suficiente para eliminar el benceno por completo en vacío.

Para separar los compuestos obtenidos se recurre a la cromatografía en placa fina y a la cromatografía en columna.

Cromatografía en columna y en placa fina.

La cromatografía es un método de separación que depende de la distribución diferencial de los componentes de una mezcla entre una fase móvil y una fase estacionaria. La fase estacionaria puede ser ya sea en forma de una columna empacada (cromatografía en columna) a través de la cuál a la fase móvil se le facilita el paso o en la forma de una capa delgada adherida a un material donde se respalda (cromatografía en capa fina), donde la fase móvil logra el ascenso por acción capilar (123).

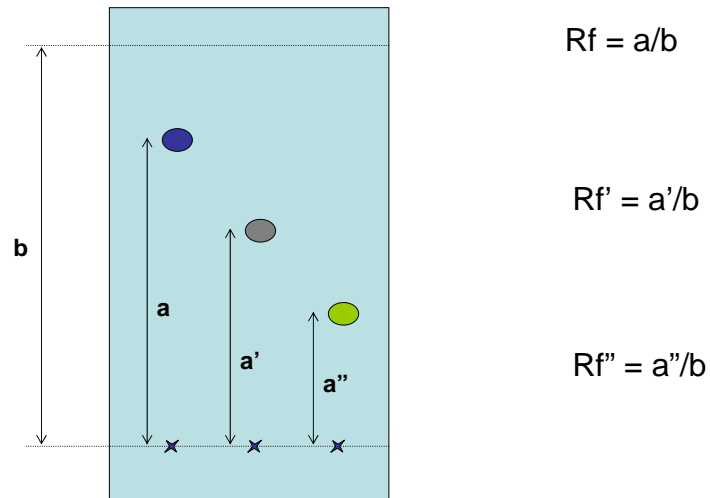
La selección del solvente depende de las características de la mezcla a separar, aunque se logra una mejor adsorción en el adsorbente al usar solventes no-polares tales como benceno y con mayor dificultad mediante el uso de solventes polares como ésteres y alcoholes.

En la cromatografía de placa fina es necesario determinar los valores de R_f , definido por:

$$R_f = \text{distancia recorrida por la sustancia} / \text{distancia recorrida por el solvente} \quad [61]$$

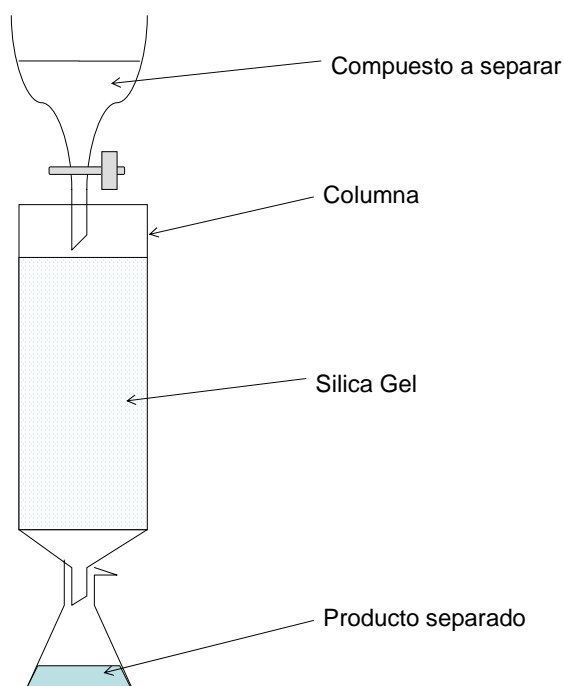
El uso de R_f en la cromatografía de placa fina se ilustra en la figura 41.

Figura 41. Esquema del valor de Rf en cromatografía de capa fina.



En la técnica de cromatografía en columna, el paso continuo de un solvente a través de la columna puede resultar eventualmente en la colecta al fondo de la columna de los componentes individuales de la mezcla, por lo que esta técnica permite coleccionar de manera individual y de esta manera ser recuperadas las fracciones. La figura 42 muestra el arreglo que se debe realizar en esta técnica.

Figura 42. Esquema del arreglo de la cromatografía en columna.



El análisis del producto después de haber realizado las técnicas mencionadas se muestra en la figura 43, donde se observa que la pureza encontrada es de 41% y se identifica la presencia de dos subproductos que corresponden a la incorporación del grupo $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ en otra posición diferente a la deseada y el segundo es parecido pero con la falta de un par de protones.

El uso de la cromatografía en columna requiere más pasos para la remoción total de las impurezas y en caso de permanecer éstas, se debe justificar su actuación en la solución electrolítica.

Las reacciones que intervienen en éste proceso se muestran en la Figura 44.

Figura 43. Cromatografía de gases y espectrometría de masas para la obtención de N-metil-2-metil-2-imidazolina.

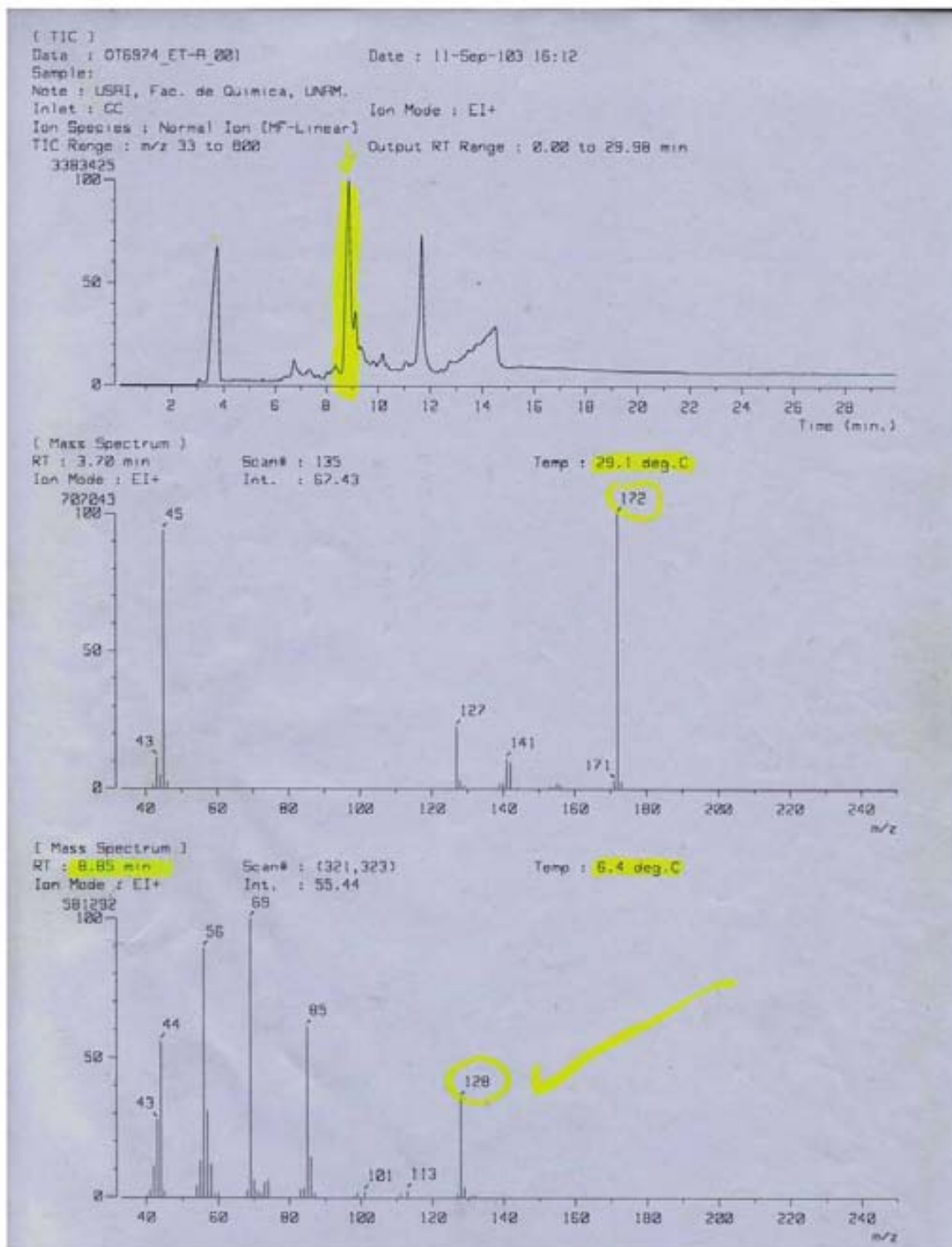
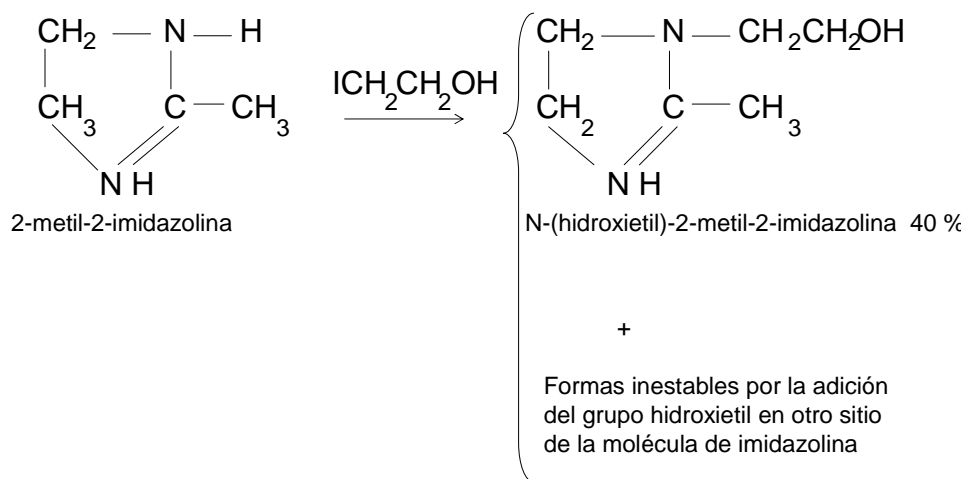


Figura 44. Obtención de N-metil-2-metil-2-imidazolina.

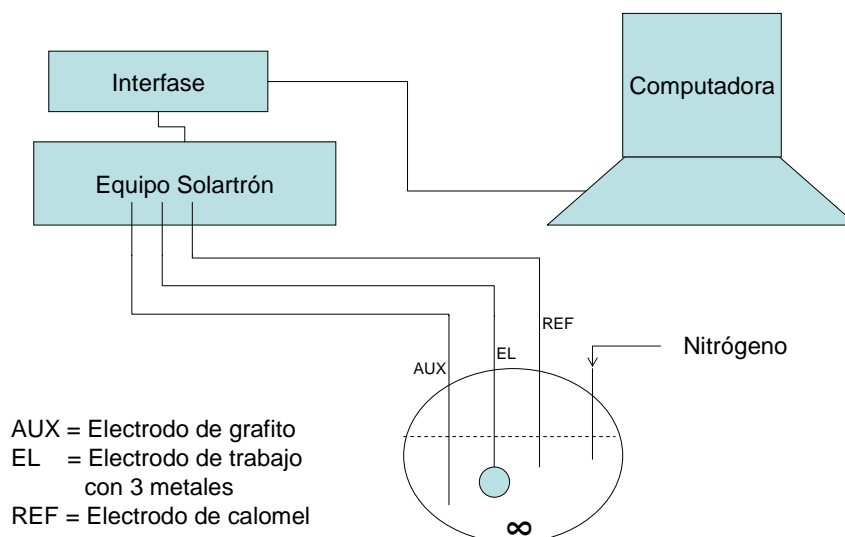


2.4 Equipo.

Las técnicas para evaluar el desempeño de los derivados de 2-imidazolina obtenidos en el laboratorio fueron desarrolladas usando la interfase electroquímica 1287 y el analizador de respuesta en frecuencia (FRA) 1255B, ambos marca Solartron los cuáles se encuentran conectados a una computadora para recopilar los datos que se obtienen. Todos los datos que se presentan se muestran en gráficas usando Microsoft Excel. Se usó un sistema de tres electrodos del cuál el electrodo de referencia fue el de calomel (SCE), grafito como contra-electrodo, y el electrodo de trabajo el cuál disponía de 3 metales, de éste electrodo se utilizaba un metal como electrodo de trabajo para las técnicas de voltametría e impedancia, y un segundo metal de trabajo además de un segundo electrodo de referencia para las pruebas de ruido electroquímico.

La figura 45 es una representación de la celda de trabajo. Todas las pruebas se realizaron a temperatura ambiente, a potencial libre de corrosión y siguiendo los reglamentos (124) de la norma ASTM G 106-89.

Figura 45. Celda de trabajo y equipo.



De acuerdo a la técnica a realizar el arreglo de la celda de trabajo es diferente, tomándose en cuenta que:

REF: Se usa electrodo de Calomel, el cuál está formado por mercurio cubierto por una capa de cloruro insoluble H_2Cl_2 , encontrándose en equilibrio con una solución de cloruro de potasio KCl (3). Se realiza contacto eléctrico con el mercurio mediante un hilo de platino y se rige por la siguiente reacción:



AUX: En este caso se usa el electrodo de grafito, debido a que estos electrodos deben estar hechos de materiales que son inertes al electrolito incluso en condiciones de polarización anódica de magnitud considerable (1). El platino es uno de los metales más adecuados para este fin pero tienen como desventaja importante su alto costo. El electrodo de grafito es electroquímicamente inerte y su desventaja aparece cuando algunos compuestos orgánicos logran desprender material del electrodo que significa una contaminación a la solución de trabajo.

EL: electrodo de trabajo con tres metales de acero al carbón con área de 1 cm^2 cada una, identificándose como WE-1, WE-2 y WE-3. El uso de cada uno de los metales dependerá de la técnica electroquímica a desarrollarse, pues cada técnica lleva a una configuración de la celda.

Configuración de la Celda:

- a) Ruido electroquímico: se requiere el uso de tres electrodos en el siguiente arreglo: WE-1, WE-2, WE-3. Esta configuración se utiliza para mediciones en el potencial libre de corrosión (38), así que las fluctuaciones en corriente y potencial se pueden realizar de manera simultánea. Este tipo de arreglo es útil en el estudio de los procesos de corrosión que ocurren de manera natural y es por esto que es usado en las mediciones directas en campo de estrecha vigilancia. El uso de WE-3 como electrodo de referencia es válido para la toma de datos (38,49), ya que se ha visto que sustituyen a los electrodos de referencia cuando el uso de estos es impráctico, difícil y muy poco satisfactorio. Además, el uso de esta configuración permite realizar otros estudios que no están contemplados en este proyecto, como puede ser el estudio de stress, aereación diferencial, sensitización, etc.
- b) Voltametría: el arreglo de la celda es WE-1, AUX, REF. De esta manera el potencial del electrodo de trabajo WE-1 es medido con respecto al electrodo de referencia REF. El electrodo auxiliar AUX se usa solo para polarizar el electrodo de trabajo WE-1 (1).
- c) Impedancia: se utiliza el arreglo WE-1, AUX, REF. A diferencia de la técnica mencionada en a) y en b), se realiza la excitación de WE-1 mediante una señal sinusoidal. Los electrodos AUX y REF realizan las mismas funciones de polarizar (si es el caso) y de tomar lecturas con respecto a REF (1).

Luggin: se usa este dispositivo para mejorar la información a recopilar, ya que al ocurrir un gradiente de caída ohmica en la solución a través del electrolito entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar cuando está pasando la corriente (1). Es importante tomar en cuenta

la caída ohmica pues este parámetro es indeseable en las mediciones ya que confunde otros componentes que se presentan en la polarización, los cuáles pueden ser de importancia en la determinación del mecanismo y velocidad de corrosión

2.5 Experimentos Electroquímicos.

Los procesos de corrosión electroquímica constan de procesos anódicos y catódicos, por lo que es posible estudiar la acción de los inhibidores separando cada uno de los procesos parciales, comparando sus parámetros electroquímicos medidos en presencia y en ausencia del inhibidor.

Se llevaron a cabo los experimentos con las técnicas electroquímicas para estudiar a los derivados de 2-imidazolininas como inhibidores de corrosión en acero al carbón a temperatura ambiente. Los experimentos realizados fueron: voltametría, impedancia y ruido electroquímico.

2.5.1 Voltametría.

Esta técnica se realizó para desarrollar las curvas de polarización, llevándose a cabo al terminar de recabar los datos de impedancia y ruido electroquímico a potencial libre de corrosión. Los experimentos se realizaron con una velocidad de barrido de 1 mV/seg y comenzando a polarizar desde -300 mV abajo del potencial libre de corrosión y hasta 300 mV pasando dicho potencial. Todos los experimentos se realizaron con imidazolininas recién preparadas y a temperatura ambiente. Las curvas de polarización proporcionan información sobre el fenómeno electroquímico, como puede ser la velocidad de corrosión, el comportamiento de películas en el metal, así como de la efectividad de un inhibidor de corrosión (4).

El trazado de curvas de polarización del sistema que se estudie, puede describir la naturaleza y magnitud de los impedimentos interpuestos por el inhibidor. Las

modificaciones principales que los distintos tipos de inhibidores pueden lograr determina el tipo de inhibidor, que puede ser anódico, catódico y mixto (2, 125).

Inhibidores Anódicos.

Los inhibidores anódicos actúan formando un compuesto insoluble en el acero (óxido férrico), el cuál precipita e los lugares anódicos, evitando la reacción anódica, evitando la reacción anódica y por lo tanto inhibiendo más la corrosión (3). Algunos ejemplos de estos inhibidores son: hidróxido de sodio, carbonato de sodio, silicato de sodio, cromato de sodio, nitrito de sodio, sulfato de magnesio y bicarbonato de calcio, entre otros.

Inhibidores Catódicos.

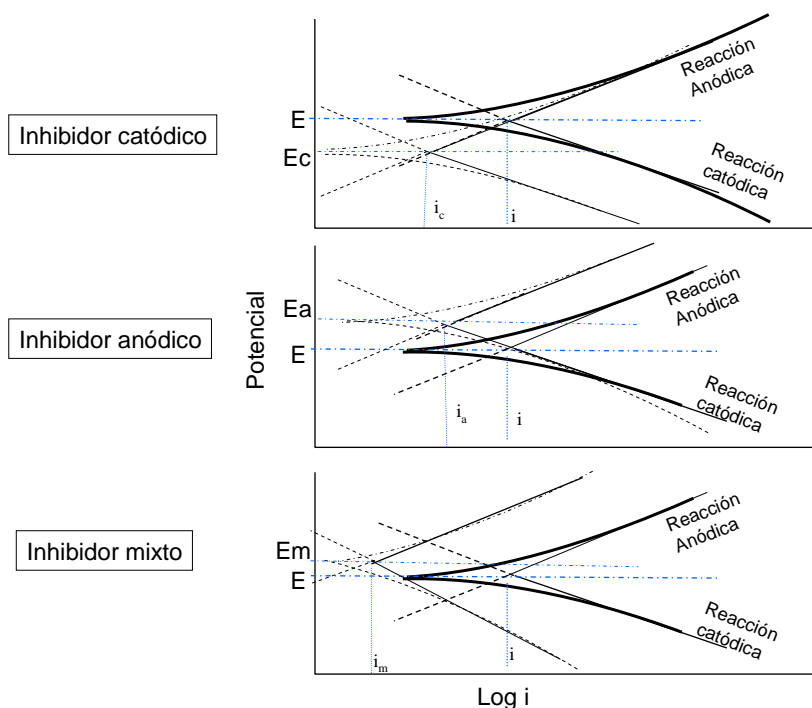
Los inhibidores catódicos son menos eficaces. La reducción de la corrosión se logra mediante la formación de una capa o película de alta resistencia eléctrica sobre la superficie, la cuál funciona como una barrera para la corriente de corrosión (3). El sulfato de zinc y el de magnesio han sido usados para este fin (126-127).

Inhibidores mixtos

A las sustancias cuya influencia recae en ambos procesos catódicos y anódicos se les llama inhibidores mixtos. El constituyente catódico actúa disminuyendo la velocidad de corrosión, permitiendo al constituyente anódico “sellar” la capa de óxido con una concentración mucho menor que si estuviera actuando sólo (2).

La figura 46 muestra las modificaciones que caracterizan a los inhibidores mencionados.

Figura 46. Efecto en curvas de polarización de los inhibidores anódicos, catódicos y mixtos.

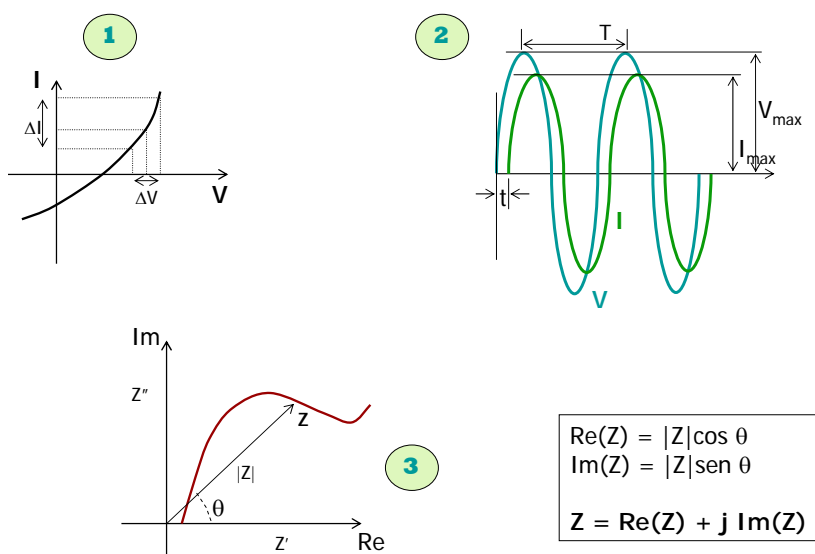


2.5.2 Técnica de Impedancia.

La impedancia ha sido aplicada a una amplia variedad de sistemas electroquímicos como lo son: electrodeósitos, películas de poliuretanos, electrodos semiconductores y en el estudio de la corrosión (128). Experimentalmente la técnica de impedancia analiza la respuesta de un electrodo (metal en corrosión) al aplicarle una señal de corriente alterna, esto se logra al aplicar una pequeña señal de potencial al electrodo y midiendo su respuesta en corriente a diferentes frecuencias. El rango de frecuencias en estos experimentos es de 10000 a 0.05 Hz, y las pruebas se hicieron a potencial libre de corrosión. A lo largo de esta técnica se desarrollan los siguientes pasos, ilustrados también en la figura 47:

1. Medir Variación de Potencial
 - Frecuencia prefijada (ω) en varios ciclos
 - Función sinusoidal del tiempo (t)
2. Repetir medición a frecuencias diferentes
3. Gráficas y análisis de resultados.

Figura 47. Procedimiento de la técnica de impedancia.



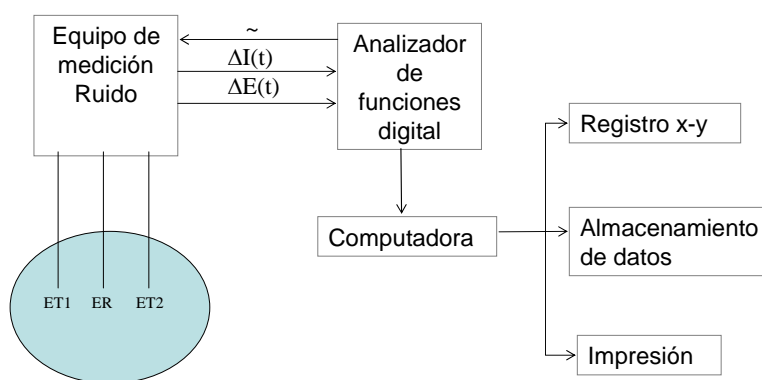
2.5.3 Ruido Electroquímico.

La técnica de ruido electroquímico ha sido descrita con detalle para llevar a cabo el registro de las fluctuaciones en potencial y en corriente que ocurren cuando se lleva a cabo algún fenómeno electroquímico (129). Esta técnica puede diferenciar entre corrosión general y localizada, a la vez que proporciona un estimado de la velocidad de corrosión sin perturbación externa al sistema en estudio. Los eventos electroquímicos que ocurren en la superficie del metal generan fluctuaciones (ruido) en las señales de ruido y corriente, que son característicos para algunos tipos de corrosión y proporcionan información del grado de deterioro que se está llevando a cabo (37,49).

En ésta técnica, se colectaron 4096 datos de potencial y corriente, realizando 2 mediciones por segundo y utilizando WE-1, WE-2 y WE-3 como electrodos de trabajo 1 y 2 y el electrodo de referencia respectivamente.

La Figura 48 muestra como se realizó la recopilación de datos por medio de esta técnica.

Figura 48. Arreglo para los experimentos de Ruido electroquímico.



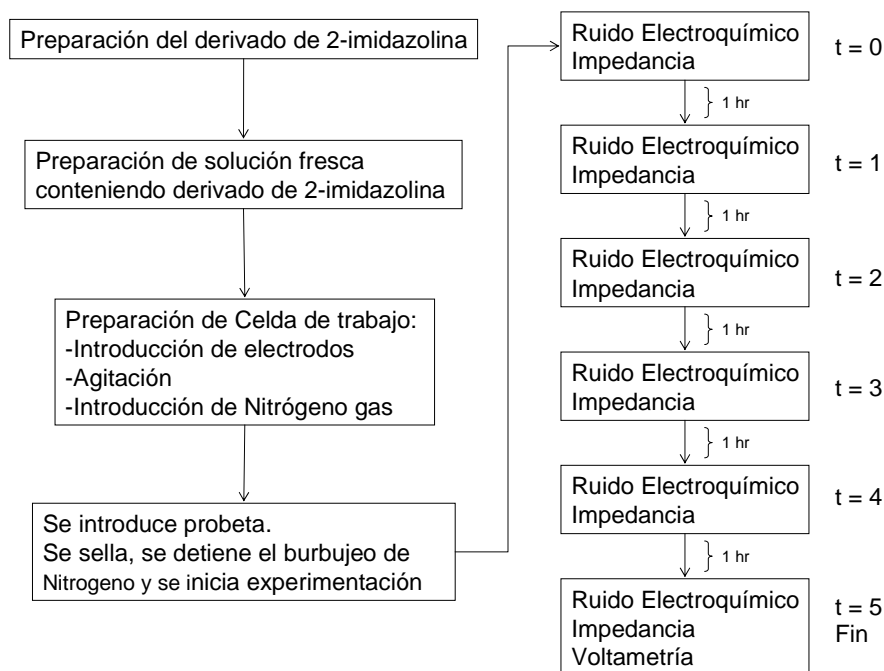
ET1 = Metal 1 de trabajo (WE-1)
ET2 = Metal 2 de Trabajo (WE-2)
ER = Metal de referencia (WE-3)

Capítulo 3

Resultados

Los resultados fueron obtenidos a partir de la secuencia de trabajo mostrada en la Figura 49, donde se observa que en $t = 0$ se realiza la toma de datos de ruido siguiendo la de impedancia, debiendo esperar una hora entre $t = 0$ y $t = 1$ para repetir la toma de datos en el mismo orden. Al finalizar impedancia en $t = 5$, se realiza inmediatamente la técnica de voltametría, siendo éste la última actividad en la experimentación. Esta secuencia favorece la acción inhibitoria del derivado de imidazolina ya que al comenzar con ruido electroquímico a potencial de circuito abierto, se está usando un método no invasivo para el sistema en estudio. Al iniciar la técnica de impedancia, se realiza una perturbación del sistema de 10 mV, que es una afectación mínima para el inhibidor que está presente en la solución. Finalmente, después de 500 minutos se realiza el barrido de potencial a una velocidad de 1 mV/seg desde -300 mV y hasta 300 mV con respecto a su potencial libre de corrosión, con lo que la superficie metálica cambia por completo su morfología, razón por la cuál esta técnica está destinada al final de toda la experimentación.

Figura 49. Secuencia de Trabajo en los experimentos electroquímicos.



Los resultados de las técnicas electroquímicas se presentan en tres secciones donde se aprecian el ruido en corriente y potencial, las curvas de impedancia y las curvas de polarización para los diferentes derivados de 2-imidazolina.

3.1 Ruido Electroquímico.

Las gráficas que se muestran para el caso del ruido en corriente y en potencial contienen 4096 puntos registrados a temperatura ambiente. Estas gráficas ya presentan *remoción de la tendencia*, de manera que se observan las fluctuaciones del ruido en corriente sobre la media generada, por ejemplo. Esta es una presentación de utilidad para el estudio de cada gráfica (7,130).

3.1.1 Sistema con 2-metil-2-imidazolina.

La figura 50 muestra 7 gráficas donde se aprecia el ruido en corriente para el electrodo de acero al carbón en 2-metil-2-imidazolina en varias concentraciones + ácido clorhídrico 0.5 N en $t = 0$. En estas gráficas se aprecia un mayor nivel de ruido para el sistema que no contiene inhibidor y a medida que la concentración es mayor el nivel de ruido va disminuyendo. También se observan la aparición de algunos eventos localizados para las concentraciones 7.5, 10 y 12.5 mM.

La figura 51 muestra las gráficas correspondientes de ruido en potencial generados a la vez que se obtenían los datos en corriente para el mismo sistema descrito en la figura 40. En cada gráfica se observa una colección de 4096 puntos donde se observa el potencial promedio de corrosión para cada una de las diferentes concentraciones que se muestran. En estas gráficas no se observa un aumento o una disminución en el nivel de ruido al variar la concentración.

La figura 52 contiene las gráficas de ruido en corriente para el sistema 2-metil-2-imidazolina en varias concentraciones + ácido clorhídrico 0.5 N en $t = 1$. Se observa que en ausencia de inhibidor el nivel de ruido es el mayor y tiende a disminuir a concentraciones mayores; la presencia de algunos eventos localizados se identifican a 7.5 y 12.5 mM.

El ruido en potencial que se muestra en la figura 53 para el mismo sistema descrito en la figura 52 en $t = 1$ a diferentes concentraciones, muestra un alto nivel de ruido cuando se trabaja a 12.5 mM.

La figura 54 muestra las gráficas donde se aprecia el ruido en corriente para el electrodo de acero al carbón en 2-metil-2-imidazolina en varias concentraciones + ácido clorhídrico 0.5 N en $t = 2$. En estas gráficas se aprecia un mayor nivel de ruido para el sistema que no contiene inhibidor, pero no se aprecia de manera clara la disminución del nivel de ruido al aumentar la concentración de inhibidor. Se observa la presencia de algunos eventos localizados que aparecen en concentraciones de 10 y 12.5 mM. La figura 55 contiene las gráficas del ruido en potencial con y sin inhibidor en varias concentraciones en $t = 2$, observando fluctuaciones desde -0.0002 V y hasta 0.0003 V para el sistema sin inhibidor y con inhibidor a la máxima concentración. Las concentraciones intermedias no muestran alguna relación cuando cambia la concentración.

Figura 50. Ruido en corriente para el electrodo de acero al carbón en 2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N en $t = 0$.

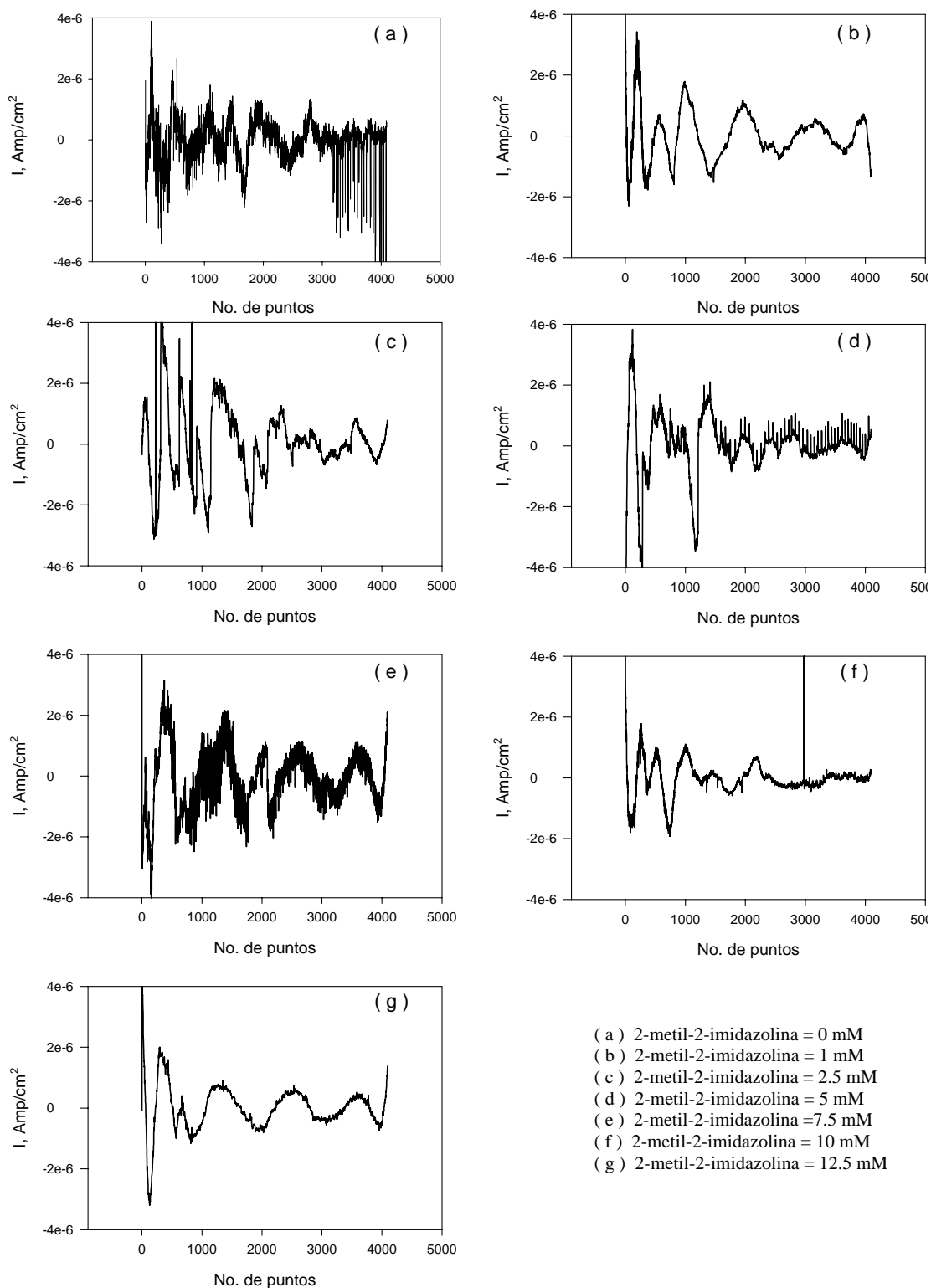


Figura 51. Ruido en potencial para el electrodo de acero al carbón en
2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N en $t = 0$.

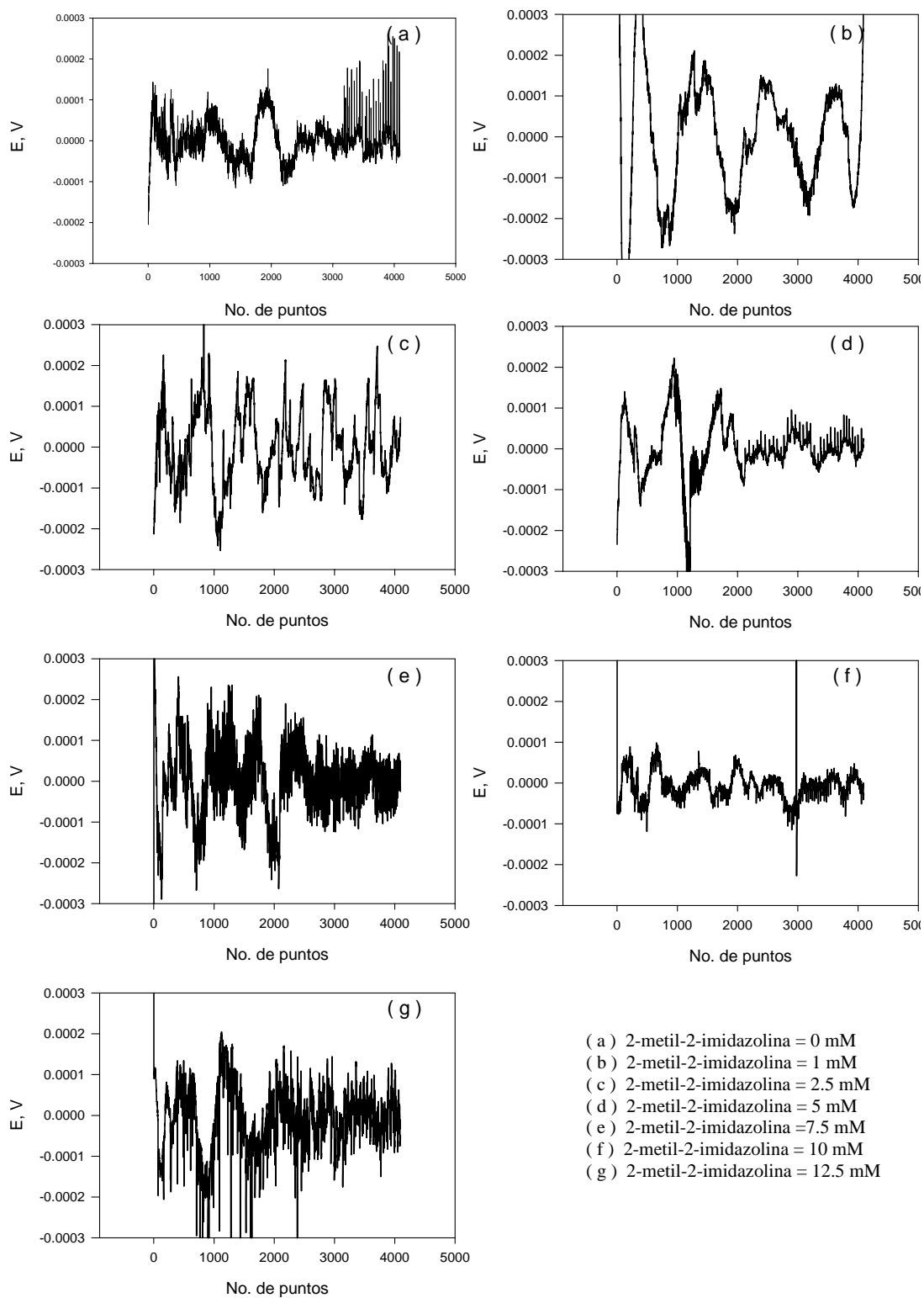


Figura 52. Ruido en corriente para el electrodo de acero al carbón en 2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N en t = 1.

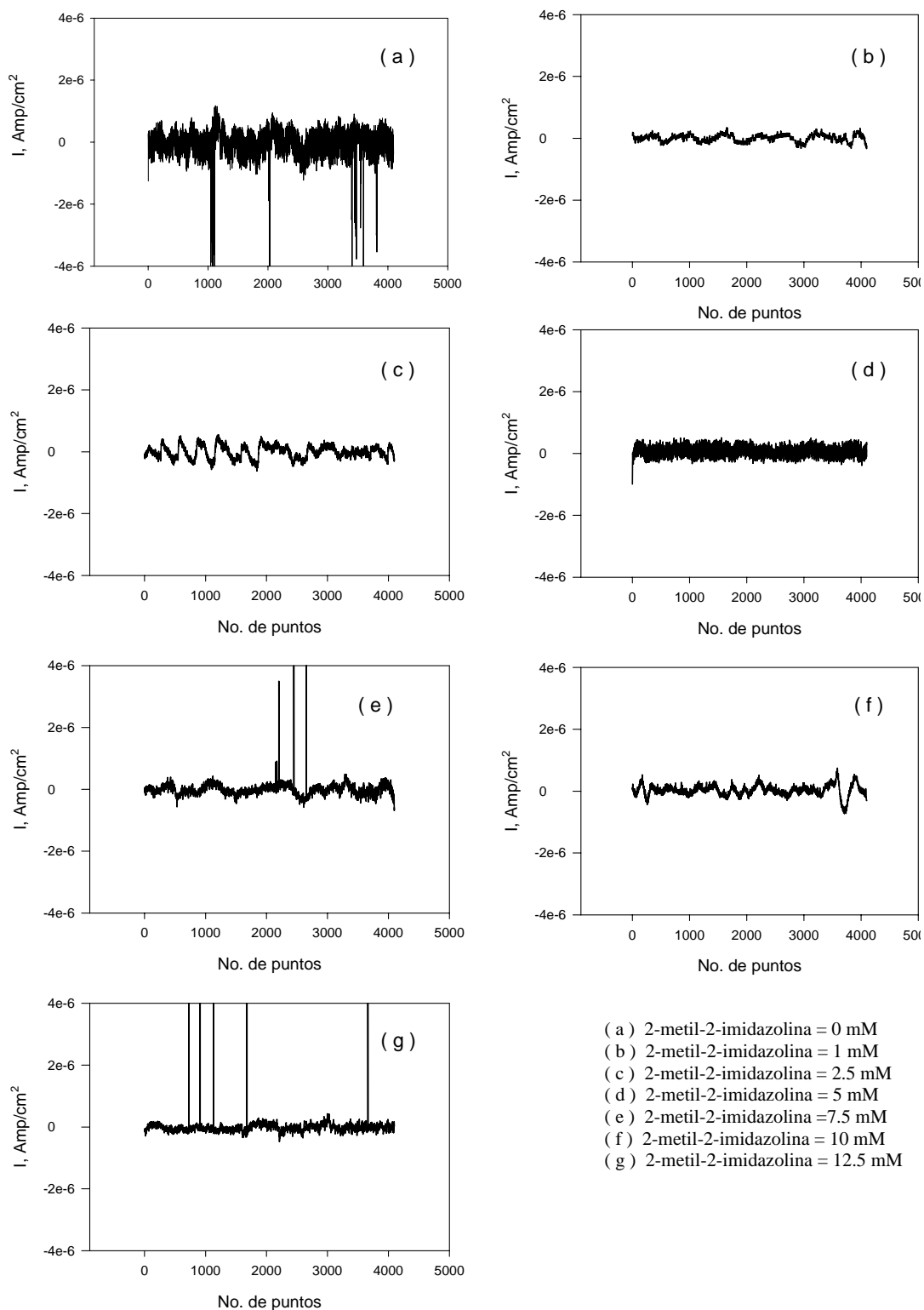


Figura 53. Ruido en potencial para el electrodo de acero al carbón en
2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N en $t = 1$.

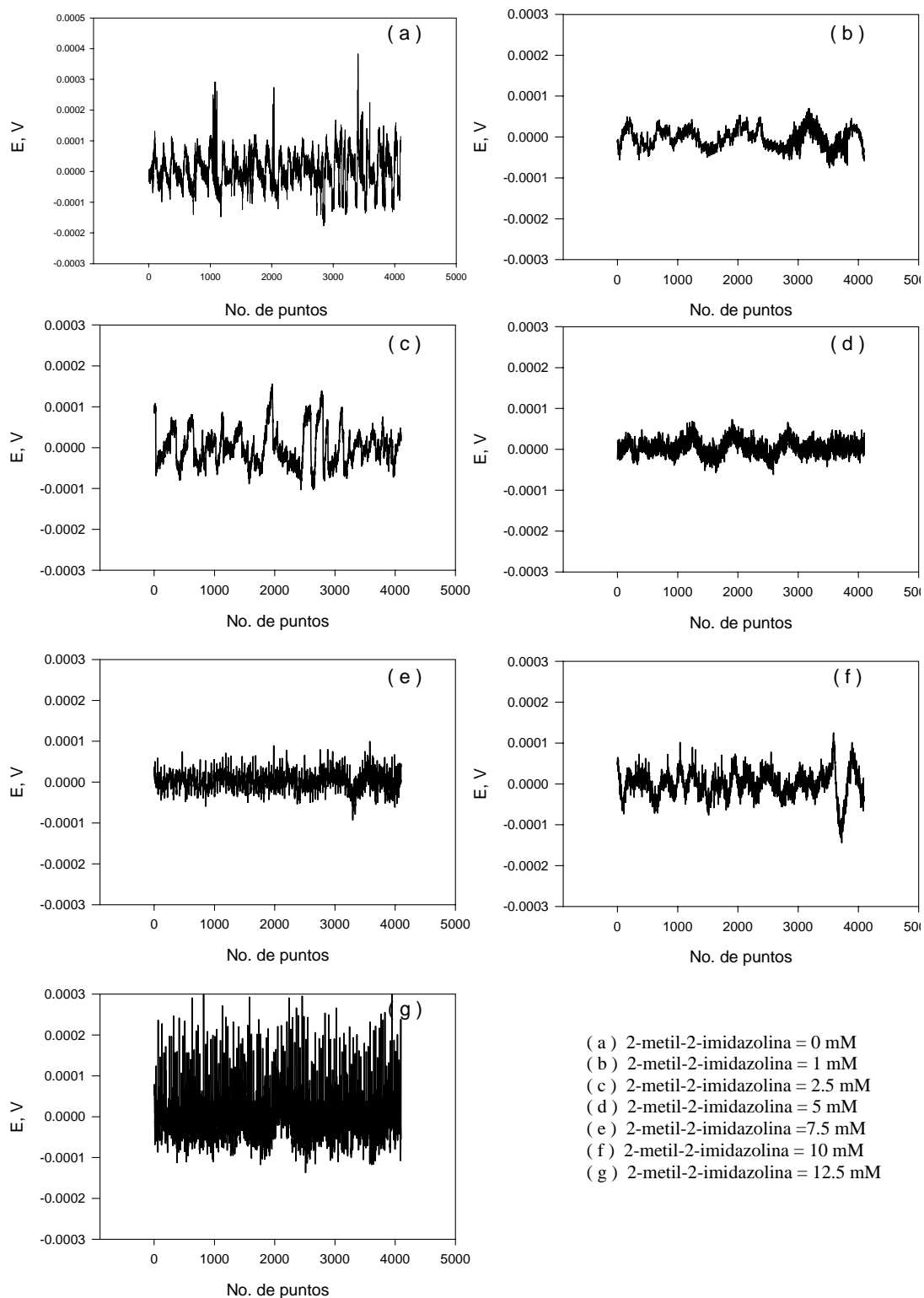


Figura 54. Ruido en corriente para el electrodo de acero al carbón en 2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N en $t = 2$.

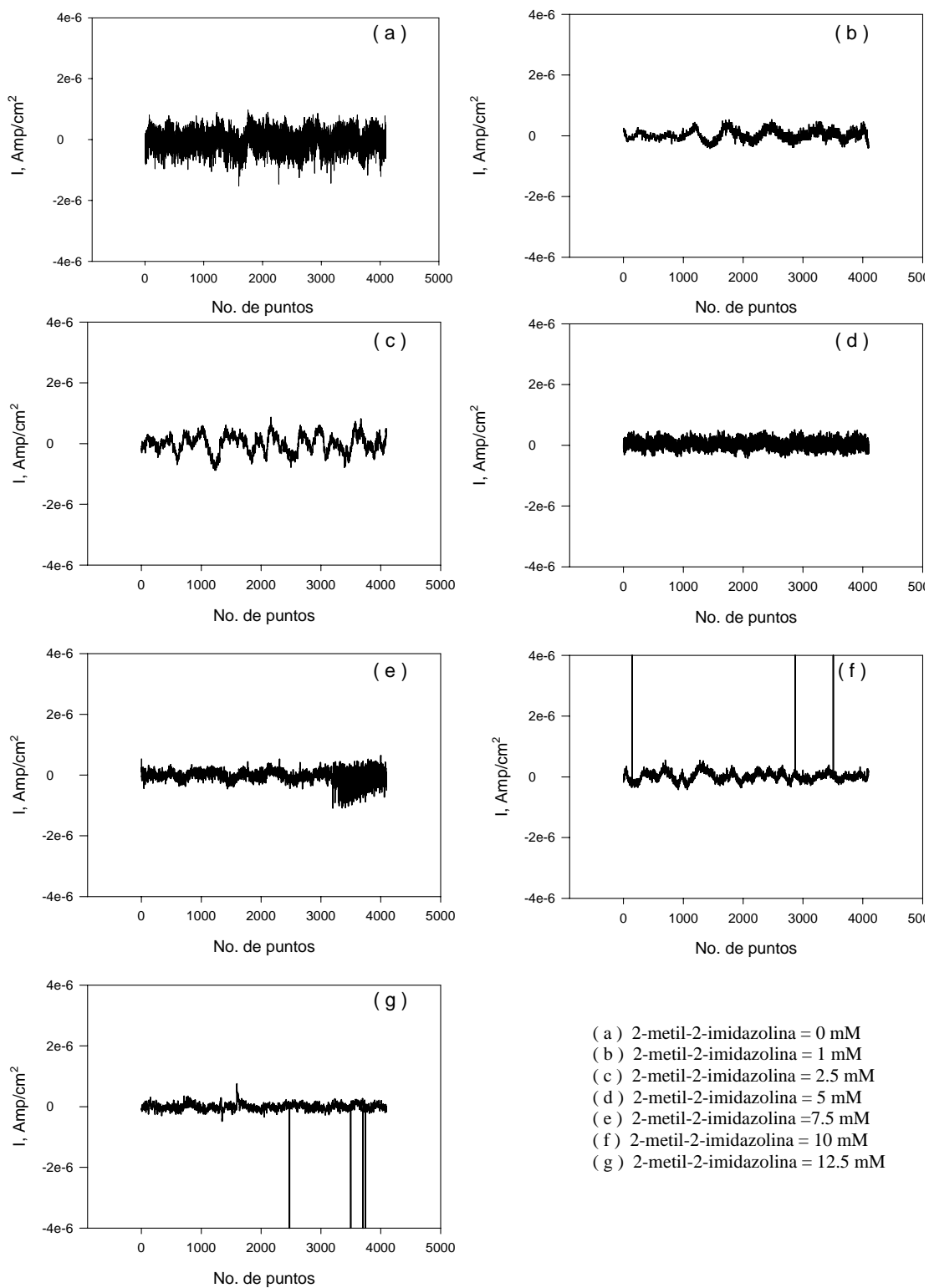
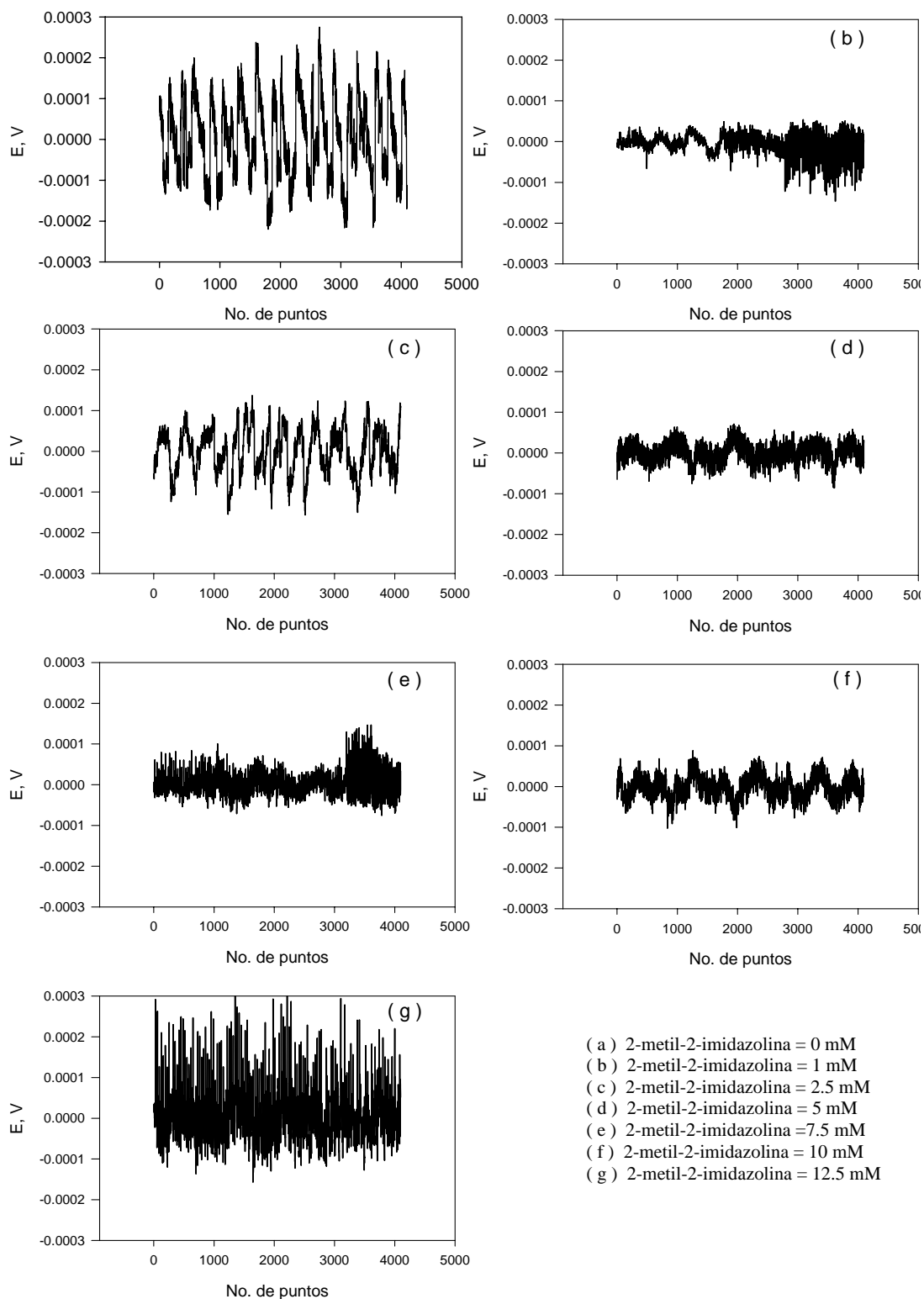


Figura 55. Ruido en potencial para el electrodo de acero al carbón en 2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N en $t = 2$.



La figura 56 contiene las gráficas de ruido en corriente para el sistema 2-metil-2-imidazolina en varias concentraciones + ácido clorhídrico 0.5 N en $t = 3$. Se observa que en ausencia de inhibidor y a la más pequeña concentración de inhibidor el nivel de ruido tiene un comportamiento parecido y solo se observa de manera significativa un menor nivel de ruido para las concentraciones 10 y 12.5 mM, donde también aparecen algunos eventos localizados. El ruido en potencial que se muestra en la figura 57 para el mismo sistema a diferentes concentraciones, muestra al igual que el ruido en corriente un comportamiento similar para las concentraciones de inhibidor de 0 y 1 mM.

La figura 58 muestra las gráficas donde se aprecia el ruido en corriente para el electrodo de acero al carbón en 2-metil-2-imidazolina en varias concentraciones + ácido clorhídrico 0.5 N en $t = 4$. En estas gráficas se aprecia un mayor nivel de ruido para el sistema que no contiene inhibidor así como en la concentración 5 mM. El nivel de ruido tiende a disminuir a medida que la concentración es mayor y se observan algunos eventos localizados en la concentración de 12.5 mM. La figura 59 contiene las gráficas del ruido en potencial para el mismo sistema con y sin inhibidor en varias concentraciones, observando fluctuaciones en el rango de -0.0002 V a 0.0002 V para el sistema sin inhibidor y con inhibidor a concentraciones de 5 y 12.5 mM.

La figura 60 contiene las gráficas de ruido en corriente para el sistema 2-metil-2-imidazolina en varias concentraciones + ácido clorhídrico 0.5 N en $t = 5$. Se observa que en ausencia de inhibidor y a la más pequeña concentración de inhibidor el nivel de ruido tiene un comportamiento parecido. El nivel de ruido tiende a disminuir a medida que la concentración es mayor y se observan algunos eventos localizados en la concentración de 12.5 mM. La figura 61 contiene las gráficas del ruido en potencial con y sin inhibidor a $t = 5$ en varias concentraciones, observando fluctuaciones desde -0.0003 V hasta 0.0003 V para el sistema sin inhibidor. A medida que se aumenta la concentración no se observa alguna relación en los niveles de ruido obtenidos.

Figura 56. Ruido en corriente para el electrodo de acero al carbón en 2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N en $t = 3$.

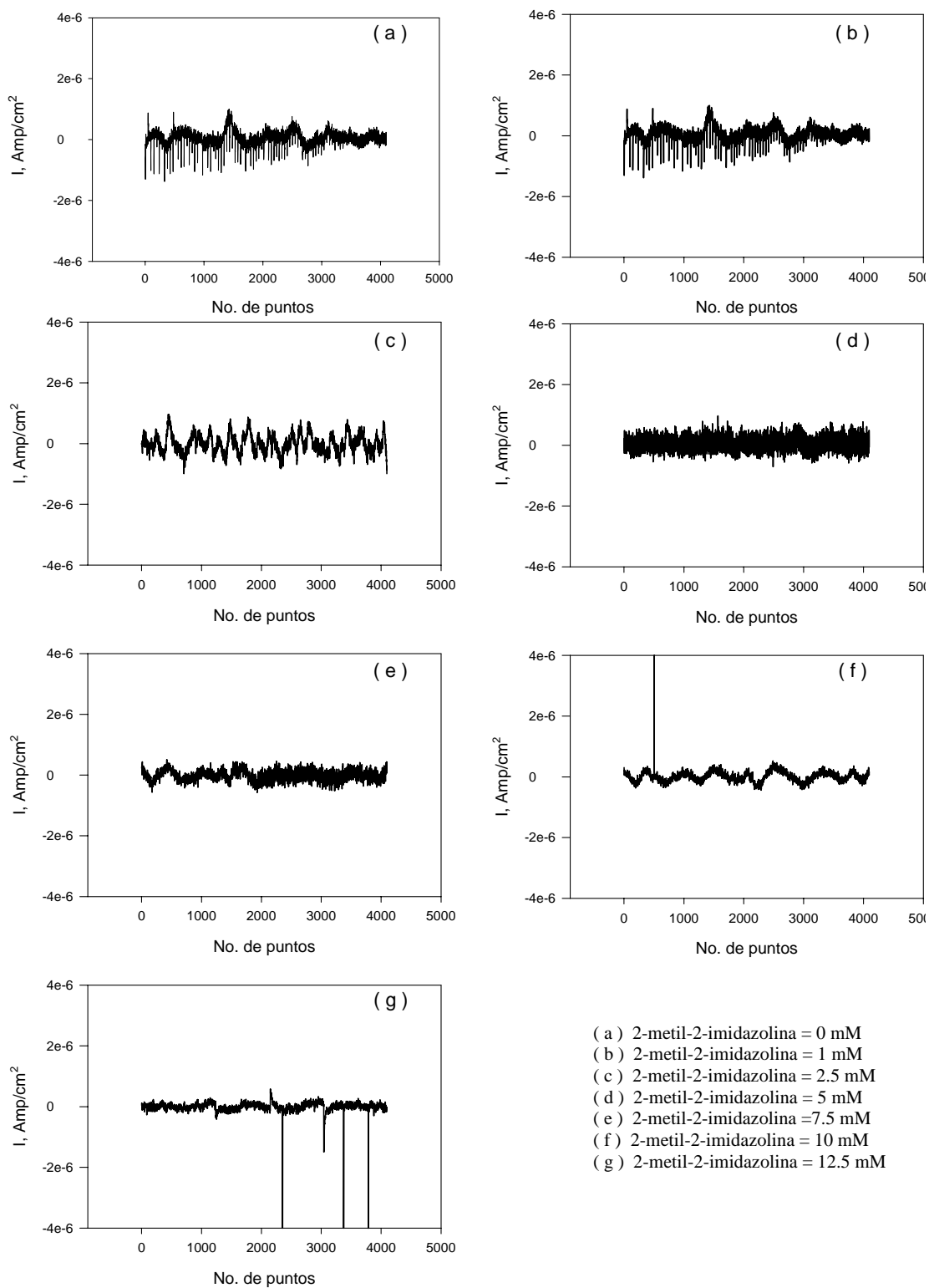


Figura 57. Ruido en potencial para el electrodo de acero al carbón en 2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N en $t = 3$.

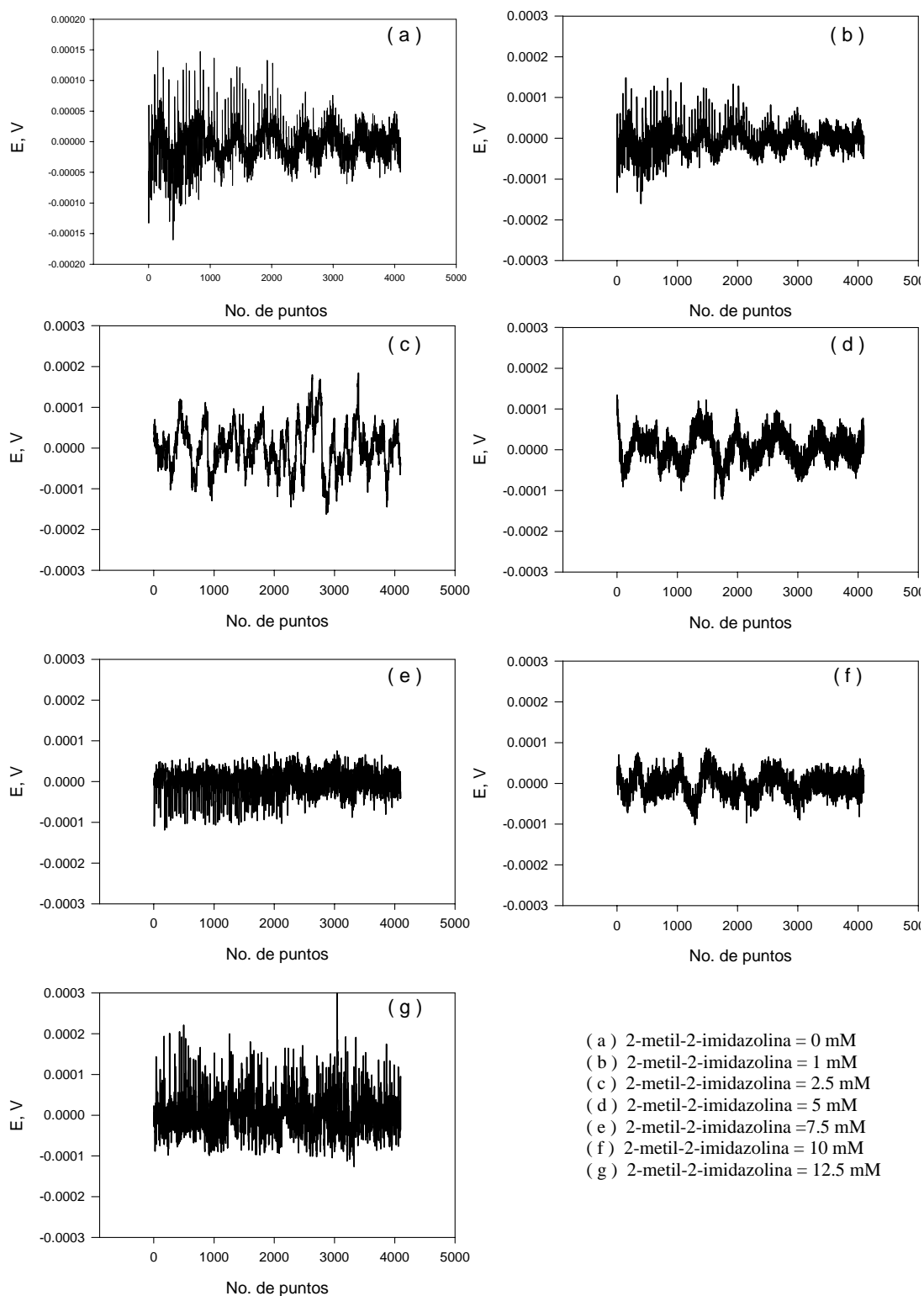


Figura 58. Ruido en corriente para el electrodo de acero al carbón en 2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N en $t=4$.

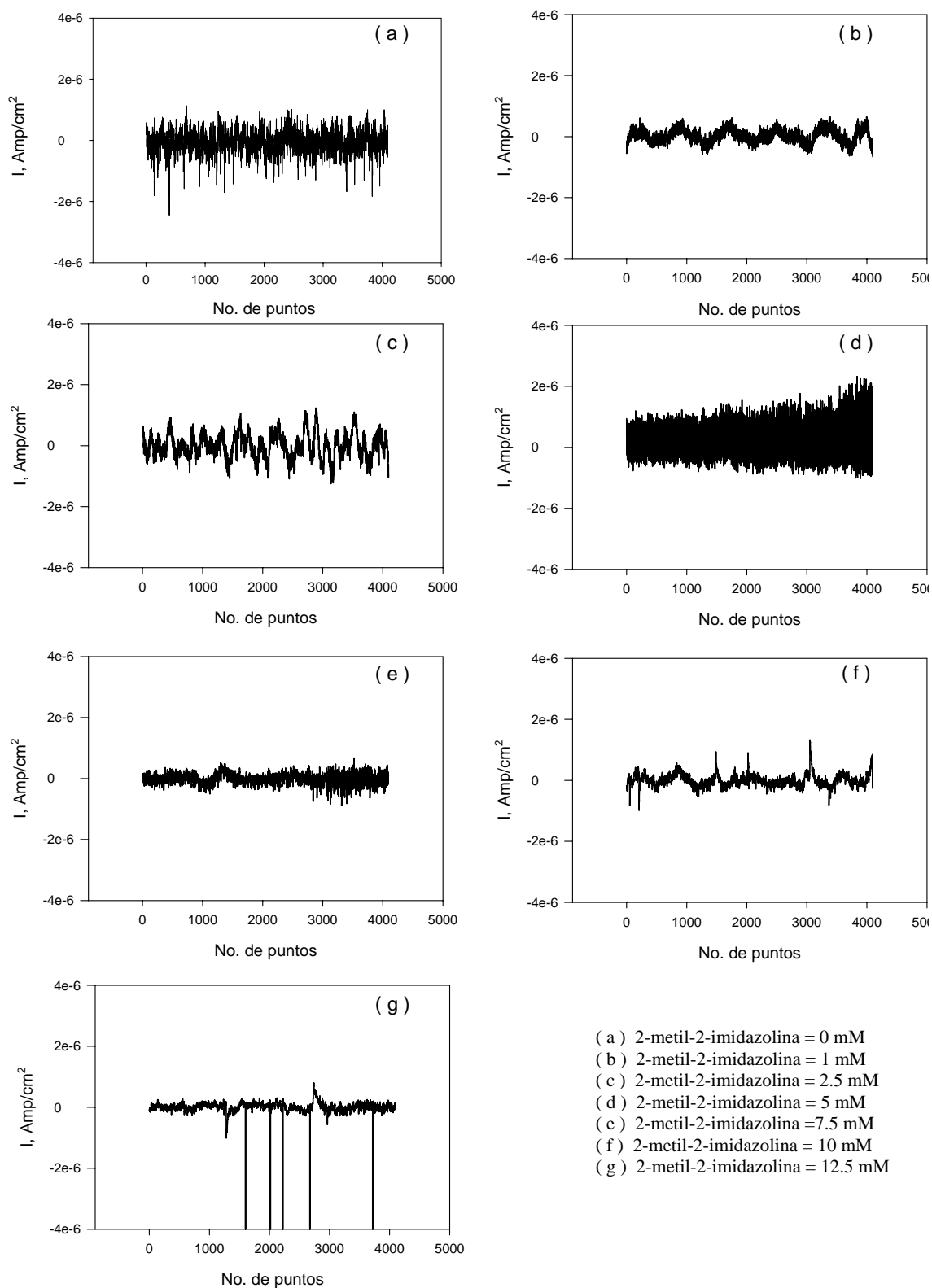


Figura 59. Ruido en potencial para el electrodo de acero al carbón en 2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N en $t = 4$.

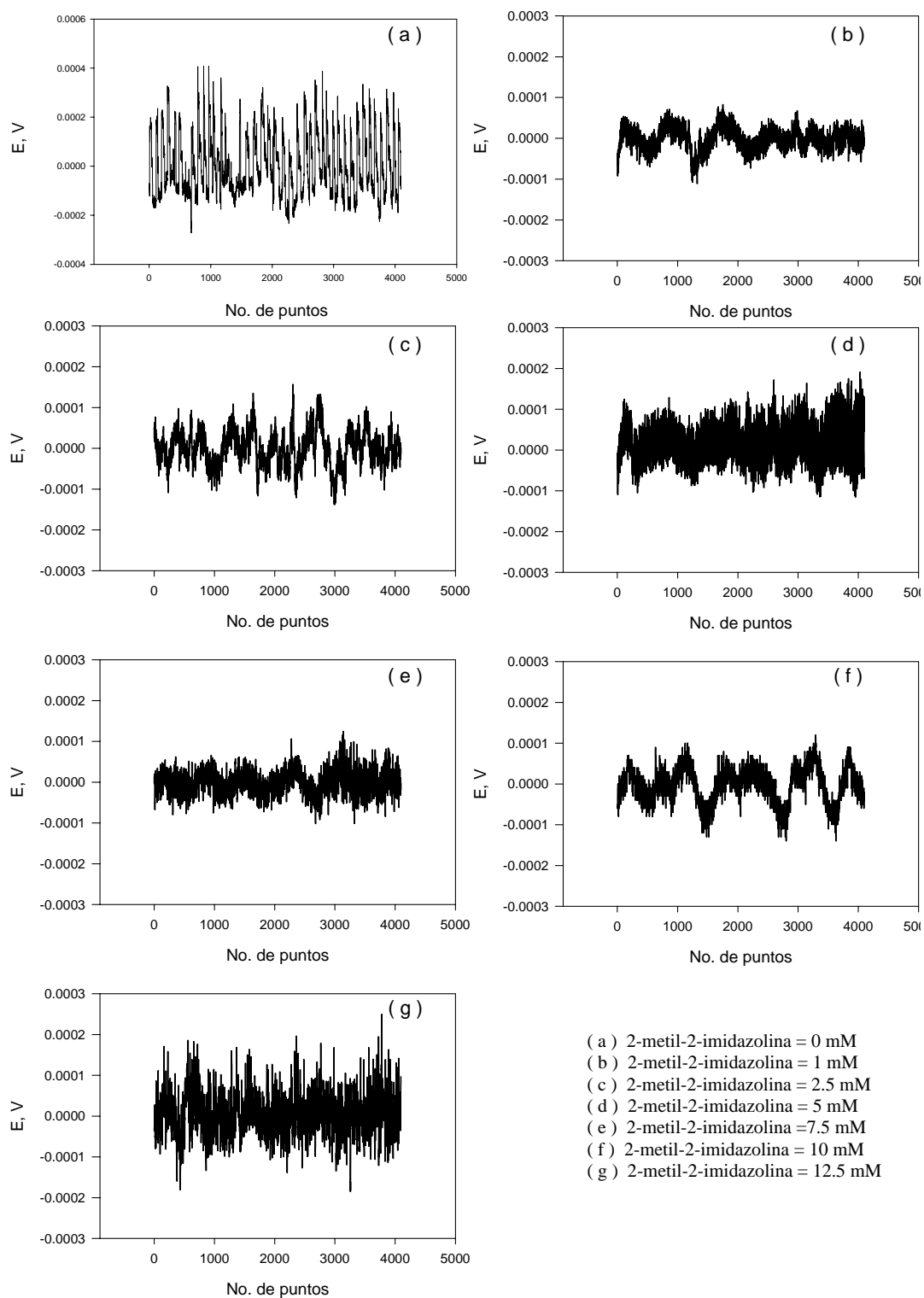


Figura 60. Ruido en corriente para el electrodo de acero al carbón en 2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N en $t = 5$.

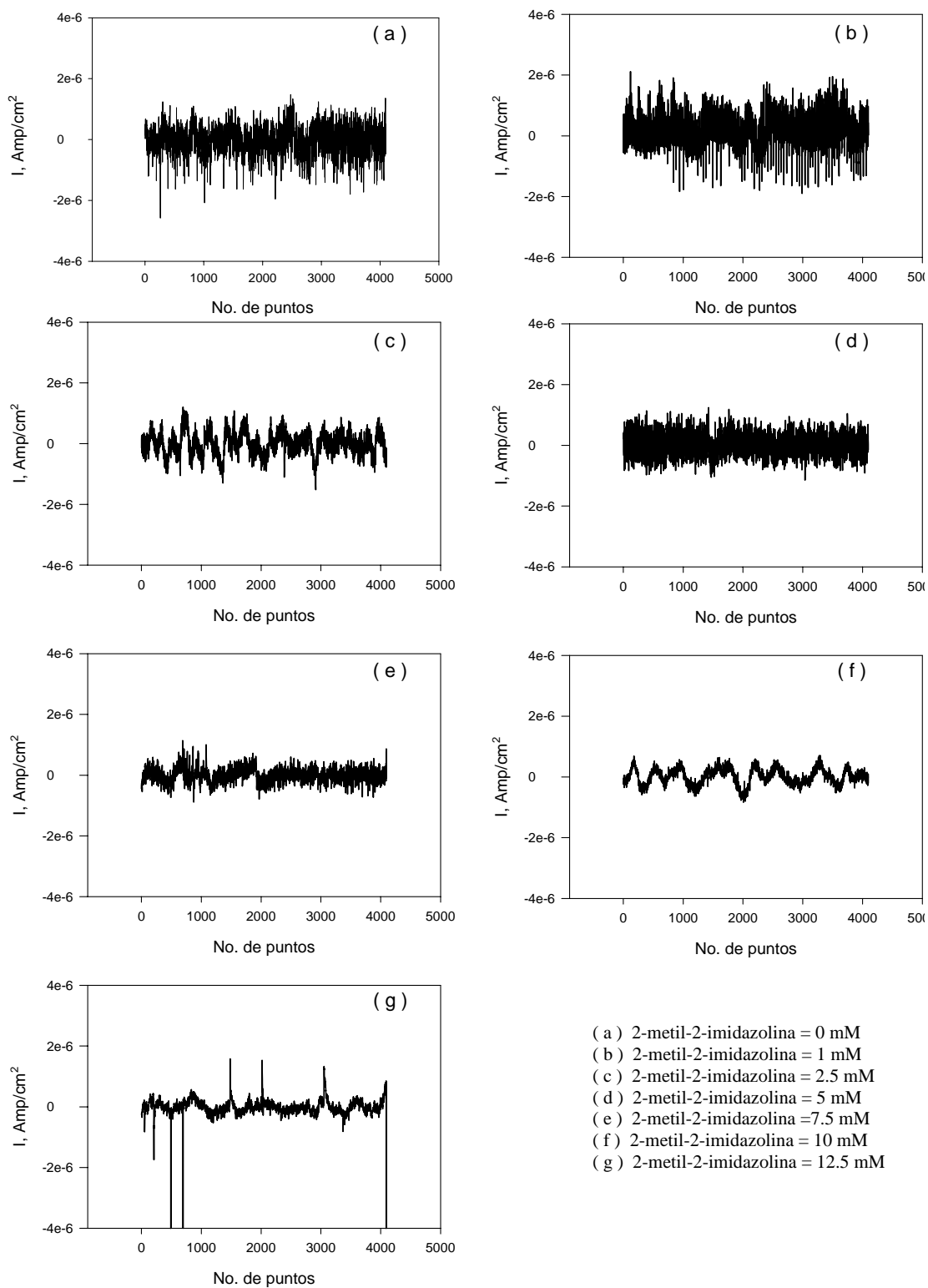
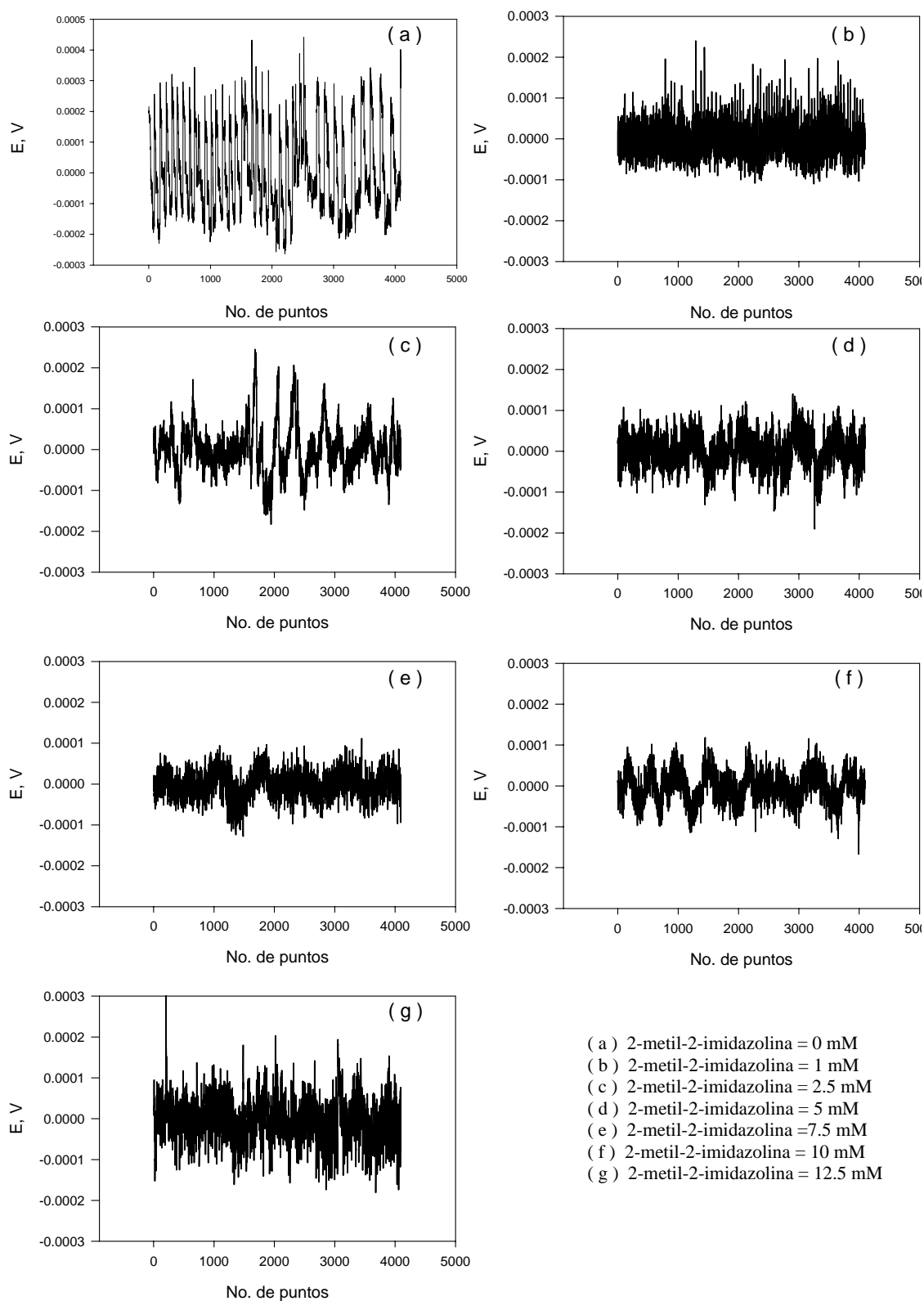


Figura 61. Ruido en potencial para el electrodo de acero al carbón en 2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N en $t=5$.



3.1.2 Sistema con N-metil-2-metil-2-imidazolina.

La figura 62 muestra 7 gráficas donde se aprecia el ruido en corriente para el electrodo de acero al carbón en N-metil-2-metil-2-imidazolina en varias concentraciones + ácido clorhídrico 0.5 N en $t=0$. En estas gráficas se aprecia un mayor nivel de ruido para el sistema que no contiene inhibidor y a medida que la concentración es mayor el nivel de ruido va disminuyendo. La aparición de eventos localizados ocurre con mucho más frecuencia desde la más baja concentración de inhibidor hasta la más alta, siendo esta última la que menos eventos localizados presenta.

La figura 63 muestra las gráficas correspondientes de ruido en potencial generados a la vez que se obtenían los datos en corriente para el mismo sistema descrito en la figura 40 correspondiente a $t=0$. En estas gráficas no se observa un aumento o una disminución en el nivel de ruido al variar la concentración, pero las fluctuaciones se desarrollan en un rango de -0.0003 V a 0.0003 V para las concentraciones de 7.5 y 10 mM.

La figura 64 contiene las gráficas de ruido en corriente para el sistema N-metil-2-metil-2-imidazolina en varias concentraciones + ácido clorhídrico 0.5 N en $t = 1$. Se observa que en ausencia de inhibidor el nivel de ruido es el mayor y tiende a disminuir a concentraciones mayores. A concentración de 1, 7.5 y 12.5 mM se identifican la presencia de eventos localizados.

El ruido en potencial que se muestra en la figura 65 corresponde al sistema descrito en la figura 64, donde se observan altos niveles de ruido cuando se trabaja a 7.5 y 10 mM. No se observa correspondencia alguna al cambio en la concentración de inhibidor.

La figura 66 muestra las gráficas donde se aprecia el ruido en corriente para el electrodo de acero al carbón en N-metil-2-metil-2-imidazolina en varias concentraciones + ácido clorhídrico 0.5 N en $t=2$. En estas gráficas se aprecia el mayor nivel de ruido para el sistema que no contiene inhibidor y solo se aprecia muy poco que el menor nivel de ruido aparece cuando la concentración de inhibidor es la máxima. Se observa la presencia de algunos eventos localizados en todas las concentraciones. La figura 67 contiene las graficas del ruido en potencial con y sin inhibidor en varias concentraciones en $t =2$, observando fluctuaciones desde -0.0003 V y hasta 0.0003 en la concentración de 10 mM.

Figura 62. Ruido en corriente para el electrodo de acero al carbón en N-metil-2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N en $t=0$.

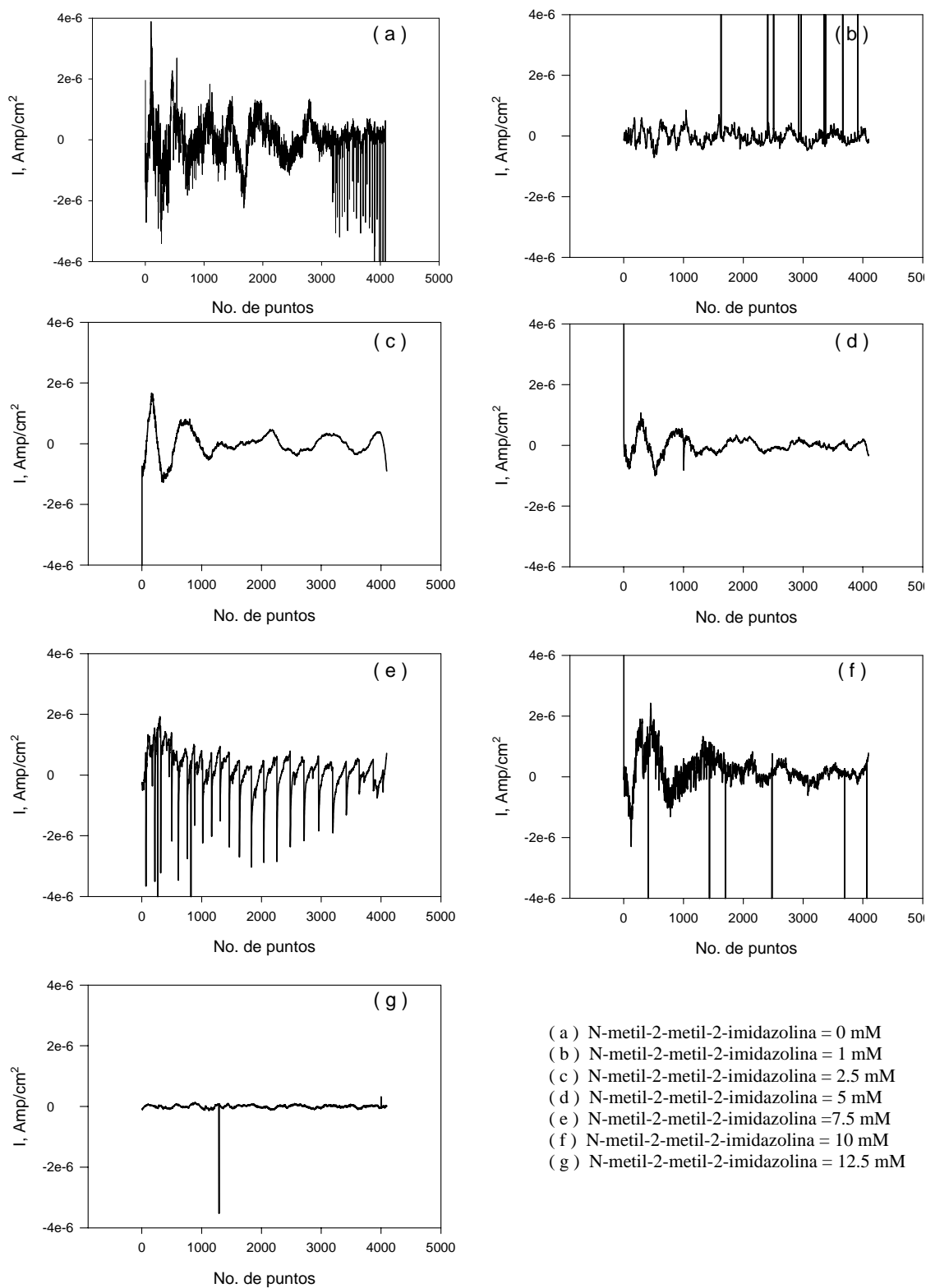


Figura 63. Ruido en potencial para el electrodo de acero al carbón en N-metil-2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N en $t=0$.

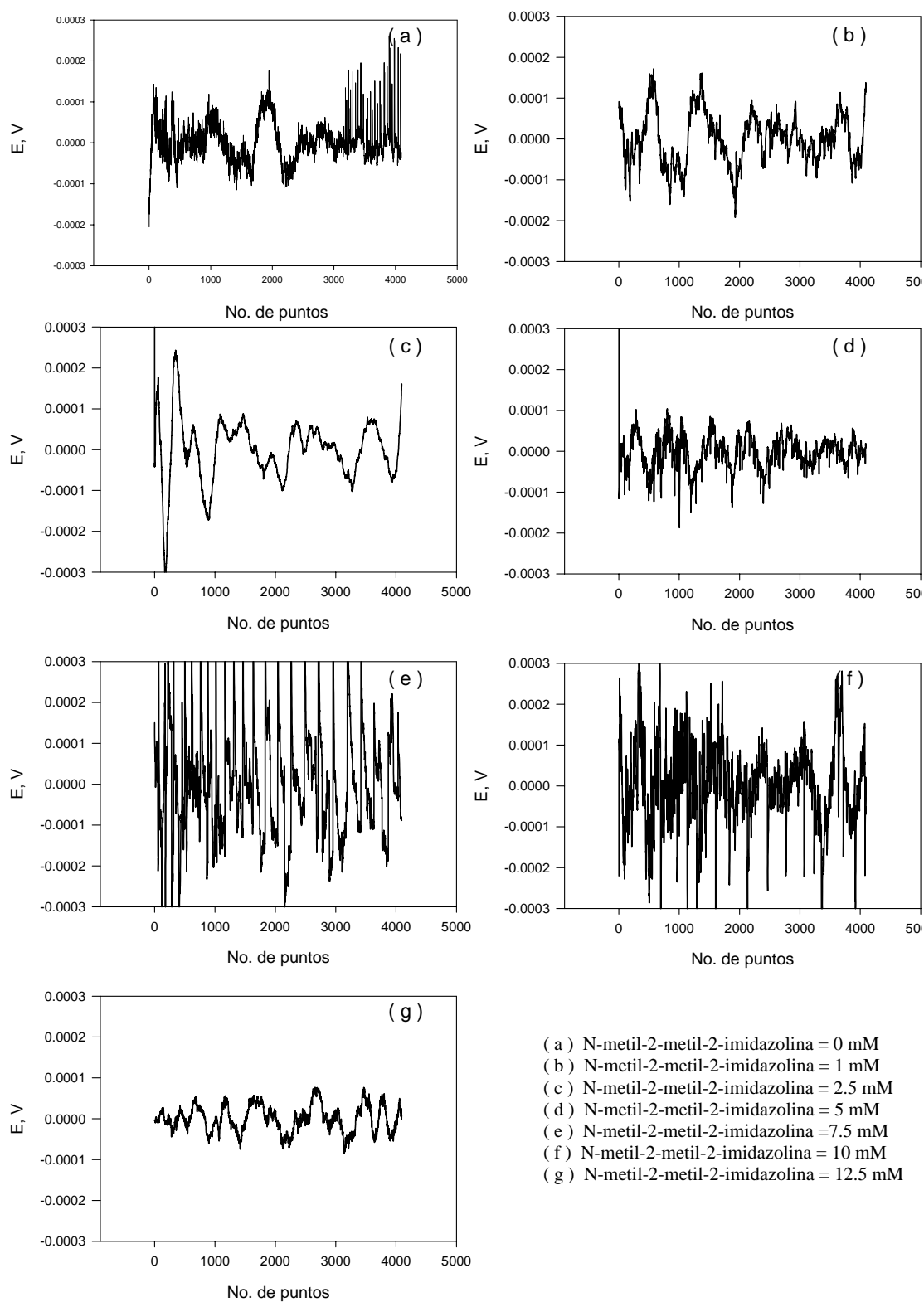
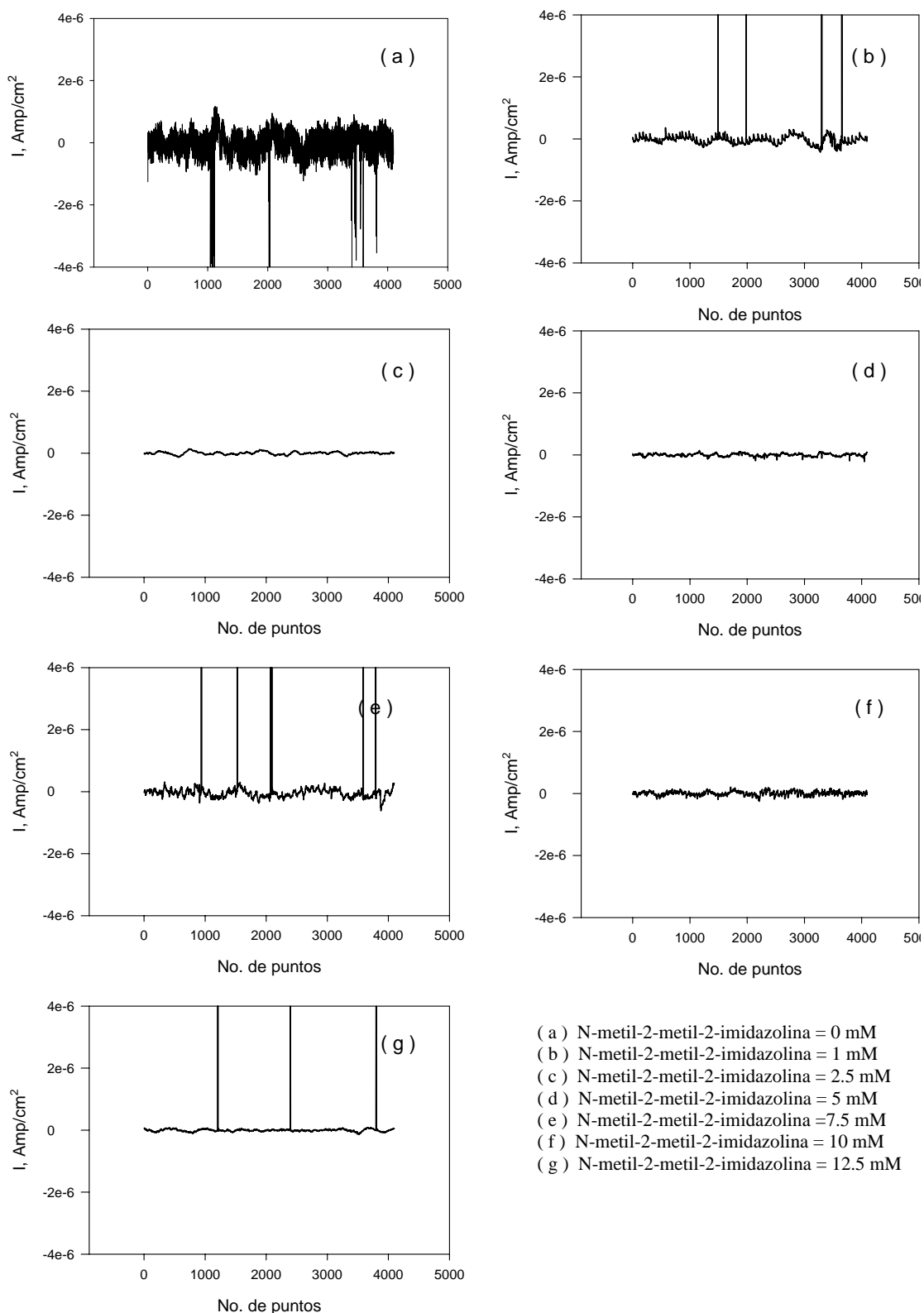


Figura 64. Ruido en corriente para el electrodo de acero al carbón en N-metil-2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N en t =1.



- (a) N-metil-2-metil-2-imidazolina = 0 mM
- (b) N-metil-2-metil-2-imidazolina = 1 mM
- (c) N-metil-2-metil-2-imidazolina = 2.5 mM
- (d) N-metil-2-metil-2-imidazolina = 5 mM
- (e) N-metil-2-metil-2-imidazolina = 7.5 mM
- (f) N-metil-2-metil-2-imidazolina = 10 mM
- (g) N-metil-2-metil-2-imidazolina = 12.5 mM

Figura 65. Ruido en potencial para el electrodo de acero al carbón en N-metil-2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N en $t=1$.

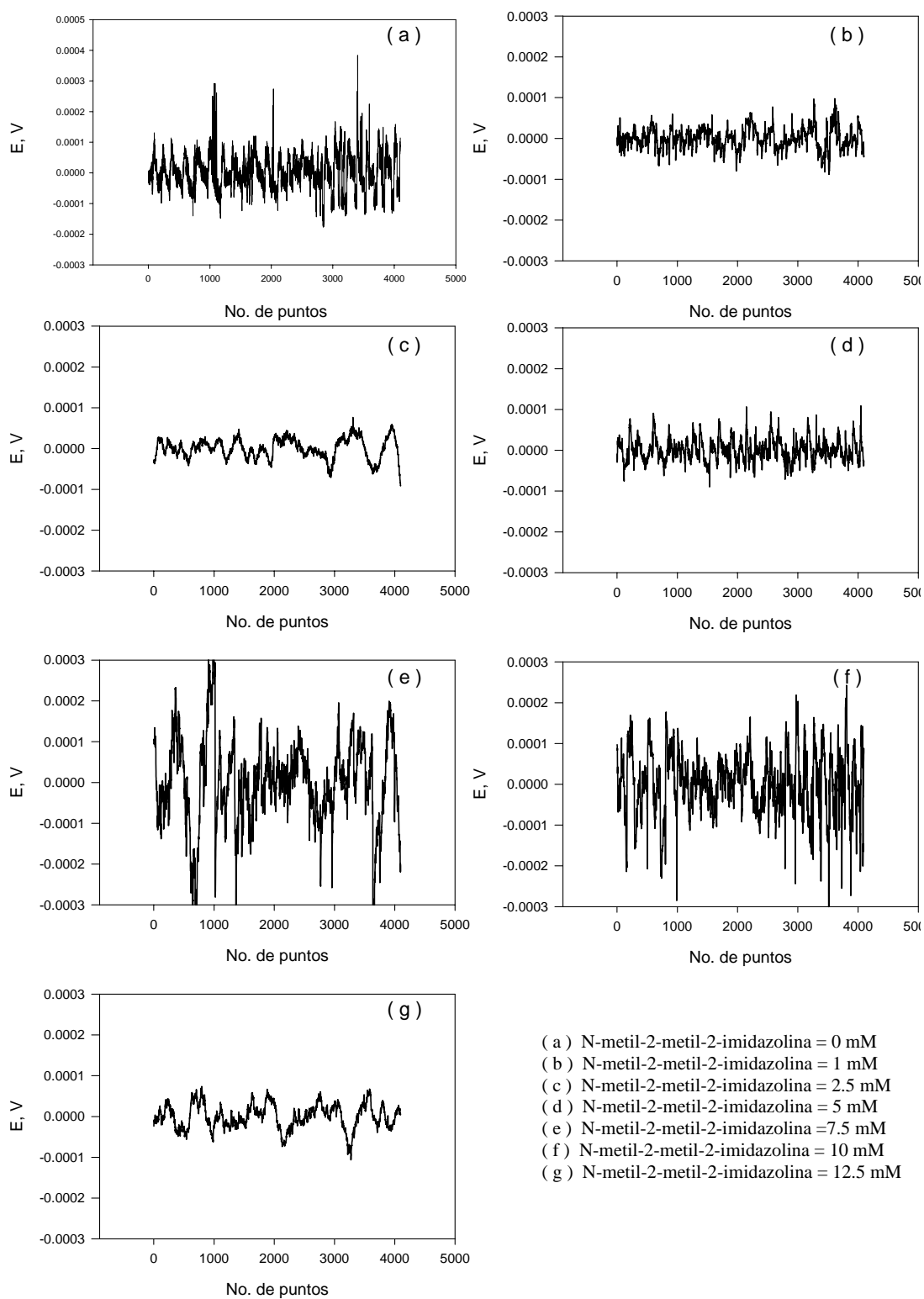


Figura 66. Ruido en corriente para el electrodo de acero al carbón en N-metil-2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N en $t=2$.

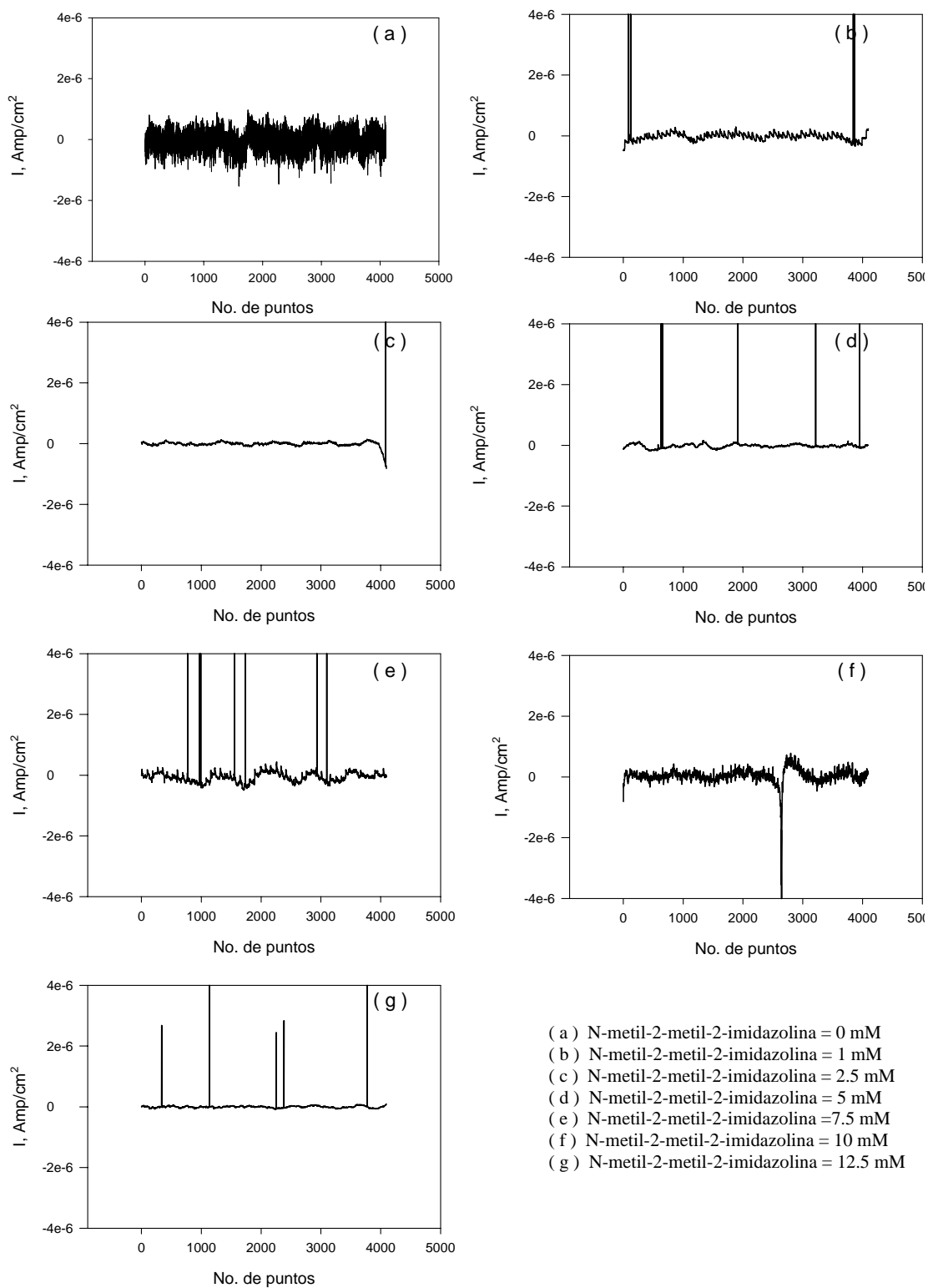
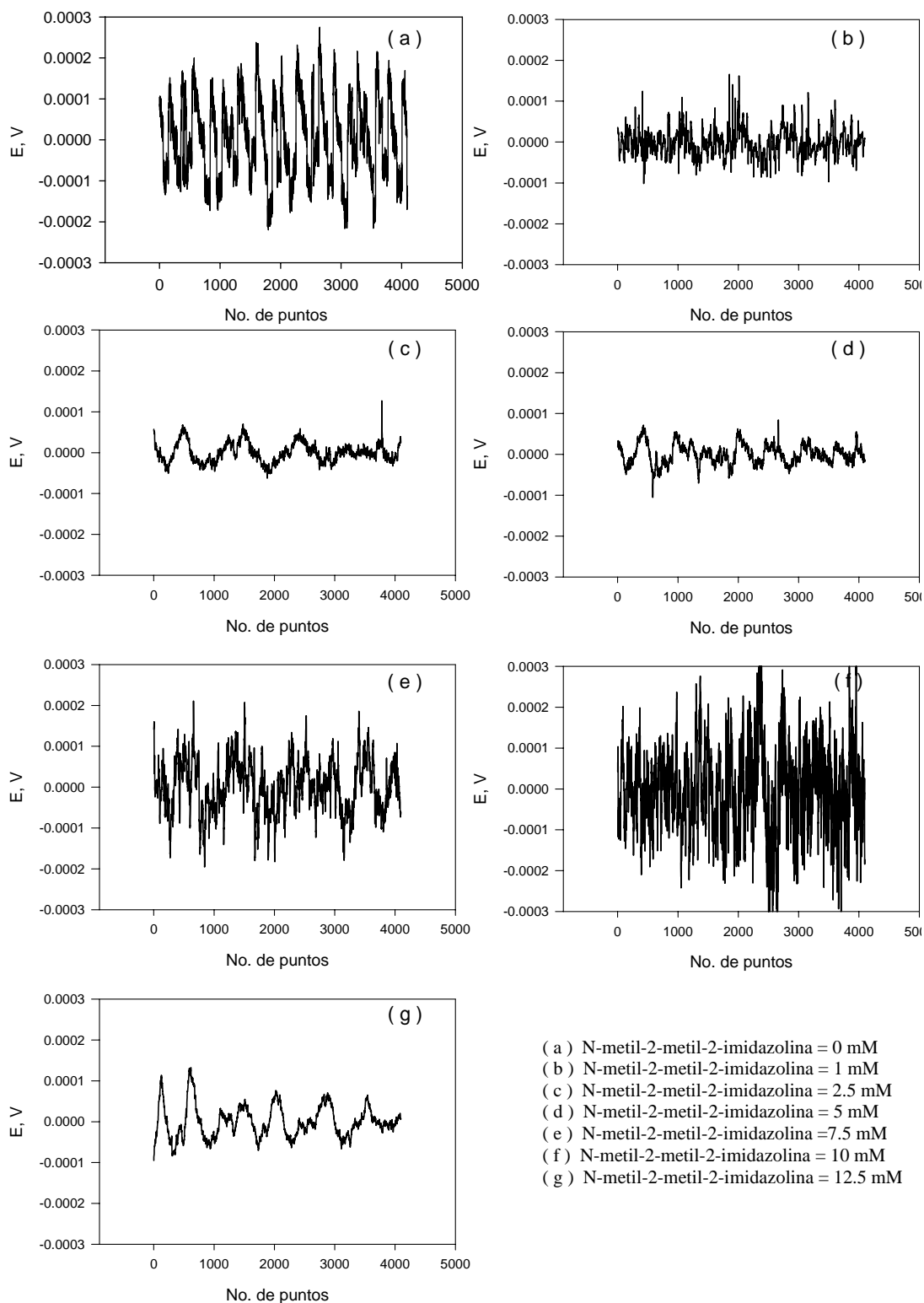


Figura 67. Ruido en potencial para el electrodo de acero al carbón en N-metil-2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N en $t = 2$.

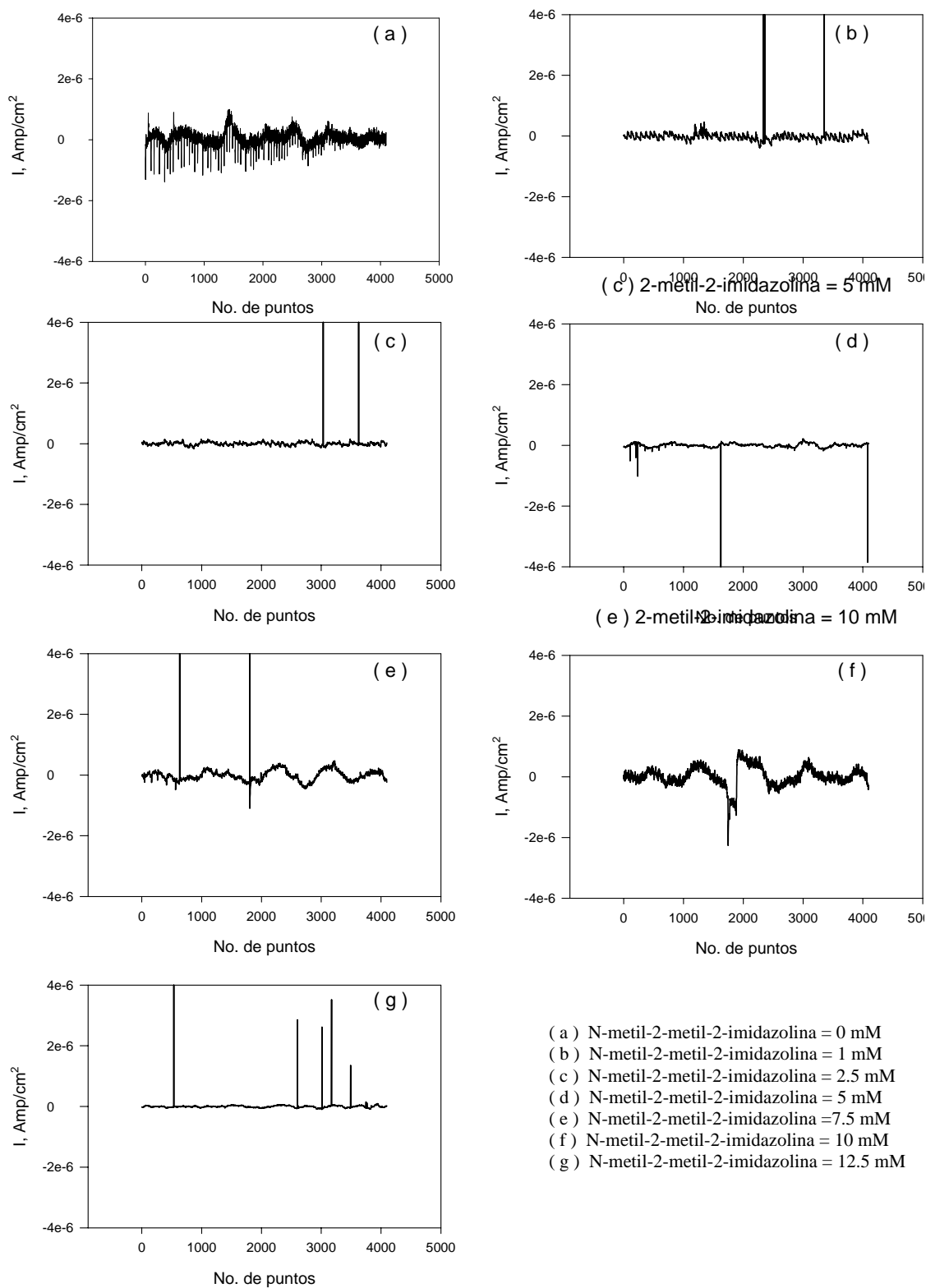


La figura 68 contiene las gráficas de ruido en corriente para el sistema N-metil-2-metil-2-imidazolina en varias concentraciones + ácido clorhídrico 0.5 N en $t = 3$. Se observa que en ausencia de inhibidor el nivel de ruido es el mayor y a medida que se incrementa la concentración, este nivel tiende a disminuir. También se observa la presencia de algunos eventos localizados cuando el experimento se realiza en presencia de inhibidor. El ruido en potencial que se muestra en la figura 69 para el mismo sistema a diferentes concentraciones, muestra que no hay una clara relación al aumentar el nivel de ruido para $t = 3$ del sistema en estudio

La figura 70 muestra las gráficas donde se aprecia el ruido en corriente para el electrodo de acero al carbón en N-metil-2-metil-2-imidazolina en varias concentraciones + ácido clorhídrico 0.5 N en $t = 4$. En estas gráficas se aprecia un mayor nivel de ruido para el sistema que no contiene inhibidor y comportamiento similar se observa para las concentraciones de 7.5 y 10 mM. El nivel de ruido tiende a disminuir a medida que la concentración es mayor y la presencia de eventos localizados se observa a concentraciones de 1, 2.5, 5 y 12.5 mM. La figura 71 contiene las gráficas del ruido en potencial para el mismo sistema con y sin inhibidor en varias concentraciones, observando fluctuaciones muy amplias para las concentraciones de 1, 7.5 y 10 mM. Las concentraciones de 2.5 y 5 mM tienen comportamiento similar.

La figura 72 contiene las gráficas de ruido en corriente para el sistema N-metil-2-metil-2-imidazolina en varias concentraciones + ácido clorhídrico 0.5 N en $t = 5$. Se observa un mayor nivel de ruido para el sistema que no contiene inhibidor y comportamiento similar se observa para las concentraciones de 7.5 y 10 mM. El nivel de ruido tiende a disminuir a medida que la concentración es mayor y se observan algunos eventos localizados en la concentración de 1, 2.5, 5 y 12.5 mM. La figura 73 contiene las gráficas del ruido en potencial con y sin inhibidor a $t = 5$ en varias concentraciones, observando fluctuaciones muy amplias para todas las concentraciones excepto en la concentración de 5 mM, donde se observa un rango de -0.0001 V hasta 0.0003 V.

Figura 68. Ruido en corriente para el electrodo de acero al carbón en N-metil-2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N en $t=3$.



- (a) N-metil-2-metil-2-imidazolina = 0 mM
- (b) N-metil-2-metil-2-imidazolina = 1 mM
- (c) N-metil-2-metil-2-imidazolina = 2.5 mM
- (d) N-metil-2-metil-2-imidazolina = 5 mM
- (e) N-metil-2-metil-2-imidazolina = 7.5 mM
- (f) N-metil-2-metil-2-imidazolina = 10 mM
- (g) N-metil-2-metil-2-imidazolina = 12.5 mM

Figura 69. Ruido en potencial para el electrodo de acero al carbón en N-metil-2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N en $t=3$.

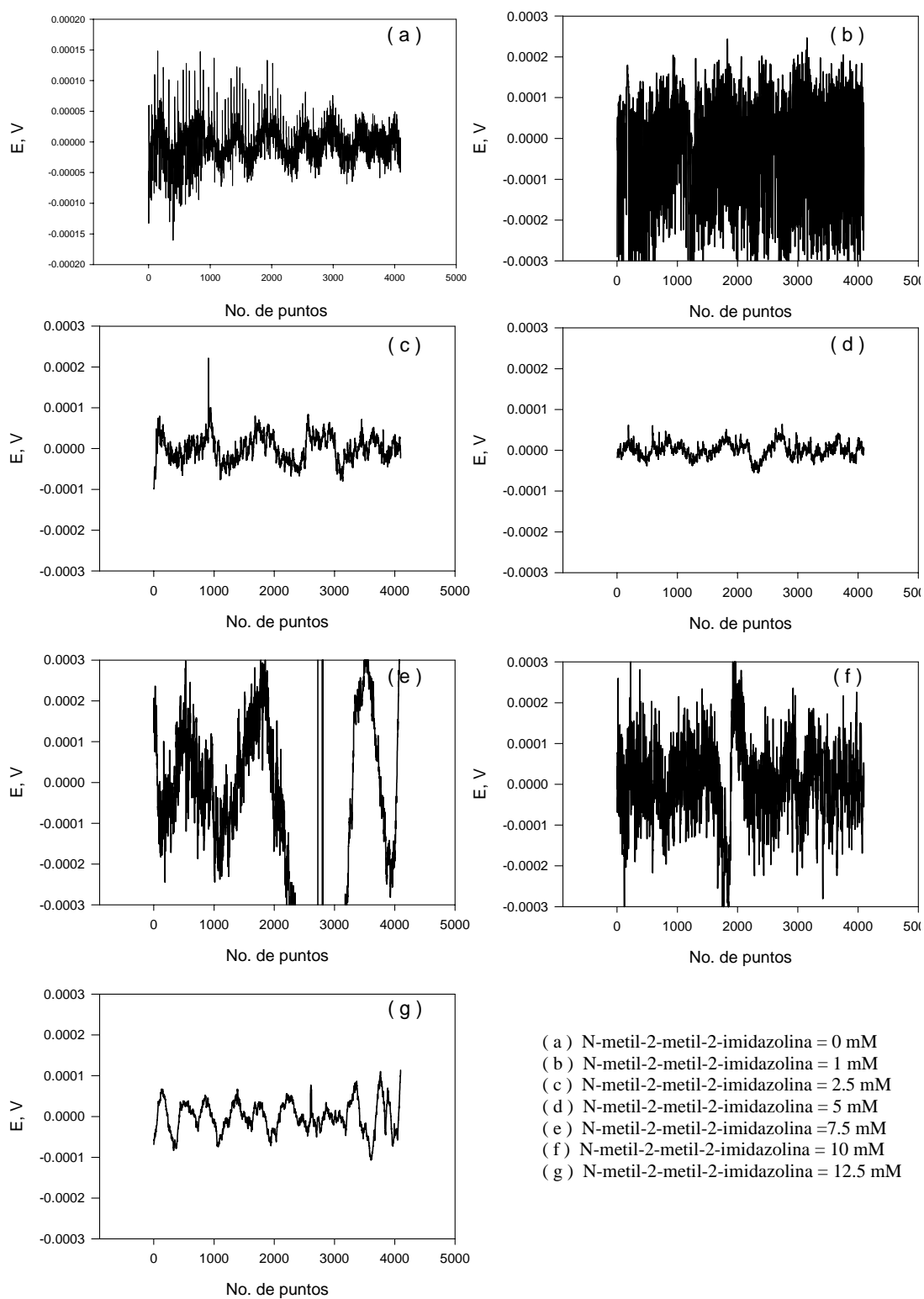


Figura 70. Ruido en corriente para el electrodo de acero al carbón en N-metil-2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N en $t=4$.

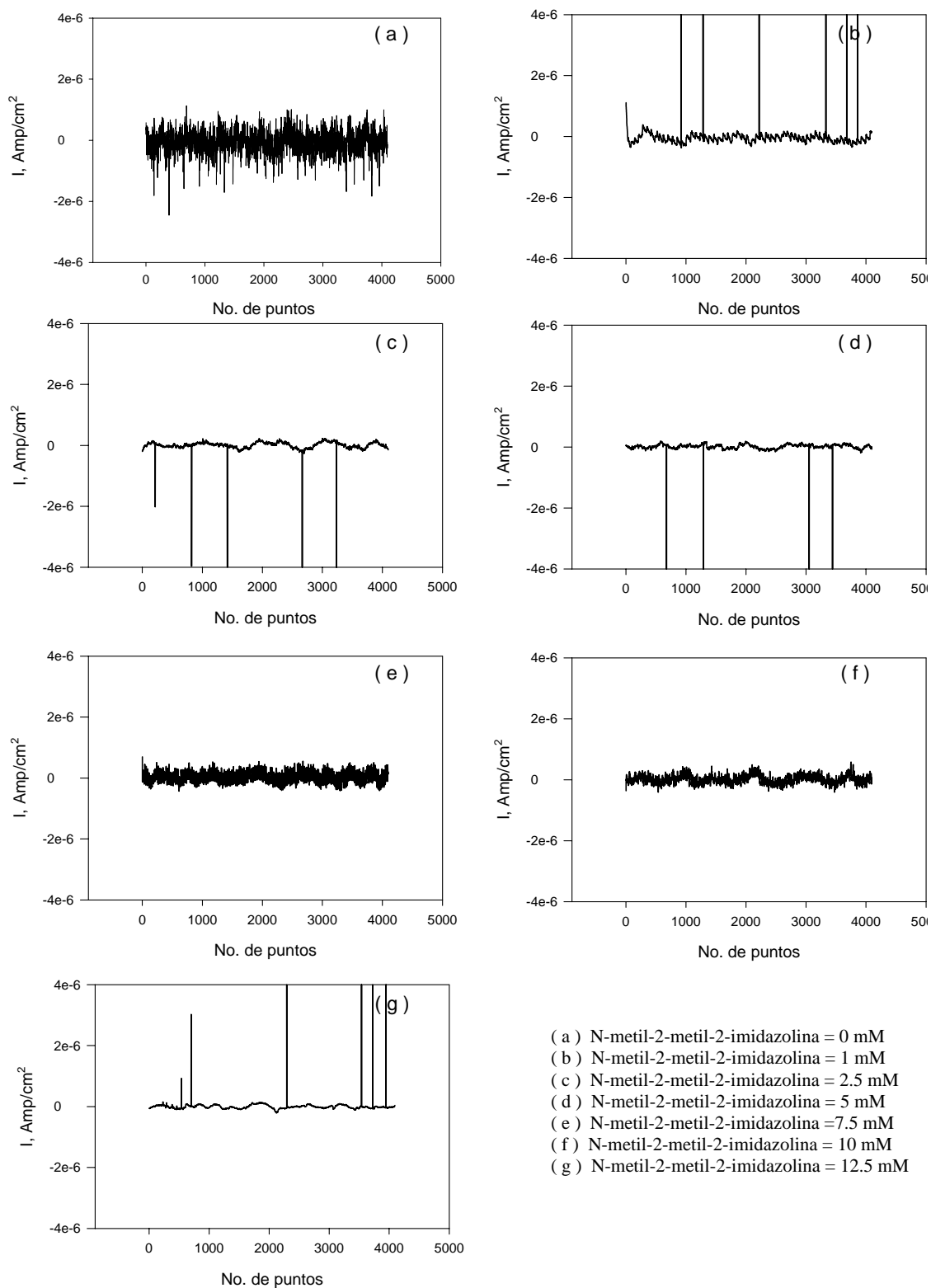


Figura 71. Ruido en potencial para el electrodo de acero al carbón en N-metil-2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N en $t=4$.

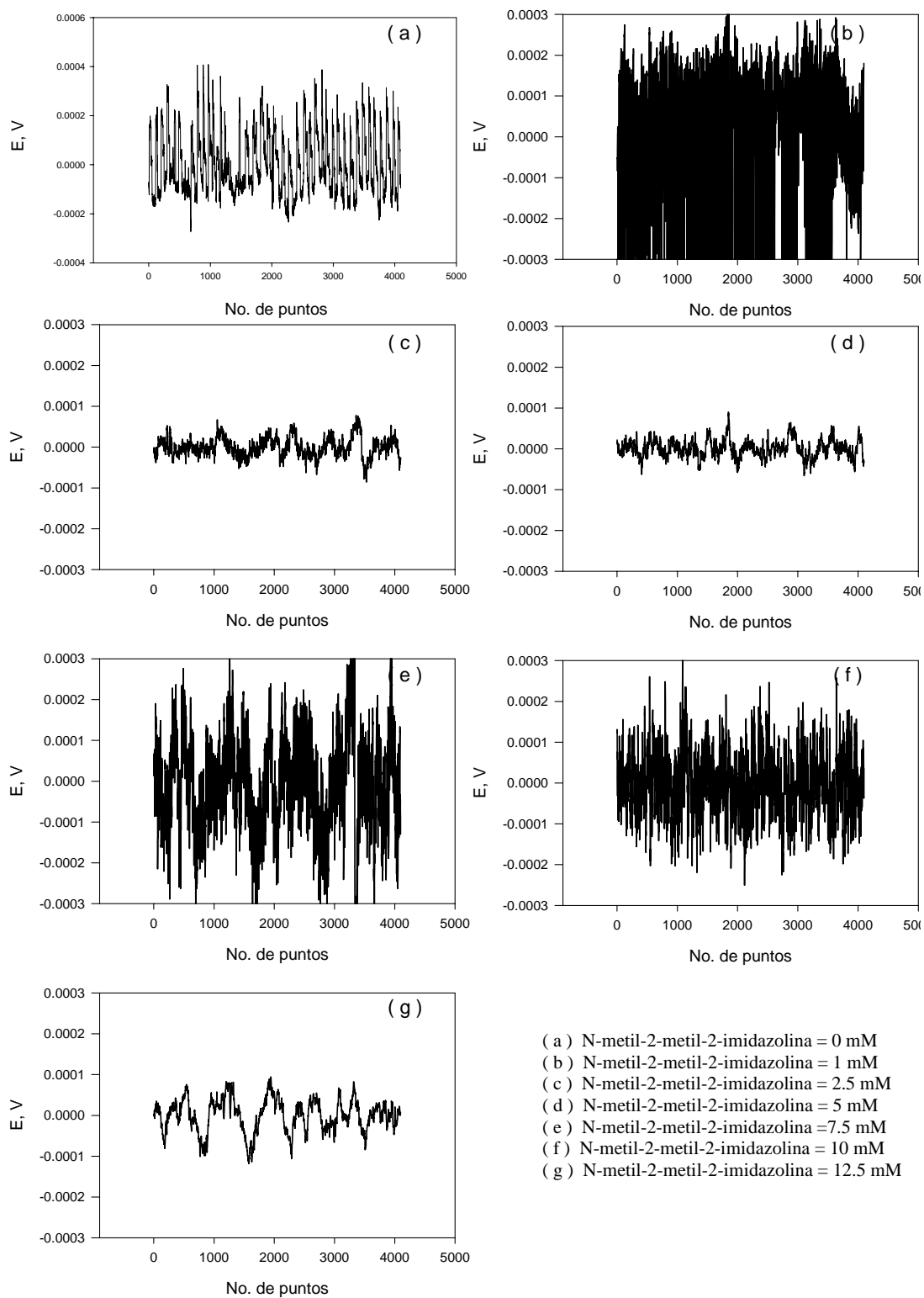
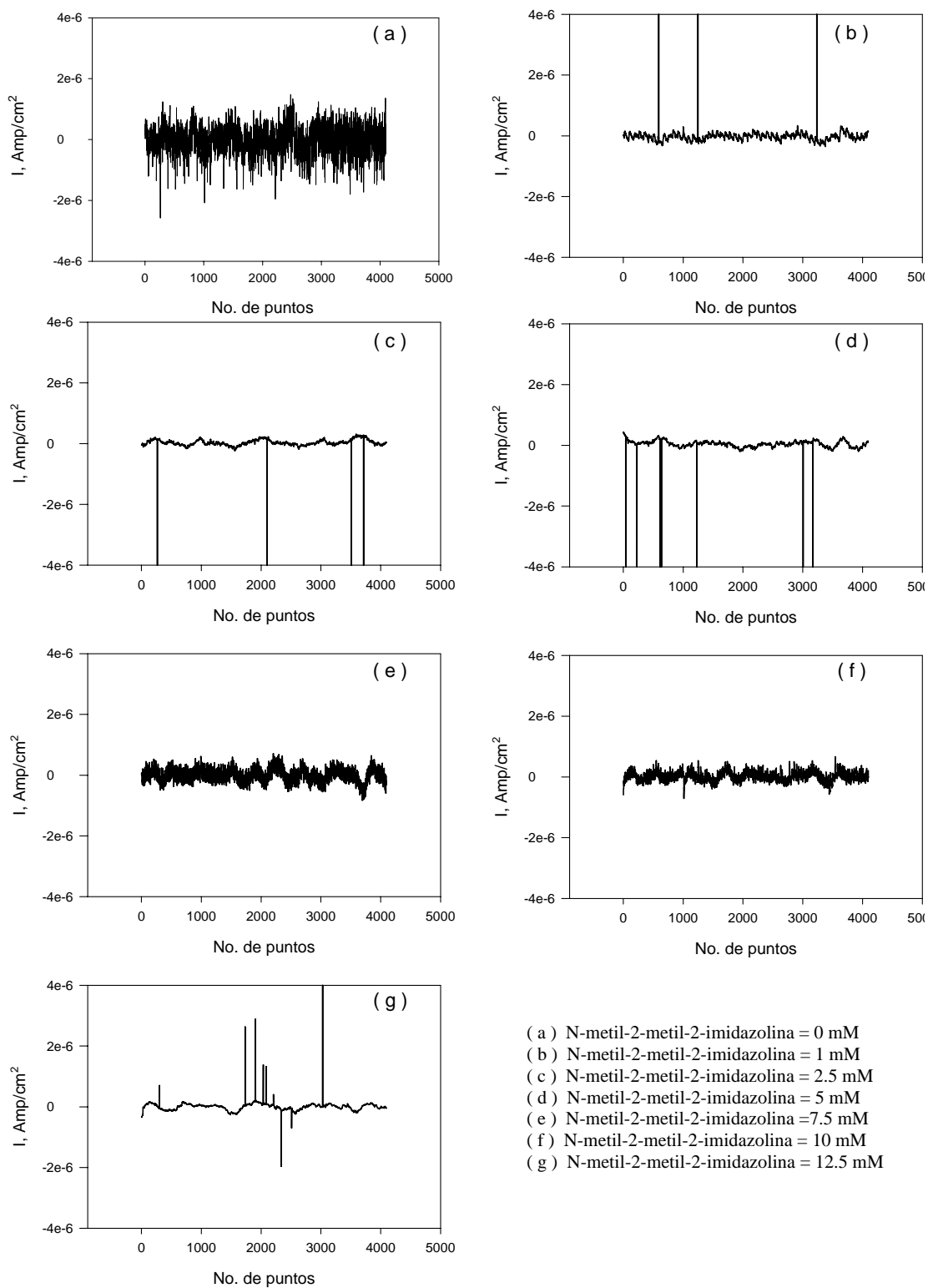


Figura 72. Ruido en corriente para el electrodo de acero al carbón en N-metil-2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N en $t=5$.



3.1.3 Sistema con N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina.

La figura 74 muestra 7 gráficas donde se aprecia el ruido en corriente para el electrodo de acero al carbón en N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina en varias concentraciones + ácido clorhídrico 0.5 N en $t = 0$. En estas gráficas se aprecia un mayor nivel de ruido para el sistema que no contiene inhibidor así como en la más baja concentración de inhibidor. A medida que la concentración es mayor el nivel de ruido va disminuyendo, apareciendo también algunos eventos localizados de manera aislada. La figura 75 muestra las gráficas correspondientes de ruido en potencial para el mismo sistema que se describe y que corresponde a $t = 0$. En estas gráficas el nivel de ruido es mayor cuando la concentración es de 1, 2.5, 5 y 7.5 mM.

La figura 76 contiene las gráficas de ruido en corriente para el sistema N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina en varias concentraciones + ácido clorhídrico 0.5 N en $t = 1$. Se observa que en ausencia de inhibidor el nivel de ruido es el mayor y tiende a disminuir a concentraciones mayores. A concentración de 2.5, 5, 10 y 12.5 mM se identifican la presencia de eventos localizados. El ruido en potencial que se muestra en la figura 77 para el mismo sistema a diferentes concentraciones, muestra altos niveles de ruido y fluctuaciones muy grandes en potencial cuando la concentración es de 1 y 7.5 mM respectivamente, no mostrando correspondencia alguna al cambio en la concentración de inhibidor.

La figura 78 muestra las gráficas donde se aprecia el ruido en corriente para el electrodo de acero al carbón en N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina en varias concentraciones + ácido clorhídrico 0.5 N en $t = 2$. En estas gráficas se aprecia el mayor nivel de ruido para el sistema que no contiene inhibidor y a la mínima concentración de inhibidor. El nivel de ruido tiende a disminuir al aumentar la concentración. Se observa la presencia de algunos eventos localizados en 1, 2.5, 5, 10 y 12.5 mM. La figura 79 contiene las graficas del ruido en potencial con y sin inhibidor en varias concentraciones en $t = 2$, observando fluctuaciones desde -0.0003 V y hasta 0.0003 en las concentraciones de 1 y 5 mM.

Figura 73. Ruido en potencial para el electrodo de acero al carbón en N-metil-2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N en $t = 5$.

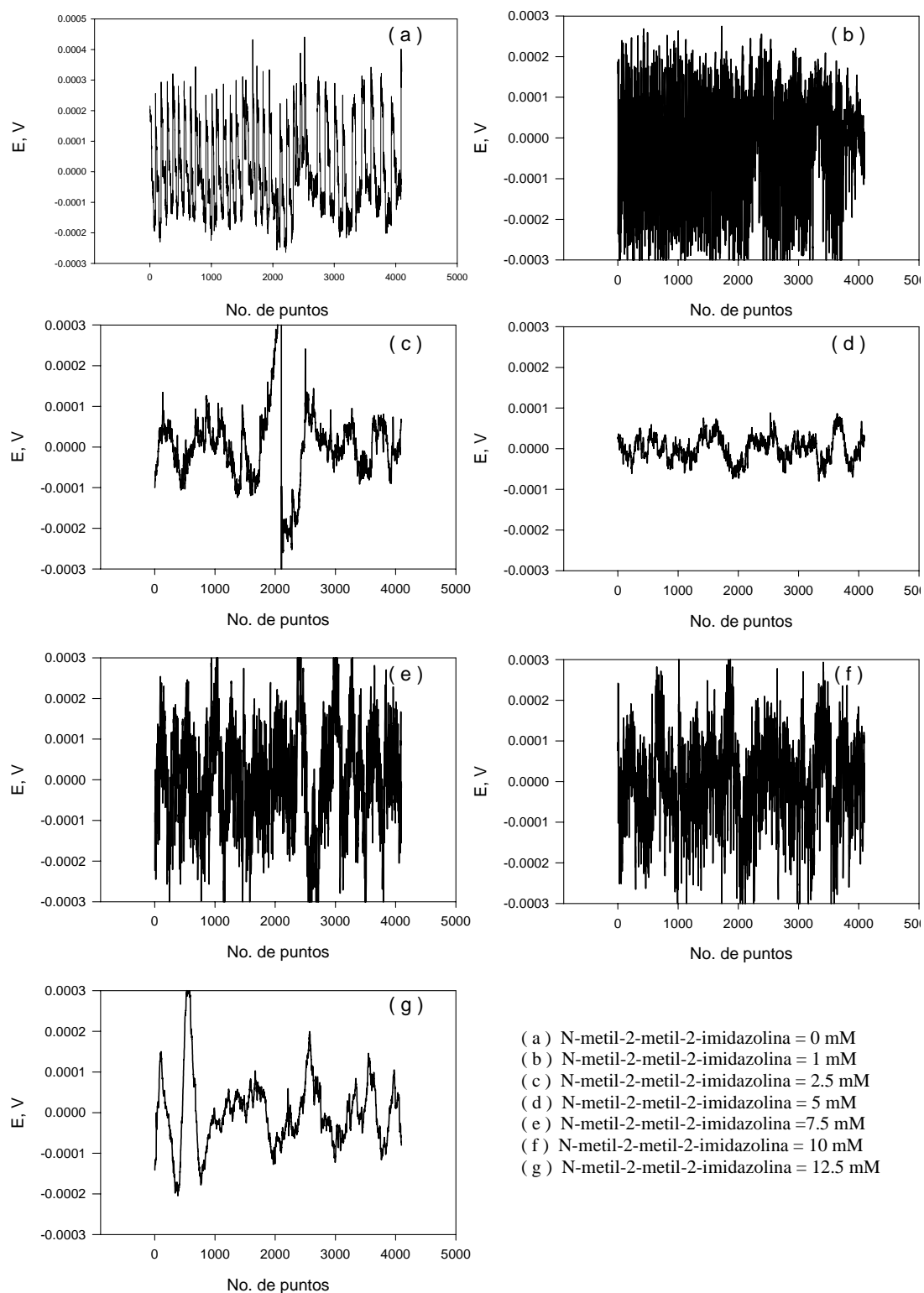


Figura 74. Ruido en corriente para el electrodo de acero al carbón en N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N en $t=0$.

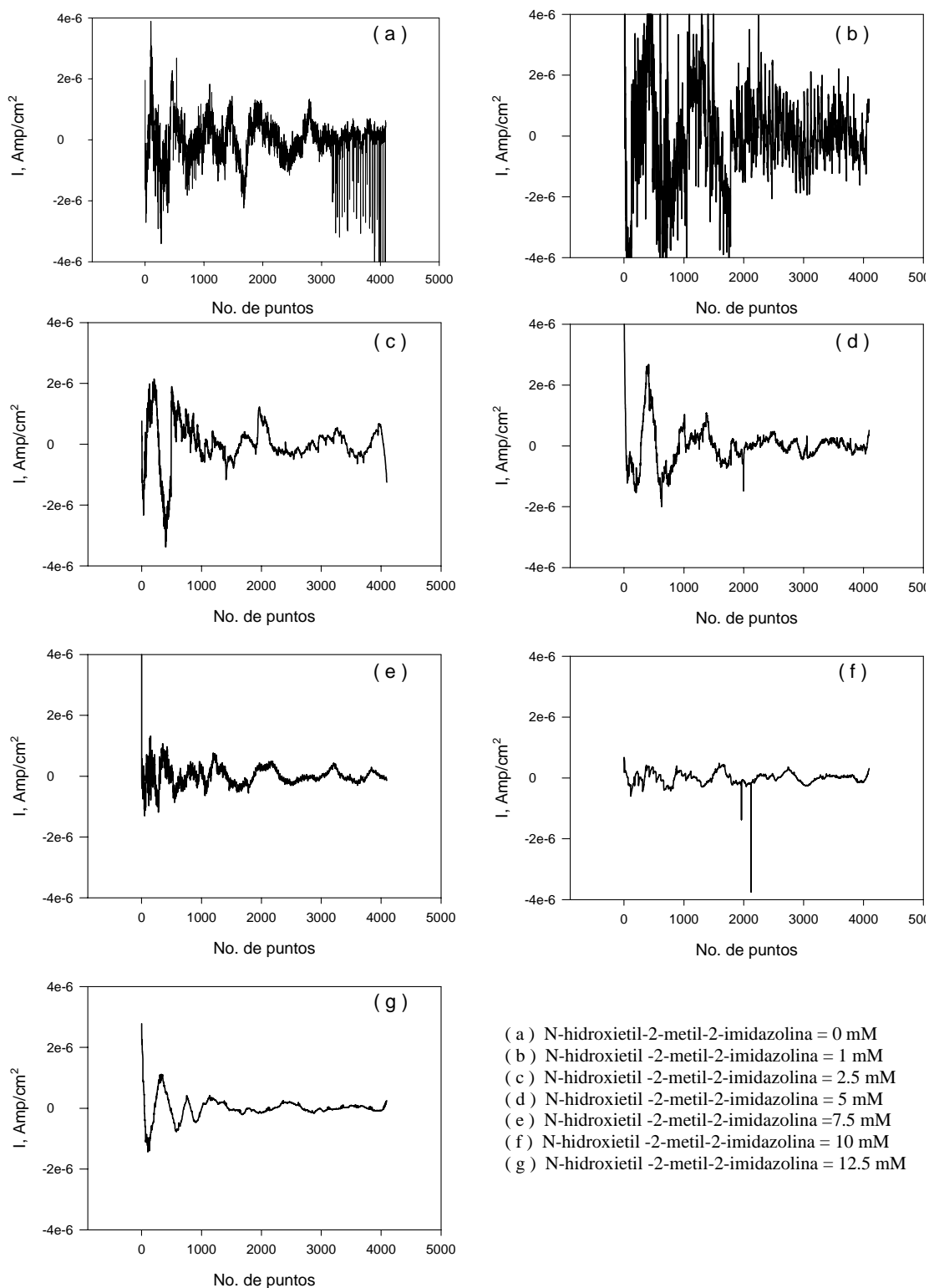


Figura 75. Ruido en potencial para el electrodo de acero al carbón en N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N en $t=0$.

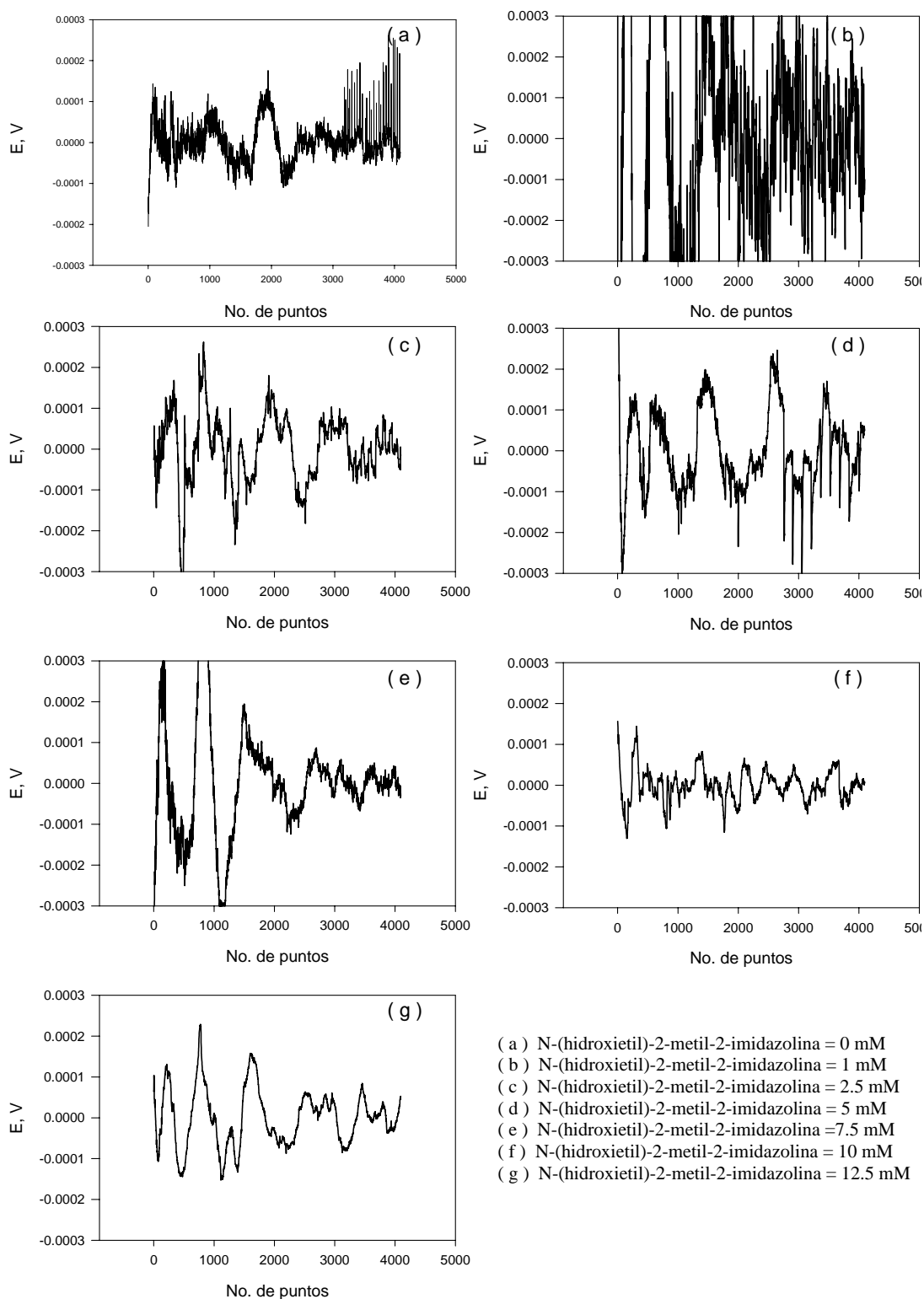
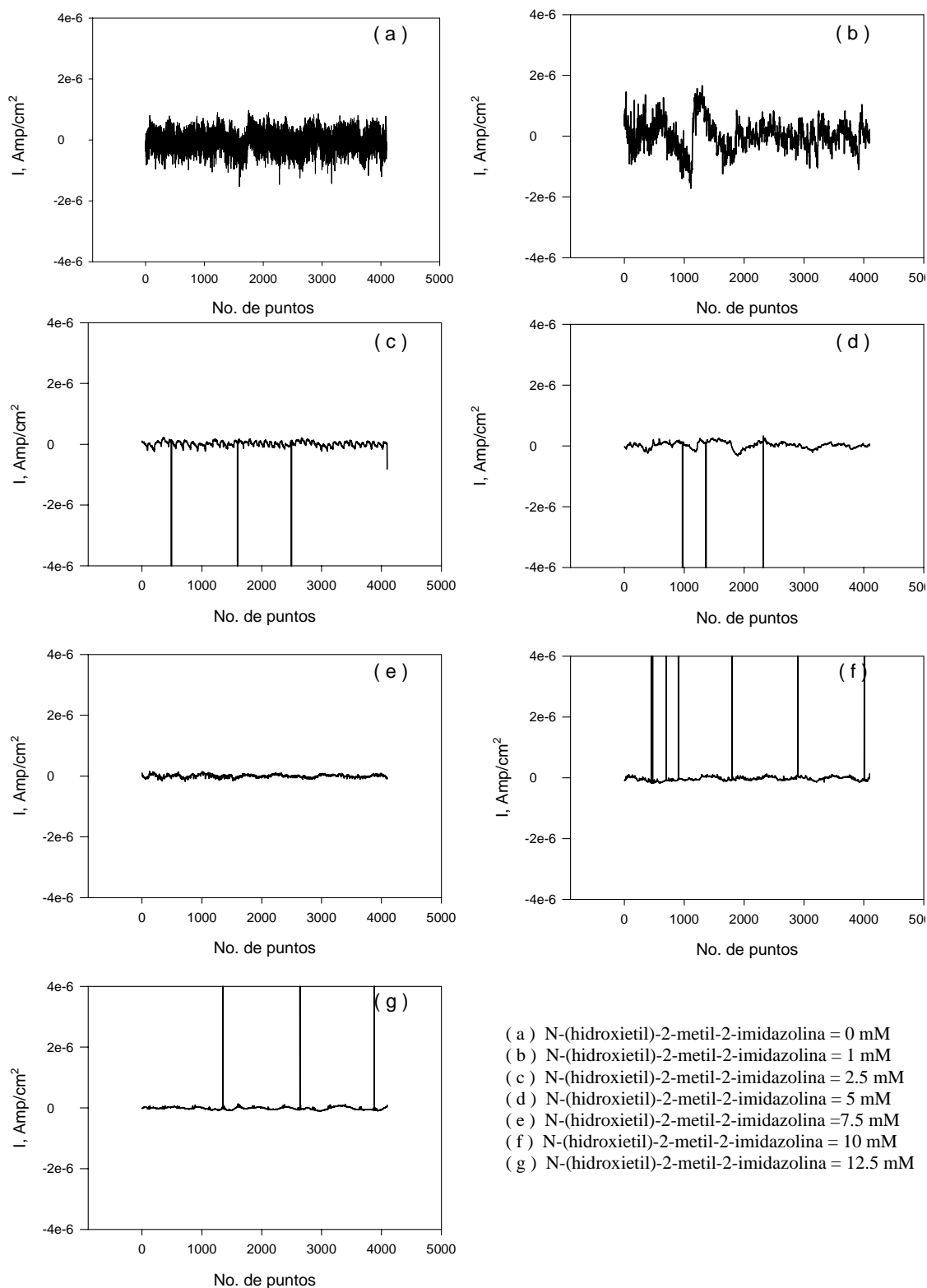
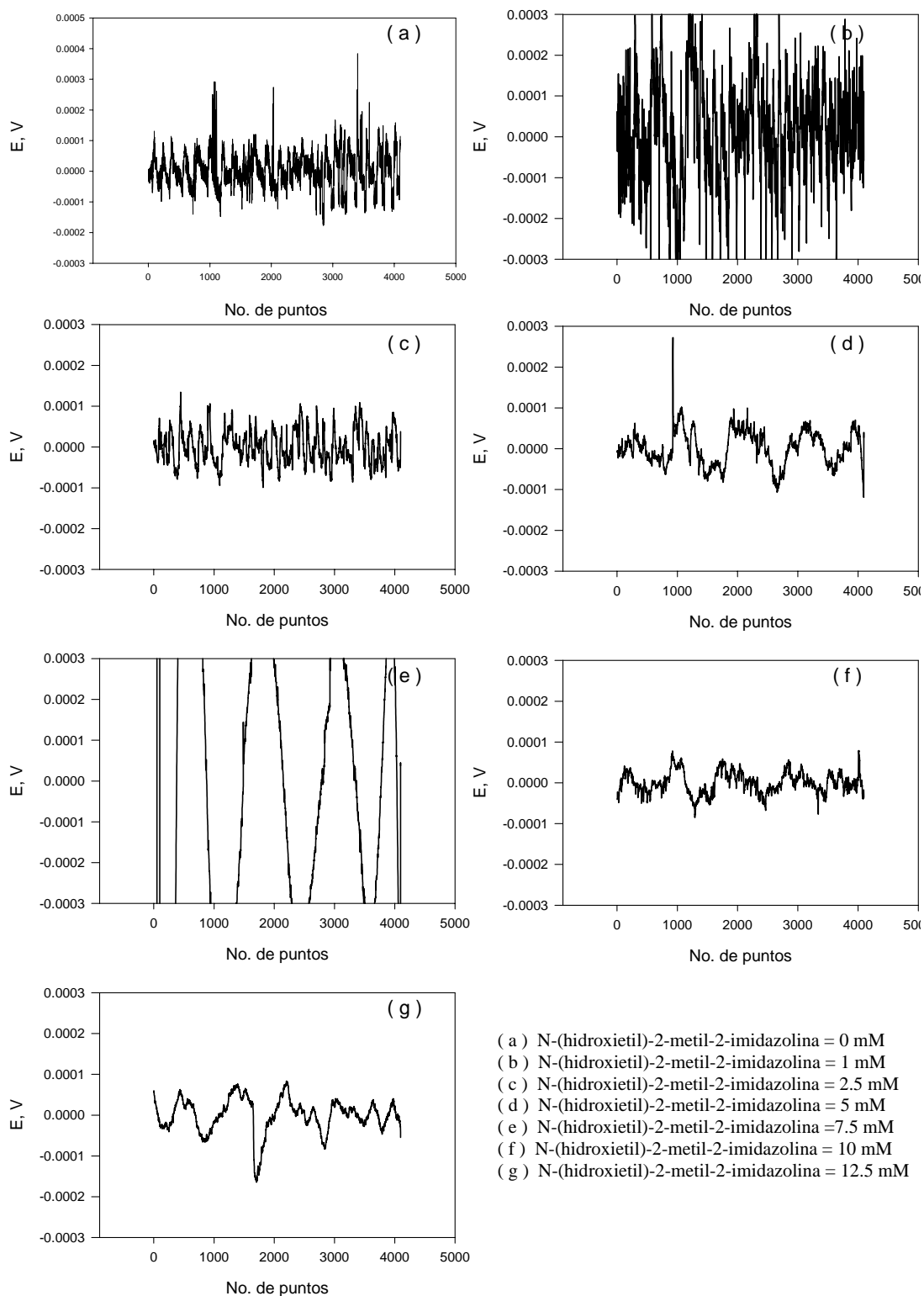


Figura 76. Ruido en corriente para el electrodo de acero al carbón en N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N en $t = 1$.



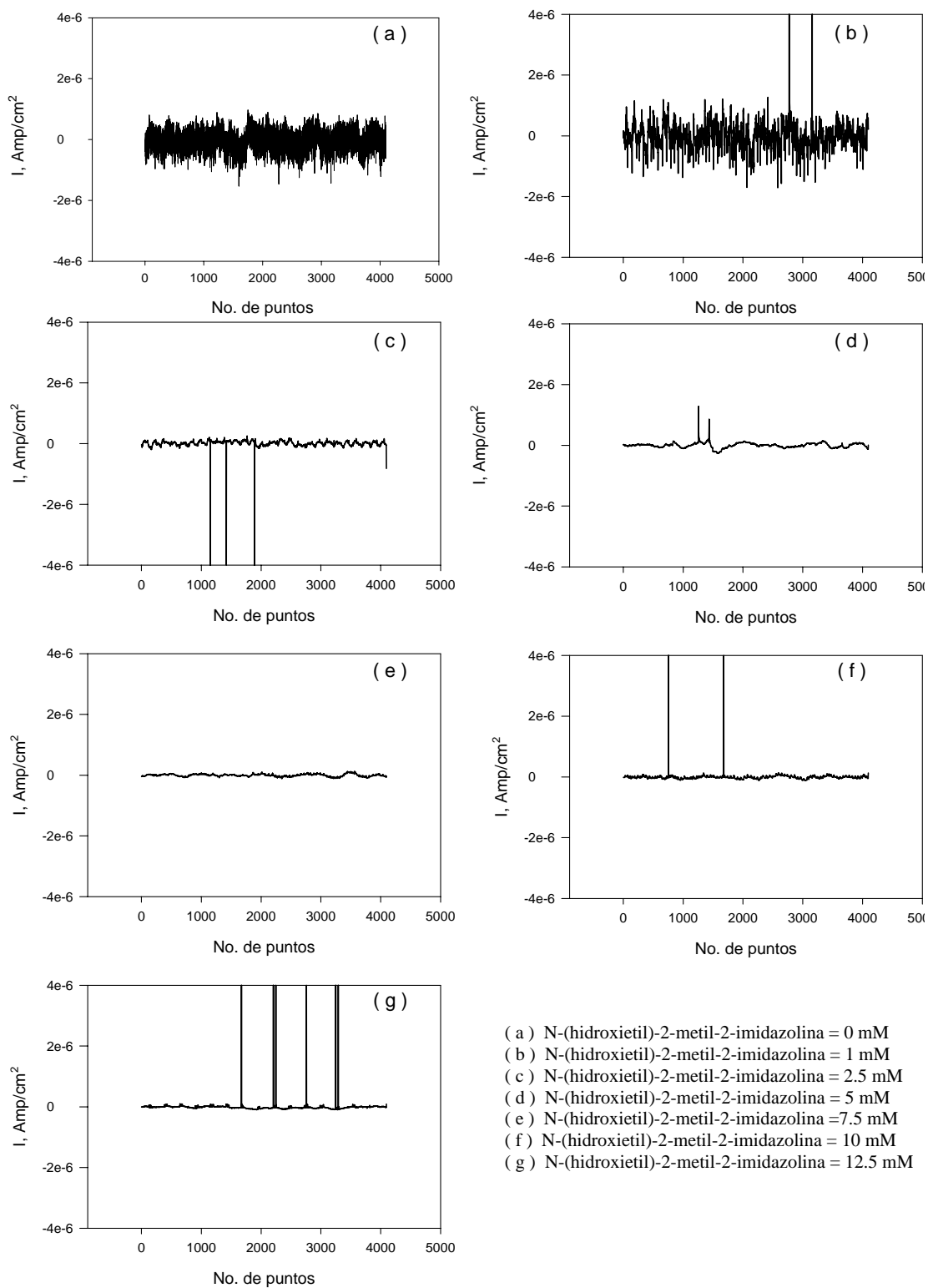
- (a) N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina = 0 mM
- (b) N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina = 1 mM
- (c) N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina = 2.5 mM
- (d) N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina = 5 mM
- (e) N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina = 7.5 mM
- (f) N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina = 10 mM
- (g) N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina = 12.5 mM

Figura 77. Ruido en potencial para el electrodo de acero al carbón en N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N en $t=1$.



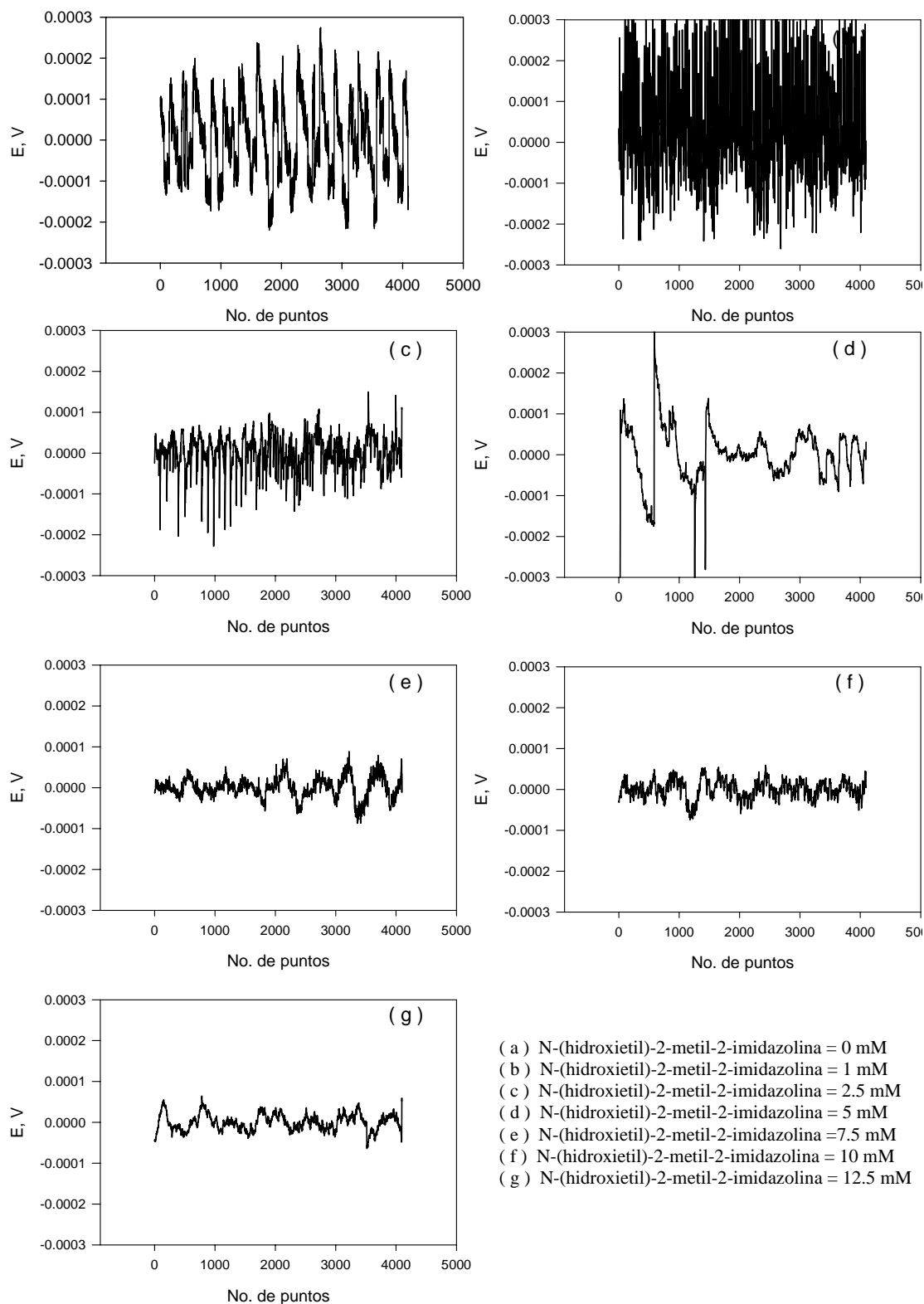
- (a) N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina = 0 mM
- (b) N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina = 1 mM
- (c) N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina = 2.5 mM
- (d) N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina = 5 mM
- (e) N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina = 7.5 mM
- (f) N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina = 10 mM
- (g) N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina = 12.5 mM

Figura 78. Ruido en corriente para el electrodo de acero al carbón en N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N en $t=2$.



- (a) N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina = 0 mM
- (b) N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina = 1 mM
- (c) N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina = 2.5 mM
- (d) N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina = 5 mM
- (e) N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina = 7.5 mM
- (f) N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina = 10 mM
- (g) N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina = 12.5 mM

Figura 79. Ruido en potencial para el electrodo de acero al carbón en N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N en $t=2$.



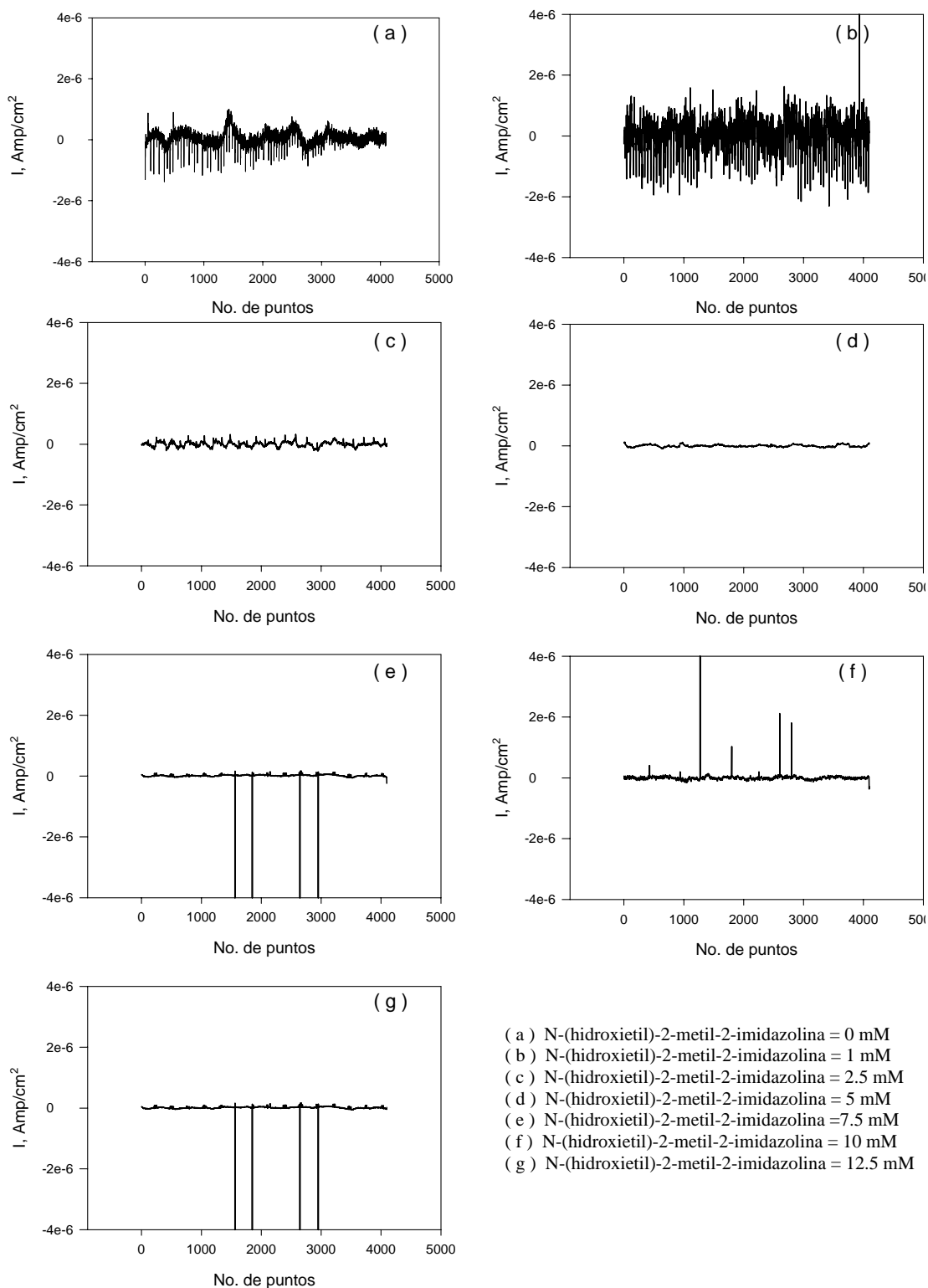
La figura 80 contiene las gráficas de ruido en corriente para el sistema N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina en varias concentraciones + ácido clorhídrico 0.5 N en $t = 3$. Se observa que en ausencia de inhibidor el nivel de ruido es el mayor y a medida que se incrementa la concentración, este nivel tiende a disminuir. También se observa la presencia de algunos eventos localizados a concentraciones de inhibidor de 7.5, 10 y 12.5 mM. El ruido en potencial que se muestra en la figura 81 para el mismo sistema a diferentes concentraciones, muestra que los niveles de ruido más grandes se observan a las concentraciones de 0 y 1 mM de inhibidor.

La figura 82 muestra las gráficas donde se aprecia el ruido en corriente para el electrodo de acero al carbón en N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina en varias concentraciones + ácido clorhídrico 0.5 N en $t = 4$. En estas gráficas se aprecia un mayor nivel de ruido para el sistema que no contiene inhibidor y en la mínima concentración de éste. El nivel de ruido tiende a disminuir a medida que la concentración es mayor y la presencia de eventos localizados se observa a concentraciones de 1, 2.5, 7.5, 10 y 12.5 mM. La figura 83 contiene las graficas del ruido en potencial para el mismo sistema con y sin inhibidor en varias concentraciones, observando que no hay fluctuaciones tan amplias y que el nivel de ruido es mayor en bajas concentraciones.

La figura 84 contiene las gráficas de ruido en corriente para el sistema N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina en varias concentraciones + ácido clorhídrico 0.5 N en $t = 5$. Se observa un mayor nivel de ruido para las concentraciones de 0 y 1 mM. El nivel de ruido tiende a disminuir a medida que la concentración es mayor y se observan algunos eventos localizados en la concentración de 2.5, 7.5, 10 y 12.5 mM.

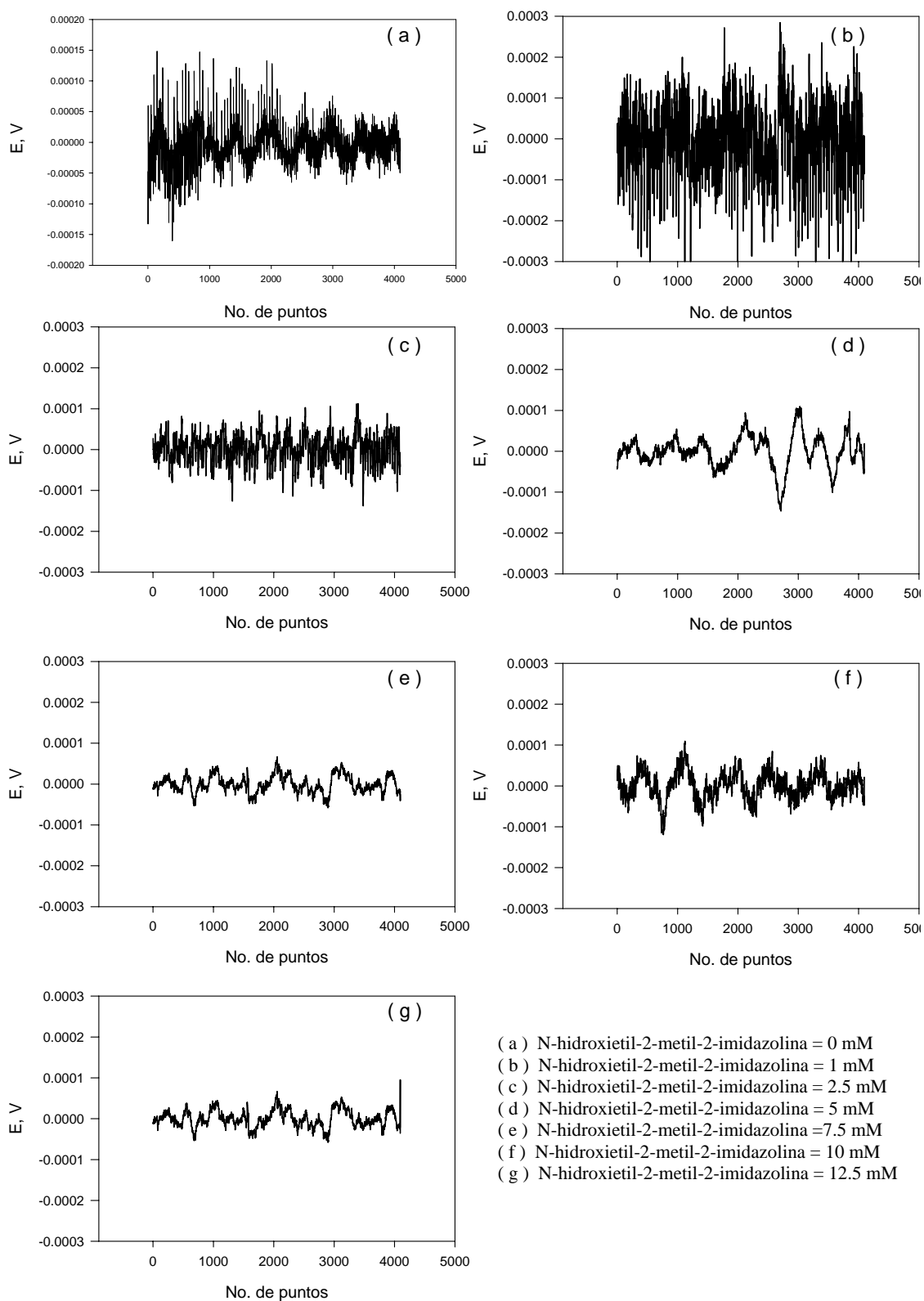
La figura 85 contiene las graficas del ruido en potencial con y sin inhibidor a $t = 5$ en varias concentraciones, donde al igual que en $t = 4$, las fluctuaciones que se observan no son tan amplias y el mayor nivel de ruidos ocurre a bajas concentraciones.

Figura 80. Ruido en corriente para el electrodo de acero al carbón en N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N en $t=3$.



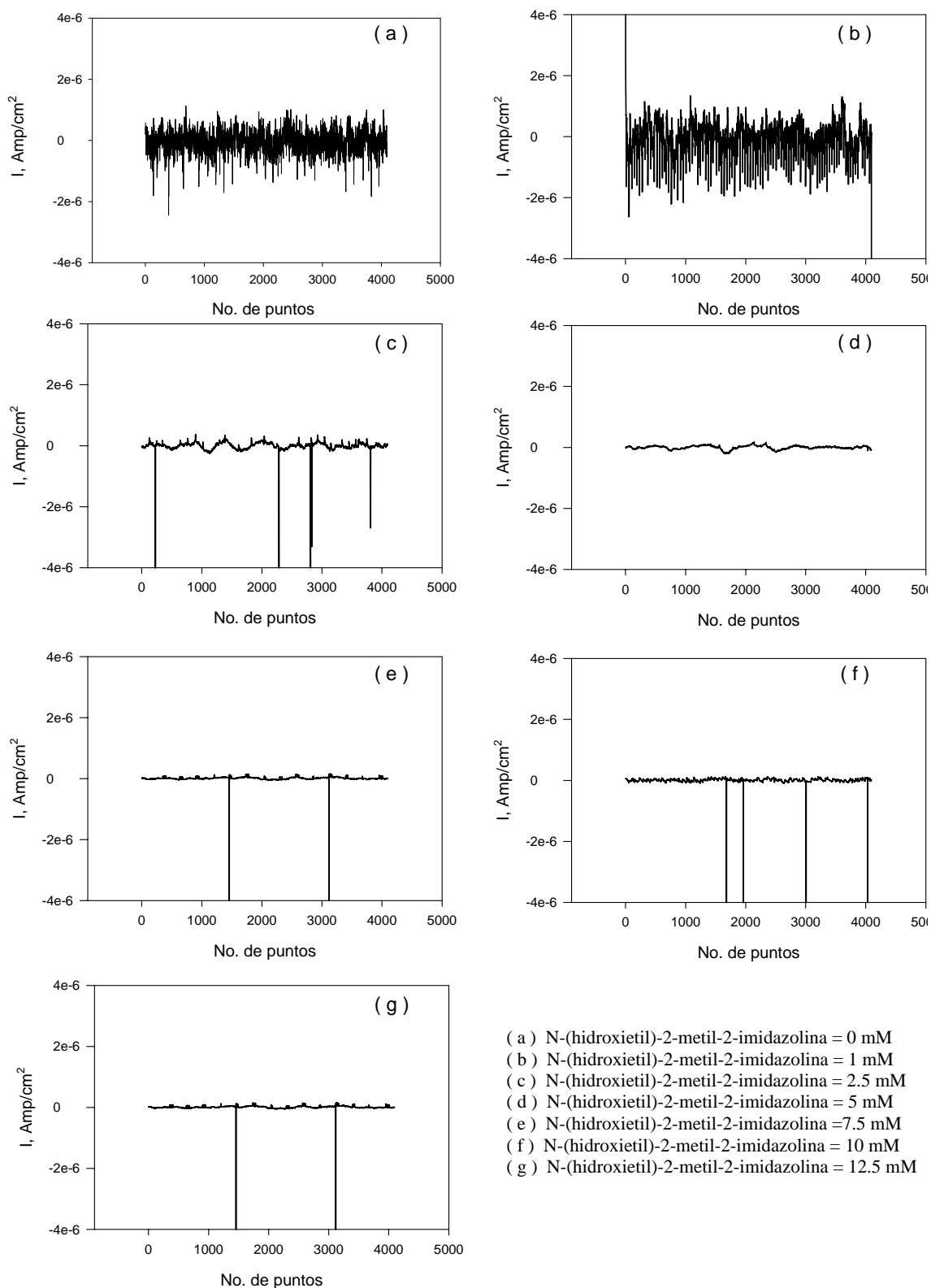
- (a) N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina = 0 mM
- (b) N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina = 1 mM
- (c) N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina = 2.5 mM
- (d) N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina = 5 mM
- (e) N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina = 7.5 mM
- (f) N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina = 10 mM
- (g) N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina = 12.5 mM

Figura 81. Ruido en potencial para el electrodo de acero al carbón en N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N en $t=3$.



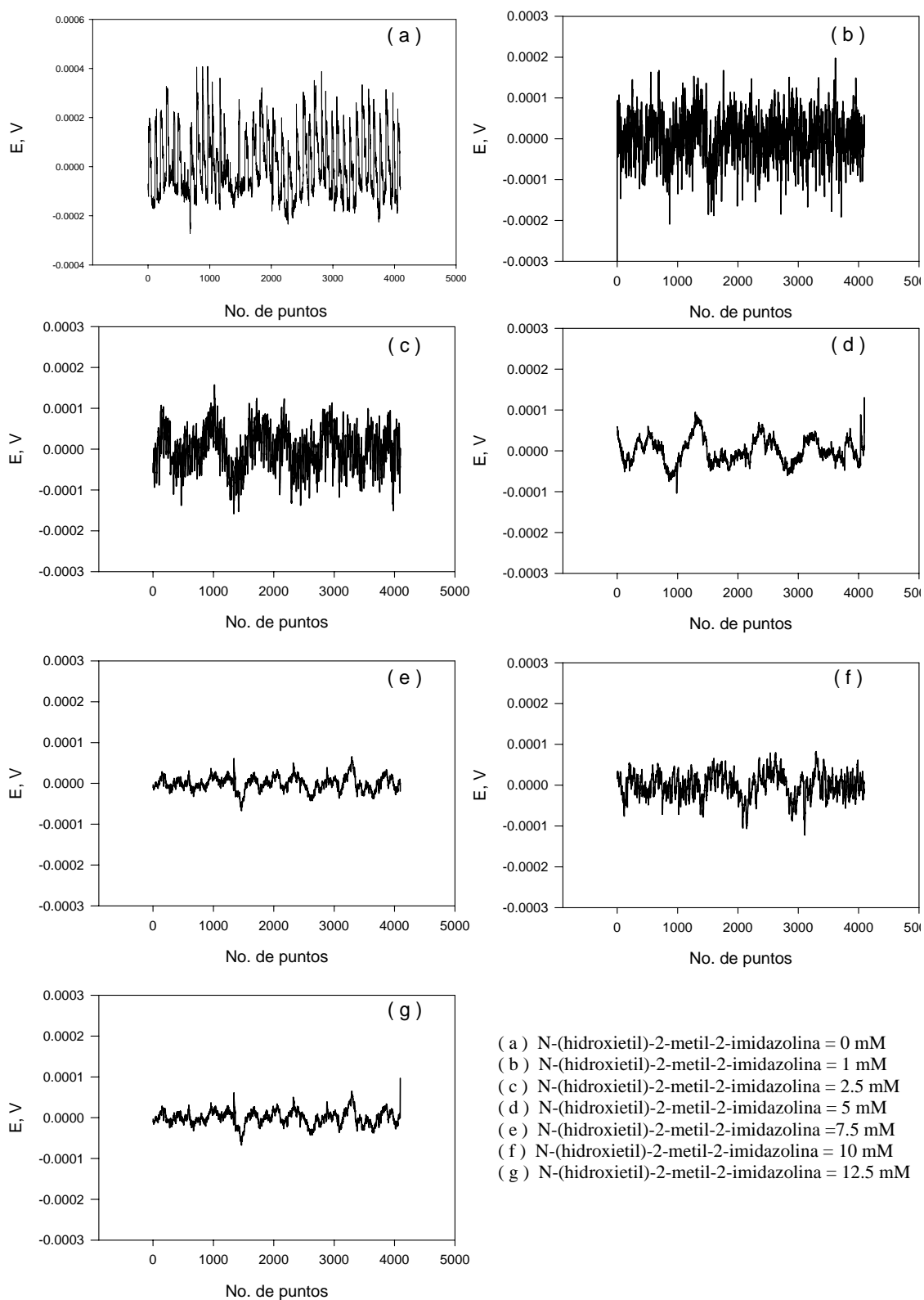
- (a) N-hidroxietil-2-metil-2-imidazolina = 0 mM
- (b) N-hidroxietil-2-metil-2-imidazolina = 1 mM
- (c) N-hidroxietil-2-metil-2-imidazolina = 2.5 mM
- (d) N-hidroxietil-2-metil-2-imidazolina = 5 mM
- (e) N-hidroxietil-2-metil-2-imidazolina = 7.5 mM
- (f) N-hidroxietil-2-metil-2-imidazolina = 10 mM
- (g) N-hidroxietil-2-metil-2-imidazolina = 12.5 mM

Figura 82. Ruido en corriente para el electrodo de acero al carbón en N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N en $t=4$.



- (a) N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina = 0 mM
- (b) N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina = 1 mM
- (c) N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina = 2.5 mM
- (d) N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina = 5 mM
- (e) N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina = 7.5 mM
- (f) N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina = 10 mM
- (g) N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina = 12.5 mM

Figura 83. Ruido en potencial para el electrodo de acero al carbón en N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N en $t=4$.



- (a) N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina = 0 mM
- (b) N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina = 1 mM
- (c) N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina = 2.5 mM
- (d) N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina = 5 mM
- (e) N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina = 7.5 mM
- (f) N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina = 10 mM
- (g) N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina = 12.5 mM

Figura 84. Ruido en corriente para el electrodo de acero al carbón en N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N en $t=5$.

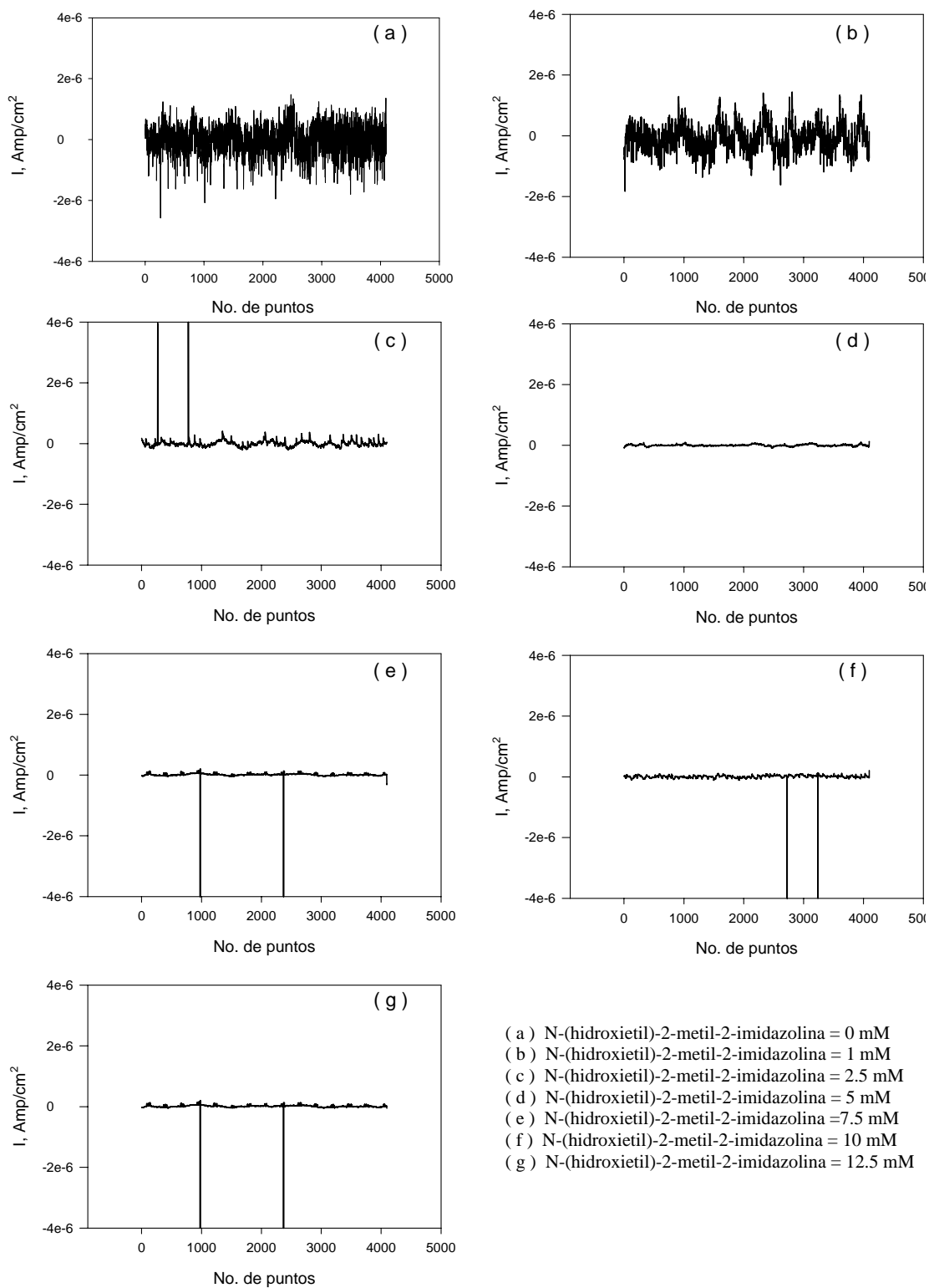
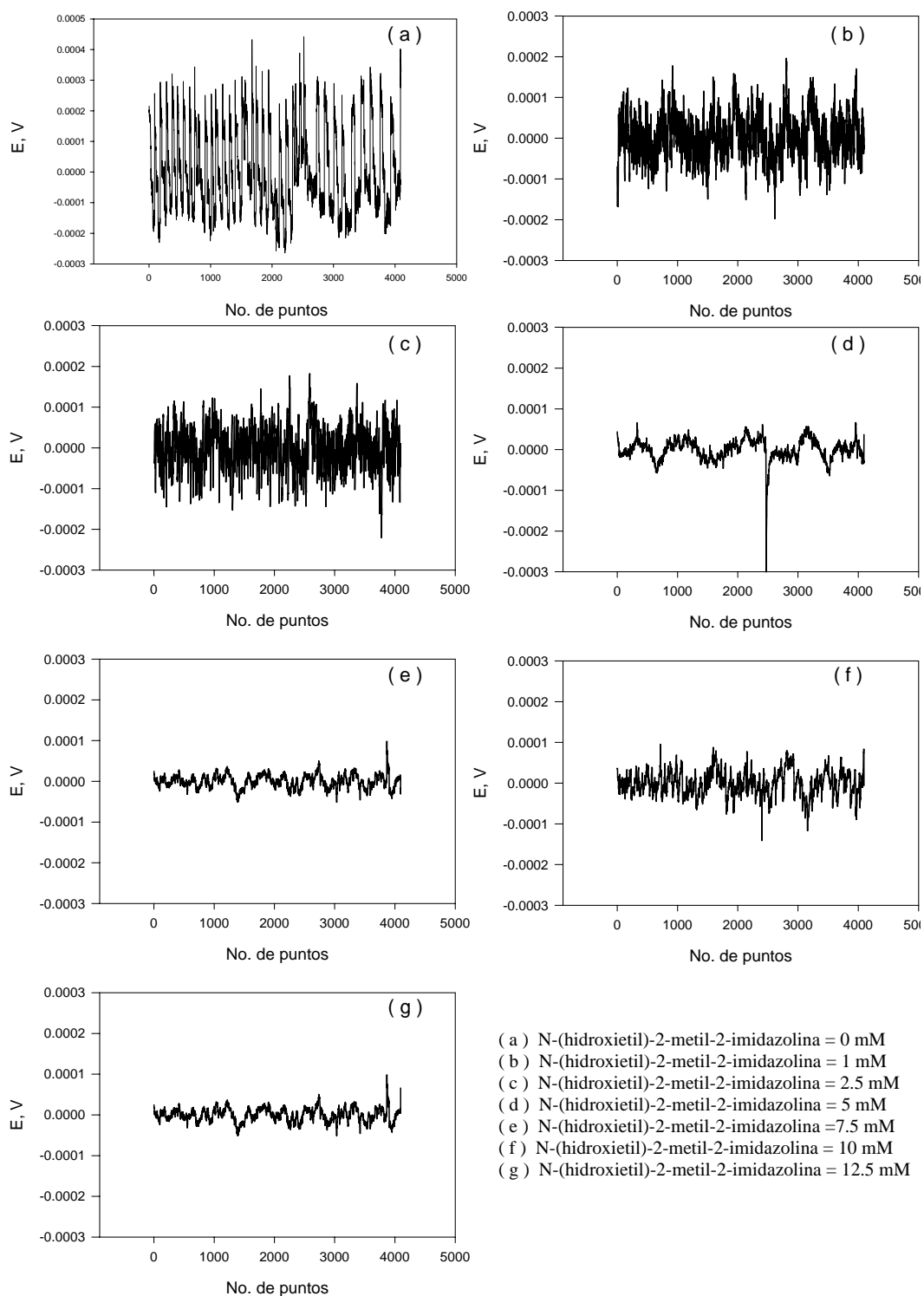


Figura 85. Ruido en potencial para el electrodo de acero al carbón en N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N en $t=5$.



3.2 Impedancia Electroquímica.

Los datos obtenidos por medio de la técnica de impedancia se presentan en esta sección mediante gráficos de Nyquist (Z' vs. Z''). En cada gráfica se muestran 7 semicírculos los cuáles representan los resultados de la experimentación con un blanco y 6 diferentes concentraciones de un mismo inhibidor.

3.2.1 Sistema con 2-metil-2-imidazolina.

La figura 86 muestra el diagrama de Nyquist para el electrodo de acero al carbón en ácido clorhídrico 0.5 N y 2-metil-2-imidazolina a concentraciones de 1, 2.5, 5, 7.5, 10 y 12.5 mM, en $t = 0$. De acuerdo a esta figura, la resistencia de la solución (R_{sol}) en presencia y en ausencia de inhibidor muestra valores cercanos a $1 \Omega\text{-cm}^2$, mientras que los diámetros de los semicírculos aumentan de tamaño a medida que aumenta la concentración, encontrando que R_t adquiere su mayor valor en la concentración de 12.5 mM de inhibidor, siendo este valor de $102.6 \Omega\text{-cm}^2$. Estos semicírculos muestran cierta depresión con características de un circuito equivalente simple como el ilustrado en la figura 15, el cuál contiene un elemento de fase constante. De acuerdo a este circuito equivalente, la resistencia de la solución (R_{sol}) se puede leer en la intersección del semicírculo con el eje del plano real Z' en altas frecuencias, mientras que para conocer el valor de R_t es necesario dado el planteamiento, conocer Z_{CPE} por medio de la ecuación [40], por lo que el valor de n y Z_o son calculados. La tabla 13 muestra los valores que adquieren los elementos del circuito equivalente, como los valores de n y Z_o así como el ajuste de R_{sol} y R_t para el sistema descrito en la figura 86.

Figura 86. Diagrama de Nyquist para electrodo de acero al carbón en 2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N, en $t = 0$.

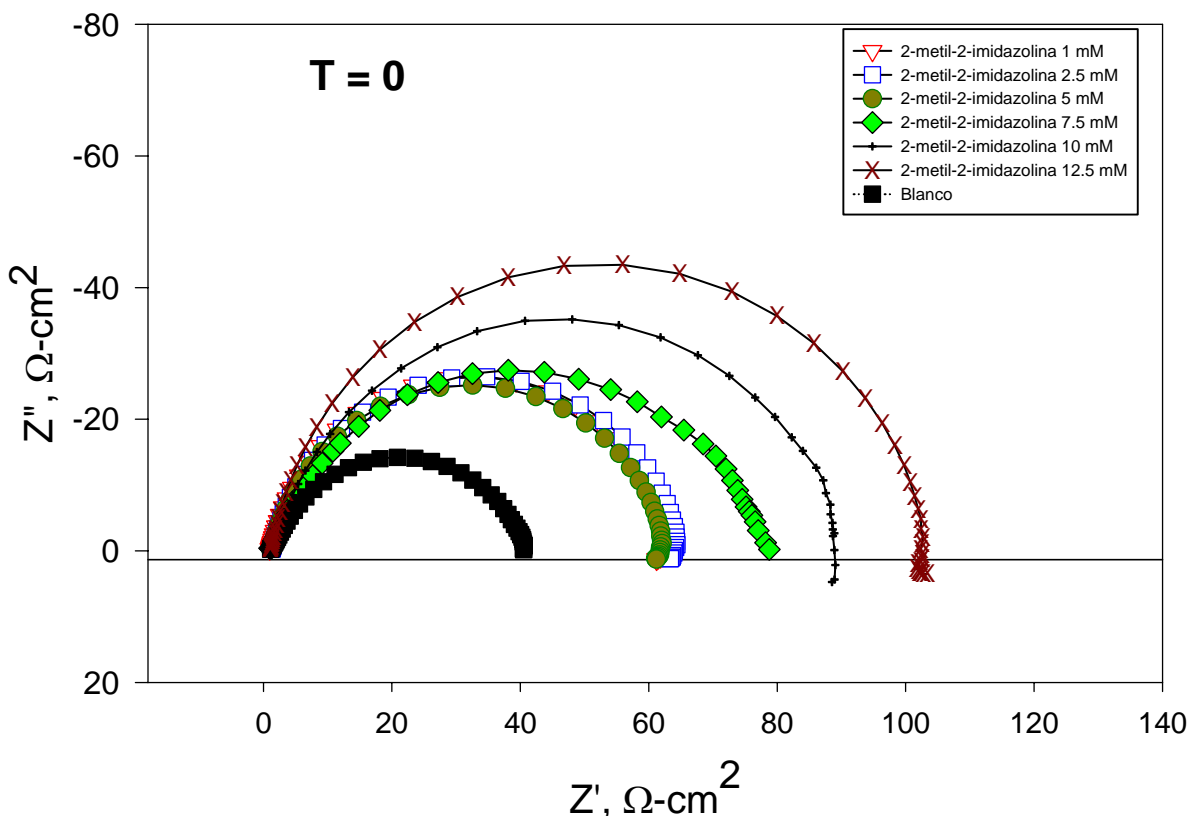


Tabla 13. Elementos del circuito eléctrico equivalente que considera un CPE, para electrodo de acero al carbón en 2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N, en $t = 0$.

	Blanco	1 mM	2.5 mM	5 mM	7.5 mM	10 mM	12.5mM
R_{sol} ($\Omega\text{-cm}^2$)	1.065	0.94364	1.287	1.078	0.9524	1.015	1.041
Z_o ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^n$)	0.0122	0.0003	0.0003	0.0004	0.0008	0.0003	0.0002
n	0.74	0.87	0.86	0.83	0.75	0.82	0.87
R_t ($\Omega\text{-cm}^2$)	40.79	62.6	63.78	62.14	78.16	90.09	102.9

La figura 87 muestra el diagrama de Nyquist para el electrodo de acero al carbón en ácido clorhídrico 0.5 N y 2-metil-2-imidazolina a concentraciones de 1, 2.5, 5, 7.5, 10 y 12.5 mM, en $t = 1$. Estos semicírculos al igual que en $t = 0$, también muestran depresión con características de un circuito equivalente simple que considera un elemento de fase constante. Los valores que adquieren los elementos de este circuito se muestran en la tabla

14. Estos resultados muestran que los valores de R_{sol} en presencia y en ausencia de inhibidor adquieren valores cercanos a $1 \Omega\text{-cm}^2$, mientras que los diámetros de los semicírculos aumentan de tamaño a medida que la concentración es mayor, encontrando que R_t adquiere su mayor valor en la concentración de 12.5 mM de inhibidor, siendo este de $130.1 \Omega\text{-cm}^2$ después de realizado el ajuste que considera un CPE.

Figura 87. Diagrama de Nyquist para electrodo de acero al carbón en 2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N, en $t = 1$.

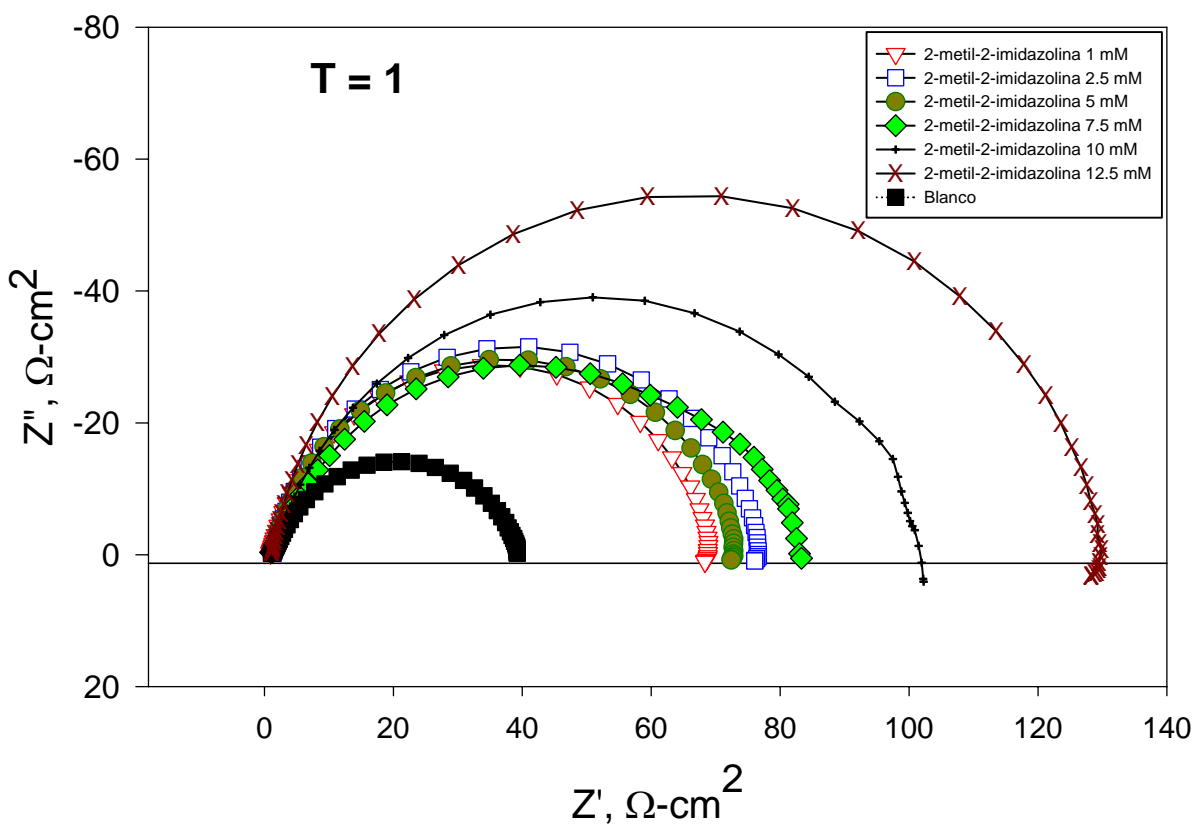


Tabla 14. Elementos del circuito eléctrico equivalente que considera un CPE, para electrodo de acero al carbón en 2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N, en $t = 1$

	Blanco	1 mM	2.5 mM	5 mM	7.5 mM	10 mM	12.5mM
R_{sol} ($\Omega\text{-cm}^2$)	1.093	0.923	1.291	1.096	0.972	1.022	1.044
Z_o ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^n$)	1.0135	0.0004	0.0004	0.0004	0.0008	0.0004	0.0002
n	0.75	0.86	0.86	0.84	0.77	0.81	0.87
R_t ($\Omega\text{-cm}^2$)	39.35	68.98	76.37	73.3	82.54	102.2	130.1

Los semicírculos mostrados en la figura 88, muestran el diagrama de Nyquist para el electrodo de acero al carbón en ácido clorhídrico 0.5 N y 2-metil-2-imidazolina a concentraciones de 1, 2.5, 5, 7.5, 10 y 12.5 mM, en $t = 2$. Estos semicírculos muestran cierta depresión con características de un circuito equivalente simple como el ilustrado en la figura 15. Al realizar el ajuste correspondiente se encuentra que la resistencia de la solución (R_{sol}) en presencia y en ausencia de inhibidor muestra valores cercanos a $1 \Omega\text{-cm}^2$, mientras que los diámetros de los semicírculos aumentan de tamaño a medida que aumenta la concentración, encontrando que R_t adquiere su mayor valor en $130.6 \Omega\text{-cm}^2$ cuando la concentración es de 12.5 mM de inhibidor. La tabla 15 muestra los valores que adquieren los elementos del circuito equivalente, como los valores de n y Z_o así como el ajuste de R_{sol} y R_t para el sistema descrito en la figura 88.

Figura 88. Diagrama de Nyquist para electrodo de acero al carbón en 2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N, en $t = 2$.

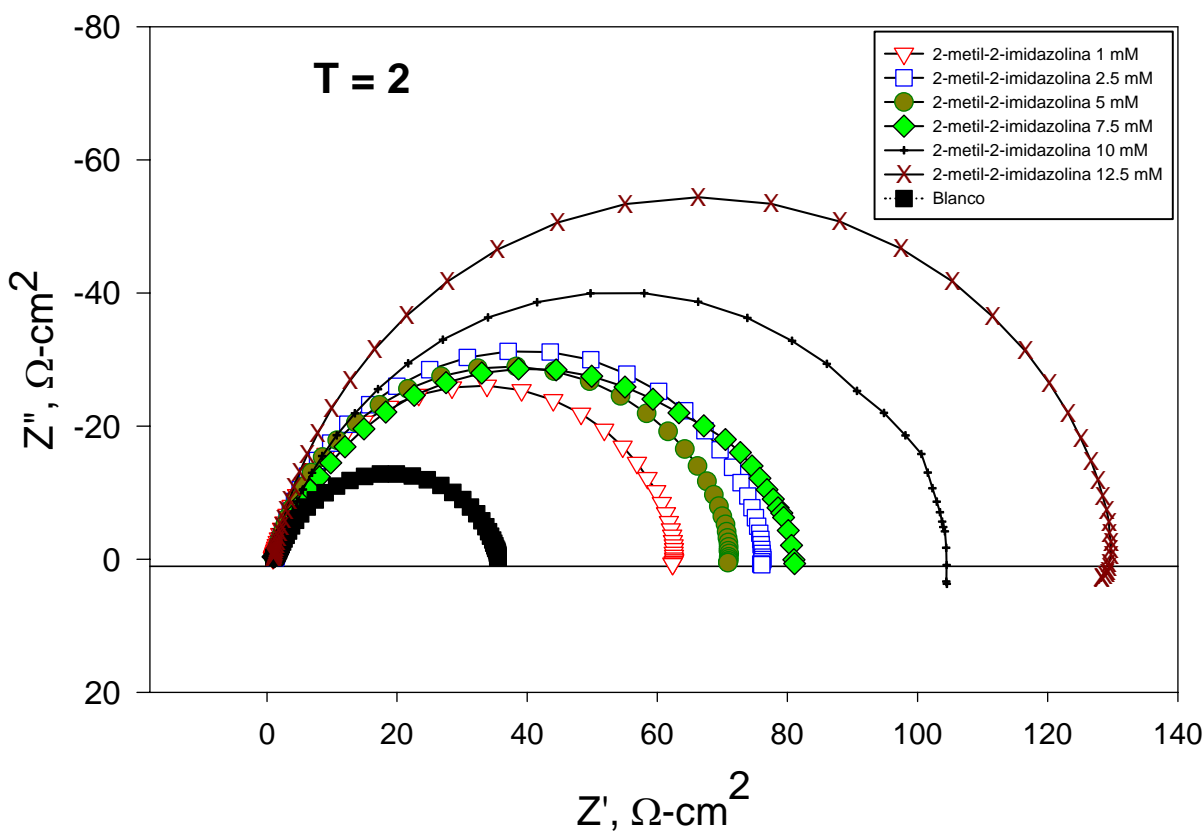


Tabla 15. Elementos del circuito eléctrico equivalente que considera un CPE, para electrodo de acero al carbón en 2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N, en $t = 2$

	Blanco	1 mM	2.5 mM	5 mM	7.5mM	10 mM	12.5mM
Rsol ($\Omega\text{-cm}^2$)	1.099	0.92088	1.284	1.061	0.973	1.019	1.01
Zo ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^n$)	0.0013	0.0005	0.0004	0.0005	0.0008	0.0004	0.0003
n	0.76	0.85	0.85	0.84	0.77	0.81	0.87
Rt ($\Omega\text{-cm}^2$)	35.82	62.94	76.15	71.65	81.43	105.9	130.6

La figura 89 muestra el diagrama de Nyquist para el electrodo de acero al carbón en ácido clorhídrico 0.5 N y 2-metil-2-imidazolina a concentraciones de 1, 2.5, 5, 7.5, 10 y 12.5 mM, en $t = 3$, esta figura se complementa con la tabla 16. Estos semicírculos al igual que en $t = 0, 1$ y 2 muestran depresión con características de un circuito equivalente simple que considera un elemento de fase constante, aumentando su medida al aumentar la concentración y con un valor máximo de R_t de $126 \Omega\text{-cm}^2$ para la concentración de 12.5 mM después de realizado el ajuste que considera un CPE. De acuerdo a los resultados de la tabla 16, se observa que los valores de R_{sol} en presencia y en ausencia de inhibidor se encuentran cercanos a $1 \Omega\text{-cm}^2$.

Los semicírculos mostrados en la figura 90 muestran el diagrama de Nyquist para el electrodo de acero al carbón en ácido clorhídrico 0.5 N y 2-metil-2-imidazolina a concentraciones de 1, 2.5, 5, 7.5, 10 y 12.5 mM, en $t = 4$. En estos semicírculos se observa cierta depresión con características de un circuito equivalente simple, por lo que al realizar el ajuste que además considera un CPE, se encuentra que la resistencia de la solución (R_{sol}) en presencia y en ausencia de inhibidor presenta valores cercanos a $1 \Omega\text{-cm}^2$, también se observa que los diámetros de los semicírculos aumentan de tamaño a medida que aumenta la concentración, encontrando que R_t adquiere su mayor valor en $120.4 \Omega\text{-cm}^2$ cuando la concentración es de 12.5 mM de inhibidor. La tabla 17 muestra los valores que adquieren los elementos del circuito equivalente que considera un CPE para el sistema descrito en la figura 90.

Figura 89. Diagrama de Nyquist para electrodo de acero al carbón en 2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N, en t =3.

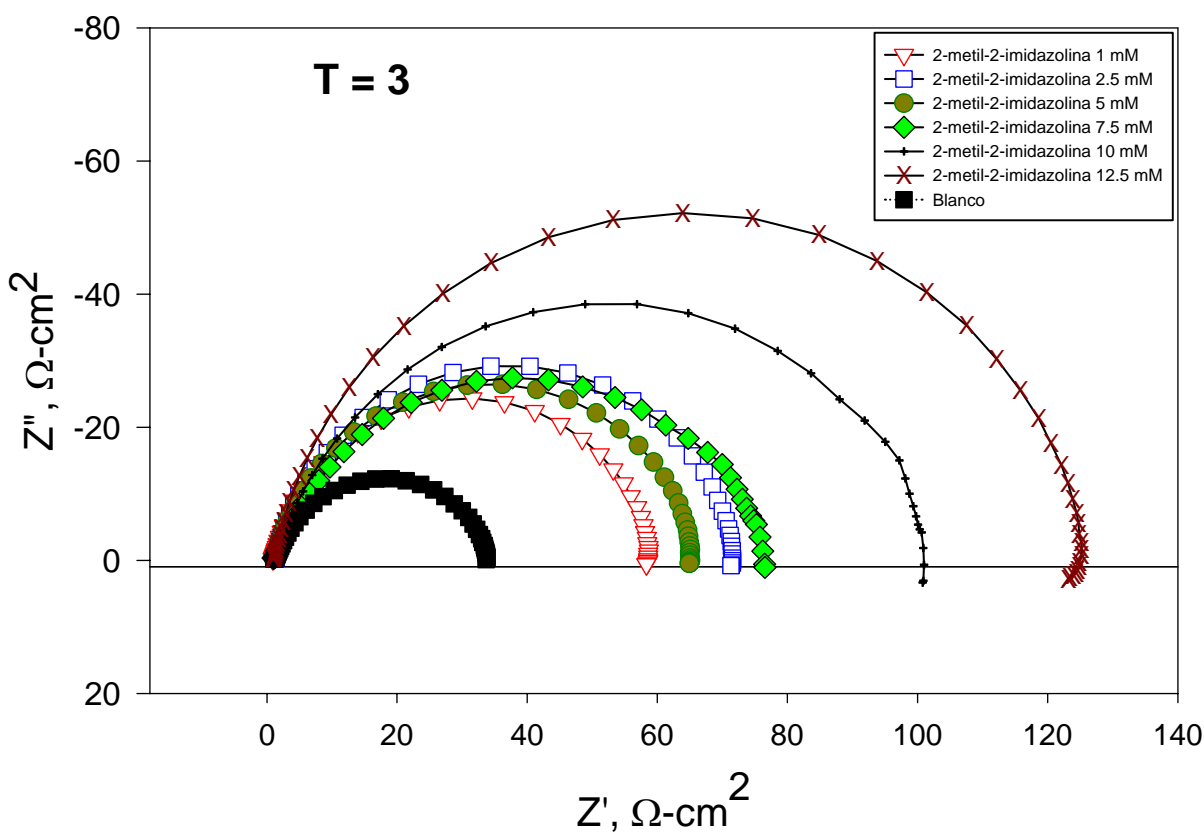


Tabla 16. Elementos del circuito eléctrico equivalente que considera un CPE, para electrodo de acero al carbón en 2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N, en t = 3

	Blanco	1 mM	2.5 mM	5 mM	7.5mM	10 mM	12.5mM
Rsol ($\Omega\text{-cm}^2$)	1.091	0.91487	1.277	1.045	0.971	1.003	1.009
Zo ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^n$)	0.0013	0.0005	0.0005	0.0005	0.0009	0.0004	0.0003
n	0.76	0.85	0.85	0.83	0.76	0.80	0.86
Rt ($\Omega\text{-cm}^2$)	34.13	59	71.59	68.38	77.51	102.4	126

Los semicírculos mostrados en la figura 91 muestran el diagrama de Nyquist para el electrodo de acero al carbón en ácido clorhídrico 0.5 N y 2-metil-2-imidazolina a concentraciones de 1, 2.5, 5, 7.5, 10 y 12.5 mM, en t = 5. Estos semicírculos presentan cierta depresión con características de un circuito equivalente simple y un CPE. La

resistencia de la solución (R_{sol}) en presencia y en ausencia de inhibidor muestra valores cercanos a $1 \Omega\text{-cm}^2$, mientras que los diámetros de los semicírculos aumentan de tamaño a medida que aumenta la concentración, encontrando que R_t adquiere su mayor valor en $115.1 \Omega\text{-cm}^2$ cuando la concentración es de 12.5 mM de inhibidor después de realizado el ajuste. La tabla 18 muestra los valores que adquieren los elementos del circuito equivalente, como lo son los valores de n , Z_o , R_{sol} y R_t para el sistema descrito en la figura 91.

Los resultados de las figuras 86 a 91 y la introducción del elemento de fase constante en el circuito equivalente que describe a estos sistemas, sugieren que el incremento en la concentración de 2-metil-2-imidazolina promueve una mejor adsorción de la película que se desarrolla en la interfase metal-solución.

Figura 90. Diagrama de Nyquist para electrodo de acero al carbón en 2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N, en $t = 4$.

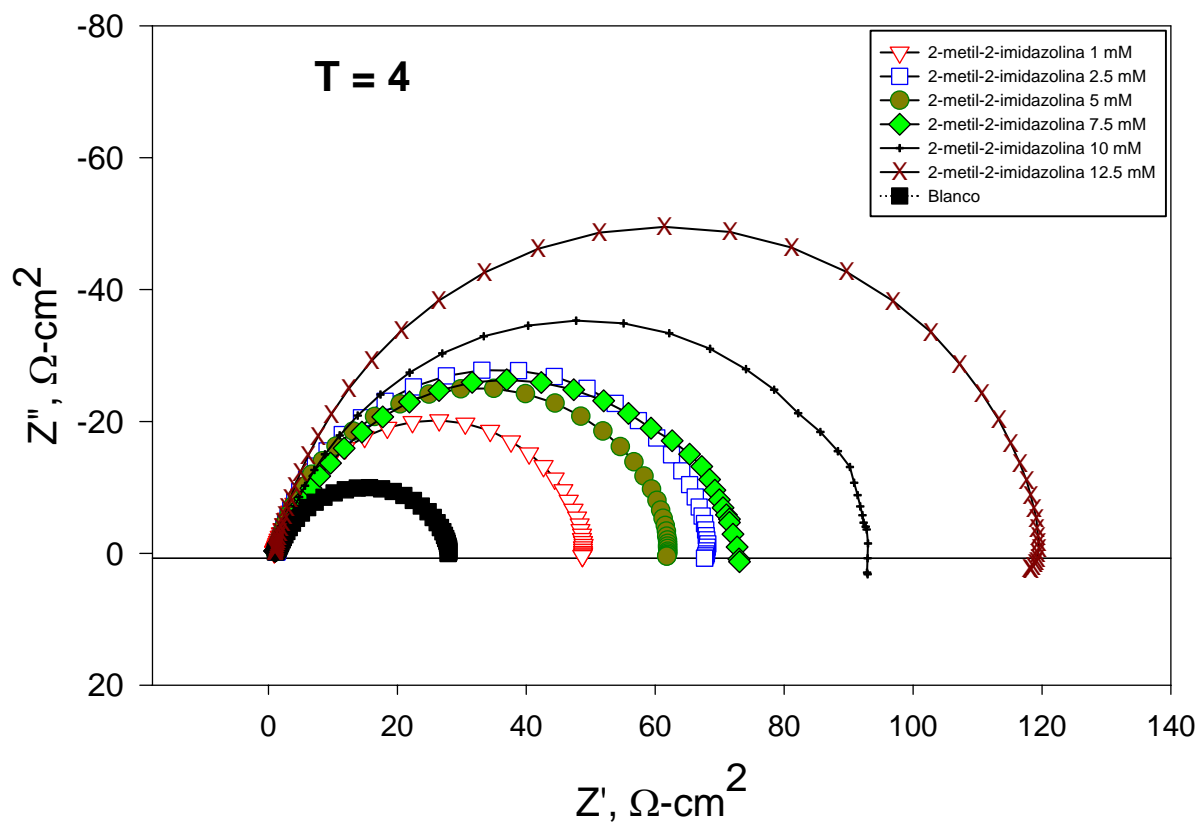


Tabla 17. Elementos del circuito eléctrico equivalente que considera un CPE, para electrodo de acero al carbón en 2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N, en t = 4

	Blanco	1 mM	2.5 mM	5 mM	7.5mM	10 mM	12.5mM
Rsol ($\Omega\text{-cm}^2$)	1.086	0.907	1.276	1.048	0.972	0.987	0.993
Zo ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^n$)	0.0014	0.0007	0.0005	0.0005	0.0009	0.0005	0.0003
n	0.76	0.84	0.85	0.83	0.76	0.80	0.86
Rt ($\Omega\text{-cm}^2$)	28.26	49.18	68.17	62.52	73.89	94.41	120.4

Figura 91. Diagrama de Nyquist para electrodo de acero al carbón en 2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N, en t = 5.

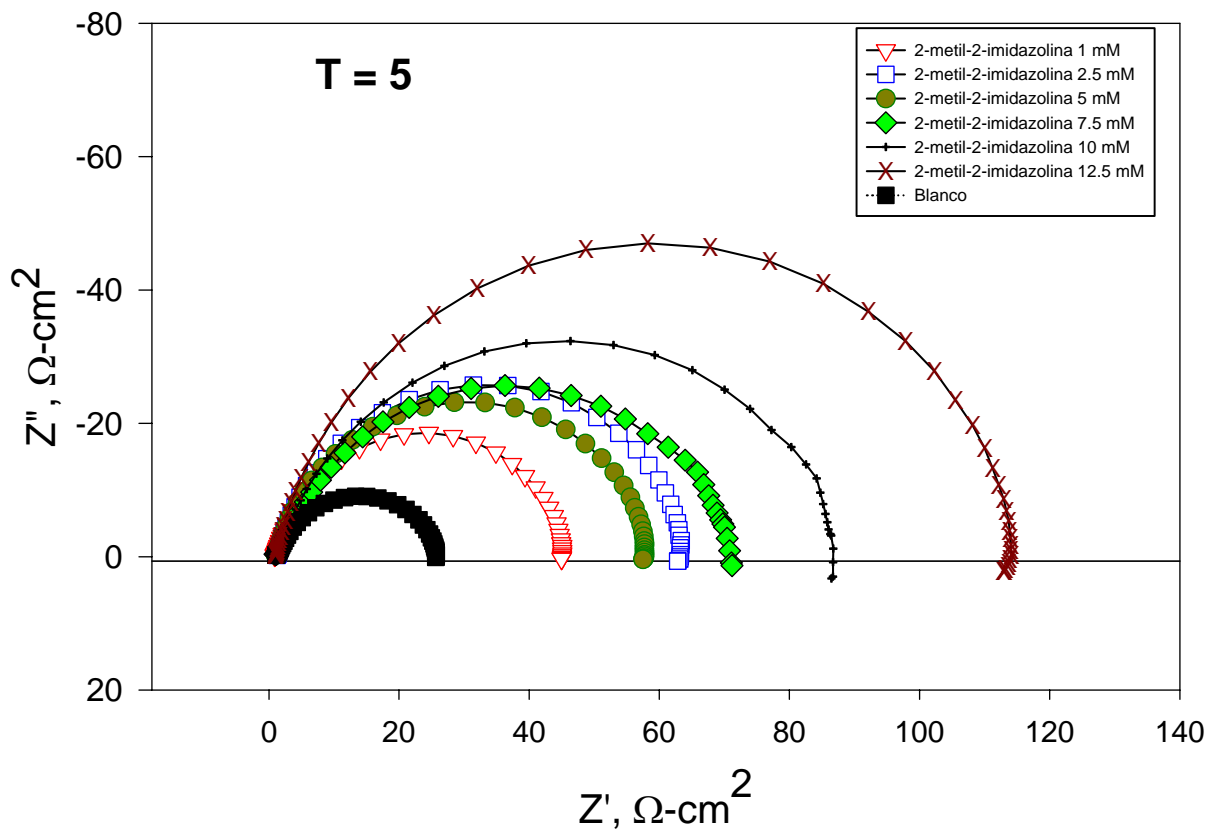


Tabla 18. Elementos del circuito eléctrico equivalente que considera un CPE, para electrodo de acero al carbón en 2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N, en $t = 5$

	Blanco	1 mM	2.5 mM	5 mM	7.5mM	10 mM	12.5mM
R_{sol} ($\Omega\text{-cm}^2$)	1.077	0.905	1.261	1.027	0.976	0.980	0.988
Z_o ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^n$)	0.0015	0.0008	0.0006	0.0006	0.0009	0.0005	0.0003
n	0.76	0.83	0.84	0.83	0.76	0.79	0.85
R_t ($\Omega\text{-cm}^2$)	25.9	45.4	63.45	58.26	72.35	88.01	115.1

3.2.2 Sistema con N-metil-2-metil-2-imidazolina.

La figura 92 muestra el diagrama de Nyquist para el electrodo de acero al carbón en ácido clorhídrico 0.5 N y N-metil-2-metil-2-imidazolina a concentraciones de 1, 2.5, 5, 7.5, 10 y 12.5 mM, en $t = 0$. De acuerdo a esta figura, la resistencia de la solución (R_{sol}) en presencia y en ausencia de inhibidor muestra valores cercanos a $1 \Omega\text{-cm}^2$, mientras que los diámetros de los semicírculos aumentan de tamaño a medida que aumenta la concentración, encontrando que R_t adquiere su mayor valor en la concentración de 12.5 mM de inhibidor, siendo este valor de $353.94 \Omega\text{-cm}^2$. Estos semicírculos muestran cierta depresión con características de un circuito equivalente simple como el ilustrado en la figura 15. De acuerdo a este circuito equivalente, la resistencia de la solución (R_{sol}) se puede leer en la intersección del semicírculo con el eje del plano real Z' en altas frecuencias, mientras que para conocer el valor de R_t es necesario dado el planteamiento, conocer Z_{CPE} por medio de la ecuación [40], por lo que el valor de n y Z_o son calculados. La tabla 19 muestra los valores que adquieren los elementos del circuito equivalente, como los valores de n y Z_o así como el ajuste de R_{sol} y R_t para el sistema descrito en la figura 86, por lo que R_t del semicírculo más grande a la más alta concentración toma el valor de $360.4 \Omega\text{-cm}^2$ considerando el valor de n de .90207.

La figura 93 muestra el diagrama de Nyquist para el electrodo de acero al carbón en ácido clorhídrico 0.5 N y N-metil-2-metil-2-imidazolina a concentraciones de 1, 2.5, 5, 7.5, 10 y 12.5 mM, en $t = 1$, esta figura se complementa con la tabla 20. Estos semicírculos al igual que en $t = 0$ muestran depresión con características de un circuito equivalente simple

que considera un elemento de fase constante y aumentan su diámetro al aumentar la concentración de inhibidor, observando un valor máximo de R_t de $405.2 \Omega\text{-cm}^2$ para la concentración de 12.5 mM después de realizado el ajuste que considera un CPE. De acuerdo a los resultados de la tabla 16, se observa que los valores de R_{s0l} en presencia y en ausencia de inhibidor se encuentran cercanos a $1 \Omega\text{-cm}^2$.

Figura 92. Diagrama de Nyquist para electrodo de acero al carbón en N-metil-2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N , en $t = 0$.

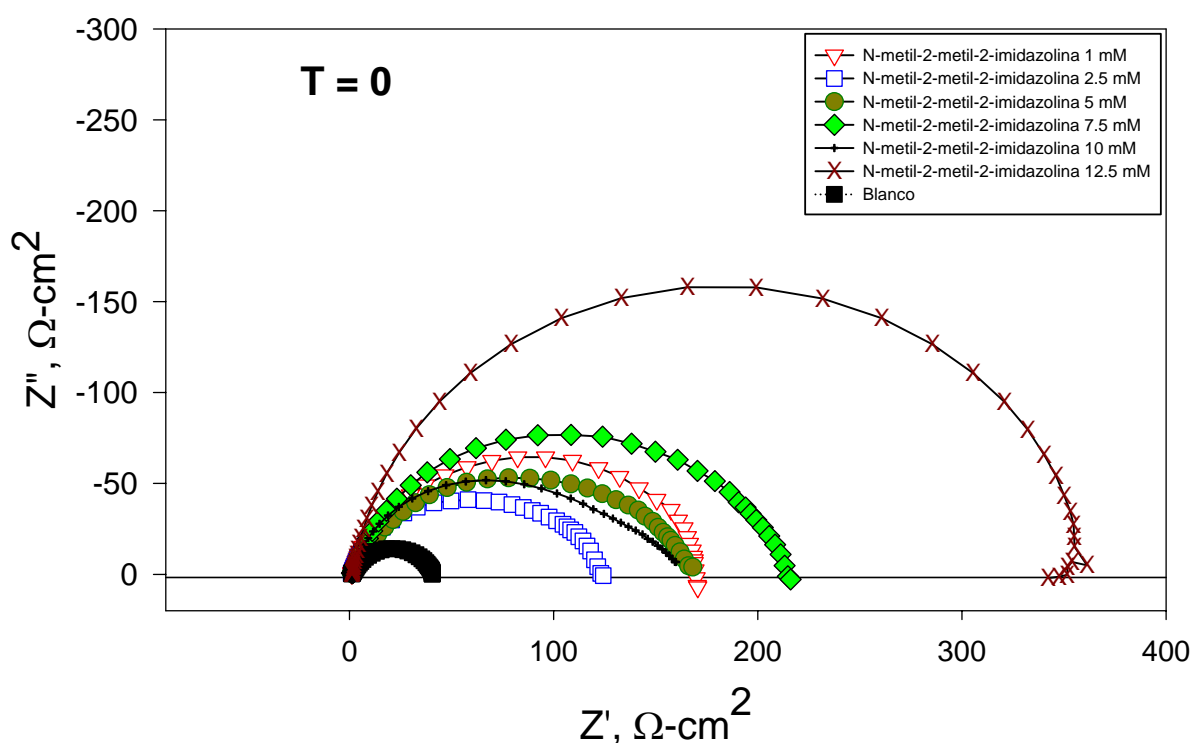


Tabla 19. Elementos del circuito eléctrico equivalente que considera un CPE, para electrodo de acero al carbón en N-metil-2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N , en $t = 0$.

	Blanco	1 mM	2.5 mM	5 mM	7.5mM	10 mM	12.5mM
R_{s0l} ($\Omega\text{-cm}^2$)	1.065	1.01	0.883	0.903	1.28	1.202	1.184
Z_o ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^n$)	0.0122	0.0003	0.0004	0.0004	0.0003	0.0003	0.0001
n	0.74	0.82	0.81	0.76	0.81	0.82	0.90
R_t ($\Omega\text{-cm}^2$)	40.79	170.9	116.6	161.4	211	148.8	360.6

Figura 93. Diagrama de Nyquist para electrodo de acero al carbón en N-metil-2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N, en t = 1.

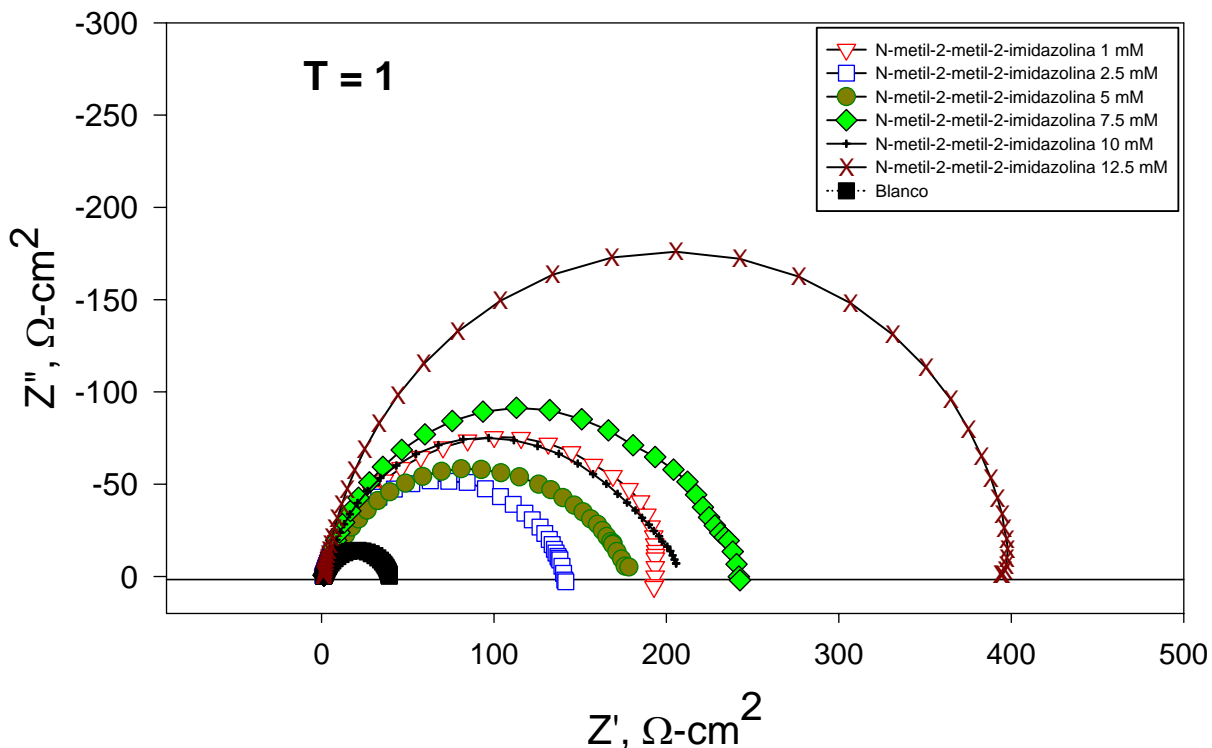


Tabla 20. Elementos del circuito eléctrico equivalente que considera un CPE, para electrodo de acero al carbón en N-metil-2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N, en t=1.

	Blanco	1 mM	2.5 mM	5 mM	7.5mM	10 mM	12.5mM
Rsol ($\Omega\text{-cm}^2$)	1.093	1.157	0.910	0.863	1.276	1.232	1.167
Zo ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^n$)	1.0135	0.0003	0.0003	0.0004	0.0003	0.0003	0.0001
n	0.75	0.82	0.83	0.76	0.82	0.83	0.89
Rt ($\Omega\text{-cm}^2$)	39.35	198.4	138.7	173.1	239.6	200.9	405.2

Los semicírculos mostrados en la figura 94 muestran el diagrama de Nyquist para el electrodo de acero al carbón en ácido clorhídrico 0.5 N y N-metil-2-metil-2-imidazolina a concentraciones de 1, 2.5, 5, 7.5, 10 y 12.5 mM, en $t = 2$. En estos semicírculos se observa cierta depresión con características de un circuito equivalente simple, por lo que al realizar el ajuste que además considera un CPE, se encuentra que la resistencia de la solución (R_{sol}) en presencia y en ausencia de inhibidor presenta valores cercanos a $1 \Omega\text{-cm}^2$, también se observa que los diámetros de los semicírculos aumentan de tamaño a medida que aumenta la concentración, encontrando que R_t adquiere su mayor valor en $417.1 \Omega\text{-cm}^2$ cuando la concentración es de 12.5 mM de inhibidor. La tabla 21 muestra los valores que adquieren los elementos del circuito equivalente que considera un CPE para el sistema descrito en la figura 94.

La figura 95 muestra el diagrama de Nyquist para el electrodo de acero al carbón en ácido clorhídrico 0.5 N y N-metil-2-metil-2-imidazolina a concentraciones de 1, 2.5, 5, 7.5, 10 y 12.5 mM, en $t = 3$. Estos semicírculos al igual que en $t = 0, 1$ y 2 también muestran depresión con características de un circuito equivalente simple que considere un CPE. Los valores que adquieren los elementos de este circuito se muestran en la tabla 22. Estos resultados muestran que los valores de R_{sol} en presencia y en ausencia de inhibidor adquiere valores cercanos a $1 \Omega\text{-cm}^2$, mientras que los diámetros de los semicírculos aumentan de tamaño a medida que la concentración es mayor, encontrando que R_t adquiere su mayor valor en la concentración de 12.5 mM de inhibidor, siendo este de $426.7 \Omega\text{-cm}^2$ después de realizado el ajuste que considera un CPE.

La figura 96 muestra el diagrama de Nyquist para el electrodo de acero al carbón en ácido clorhídrico 0.5 N y N-metil-2-metil-2-imidazolina a concentraciones de 1, 2.5, 5, 7.5, 10 y 12.5 mM, en $t = 4$, esta figura se complementa con la tabla 23. Los semicírculos que aquí se presentan también muestran depresión con características de un circuito equivalente simple que considera un elemento de fase constante, aumentando la medida de su diámetro al aumentar la concentración de inhibidor, con un valor máximo de R_t de $447.6 \Omega\text{-cm}^2$ para la concentración de 12.5 mM después de realizado el ajuste que considera un CPE. De acuerdo a los resultados de la tabla 23, se observa que los valores de R_{sol} en presencia y en ausencia de inhibidor se encuentran cercanos a $1 \Omega\text{-cm}^2$.

Figura 94. Diagrama de Nyquist para electrodo de acero al carbón en N-metil-2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N, en $t = 2$.

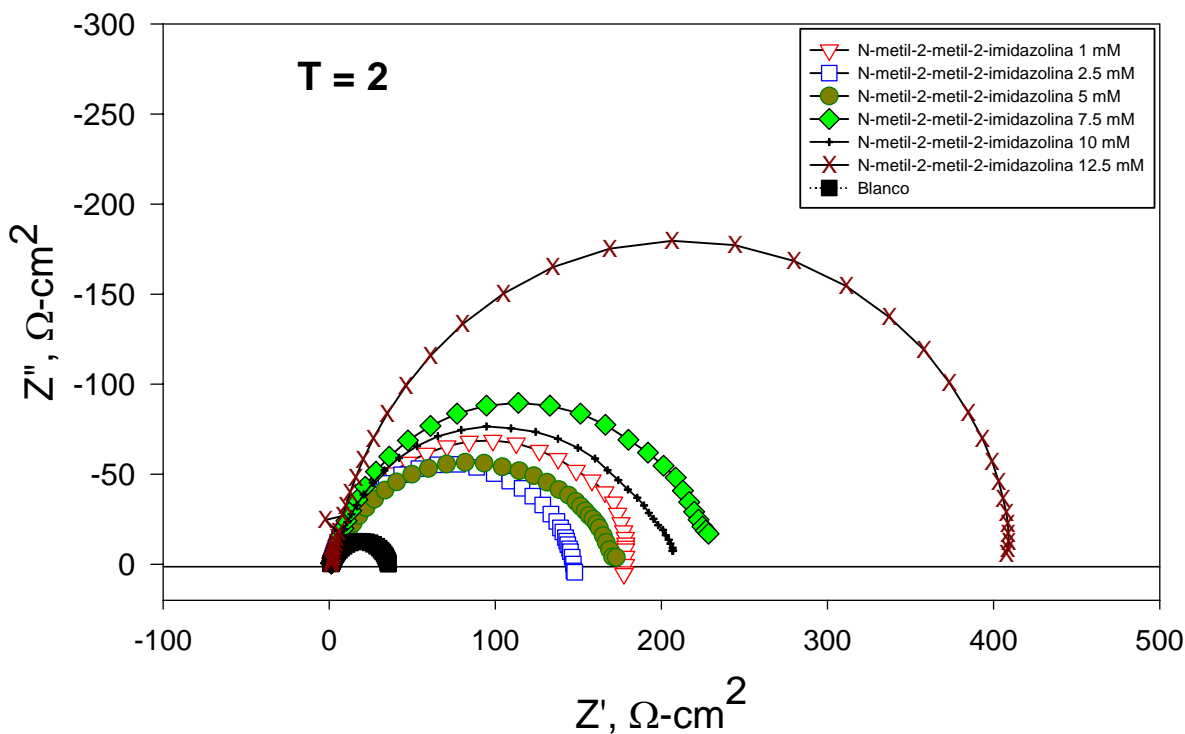


Tabla 21. Elementos del circuito eléctrico equivalente que considera un CPE, para electrodo de acero al carbón en N-metil-2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N, en $t = 2$.

	Blanco	1 mM	2.5 mM	5 mM	7.5mM	10 mM	12.5mM
R_{sol} ($\Omega\text{-cm}^2$)	1.099	1.11	0.903	0.840	1.235	1.244	1.193
Z_o ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^n$)	0.0013	0.0003	0.0003	0.0004	0.0002	0.0003	0.0001
n	0.76	0.82	0.82	0.76	0.82	0.82	0.89
R_t ($\Omega\text{-cm}^2$)	35.82	181.7	146.1	168.7	232.6	205.1	417.1

Figura 95. Diagrama de Nyquist para electrodo de acero al carbón en N-metil-2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N, en $t = 3$.

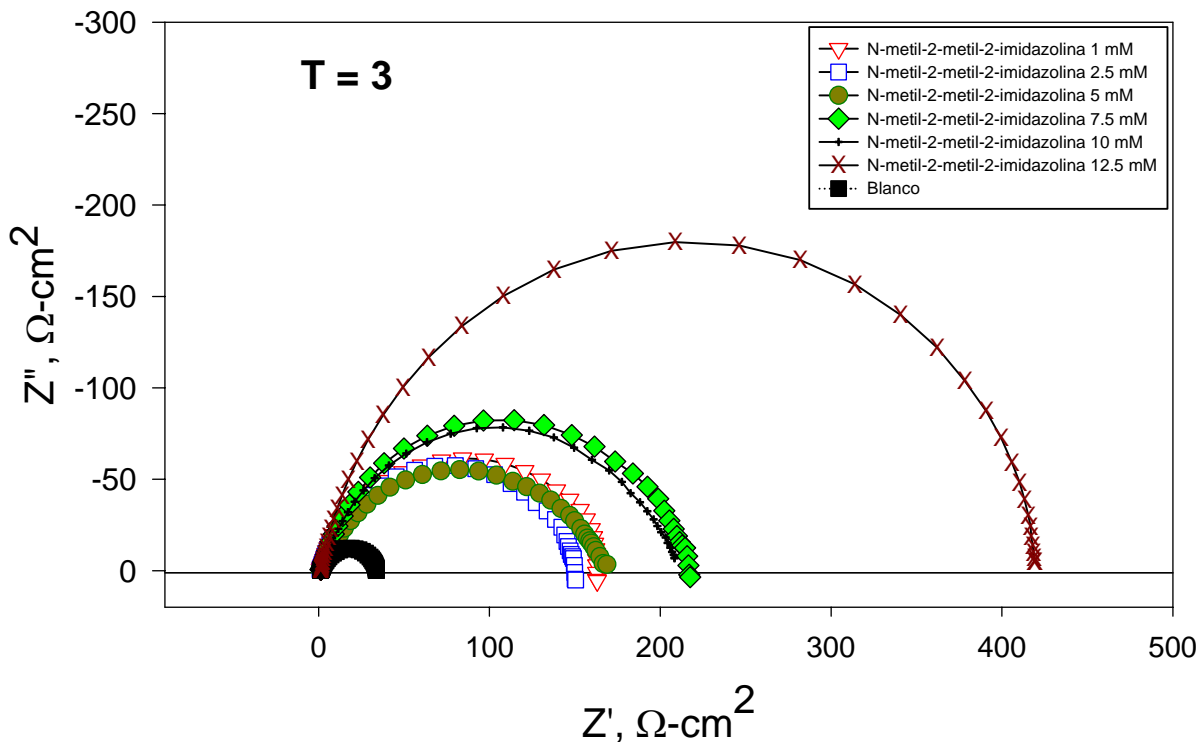


Tabla 22. Elementos del circuito eléctrico equivalente que considera un CPE, para electrodo de acero al carbón en N-metil-2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N, en $t = 3$.

	Blanco	1 mM	2.5 mM	5 mM	7.5mM	10 mM	12.5mM
R_{sol} ($\Omega\text{-cm}^2$)	1.091	1.074	0.898	0.833	1.257	1.731	1.194
Z_o ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^n$)	0.0013	0.0003	0.0003	0.0004	0.0002	0.0004	0.0001
n	0.76	0.82	0.82	0.76	0.82	0.81	0.88
R_t ($\Omega\text{-cm}^2$)	34.13	164.8	150.6	164.2	216.5	208.2	426.7

Figura 96. Diagrama de Nyquist para electrodo de acero al carbón en N-metil-2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N, en $t = 4$.

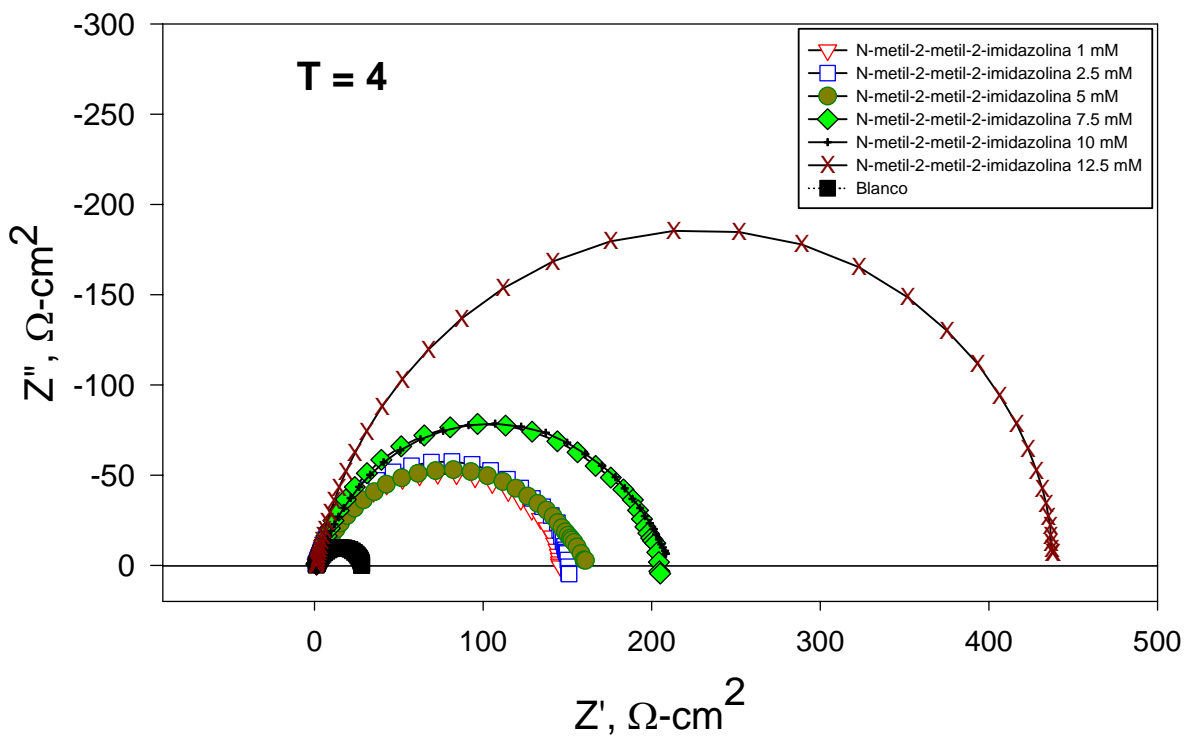


Tabla 23. Elementos del circuito eléctrico equivalente que considera un CPE, para electrodo de acero al carbón en N-metil-2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N, en $t = 4$

	Blanco	1 mM	2.5 mM	5 mM	7.5mM	10 mM	12.5mM
R_{sol} ($\Omega\text{-cm}^2$)	1.086	1.109	0.894	0.824	1.256	1.863	1.108
Z_o ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^n$)	0.0014	0.0002	0.0003	0.0004	0.0002	0.0004	0.0001
n	0.76	0.82	0.82	0.75	0.82	0.81	0.87
R_t ($\Omega\text{-cm}^2$)	28.26	143.4	151.7	157	204.5	208.9	447.6

Los semicírculos mostrados en la figura 97 muestran el diagrama de Nyquist para el electrodo de acero al carbón en ácido clorhídrico 0.5 N y N-metil-2-metil-2-imidazolina a concentraciones de 1, 2.5, 5, 7.5, 10 y 12.5 mM, en $t = 5$. En estos semicírculos se observa cierta depresión con características de un circuito equivalente simple, por lo que al realizar el ajuste que además considera un CPE se encuentra que la resistencia de la solución (R_{sol}) en presencia y en ausencia de inhibidor presenta valores cercanos a $1 \Omega\text{-cm}^2$, también se observa que los diámetros de los semicírculos aumentan su diámetro al aumentar la concentración. El valor de R_t adquiere su mayor tamaño en $417.1 \Omega\text{-cm}^2$ cuando la concentración es de 12.5 mM de inhibidor. La tabla 24 muestra los valores que adquieren los elementos del circuito equivalente que considera un CPE para el sistema descrito en la figura 97.

Los resultados de la figuras 92 a 97 y la introducción del elemento de fase constante en el circuito equivalente que describe a estos sistemas, sugieren que el incremento en la concentración de N-metil-2-metil-2-imidazolina promueve una mejor adsorción de la película que se desarrolla en la interfase metal-solución aunque esto no sucede de forma ordenada de menor a mayor concentración, es posible apreciarlo hasta $t = 5$. En general, se encontraron semicírculos de diámetro mucho mayor al del sistema que contiene 2-metil-2-imidazolina.

3.2.3 Sistema con N-(2-hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina.

La figura 98 muestra el diagrama de Nyquist para el electrodo de acero al carbón en ácido clorhídrico 0.5 N y N-(2-hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina a concentraciones de 1, 2.5, 5, 7.5, 10 y 12.5 mM, en $t = 0$. Se observa que los valores de R_{sol} en presencia y en ausencia de inhibidor se encuentran cercanos a $1 \Omega\text{-cm}^2$, mientras que los diámetros de los semicírculos aumentan de tamaño a medida que aumenta la concentración, encontrando que R_t adquiere su mayor valor en la concentración de 12.5 mM de inhibidor, siendo este valor de $326.37 \Omega\text{-cm}^2$. Estos semicírculos muestran cierta depresión con características de un circuito equivalente simple como el ilustrado en la figura 15 donde se introduce un CPE. Los valores de n , Z_o , R_{sol} y R_t se calculan para resolver la ecuación [40]. La tabla 25

muestra los valores que adquieren los elementos del circuito equivalente, observando ahora que R_t del semicírculo más grande a la más alta concentración toma el valor de $234 \Omega\text{-cm}^2$ considerando el valor de n de 0.88343.

Figura 97. Diagrama de Nyquist para electrodo de acero al carbón en N-metil-2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N, en $t = 5$.

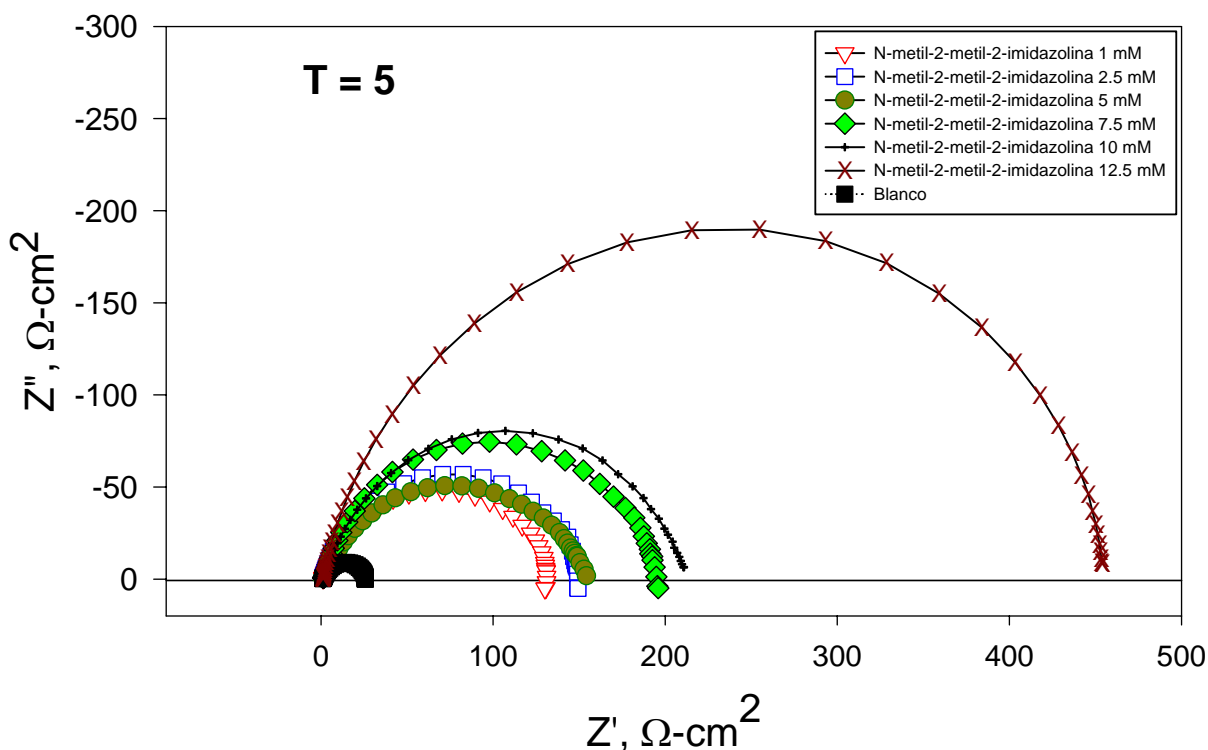


Tabla 24. Elementos del circuito eléctrico equivalente que considera un CPE, para electrodo de acero al carbón en N-metil-2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N, en $t = 5$.

	Blanco	1 mM	2.5 mM	5 mM	7.5mM	10 mM	12.5mM
R_{sol} ($\Omega\text{-cm}^2$)	1.077	1.066	0.890	0.812	1.275	1.179	1.1
Z_o ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^n$)	0.0015	0.0003	0.0003	0.0004	0.0002	0.0004	0.0001
n	0.76	0.82	0.82	0.75	0.82	0.80	0.86
R_t ($\Omega\text{-cm}^2$)	25.9	131.2	150.5	152.1	195.7	214	462.1

Figura 98. Diagrama de Nyquist para electrodo de acero al carbón en N-(2-hidroxietyl)-2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N, en $t = 0$.

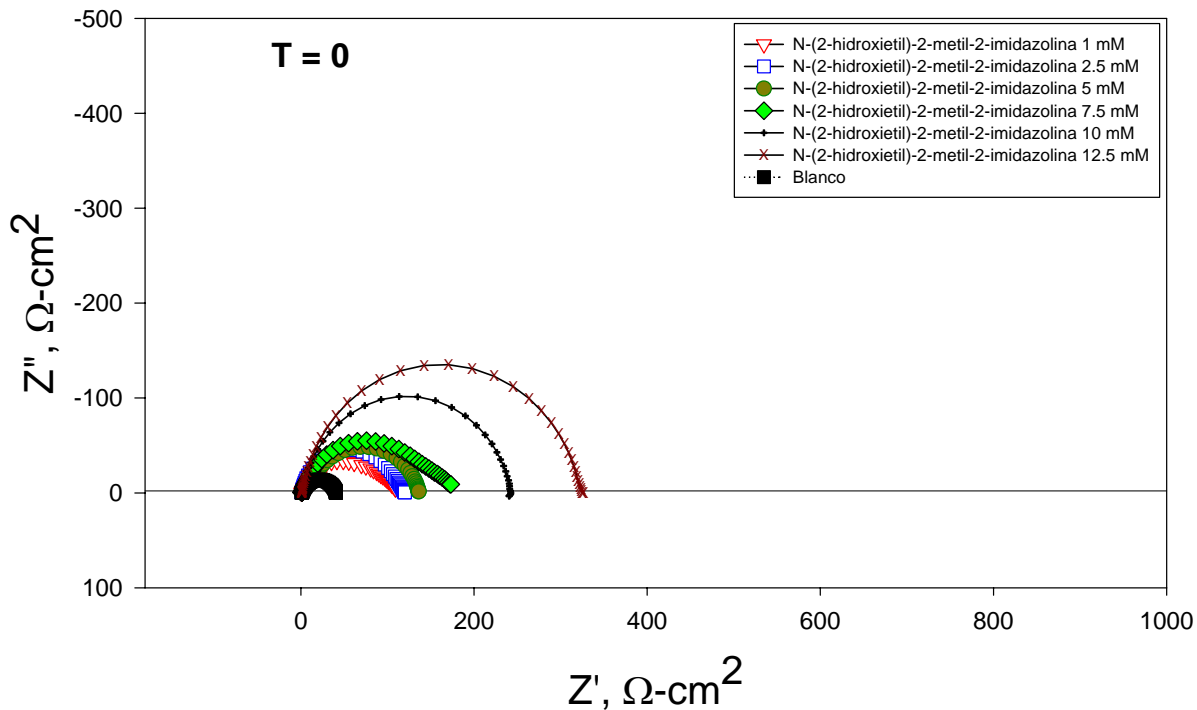


Tabla 25. Elementos del circuito eléctrico equivalente que considera un CPE, para electrodo de acero al carbón en N-(2-hidroxietyl)-2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N, en $t = 0$.

	Blanco	1 mM	2.5 mM	5 mM	7.5mM	10 mM	12.5mM
Rsol ($\Omega\text{-cm}^2$)	1.065	0.990	1.06	0.778	0.959	0.974	0.967
Zo ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^n$)	0.0122	0.0005	0.0002	0.0007	0.0005	0.0001	0.0001
n	0.74	0.78	0.86	0.70	0.76	0.98	0.88
Rt ($\Omega\text{-cm}^2$)	40.79	105	115.8	143.2	165.7	242.7	324

La figura 99 muestra el diagrama de Nyquist para el electrodo de acero al carbón en ácido clorhídrico 0.5 N y N-(2-hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina a concentraciones de 1, 2.5, 5, 7.5, 10 y 12.5 mM, en $t = 1$, esta figura se complementa con la tabla 26. Estos semicírculos al igual que en $t = 0$ muestran depresión con características de un circuito equivalente simple que considera un elemento de fase constante y aumentan su diámetro al aumentar la concentración de inhibidor, observando un valor máximo de R_t de $506.3 \Omega\text{-cm}^2$ para la concentración de 12.5 mM después de realizado el ajuste que considera un CPE. De acuerdo a los resultados de la tabla 26, se observa que los valores de R_{sol} en presencia y en ausencia de inhibidor se encuentran cercanos a $1 \Omega\text{-cm}^2$.

Los semicírculos mostrados en la figura 100 muestran el diagrama de Nyquist para el electrodo de acero al carbón en ácido clorhídrico 0.5 N y N-(2-hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina a concentraciones de 1, 2.5, 5, 7.5, 10 y 12.5 mM, en $t = 2$. En estos semicírculos se observa cierta depresión con características de un circuito equivalente simple, por lo que al realizar el ajuste que además considera un CPE, se encuentra que la resistencia de la solución (R_{sol}) en presencia y en ausencia de inhibidor presenta valores cercanos a $1 \Omega\text{-cm}^2$, también se observa que los diámetros de los semicírculos aumentan de tamaño a medida que aumenta la concentración, encontrando que R_t adquiere su mayor valor en $587 \Omega\text{-cm}^2$ cuando la concentración es de 12.5 mM de inhibidor. La tabla 27 muestra los valores que adquieren los elementos del circuito equivalente que considera un CPE para el sistema descrito en la figura 100.

La figura 101 muestra el diagrama de Nyquist para el electrodo de acero al carbón en ácido clorhídrico 0.5 N y N-(2-hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina a concentraciones de 1, 2.5, 5, 7.5, 10 y 12.5 mM, en $t = 3$. Estos semicírculos también muestran depresión con características de un circuito equivalente simple y se considera un CPE para realizar el correspondiente ajuste. Los valores que adquieren los elementos de este circuito se muestran en la tabla 28. Estos resultados muestran que los valores de R_{sol} en presencia y en ausencia de inhibidor adquiere valores cercanos a $1 \Omega\text{-cm}^2$, mientras que los diámetros de los semicírculos aumentan de tamaño a medida que la concentración es mayor, encontrando que R_t adquiere su mayor valor en la concentración de 12.5 mM de inhibidor, siendo este de $597 \Omega\text{-cm}^2$ después de realizado el ajuste.

Figura 99. Diagrama de Nyquist para electrodo de acero al carbón en N-(2-hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N, en t = 1.

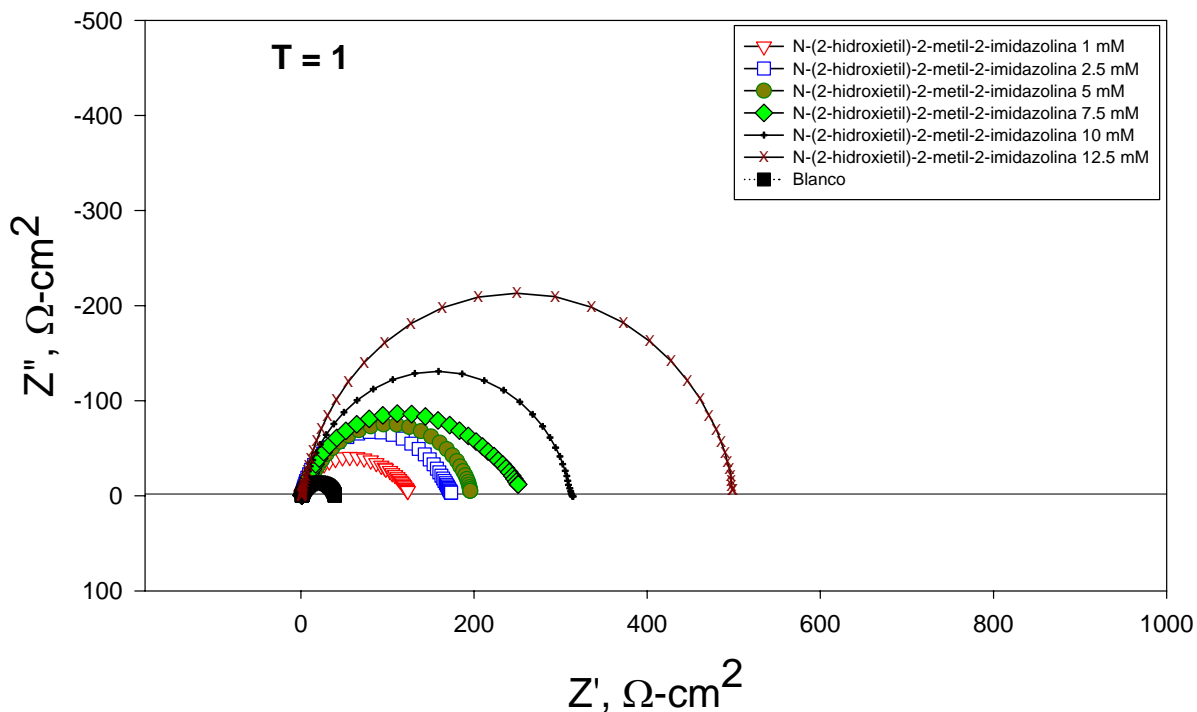


Tabla 26. Elementos del circuito eléctrico equivalente que considera un CPE, para electrodo de acero al carbón en N-(2-hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N, en t = 1.

	Blanco	1 mM	2.5 mM	5 mM	7.5mM	10 mM	12.5mM
Rsol ($\Omega\text{-cm}^2$)	1.093	0.972	1.516	0.884	1.012	0.993	0.939
Zo ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^n$)	1.0135	0.0005	0.0002	0.0008	0.0004	0.0001	0.0001
n	0.75	0.77	0.87	0.71	0.77	0.87	0.88
Rt ($\Omega\text{-cm}^2$)	39.35	121.8	168.7	213.6	250.6	314.4	506.3

Figura 100. Diagrama de Nyquist para electrodo de acero al carbón en N-(2-hidroxietyl)-2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N, en t = 2.

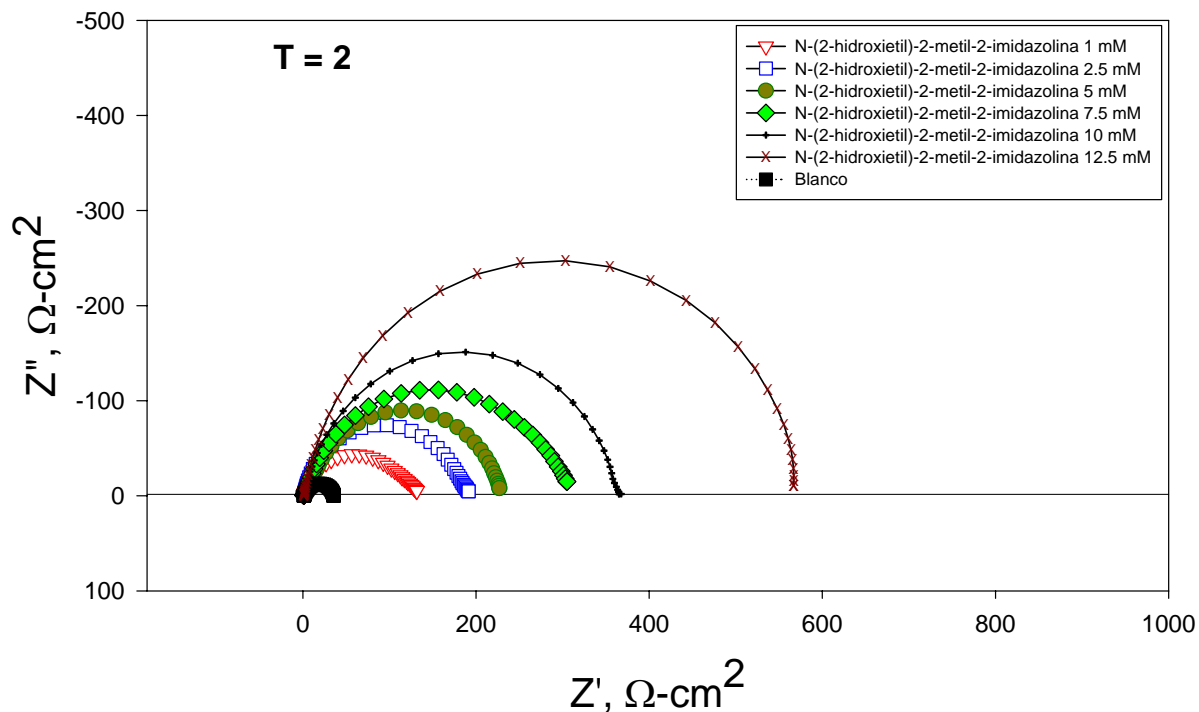


Tabla 27. Elementos del circuito eléctrico equivalente que considera un CPE, para electrodo de acero al carbón en N-(2-hidroxietyl)-2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N, en t = 2.

	Blanco	1 mM	2.5 mM	5 mM	7.5mM	10 mM	12.5mM
Rsol ($\Omega\text{-cm}^2$)	1.099	0.977	1.209	0.889	0.985	0.995	0.948
Zo ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^n$)	0.0013	0.0005	0.0002	0.0008	0.0004	0.0001	0.0001
n	0.76	0.77	0.87	0.72	0.78	0.871	0.87
Rt ($\Omega\text{-cm}^2$)	35.82	127.8	186.1	250.1	312.8	366	587

Figura 101. Diagrama de Nyquist para electrodo de acero al carbón en N-(2-hidroxietyl)-2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N, en t = 3.

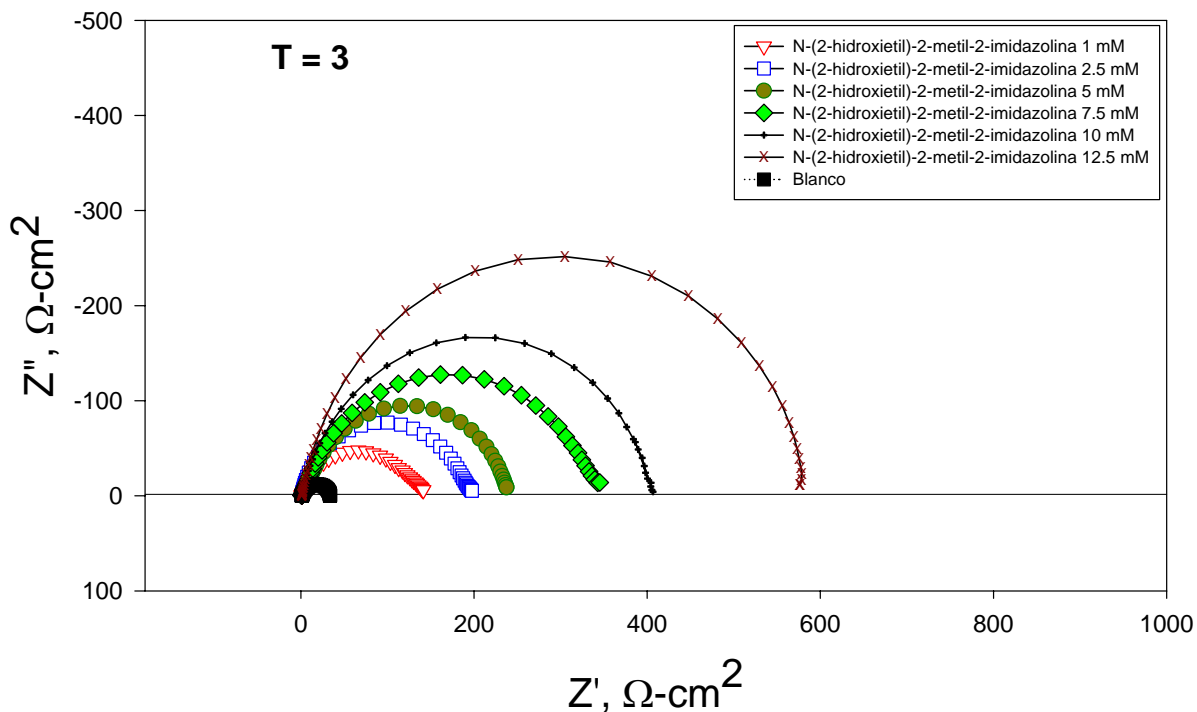


Tabla 28. Elementos del circuito eléctrico equivalente que considera un CPE, para electrodo de acero al carbón en N-(2-hidroxietyl)-2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N, en t = 3.

	Blanco	1 mM	2.5 mM	5 mM	7.5mM	10 mM	12.5mM
Rsol ($\Omega\text{-cm}^2$)	1.091	0.970	1.123	0.888	0.934	0.975	0.948
Zo ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^n$)	0.0013	0.0005	0.0002	0.0008	0.0004	0.0002	0.0001
n	0.76	0.77	0.872	0.73	0.77	0.86	0.88
Rt ($\Omega\text{-cm}^2$)	34.13	138	192.2	262.4	356.1	406.9	597

La figura 102 muestra el diagrama de Nyquist para el electrodo de acero al carbón en ácido clorhídrico 0.5 N y N-(2-hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina a concentraciones de 1, 2.5, 5, 7.5, 10 y 12.5 mM, en $t = 4$. Estos semicírculos muestran cierta depresión con características de un circuito equivalente simple, por lo que se realiza el ajuste del circuito equivalente que considera un CPE y se muestran los resultados en la tabla 29. De acuerdo a este tratamiento se observa que el valor de R_t es cercano a $1 \Omega\text{-cm}^2$, mientras que el valor de R_t del semicírculo más grande a la más alta concentración es de $654.3 \Omega\text{-cm}^2$.

La figura 103 muestra el diagrama de Nyquist para el electrodo de acero al carbón en ácido clorhídrico 0.5 N y N-(2-hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina a concentraciones de 1, 2.5, 5, 7.5, 10 y 12.5 mM, en $t = 5$, esta figura se complementa con la tabla 30. Los semicírculos que aquí se exponen, muestran cierta depresión con características de un circuito equivalente simple que considera un elemento de fase constante. Se observa que el diámetro de R_t aumenta al aumentar la concentración de inhibidor, encontrando un valor máximo de R_t de $734.4 \Omega\text{-cm}^2$ para la concentración de 12.5 mM después de realizado el ajuste que considera un CPE. De acuerdo a los resultados de la tabla 30, se observa que los valores de R_{sol} en presencia y en ausencia de inhibidor se encuentran cercanos a $1 \Omega\text{-cm}^2$.

Los resultados de la figuras 98 a 103 y la introducción del elemento de fase constante en el circuito equivalente que describe a estos sistemas, sugieren que el incremento en la concentración de N-(2-hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina promueve una mejor adsorción de la película que se desarrolla en la interfase metal-solución, encontrando semicírculos de diámetro mucho mayor al del sistema que contiene N-metil-2-metil-2-imidazolina y por lo tanto al sistema que no muestra grupo pendiente.

Figura 102. Diagrama de Nyquist para electrodo de acero al carbón en N-(2-hidroxietyl)-2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N, en t = 4.

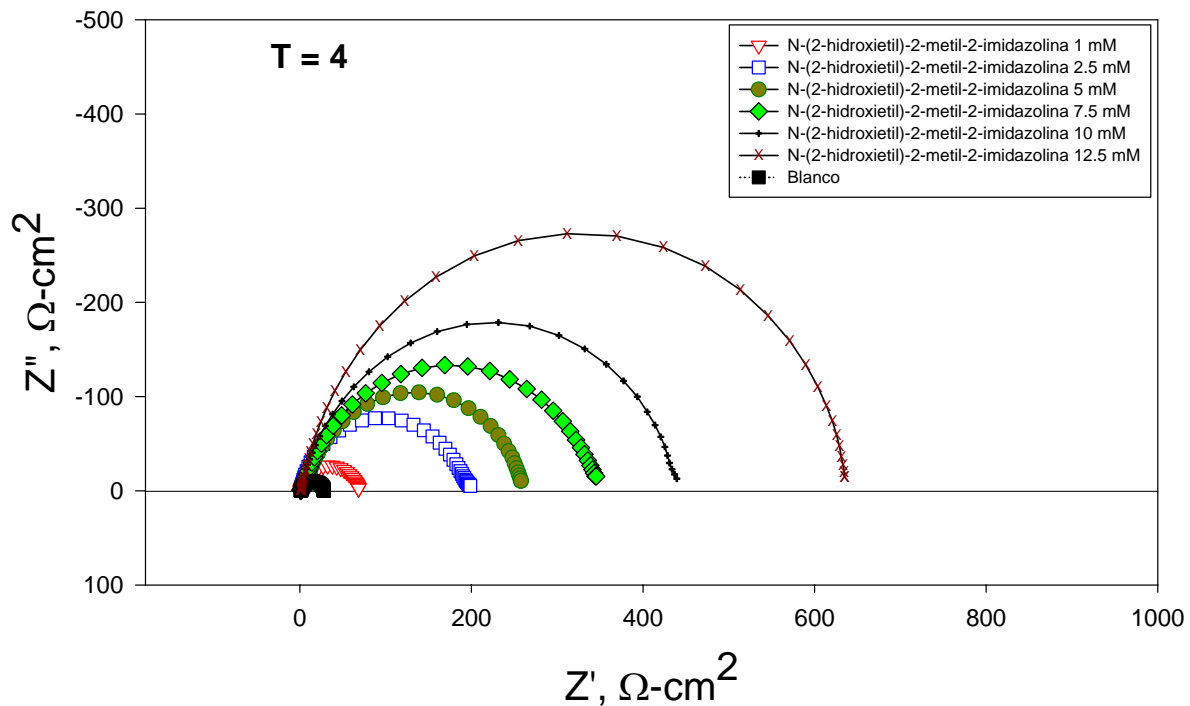


Tabla 29. Elementos del circuito eléctrico equivalente que considera un CPE, para electrodo de acero al carbón en N-(2-hidroxietyl)-2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N, en t = 4.

	Blanco	1 mM	2.5 mM	5 mM	7.5mM	10 mM	12.5mM
Rsol (Ω·cm ²)	1.086	0.928	1.084	0.910	0.962	0.932	0.947
Zo (Ω ⁻¹ cm ⁻² s ⁿ)	0.0014	0.0014	0.0001	0.0007	0.0004	0.0001	0.0001
n	0.76	0.87	0.87	0.73	0.77	0.86	0.87
Rt (Ω·cm ²)	28.26	67.21	193.1	286.4	362.1	429.7	654.3

Figura 103. Diagrama de Nyquist para electrodo de acero al carbón en N-(2-hidroxietyl)-2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N, en t = 5.

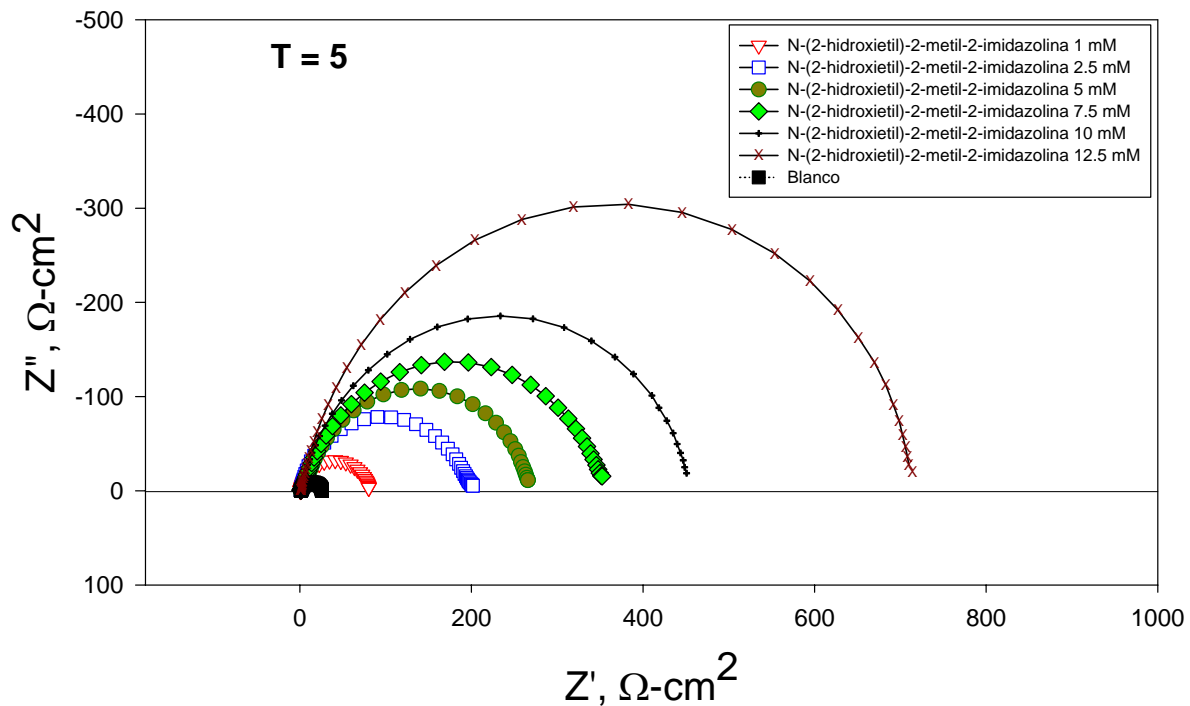


Tabla 30. Elementos del circuito eléctrico equivalente que considera un CPE, para electrodo de acero al carbón en N-(2-hidroxietyl)-2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N, en t = 5.

	Blanco	1 mM	2.5 mM	5 mM	7.5mM	10 mM	12.5mM
R_{sol} ($\Omega\text{-cm}^2$)	1.077	0.925	1.082	0.934	0.985	0.950	0.935
Z_o ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^n$)	0.0015	0.0013	0.0001	0.0007	0.0004	0.0001	0.0001
n	0.76	0.87	0.87	0.73	0.78	0.86	0.86
R_t ($\Omega\text{-cm}^2$)	25.9	80.02	196	295.6	370.3	453.6	734.4

3.3 Polarización electroquímica.

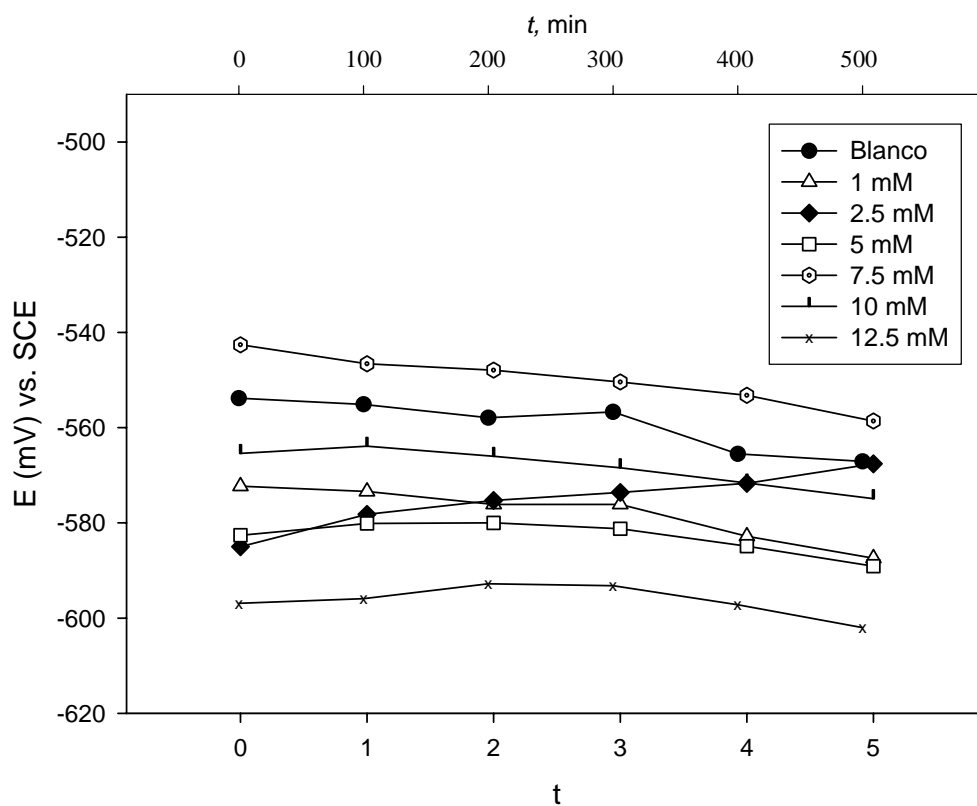
3.3.1. 2-metil-2-imidazolina.

Los experimentos de polarización electroquímica se realizaron después de permanecer el sistema para cada uno de los inhibidores en estado estacionario. La figura 104 muestra el potencial registrado a lo largo de 500 minutos (mientras se desarrollaron las pruebas de ruido electroquímico e impedancia al potencial libre de corrosión), para el sistema formado por ácido clorhídrico 0.5 N + 2-metil-2-imidazolina en concentraciones de 1, 2.5, 5, 7.5, 10 y 12.5 mM, donde se observa que la mayor diferencia en potencial es de 17.4 mV cuando la concentración es de 2.5 mM para este inhibidor.

Las curvas de polarización para el sistema ácido clorhídrico 0.5 N + 2-metil-2-imidazolina en concentraciones de 1, 2.5, 5, 7.5, 10 y 12.5 mM, se muestra en la figura 105, donde se observa que el potencial de corrosión del blanco es mas alto que cuando el sistema contiene inhibidor y la densidad de corriente tiende a ser menor tanto en la rama anódica como en la catódica al aumentar la concentración.

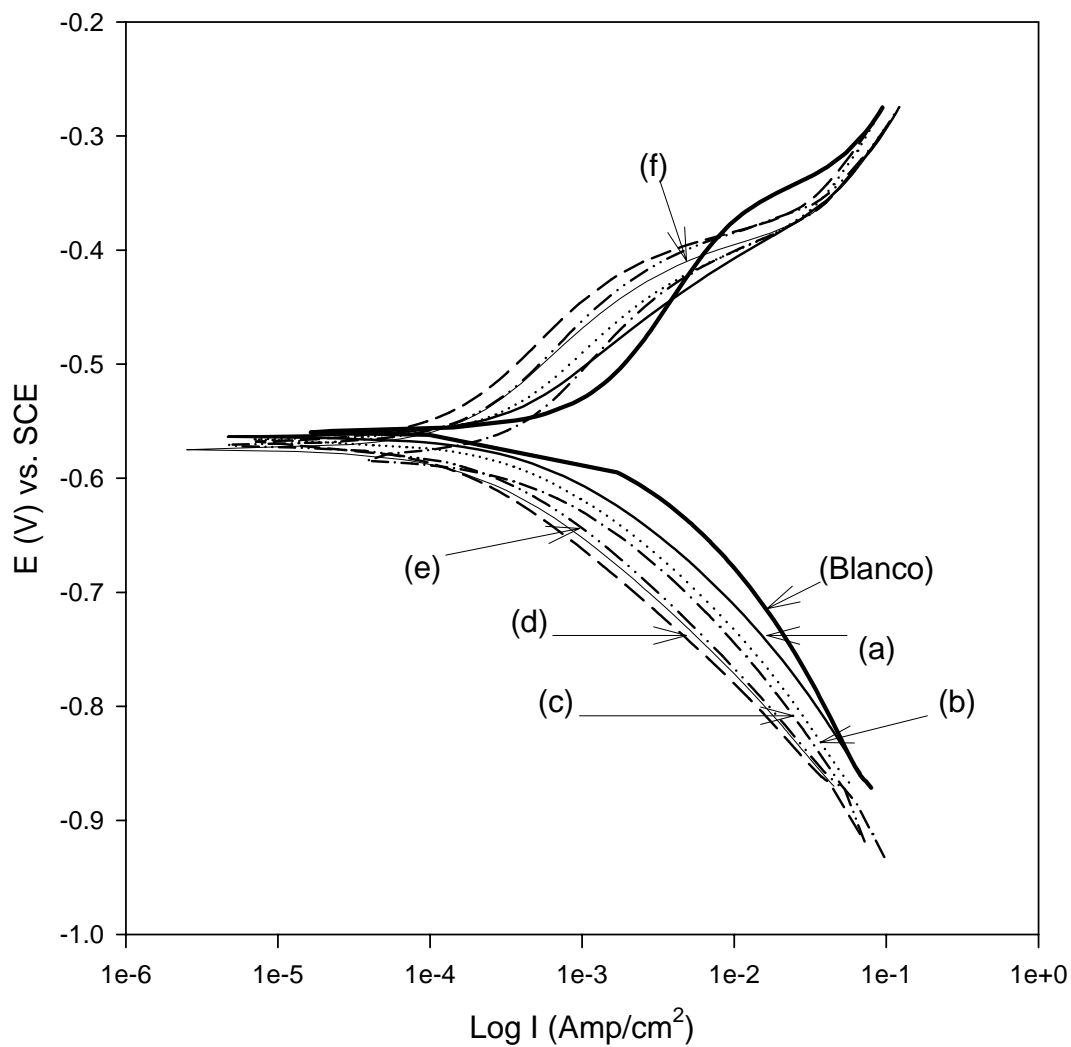
Las pendientes de Tafel para las curvas mostradas en la figura 105 se muestran en la tabla 31, cuyos valores son más pequeños para la pendiente anódica y catódica cuando son comparados con los valores obtenidos con el blanco. Las reacciones que se llevan a cabo y el lugar donde se localizan E_{corr} , I_{corr} así como las pendientes de Tafel en las gráficas E vs. Log I se ilustran en la Figura 105a, también válido para los otros dos compuestos de imidazolina.

Figura 104. Potenciales registrados para electrodo de acero al carbón en 2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N.



	t = 0	t = 1	t = 2	t = 3	t = 4	t = 5	Incremento, mV
Blanco	-553.8	-555.1	-557.9	-556.7	-565.5	-567.1	13.3
1 mM	-572.3	-573.4	-576.1	-576.1	-582.8	-587.4	15.1
2.5 mM	-585	-578.2	-575.3	-573.6	-571.7	-567.6	-17.4
5 mM	-582.6	-580.1	-580	-581.2	-584.9	-589.1	6.5
7.5 mM	-542.6	-546.6	-547.9	-550.4	-553.2	-558.6	16
10 mM	-565.4	-563.9	-566	-568.4	-571.6	-574.9	9.5
12.5 mM	-596.9	-595.9	-592.8	-593.2	-597.2	-602	5.1

Figura 105. Curvas de polarización para electrodo de acero al carbón en 2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N, en $t = 5$.

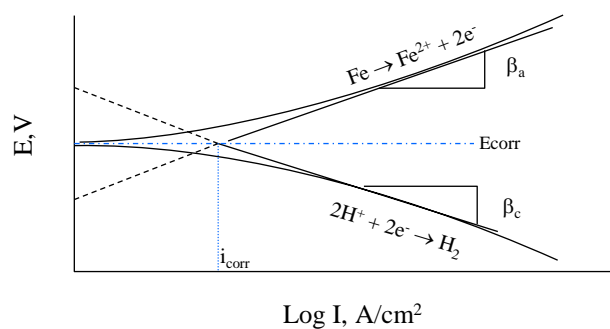
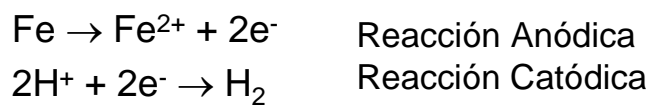


- (a) 2-metil-2-imidazolina 1 mM
- (b) 2-metil-2-imidazolina 2.5 mM
- - - - (c) 2-metil-2-imidazolina 5 mM
- - - - (d) 2-metil-2-imidazolina 7.5 mM
- · - · - (e) 2-metil-2-imidazolina 10 mM
- (f) 2-metil-2-imidazolina 12.5 mM
- Blanco

Tabla 31. Valores de β_a , β_c , E_{corr} e i_{corr} obtenidos por la técnica de extrapolación de Tafel para el sistema ácido clorhídrico 0.5 N + 2-metil-2-imidazolina 1, 2.5, 5, 7.5, 10 y 12.5 mM

Solución	β_a (mV)	β_c (mV)	E_{corr} (V)	i_{corr} (A/cm ²)
Blanco	0.181	0.107	-0.559	8.99E-04
1 mM	0.0912	0.0658	-0.563	2.06E-04
2.5 mM	0.113	0.085	-0.564	2.19E-04
5 mM	0.123	0.083	-0.579	2.40E-04
7.5 mM	0.112	0.089	-0.566	8.70E-05
10 mM	0.123	0.089	-0.569	1.41E-04
12.5 mM	0.108	0.083	-0.572	1.13E-04

Figura 105a. Reacciones en las curvas de polarización.



3.3.2. N-metil-2-metil-2-imidazolina

La figura 106 muestra el potencial para el sistema formado por ácido clorhídrico 0.5 N + N-metil-2-metil-2-imidazolina en concentraciones de 1, 2.5, 5, 7.5, 10 y 12.5 mM a lo largo de 500 minutos, la mayor diferencia en potencial que se observa es de 28.7 mV cuando la concentración es de 2.5 mM para este inhibidor.

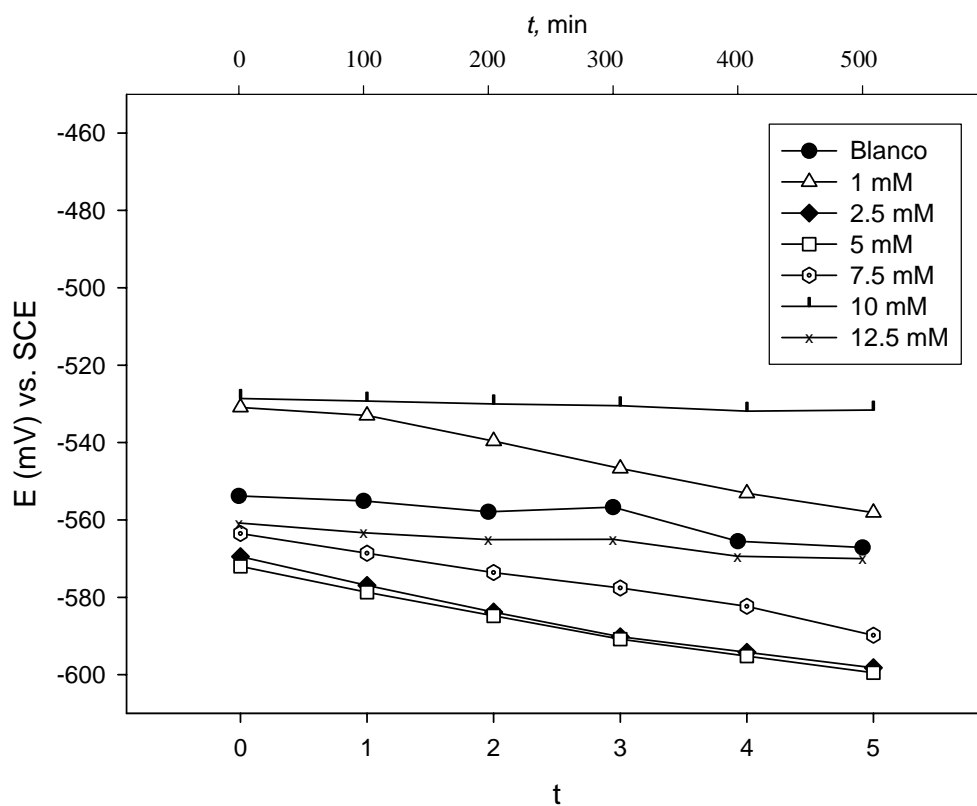
La figura 107 muestra las curvas de polarización para el sistema ácido clorhídrico 0.5 N + N-metil-2-metil-2-imidazolina en concentraciones de 1, 2.5, 5, 7.5, 10 y 12.5 mM, donde se observa que el potencial de corrosión del blanco es mas alto que cuando el sistema contiene inhibidor y la densidad de corriente tiende a ser menor tanto en la rama anódica como en la catódica al aumentar la concentración. Las pendientes de Tafel para las curvas mostradas en la figura 107 se presentan en la tabla 32, se puede notar que existe una cercanía de las pendientes tanto anódica y catódica con respecto al blanco, pero esto no se cumple en las concentraciones de 10 y 12.5 mM.

4.3.3. N-(2-hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina

La figura 108 muestra el potencial registrado a lo largo de 500 minutos para el sistema formado por ácido clorhídrico 0.5 N + N-(2-hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina en concentraciones de 1, 2.5, 5, 7.5, 10 y 12.5 mM, observando la mayor diferencia de potencial en la concentración 2.5 mM con 23 mV.

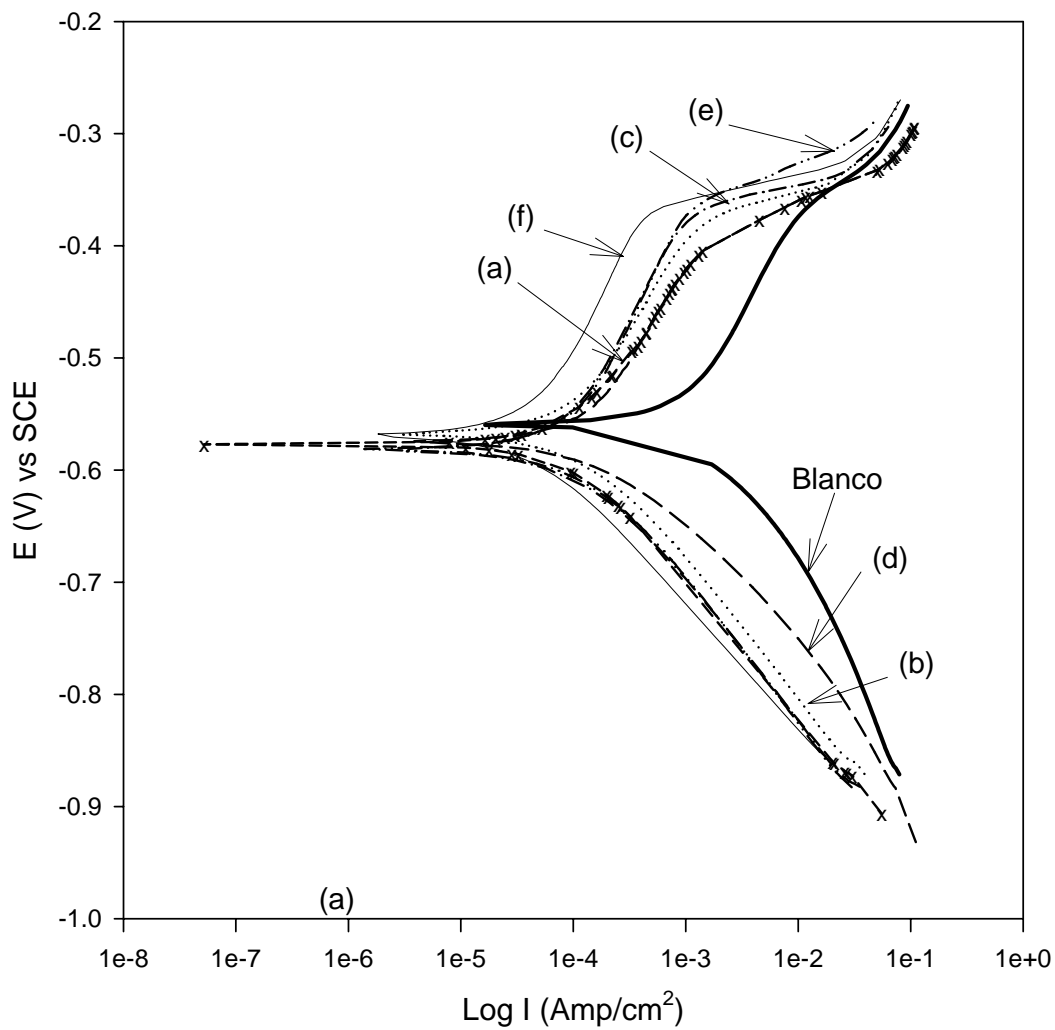
Las curvas de polarización para el sistema ácido clorhídrico 0.5 N + N-(2-hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina en concentraciones de 1, 2.5, 5, 7.5, 10 y 12.5 mM, se muestra en la figura 109, donde se observa un comportamiento similar al de los anteriores inhibidores, la tabla 33 complementa esta figura.

Figura 106. Potenciales registrados para electrodo de acero al carbón en N-metil-2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N.



	t = 0	t = 1	t = 2	t = 3	t = 4	t = 5	Incremento, mV
Blanco	-553.8	-555.1	-557.9	-556.7	-565.5	-567.1	13.3
1 mM	-530.9	-533	-539.6	-546.7	-553.1	-558.1	27.2
2.5 mM	-569.5	-576.9	-583.8	-590.2	-594.2	-598.2	28.7
5 mM	-572	-578.7	-584.8	-590.8	-595.2	-599.5	27.5
7.5 mM	-563.5	-568.6	-573.6	-577.6	-582.3	-589.8	26.3
10 mM	-528.6	-529.3	-530	-530.5	-531.9	-531.6	3
12.5 mM	-560.8	-563.3	-565.1	-565	-569.4	-570	9.2

Figura 107. Curvas de polarización para electrodo de acero al carbón en N-metil-2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N, en $t = 5$.



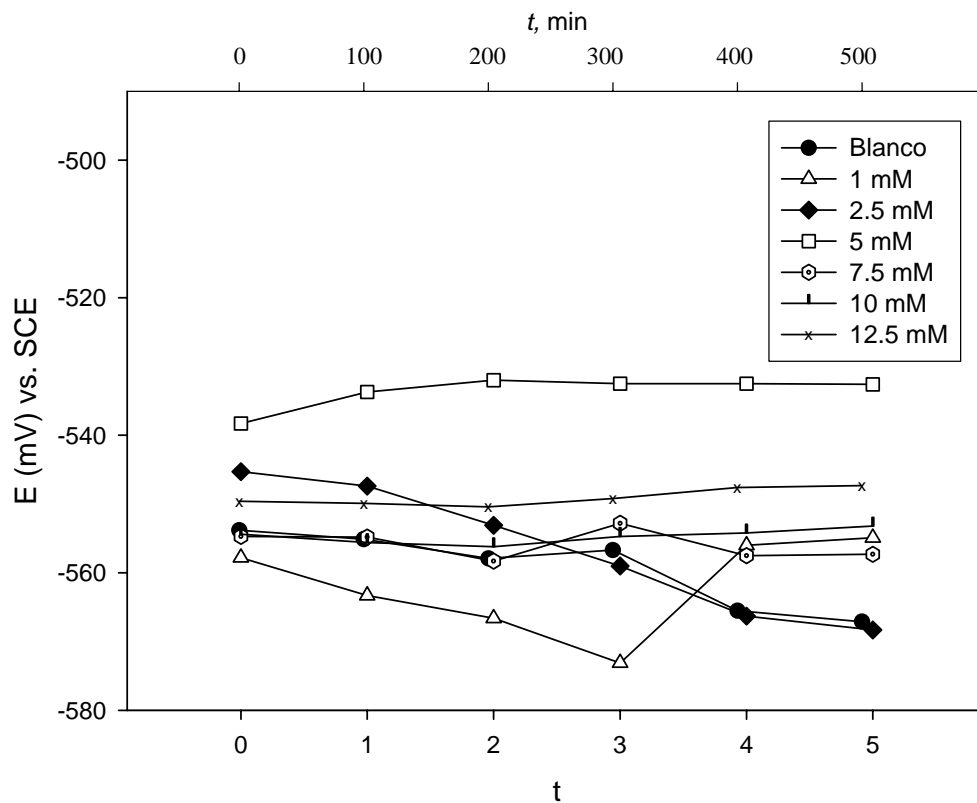
- x-- (a) N-metil-2-metil-2-imidazolina 1 mM
- (b) N-metil-2-metil-2-imidazolina 2.5 mM
- .-.- (c) N-metil-2-metil-2-imidazolina 5 mM
- (d) N-metil-2-metil-2-imidazolina 7.5 mM
- .-.- (e) N-metil-2-metil-2-imidazolina 10 mM
- (f) N-metil-2-metil-2-imidazolina 12.5 mM
- (Blanco)

Tabla 32. Valores de β_a , β_c , E_{corr} e i_{corr} obtenidos por la técnica de extrapolación de Tafel para el sistema ácido clorhídrico 0.5 N + N-metil-2-metil-2-imidazolina 1, 2.5, 5, 7.5, 10 y 12.5 mM.

Solución	β_a (mV)	β_c (mV)	E_{corr} (V)	i_{corr} (A/cm ²)
Blanco	0.181	0.107	-0.559	8.99E-04
1 mM	0.088	0.067	-0.577	4.24E-05
2.5 mM	0.166	0.118	-0.560	9.77E-05
5 mM	0.19	0.114	0.576	8.38E-05
7.5 mM	0.162	0.086	-0.571	1.17E-04
10 mM	0.205	0.107	-0.582	8.99E-05
12.5 mM	0.201	0.111	-0.568	4.31E-05

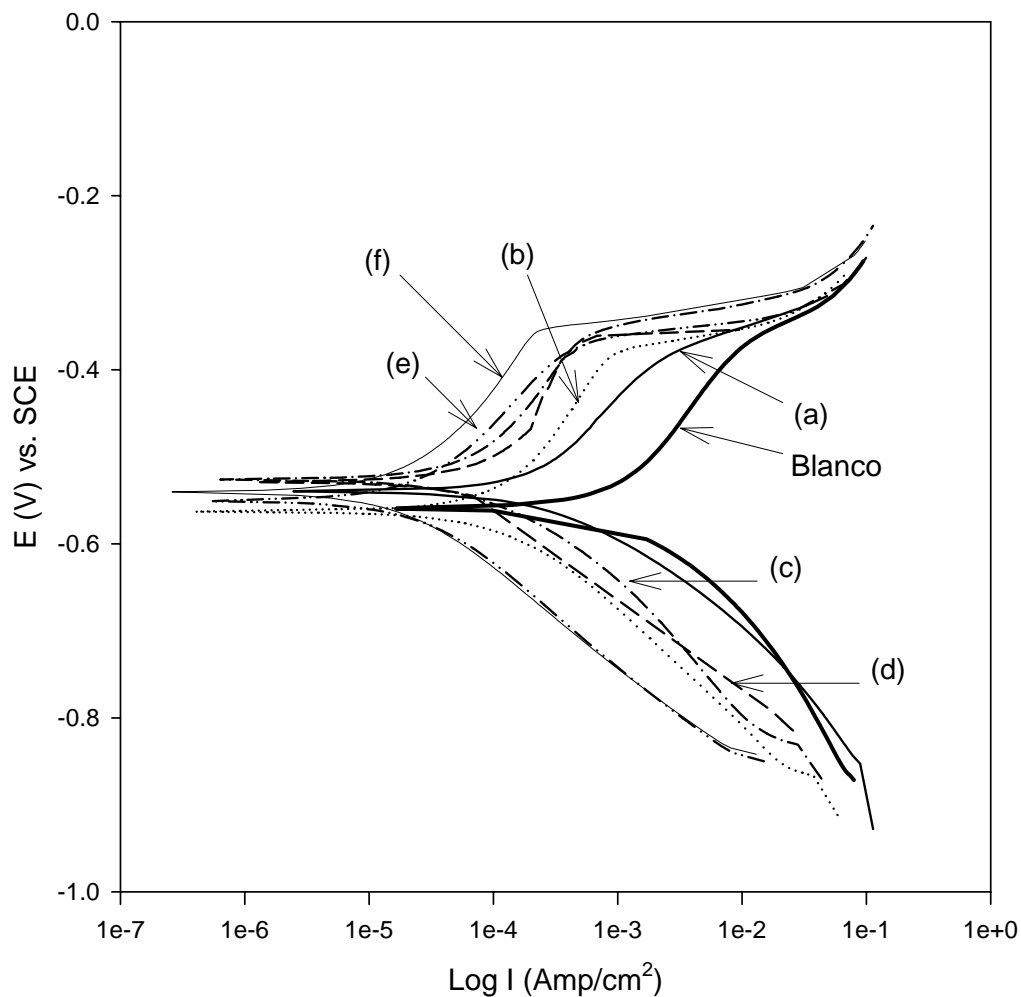
De acuerdo a la figura 109, se observa que el potencial de corrosión del blanco como del sistema que contiene inhibidor a 2.5 mM de concentración son más bajos que el potencial de corrosión que se establece en las demás concentraciones y la densidad de corriente tiende a ser menor tanto en la rama anódica como en la catódica al aumentar la concentración. En la tabla 32 se observa que los valores que adquieren las pendientes de Tafel tanto anódicas como catódicas son mayores a las que se obtienen sin inhibidor y sólo en la concentración de 1 mM estos valores son similares al blanco.

Figura 108. Potenciales registrados para electrodo de acero al carbón en N-(2-hidroxietyl)-2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N.



	t=0	t=1	t=2	t=3	t=4	t=5	Incremento, mV
Blanco	-553.8	-555.1	-557.9	-556.7	-565.5	-567.1	13.3
1 mM	-557.8	-563.3	-566.6	-573.1	-556	-554.9	-18.2
2.5 mM	-545.3	-547.4	-553.1	-559	-566.3	-568.3	23
5 mM	-538.3	-533.7	-532	-532.5	-532.5	-532.6	-5.7
7.5 mM	-554.7	-554.8	-558.3	-552.8	-557.5	-557.3	4.7
10 mM	-554.4	-555.6	-556.2	-554.7	-554.2	-553.2	-3
12.5 mM	-549.6	-549.9	-550.4	-549.2	-547.6	-547.3	-3.1

Figura 109. Curvas de polarización para electrodo de acero al carbón en N-(2-hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina + ácido clorhídrico 0.5 N, en $t = 5$.



- (a) N-metil-2-metil-2-imidazolina 1 mM
- (b) N-metil-2-metil-2-imidazolina 2.5 mM
- - - - (c) N-metil-2-metil-2-imidazolina 5 mM
- - - - (d) N-metil-2-metil-2-imidazolina 7.5 mM
- · - · - (e) N-metil-2-metil-2-imidazolina 10 mM
- (f) N-metil-2-metil-2-imidazolina 12.5 mM
- Blanco

Tabla 33. Valores de β_a , β_c , E_{corr} e i_{corr} obtenidos por la técnica de extrapolación de Tafel para el sistema ácido clorhídrico 0.5 N + N-(2-hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina 1, 2.5, 5, 7.5, 10 y 12.5 mM.

Solución	β_a (mV)	β_c (mV)	E_{corr} (V)	i_{corr} (A/cm ²)
Blanco	0.181	0.107	-0.559	8.99E-04
1 mM	178.58	93.833	-0.539	2.59E-04
2.5 mM	264.38	136.38	-0.563	1.61E-04
5 mM	242.12	112.08	-0.526	9.54E-05
7.5 mM	254.34	125.55	-0.529	1.39E-04
10 mM	142.68	113.88	-0.551	2.33E-05
12.5 mM	178.76	125.84	-0.541	2.22E-05

4.4 Microscopio Electrónico de Barrido.

Antes y después de haberse llevado a cabo las pruebas electroquímicas, los metales fueron observados en el Microscopio Electrónico de Barrido. La figura 110 muestra la apariencia del metal antes de realizarse las pruebas electroquímicas. La figura 111 muestra al metal después de haber sido sumergido durante 530 minutos en la solución conteniendo 0.5 N HCl + 12.5 mM 2-metil-2-imidazolina, donde se observa que la superficie fue dañada por la solución debido a la presencia de corrosión localizada, lo que no se ve en la voltametría debido a que en el rango de potencial establecido no se desarrolla una región pasiva que inicie el proceso de picadura característico del hierro.

La figura 112 muestra al metal después de haber sido sumergido durante 530 minutos en la solución conteniendo 0.5 N HCl + 12.5 mM N-metil-2-metil-2-imidazolina, se observan picaduras de mayor tamaño en la superficie metálica en comparación con el inhibidor que no tiene grupo pendiente.

La figura 113 muestra al metal después de haber sido sumergido durante 530 minutos en la solución conteniendo 0.5 N HCl + 12.5 mM N-(2-hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina, donde se observan picaduras en la superficie metálica de tamaño similar al inhibidor que no tiene grupo pendiente y de menor tamaño en comparación con la solución que contiene N-metil-2-metil-2-imidazolina.

Figura 110. Fotografía en Microscopio Electrónico de Barrido de acero al carbón antes de realizar las pruebas electroquímicas.

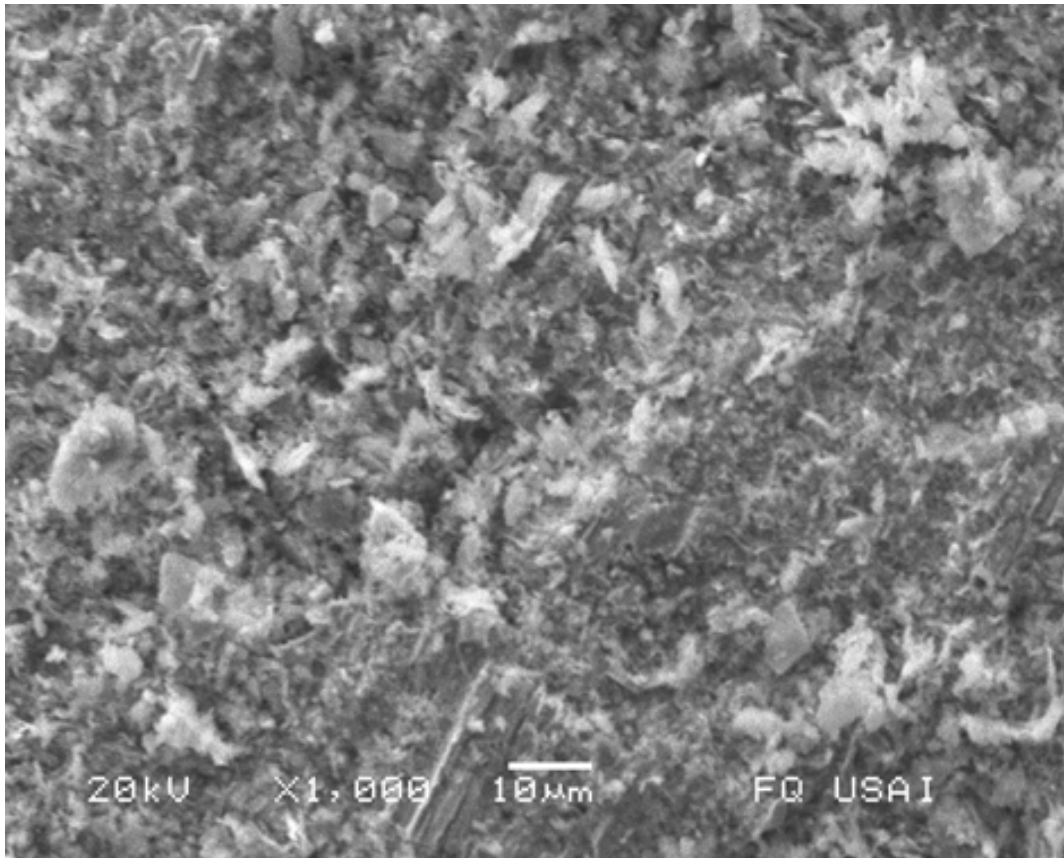


Figura 111. Fotografía en Microscopio Electrónico de Barrido de acero al carbón en HCl 0.5 N + 2-meti-2-imidazolina 12.5 mM

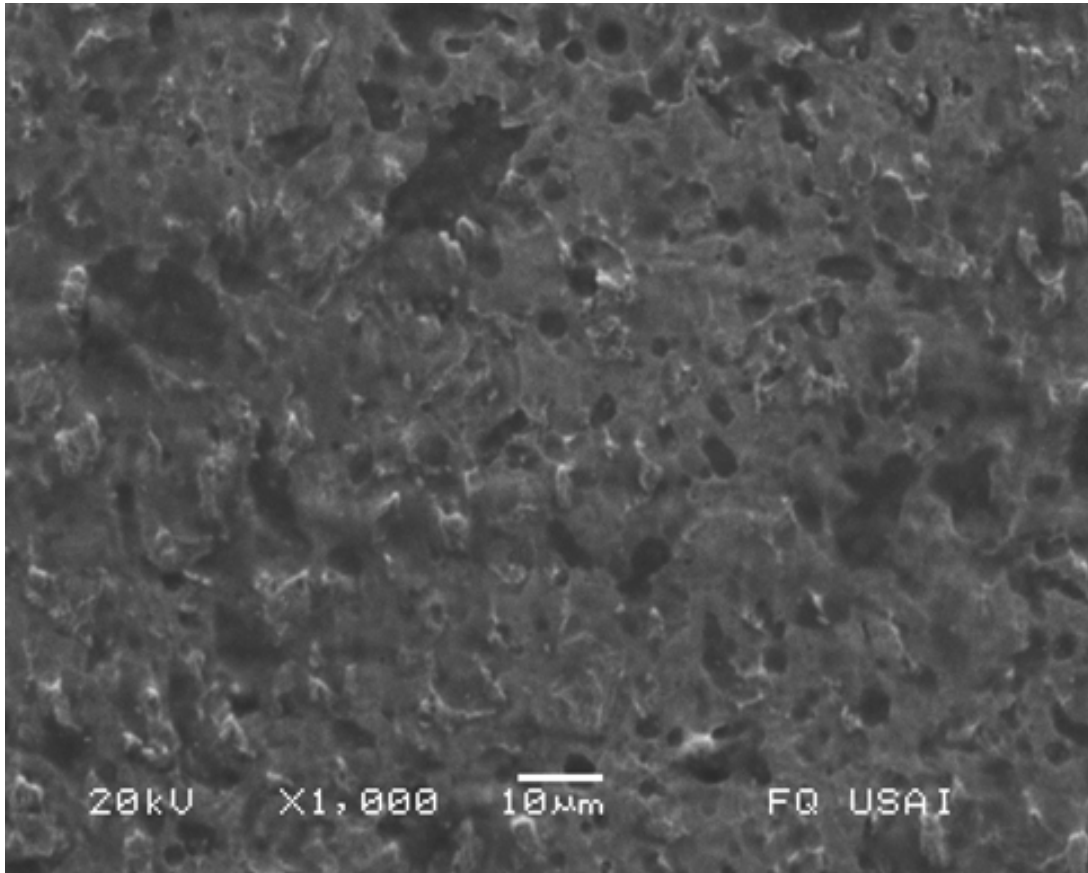


Figura 112. Fotografía en Microscopio Electrónico de Barrido de acero al carbón en HCl 0.5 N + N-(metil)-2-metil-2-imidazolina 12.5 mM.

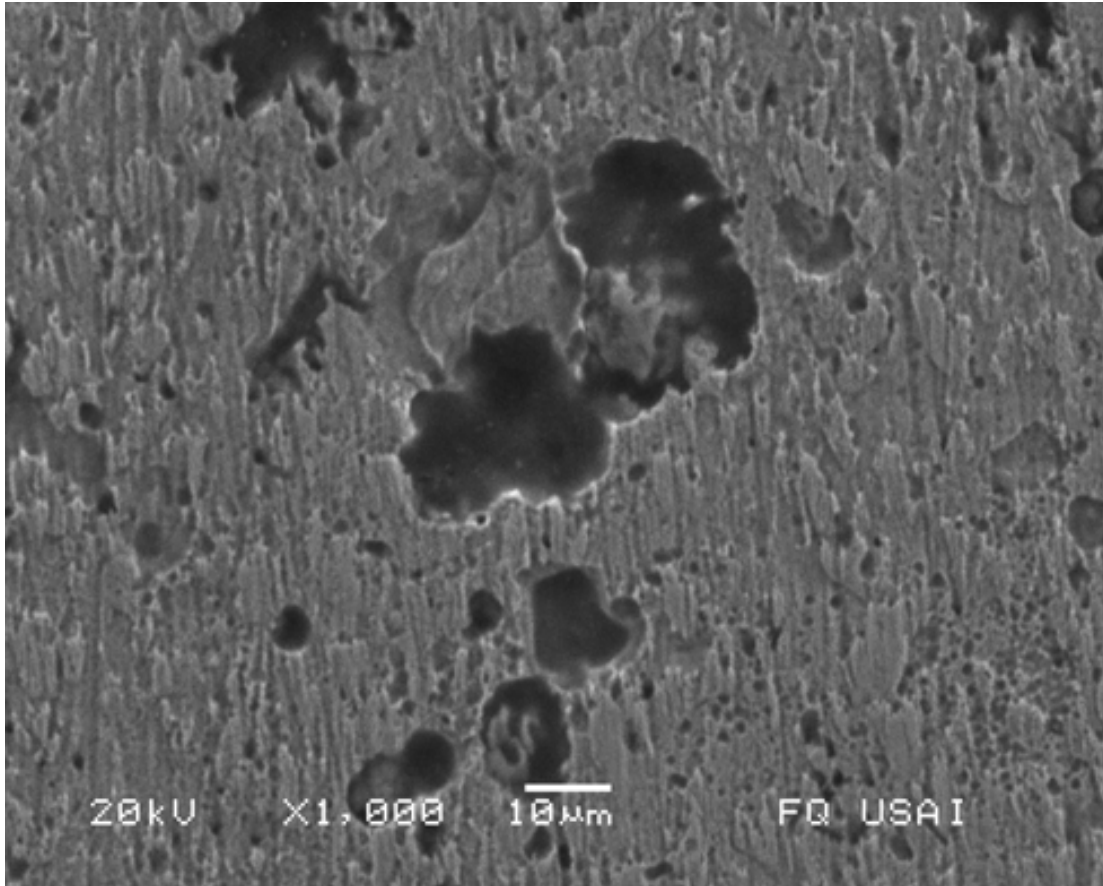
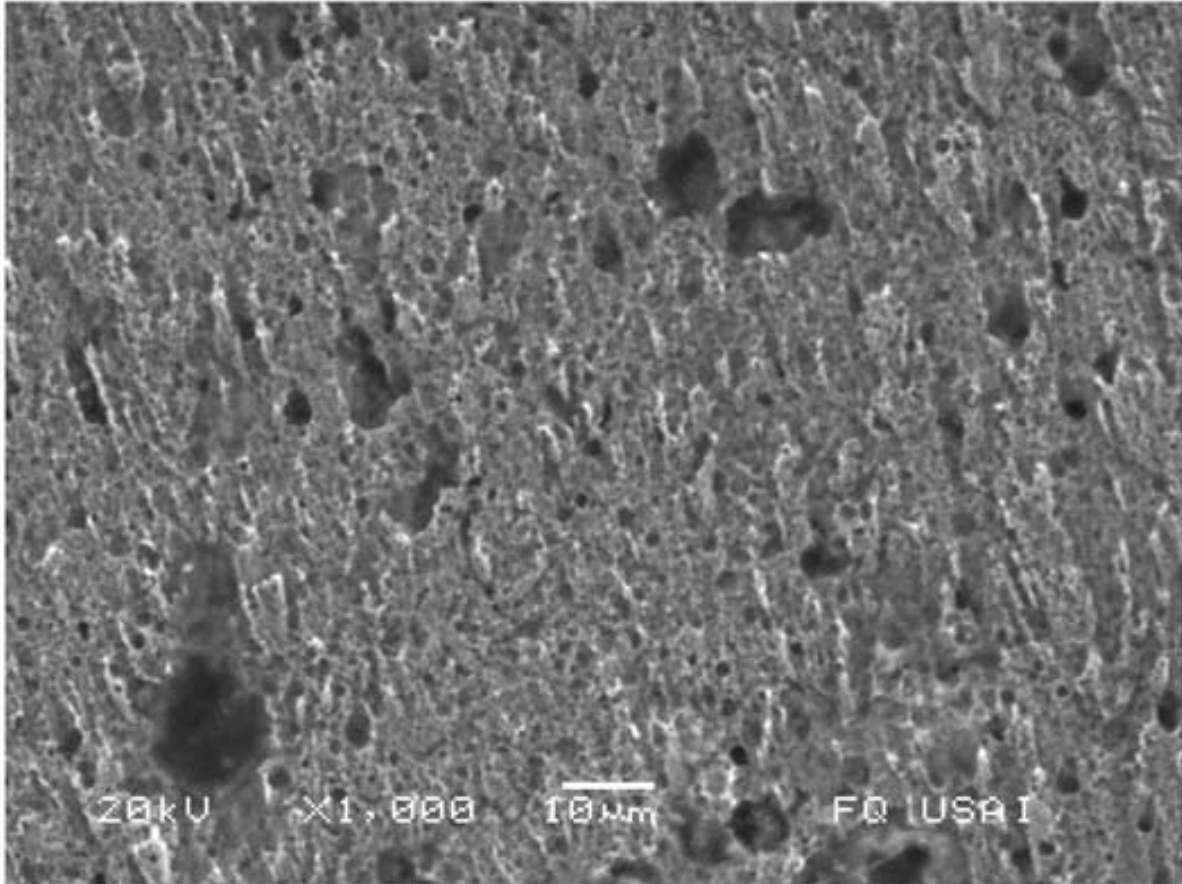


Figura 113. Fotografía en Microscopio Electrónico de Barrido de acero al carbón en HCl 0.5 N + N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina 12.5 mM.



Capítulo 4

Discusión de Resultados

4.1 Introducción.

Los resultados mostrados en el capítulo anterior son utilizados para la realización de esta discusión de resultados. La literatura señala que la estructura molecular, la geometría, el uso de compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno, etc. son importantes para un mejor desempeño de un inhibidor de corrosión (131-134), para otros autores la cuada tiene un papel clave en el comportamiento de la molécula como inhibidor de corrosión (131, 135) y para otro grupo de investigadores esto no sería de importancia crítica (76,78). Es por esto que la información que ofrecen las técnicas electroquímicas a partir de la celda donde se está llevando a cabo el fenómeno es de importancia relevante pues la información que se obtiene ayuda a entender los inhibidores de corrosión incluso en otras situaciones (136-137). En esta sección se estudia el fenómeno de inhibición que se desarrolla al utilizar los derivados de 2-imidazolina a partir de efectos como el de la capacitancia de la doble capa electroquímica en el sistema metal-solución, las constantes de tiempo que se establecen, la resistencia a la transferencia de carga, las isothermas de adsorción, la resistencia de ruido y el índice de localización, que caracterizan a los sistemas generados por el uso de inhibidores de corrosión.

4.2 Capacitancia de la doble capa electroquímica (C_{dl}).

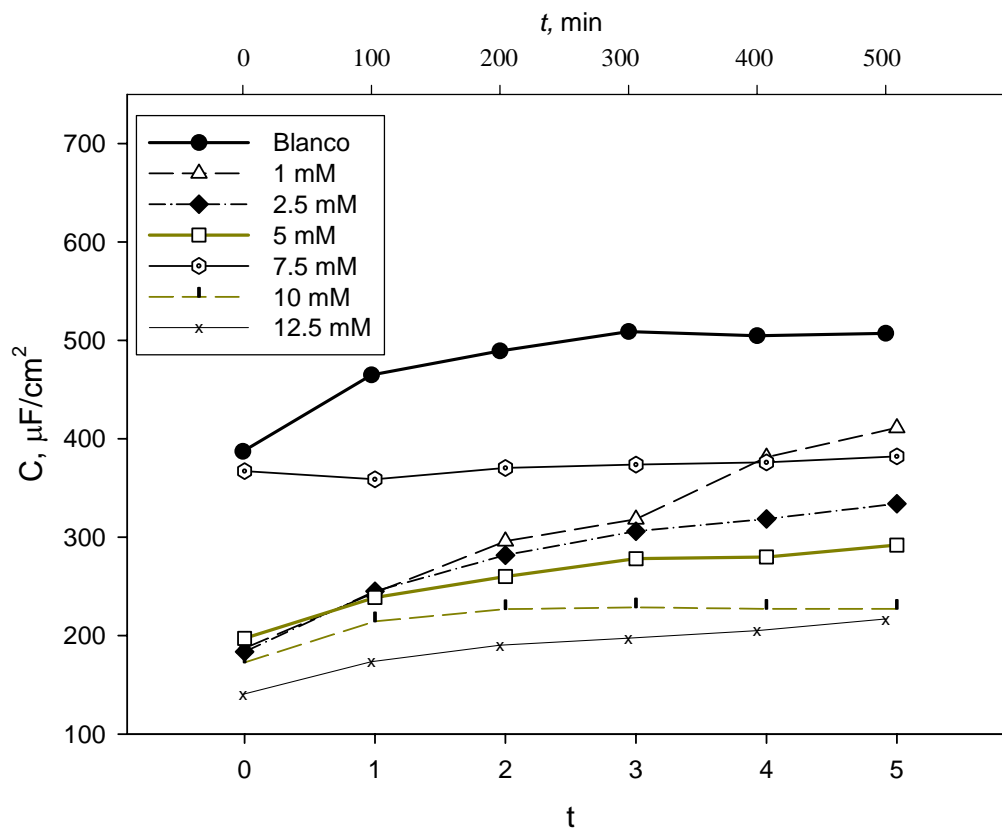
La técnica de impedancia es actualmente muy usada en el estudio de inhibidores de corrosión, pues es posible tomar en cuenta el tipo de superficie que presenta el electrodo. Así, se ha visto que inhibidores que contienen imidazolinas modifican las propiedades

fisicoquímicas de la película formada por productos de corrosión mejorando las propiedades protectoras formadas en la superficie del metal, lo que lleva a la revisión de parámetros obtenidos por la técnica de impedancia como el de la capacitancia de la doble capa electroquímica, encontrando en la literatura información sobre otros compuestos similares como es el caso de la imidazolina hidroxioleica, la cuál promueve la formación de películas homogéneas y sin porosidades sobre la superficie del acero al carbón en medio alcalino (138). En otro estudio, dirigido particularmente al estudio de la corrosión por picaduras, se señala la importancia del estudio de este parámetro ya que su medición contra el tiempo proporciona información acerca del crecimiento de la picadura al correlacionarlo con el área activa dentro de la picadura (139). La información que en principio se obtiene mediante la capacitancia también describe en cierta forma la estabilidad y la pureza del sistema, pues investigaciones realizadas variando la concentración de la solución también señalan que los cambios en la capacitancia pueden ser debido a un adelgazamiento de la película o a un decremento en la constante dieléctrica (140). La revisión de la capacitancia en el estudio de los inhibidores de corrosión es fuente importante de información acerca de lo que esta ocurriendo en la interfase metal-solución (5).

De acuerdo a los resultados obtenidos por la técnica de impedancia (sección 3.2), el circuito eléctrico equivalente que mejor representa el fenómeno observado puede ser como el que se muestra en la figura 15, que contiene la resistencia de la solución y la resistencia a la transferencia de carga con un CPE en paralelo. Tomando en cuenta este circuito eléctrico, se obtienen diversos valores de C_{dl} de acuerdo al sistema que se estudia.

La figura 114 muestra los valores de C_{dl} obtenidos para acero al carbón en ácido clorhídrico 0.5 N + 2-metil-2-imidazolina a concentraciones de 1, 2.5, 5, 7.5, 10 y 12.5 mM desde $t = 0$ a $t = 5$, observándose altos valores de C_{dl} para el blanco y una disminución de estos valores a medida que la concentración de 2-metil-2-imidazolina se incrementa excepto para la concentración de 7.5 mM cuyo valor final de C_{dl} es cercano a la concentración 1 mM. Los valores de C_{dl} se incrementan a medida que se llega a $t = 5$, pero la concentración 7.5 mM no presenta tal comportamiento.

Figura 114. Capacitancia para acero al carbón en HCl 0.5 N + 2-metil-2-imidazolina a diferentes concentraciones.



	t = 0	t = 1	t = 2	t = 3	t = 4	t = 5
Blanco	387.19	464.94	489.26	509	504.77	507.14
1mm	187.24	243.75	295.86	318.25	381.28	411.17
2.5 mm	183.6	245.11	281.78	306.17	318.5	334.02
5 mm	197.21	238.83	260.09	278.14	279.94	292.07
7.5 mm	367.17	358.85	370.33	373.76	376.13	382.15
10 mm	172.83	214.4	226.87	228.71	227.21	227.31
12.5 mm	140.44	173.63	190.42	197.53	205.06	216.97

La figura 115 muestra los valores de C_{dl} obtenidos para acero al carbón en ácido clorhídrico 0.5 N + N-metil-2-metil-2-imidazolina a concentraciones de 1, 2.5, 5, 7.5, 10 y 12.5 mM desde $t = 0$ a $t = 5$, observándose altos valores de C_{dl} para el blanco y una disminución de estos valores en presencia de N-metil-2-metil-2-imidazolina. Los valores de C_{dl} se mantienen en un rango de 110 a 220 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ cuando la solución contiene N-metil-2-metil-2-imidazolina en cualquier concentración y desde $t = 0$ hasta $t = 5$. En este caso, la concentración 10 mM muestra altos valores de capacitancia que a la vez se incrementan con el tiempo.

La figura 116 muestra los valores de C_{dl} obtenidos para acero al carbón en ácido clorhídrico 0.5 N + N-(2-hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina a concentraciones de 1, 2.5, 5, 7.5, 10 y 12.5 mM desde $t = 0$ a $t = 5$, observándose altos valores de C_{dl} para el blanco y una disminución de estos valores en presencia de N-(2-hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina. Los valores de C_{dl} se mantienen en un rango de 110 a 350 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ cuando la solución contiene N-(2-hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina en todas las concentraciones y desde $t = 0$ hasta $t = 5$, aquí sólo se observan valores menores de capacitancia al incrementarse la concentración a partir de 5 mM, es decir, sin tomar en cuenta 1 y 2.5 mM.

Los valores de C_{dl} mostrados en las figuras 114, 115 y 116 tienden a ser más bajos en presencia de inhibidor en el siguiente orden: 2-metil-2-imidazolina < N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina < N-metil-2-metil-2-imidazolina. Estos resultados son una indicación de que se logra una mayor adsorción a la superficie metálica cuando se usa N-metil-2-metil-2-imidazolina. Resultados similares se obtienen para 1-(2-etilamino)-2-metilimidazolina en medio ácido reportado en la literatura, donde se evidencia la disminución en los valores de capacitancia cuando en la solución se cuenta con un inhibidor del tipo imidazolina (77). Se sabe que el valor de la capacitancia disminuye debido a que la película en la interfase metal solución presenta un decremento en el valor de su constante dieléctrica (77,138,140). De acuerdo a las fotografías mostradas en el capítulo anterior, se observa el fenómeno de corrosión localizada para todos los sistemas con inhibidor, es por esto que el valor de C_{dl} puede darnos una idea de que el sistema formado con N-metil-2-metil-2-imidazolina podría ser el menos afectado al daño por corrosión localizada, relación establecida en estudios de picado (139) donde se afirma existe una relación directa de los valores de capacitancia con el área de superficie activa dentro de una picadura, aunque por

el diseño experimental en este trabajo, no es posible ampliar todo lo relacionado a corrosión localizada. De manera experimental, también se ha encontrado buen desempeño como inhibidor de corrosión a la imidazolina que presenta el radical hidroxietil como grupo pendiente, cuyos valores de capacitancia también disminuyen con respecto al sistema que no contiene inhibidor, aunque dicho trabajo fue desarrollado en medio alcalino, la afectación por el grupo hidroxietil también se hace evidente de manera pronunciada (138).

La disminución de los valores de capacitancia también ha sido reportada con otros inhibidores de corrosión, ya que este comportamiento no es exclusivo de compuestos que contienen imidazolinas (15,93).

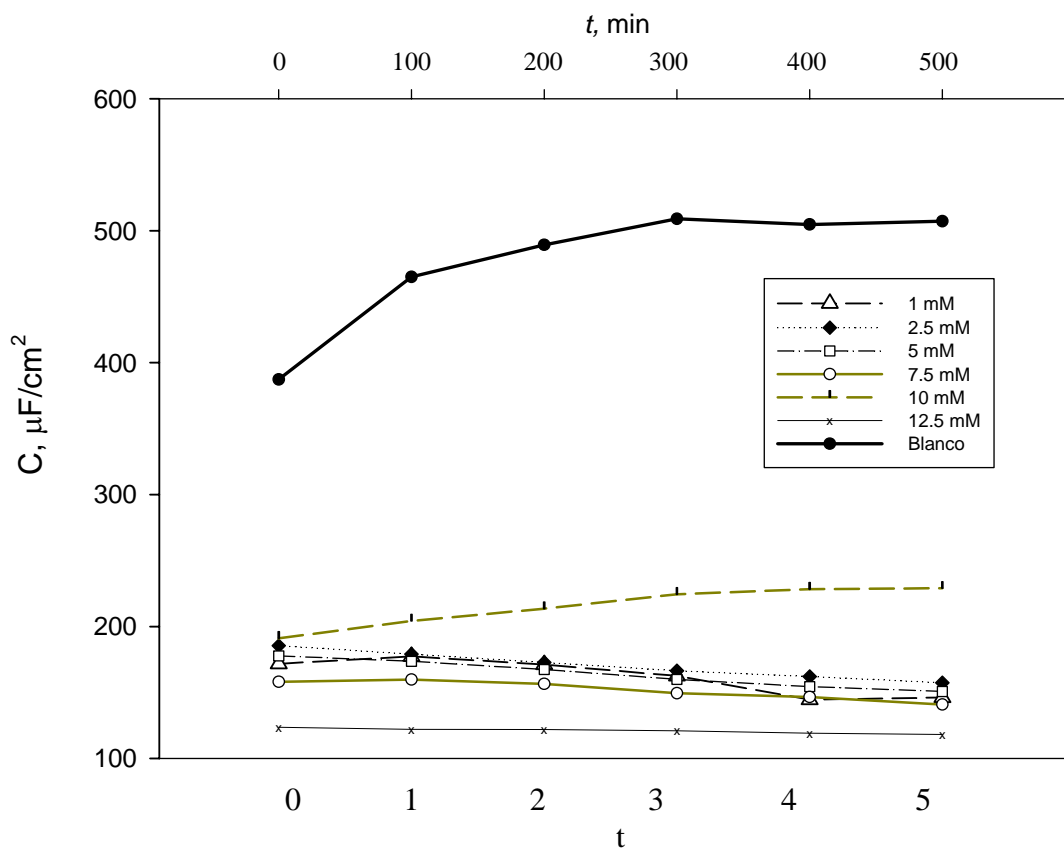
4.3 Constante de Tiempo (τ).

La constante de tiempo es un parámetro que informa de la carga y descarga de la doble capa electroquímica en la superficie del electrodo (14), este valor se puede conocer mediante el cálculo del inverso de la frecuencia máxima, como se establece en la ecuación [41].

La figura 117 muestra los valores de τ obtenidos para acero al carbón en ácido clorhídrico 0.5 N + 2-metil-2-imidazolina a concentraciones de 1, 2.5, 5, 7.5, 10 y 12.5 mM desde $t = 0$ a $t = 5$, observándose que los valores más bajos se encuentran en el blanco y a medida que se incrementa la concentración no hay una correspondencia lineal, pues los valores más altos los presenta 7.5 mM con 0.028 segundos. al igual que la concentración 1 y 2.5 mM que presentan valores más altos que 5 mM en $t = 5$.

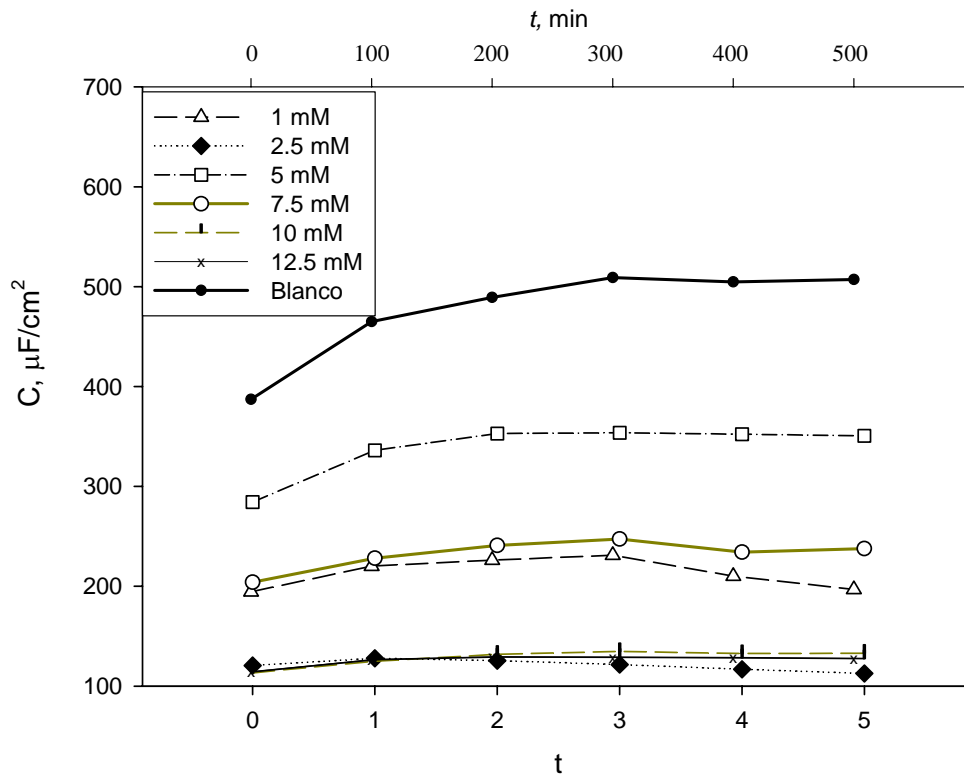
La figura 118 muestra los valores de τ obtenidos para acero al carbón en ácido clorhídrico 0.5 N + N-metil-2-metil-2-imidazolina a concentraciones de 1, 2.5, 5, 7.5, 10 y 12.5 mM desde $t = 0$ a $t = 5$, observándose valores de hasta 0.05 segundos en $t = 5$ para la concentración más alta de este compuesto y 0.020 segundos en la más baja. En este caso si es posible afirmar que el tiempo requerido para que el capacitor se cargue o se descargue va a ser alto si la concentración de este inhibidor es también alta, lo que ocurre claramente en $t = 4$ y 5 .

Figura 115. Capacitancia para acero al carbón en HCl 0.5 N + N-metil-2-metil-2-imidazolina a diferentes concentraciones.



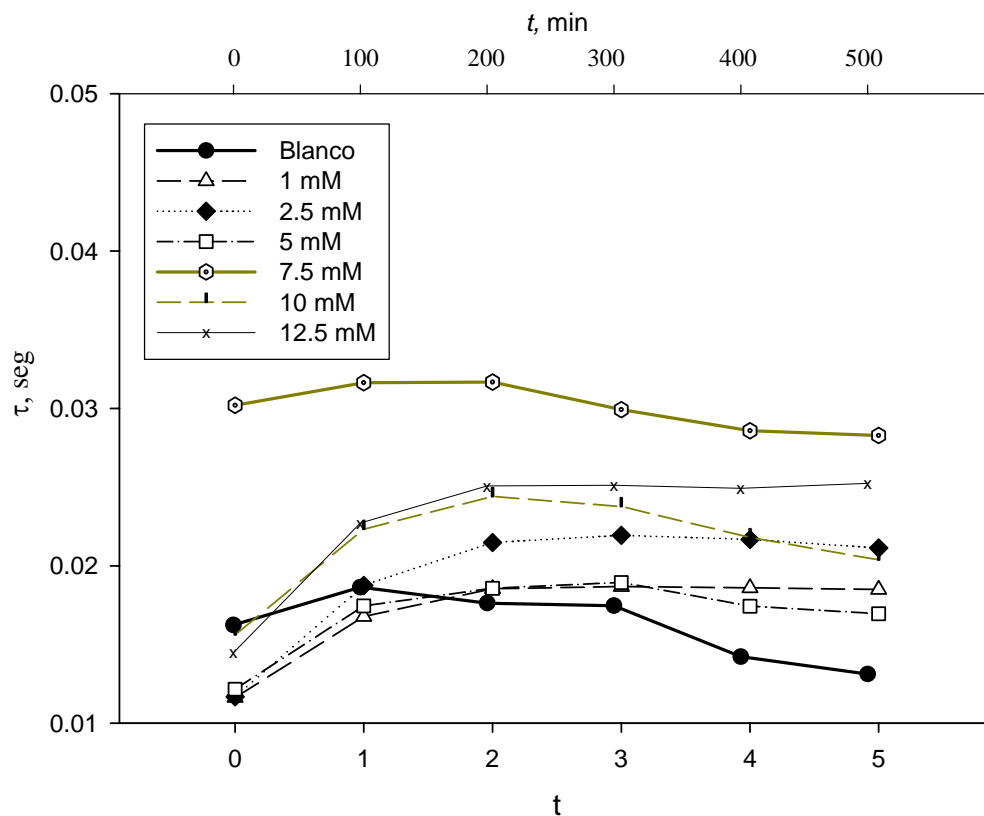
	t = 0	t = 1	t = 2	t = 3	t = 4	t = 5
Blanco	387.19	464.94	489.26	509	504.77	507.14
1mm	171.63	177.23	171.07	162.52	144.47	146.13
2.5 mm	185.42	178.95	172.72	166.35	162.04	157.35
5 mm	177.71	173.62	167.37	159.84	154.4	150.68
7.5 mm	158.01	159.79	156.53	149.34	146.55	140.87
10 mm	190.98	204.07	213.46	224.41	228.18	228.95
12.5 mm	123.5	122.06	121.94	120.87	119.21	118.17

Figura 116. Capacitancia para acero al carbón en HCl 0.5 N + N-(2-hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina a diferentes concentraciones.



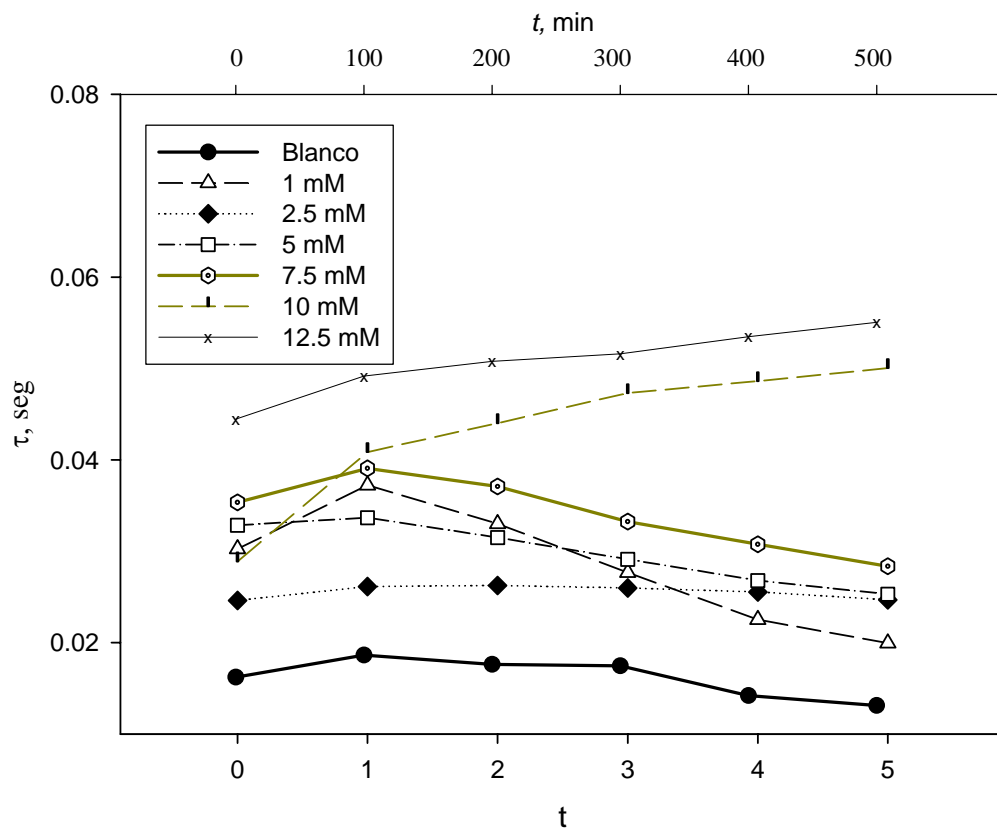
	t = 0	t = 1	t = 2	t = 3	t = 4	t = 5
Blanco	387.19	464.94	489.26	509	504.77	507.14
1mm	194.39	220.01	226.04	231.03	210.1	196.8
2.5 mm	120.61	127.94	125.43	121.49	116.74	112.69
5 mm	284.29	335.99	352.93	353.65	352.09	350.54
7.5 mm	204.11	227.99	240.93	247.26	234.16	237.58
10 mm	113.24	124.82	131.81	134.66	132.56	132.85
12.5 mm	114.29	126.4	129.06	128.91	128.41	127.58

Figura 117. Constante de Tiempo para acero al carbón en HCl 0.5 N + 2-metil-2-imidazolina a diferentes concentraciones.



	t = 0	t = 1	t = 2	t = 3	t = 4	t = 5
Blanco	0.016	0.019	0.018	0.017	0.014	0.013
1mm	0.012	0.017	0.019	0.019	0.019	0.018
2.5 mm	0.012	0.019	0.021	0.022	0.022	0.021
5 mm	0.012	0.017	0.019	0.019	0.017	0.017
7.5 mm	0.030	0.032	0.032	0.030	0.029	0.028
10 mm	0.016	0.022	0.024	0.024	0.022	0.020
12.5 mm	0.014	0.023	0.025	0.025	0.025	0.025

Figura 118. Constante de Tiempo para acero al carbón en HCl 0.5 N + N-metil-2-metil-2-imidazolina a diferentes concentraciones.



	t = 0	t = 1	t = 2	t = 3	t = 4	t = 5
Blanco	0.016	0.019	0.018	0.017	0.014	0.013
1mm	0.030	0.037	0.033	0.028	0.023	0.020
2.5 mm	0.025	0.026	0.026	0.026	0.026	0.025
5 mm	0.033	0.034	0.031	0.029	0.027	0.025
7.5 mm	0.035	0.039	0.037	0.033	0.031	0.028
10 mm	0.029	0.041	0.044	0.047	0.049	0.050
12.5 mm	0.044	0.049	0.051	0.052	0.053	0.055

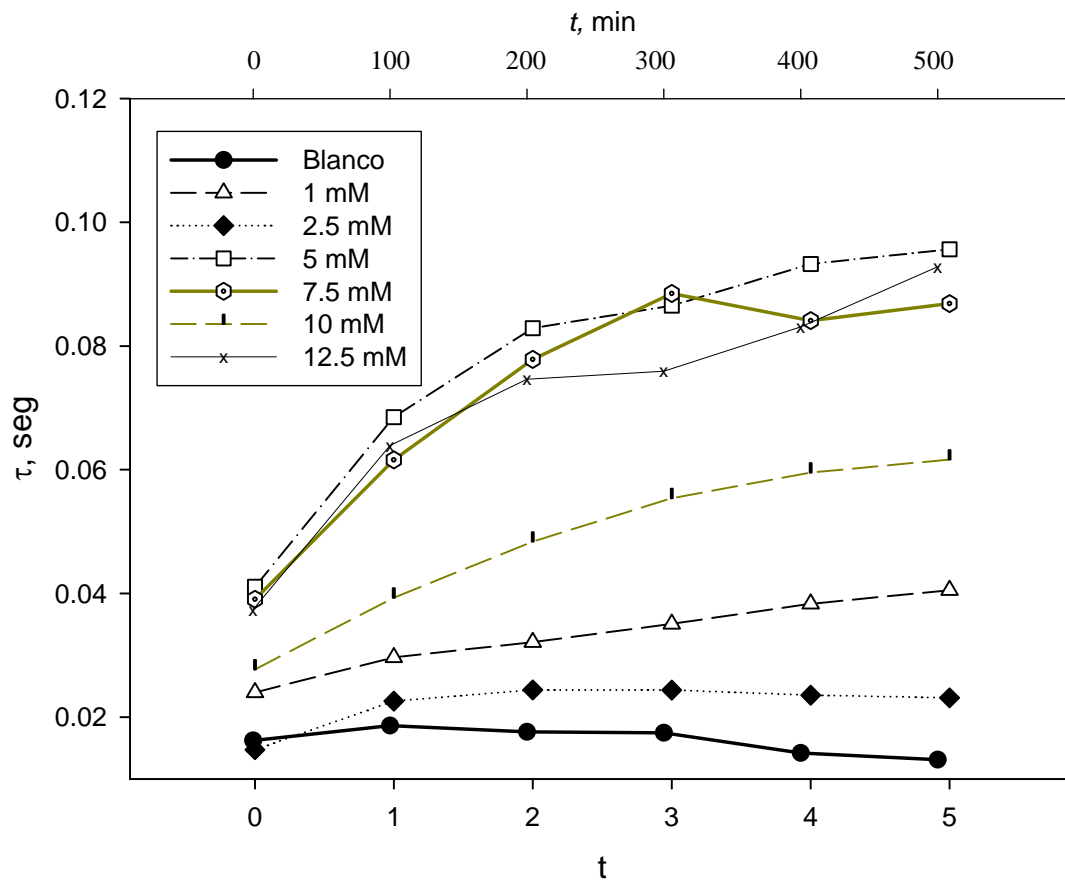
La figura 119 muestra los valores de τ obtenidos para acero al carbón en ácido clorhídrico 0.5 N + N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina a concentraciones de 1, 2.5, 5, 7.5, 10 y 12.5 mM desde $t = 0$ a $t = 5$, observándose al igual que el primer inhibidor, no existe una dependencia clara de la constante de tiempo con respecto al incremento de la concentración, pero la diferencia entre la gráfica 117 y la 119 está en los altos valores que toma la constante de tiempo para los sistemas que contienen N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina, con valores de más de 0.09 segundos en $t = 5$ para las concentraciones de 5 y 12.5 mM.

Los valores de τ mostrados en las figuras 117, 118 y 119 tienden a ser más altos en presencia de inhibidor en el siguiente orden: 2-metil-2-imidazolina < N-metil-2-metil-2-imidazolina < N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina, por lo que éste último es caracterizado por tener la mejor velocidad en el almacenamiento de carga y esta característica es mejor cuando se incrementa la concentración del compuesto. El tiempo requerido para la carga y descarga del capacitor es alto a medida que se incrementa la concentración para los tres inhibidores en estudio. En la literatura se encuentra un comportamiento similar para el 1-(2-etilamino)-2-metilimidazolina en medio ácido, en donde también la constante de tiempo es mayor al aumentar la concentración (77).

4.4 Observaciones en los valores de capacitancia y de la constante de tiempo.

Mientras que el valor de capacitancia del capacitor asociado mide su capacidad de almacenar carga, la constante de tiempo es una medida de la velocidad a la cuál esta carga se esta almacenando. Así, para el sistema que contiene 2-metil-2-imidazolina (Figura 114) se observa un decremento en los valores de capacitancia cuando la concentración es mayor, pero los valores de la constante de tiempo (Figura 117) no muestran tal dependencia lineal con respecto a la concentración.

Figura 119. Constante de Tiempo para acero al carbón en HCl 0.5 N + N-(hidroxietyl)-2-metil-2-imidazolina a diferentes concentraciones.



	t = 0	t = 1	t = 2	t = 3	t = 4	t = 5
Blanco	0.016	0.019	0.018	0.017	0.014	0.013
1mm	0.024	0.030	0.032	0.035	0.038	0.041
2.5 mm	0.015	0.023	0.024	0.024	0.024	0.023
5 mm	0.041	0.069	0.083	0.087	0.093	0.096
7.5 mm	0.039	0.062	0.078	0.088	0.084	0.087
10 mm	0.028	0.039	0.048	0.055	0.060	0.062
12.5 mm	0.037	0.064	0.075	0.076	0.083	0.093

Separando los resultados de la concentración 7.5 mM en el primer inhibidor (quizá debido a un comportamiento errático en las primeras horas de experimentación), este inhibidor se caracteriza por mostrar interacciones muy inestables con la superficie metálica, pues el incremento en la concentración no asegura mejorar la velocidad a la que se carga el capacitor. En el caso del sistema que contiene N-metil-2-metil-2-imidazolina se observan valores muy bajos de capacitancia a cualquier concentración con respecto al blanco (Figura 115) y a excepción de la concentración 10 mM, los valores de capacitancia son muy parecidos para las concentraciones 1, 2.5, 5 y 7.5 mM al incrementarse la concentración, pero los valores más bajos los presenta la curva de 12.5 mM. La actuación de este inhibidor se ve más beneficiada de manera más clara con los valores de la constante de tiempo mostrados en la figura 118 a partir de $t = 4$, pues en los dos últimos registros, existe un incremento de este valor al incrementar la concentración. El desempeño de este inhibidor es mucho mejor que el del anterior compuesto donde no existe grupo pendiente, pero su los valores de capacitancia no son muy claros.

Para el caso del N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina, los valores de capacitancia (Figura 116) no tienen una relación definida con el incremento en la concentración y además presentan valores mucho más altos que los reportados para el segundo inhibidor (este comportamiento es más parecido al inhibidor que no contiene grupo pendiente). También se observan muy altos valores en la constante de tiempo a las concentraciones 5, 7.5 y 12.5 mM (Figura 119), lo que sugiere que este compuesto no presenta buena estabilidad en la interacción con la superficie metálica cuando es incrementada su concentración.

Las observaciones descritas sobre los valores de capacitancia y la constante de tiempo indican que el sistema que contiene 2-metil-2-imidazolina no muestra interacciones con el metal que favorezcan la estabilidad y desarrollo de una película. El sistema que contiene N-metil-2-metil-2-imidazolina presenta el mejor desempeño inhibidor al aumentar su concentración de acuerdo a los valores de la constante de tiempo y a los bajos valores de capacitancia. En contraste, el tercer inhibidor presenta altos valores de la constante de tiempo y relativamente buen comportamiento por capacitancia, por lo que supera al primer inhibidor en desempeño, pero no presenta una dependencia clara en el aumento de la concentración, como de alguna forma se define el segundo compuesto estudiado.

5.4 Resistencia de transferencia de carga (R_t).

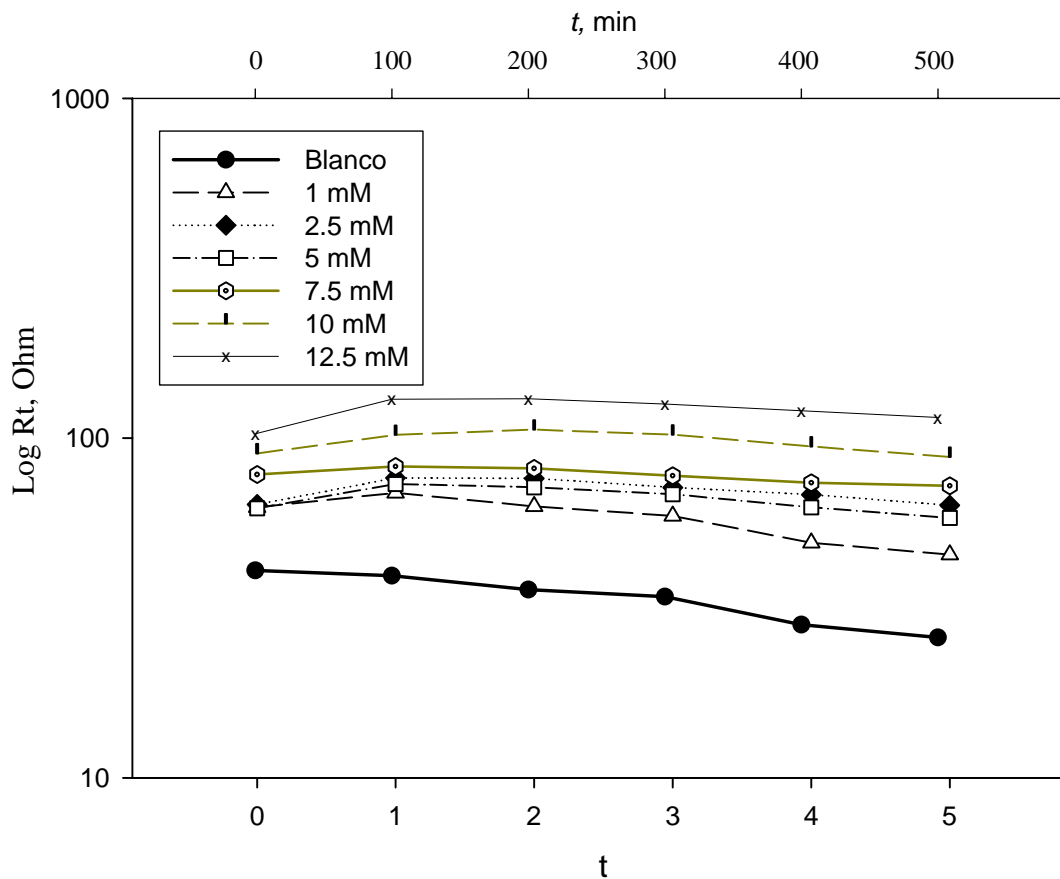
La resistencia de transferencia de carga R_t , determina la velocidad de la reacción de corrosión y es una medida de la transferencia de electrones a través de la interfase. La figura 120 reúne los valores de R_t mostrados en las tablas 13 a 18 para el sistema que contiene acero al carbón en ácido clorhídrico 0.5 N + 2-metil-2-imidazolina a concentraciones de 1, 2.5, 5, 7.5, 10 y 12.5 mM desde $t = 0$ a $t = 5$, observándose valores de R_t más grandes a medida que la concentración es mayor y un comportamiento similar y con la misma tendencia desde $t = 0$ hasta $t = 5$, excepto para la concentración 2.5 mM, que en todo momento muestra valores que se encuentran entre los obtenidos por 5 y 7.5 mM.

La figura 121 reúne los valores de R_t mostrados en las tablas 19 a 24, donde el sistema esta conformado por el electrodo de acero al carbón en ácido clorhídrico 0.5 N + N-metil-2-metil-2-imidazolina a concentraciones de 1, 2.5, 5, 7.5, 10 y 12.5 mM desde $t = 0$ a $t = 5$, observando que los valores más bajos de R_t se obtienen con el blanco y los más altos se obtienen cuando la solución contiene N-metil-2-metil-2-imidazolina 12.5 mM.

La figura 122 reúne los valores de R_t mostrados en las tablas 25 a 30 para el sistema que contiene acero al carbón en ácido clorhídrico 0.5 N + N-(2-hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina a concentraciones de 1, 2.5, 5, 7.5, 10 y 12.5 mM desde $t = 0$ a $t = 5$, observando que los valores más bajos de R_t se obtienen con el blanco y los más altos se obtienen cuando la solución contiene N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina a una concentración de 12.5 mM; los valores de R_t también tienden a ser más grandes a medida que se alcanza $t = 5$ y las concentraciones son las más altas.

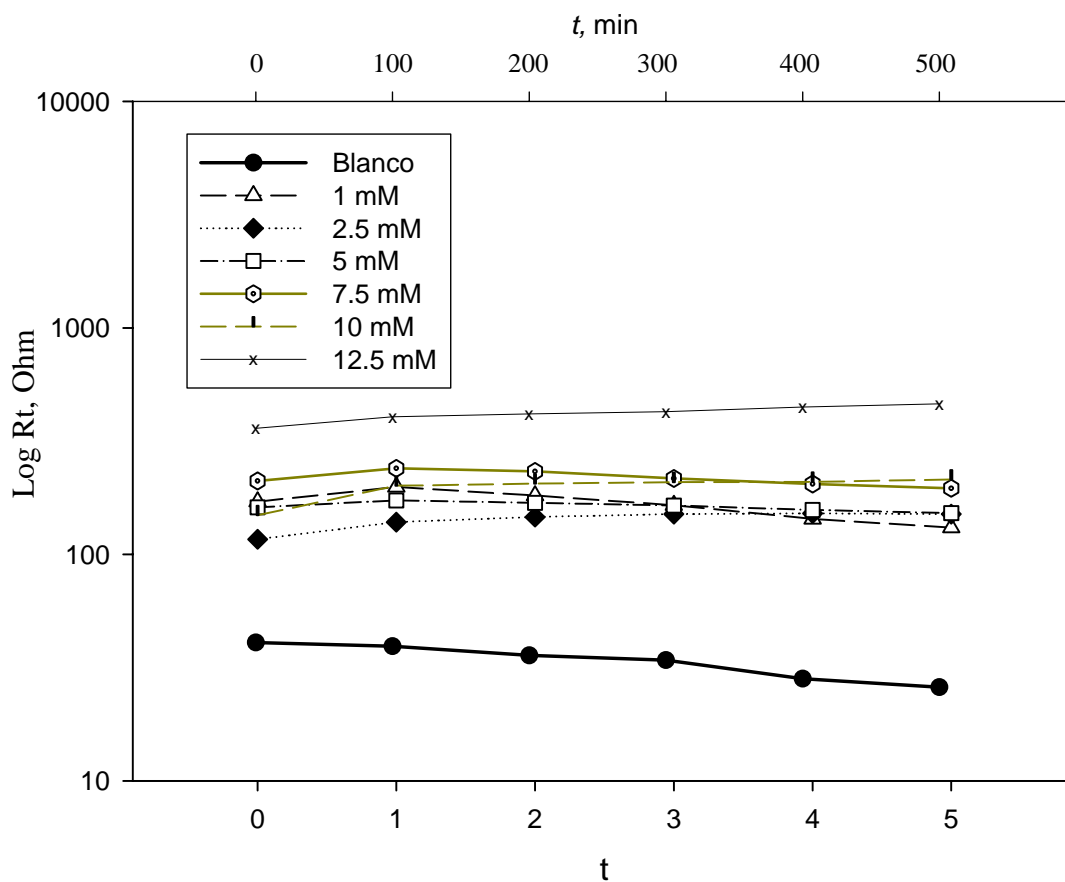
Los valores de R_t mostrados en las figuras 120, 121 y 122 muestran cierta tendencia a ser mayores a medida que el grupo pendiente se va incrementando en tamaño, aunque esto no se cumple en su totalidad para el inhibidor que no contiee grupo pendiente en la concentración 2.5 mM, ni para el segundo inhibidor desde $t = 0$ y hasta $t = 3$. Esto significa que estos dos compuestos presentan cierta inestabilidad a bajas concentraciones en el caso del primero y pobres características en la película formada en el caso del segundo. El tercer compuesto estudiado presenta un grupo funcional (N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina), y entre más grande es el valor de R_t , mejor es su desempeño como inhibidor de corrosión.

Figura 120. Rt para acero al carbón en HCl 0.5 N + 2-metil-2-imidazolina a diferentes concentraciones.



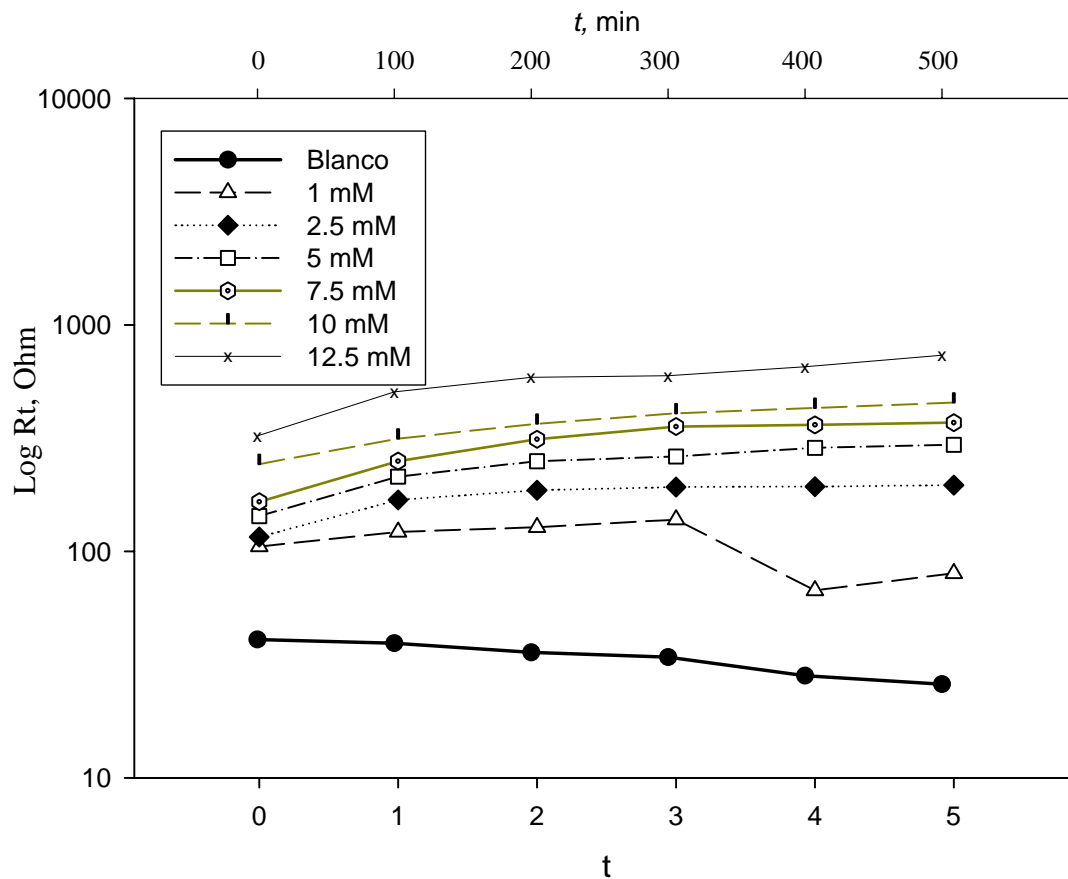
	t = 0	t = 1	t = 2	t = 3	t = 4	t = 5
Blanco	40.79	39.35	35.82	34.13	28.26	25.9
1mm	62.6	68.98	62.94	59	49.18	45.4
2.5 mm	63.78	76.37	76.15	71.59	68.17	63.45
5 mm	62.14	73.3	71.65	68.38	62.52	58.26
7.5 mm	78.16	82.54	81.43	77.51	73.89	72.35
10 mm	90.09	102.2	105.9	102.4	94.41	88.01
12.5 mm	102.9	130.1	130.6	126	120.4	115.1

Figura 121. Rt para acero al carbón en HCl 0.5 N + N-metil-2-metil-2-imidazolina a diferentes concentraciones.



	t = 0	t = 1	t = 2	t = 3	t = 4	t = 5
Blanco	40.79	39.35	35.82	34.13	28.26	25.9
1mm	170.9	198.4	181.7	164.8	143.4	131.2
2.5 mm	116.6	138.7	146.1	150.6	151.7	150.5
5 mm	161.4	173.1	168.7	164.2	157	152.1
7.5 mm	211	239.6	232.6	216.5	204.5	195.7
10 mm	148.8	200.9	205.1	208.2	208.9	214
12.5 mm	360.6	405.2	417.1	426.7	447.6	462.1

Figura 122. Rt para acero al carbón en HCl 0.5 N + N-(hidroxietyl)-2-metil-2-imidazolina a diferentes concentraciones.



	t = 0	t = 1	t = 2	t = 3	t = 4	t = 5
Blanco	40.79	39.35	35.82	34.13	28.26	25.9
1mm	105	121.8	127.8	138	67.21	80.02
2.5 mm	115.8	168.7	186.1	192.2	193.1	196
5 mm	143.2	213.6	250.1	262.4	286.4	295.6
7.5 mm	165.7	250.6	312.8	356.1	362.1	370.3
10 mm	242.7	314.4	366	406.9	429.7	453.6
12.5 mm	324	506.3	587	597	654.3	734.4

En la literatura también se encuentra evidencia de que la introducción de un grupo funcional y el aumento de la concentración en los inhibidores con base en imidazolinias aumenta el valor de R_t (19), siendo todavía de mayor tamaño al introducir más carbonos en la cauda (77,138), observando buenos resultados aún en flujo multifásicos (18,23). Pero aún con la información que provee la literatura, el grupo funcional y la introducción de varios carbonos en la cauda no deja clara la aportación de toda la molécula cuando se desempeña como inhibidor de corrosión (68), pero una manera de resolverlo es estudiar sistemáticamente los derivados de imidazolina desde sólo el anillo y hasta la incorporación de diversos arreglos en sus radicales que tomen en cuenta desde ningún radical, el efecto del radical más pequeño, etc.

5.5 Resistencia de ruido (R_n).

El uso de diversas técnicas electroquímicas para el estudio de los inhibidores se debe a que no existe una técnica ideal que proporcione toda la información requerida por lo que se hace necesario recurrir a más técnicas al mismo tiempo (142). Por medio de la técnica de impedancia se ha conocido el valor de R_t , pero en algunas situaciones esta técnica requiere de tiempo y la interpretación de los datos llega a ser todavía una desventaja (143). La técnica de ruido electroquímico ha tenido un uso creciente debido a su incursión en nuevas áreas (144-148) y en diferentes situaciones de equilibrio (149-150). Los parámetros que maneja esta técnica pueden ser equivalentes a los de las otras técnicas electroquímicas como es el caso de la resistencia de ruido R_n , valor que es comparable con la resistencia a la polarización R_p , pero R_n al presentar más variación en la señal, le da mayores beneficios comparado con la técnica de resistencia a la polarización en la detección de corrosión localizada (151-152). El valor de R_n puede obtenerse dada la relación entre la desviación estándar del ruido en potencial (σ_V) entre la desviación estándar del ruido en corriente (σ_I) como lo sugiere la fórmula estadística mostrada en la tabla 6, donde se observa que este valor se obtiene del cociente de la desviación estándar en potencial entre la desviación estándar en corriente.

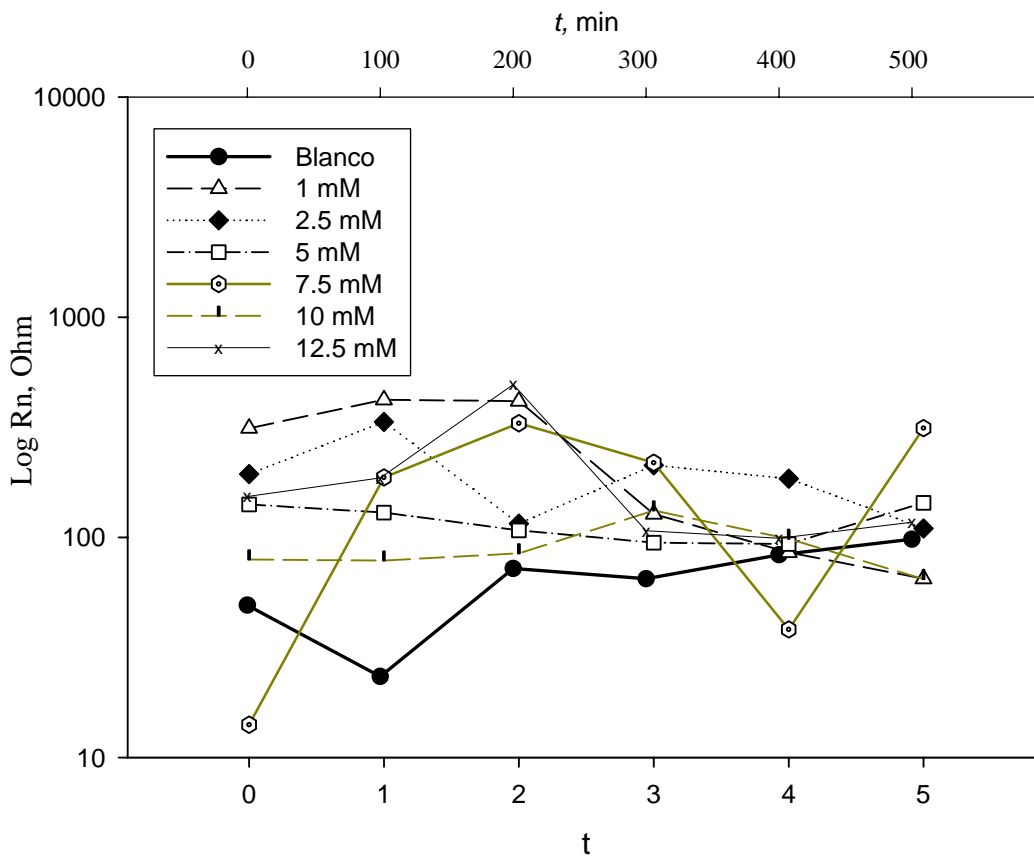
La figura 123 muestra los valores de R_n obtenidos para acero al carbón en ácido clorhídrico 0.5 N + 2-metil-2-imidazolina a concentraciones de 1, 2.5, 5, 7.5, 10 y 12.5 mM desde $t = 0$ a $t = 5$, donde se observa en $t = 0$ que las soluciones con el compuesto 2-metil-2-imidazolina generan valores de R_n mayores a los obtenidos en el blanco, aunque para $t = 5$ los valores de R_n son más cercanos entre ellos para casi todas las concentraciones.

La figura 124 muestra los valores de R_n obtenidos para acero al carbón en ácido clorhídrico 0.5 N + N-metil-2-metil-2-imidazolina a concentraciones de 1, 2.5, 5, 7.5, 10 y 12.5 mM desde $t = 0$ a $t = 5$, donde se observa que las soluciones con el compuesto N-metil-2-metil-2-imidazolina generan valores de R_n mayores a los obtenidos en el blanco desde $t = 0$ y hasta $t = 5$ para todas las concentraciones usadas.

La figura 125 muestra los valores de R_n obtenidos para acero al carbón en ácido clorhídrico 0.5 N + N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina a concentraciones de 1, 2.5, 5, 7.5, 10 y 12.5 mM desde $t = 0$ a $t = 5$, donde se observa que las soluciones con el compuesto N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina generan valores de R_n mayores a los obtenidos en el blanco desde $t = 0$ y hasta $t = 5$ para todas las concentraciones usadas.

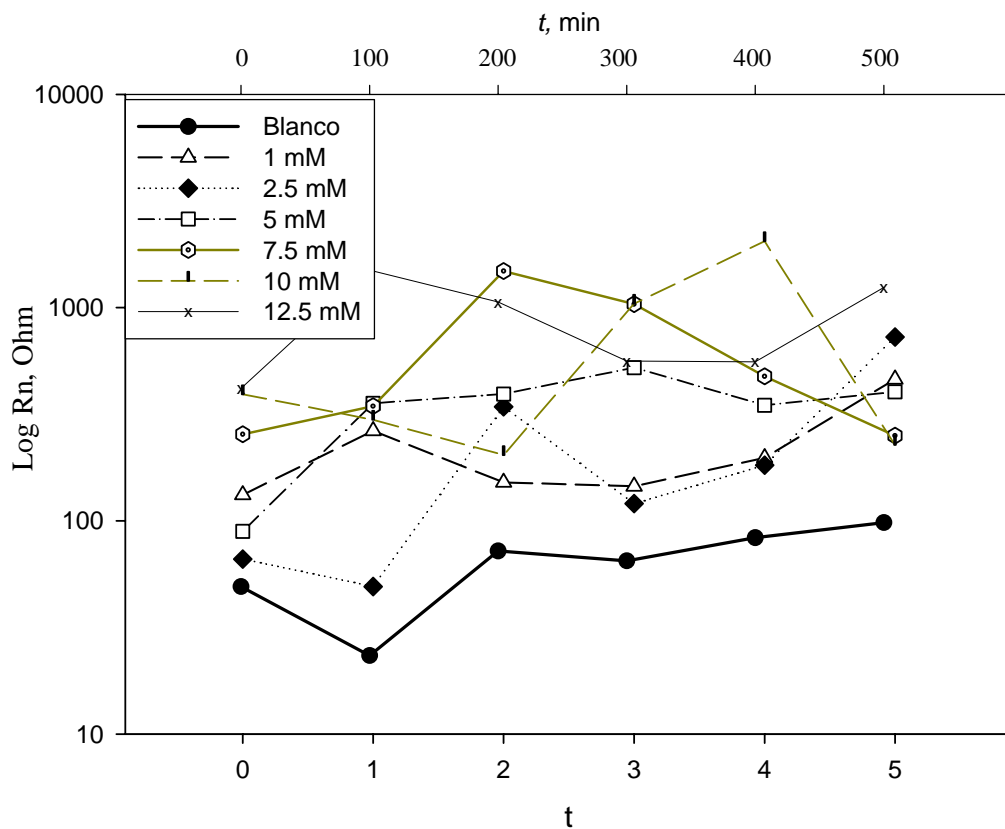
Los valores de R_n mostrados en las figuras 123, 124 y 125 muestran cierta tendencia a ser mayores a medida que el grupo pendiente se va incrementando en tamaño y también al incorporarse el grupo funcional N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina. Estos resultados son comparables con los valores de R_t obtenidos por la técnica de impedancia, comparación que ha sido estudiada por varios autores (37,153), pero aplicado a imidazolinas solo B. Kinsella ha publicado resultados de R_n y R_t a los que refiere como *comparables pero no completamente equivalentes*, mostrando también la dependencia del tratamiento estadístico que se le dan a los datos registrados en la técnica de ruido electroquímico para la obtención de información. La comparación de los valores de R_t y R_n aquí obtenidos para cada inhibidor muestran diferencias numéricas muy pequeñas, mientras que el comportamiento y la información que se obtiene de estas gráficas es prácticamente igual, por lo que la información que aquí se muestra concuerda con las observaciones realizadas por B. Kinsella al trabajar también con imidazolinas (30).

Figura 123. Rn para acero al carbón en HCl 0.5 N + 2-metil-2-imidazolina a diferentes concentraciones.



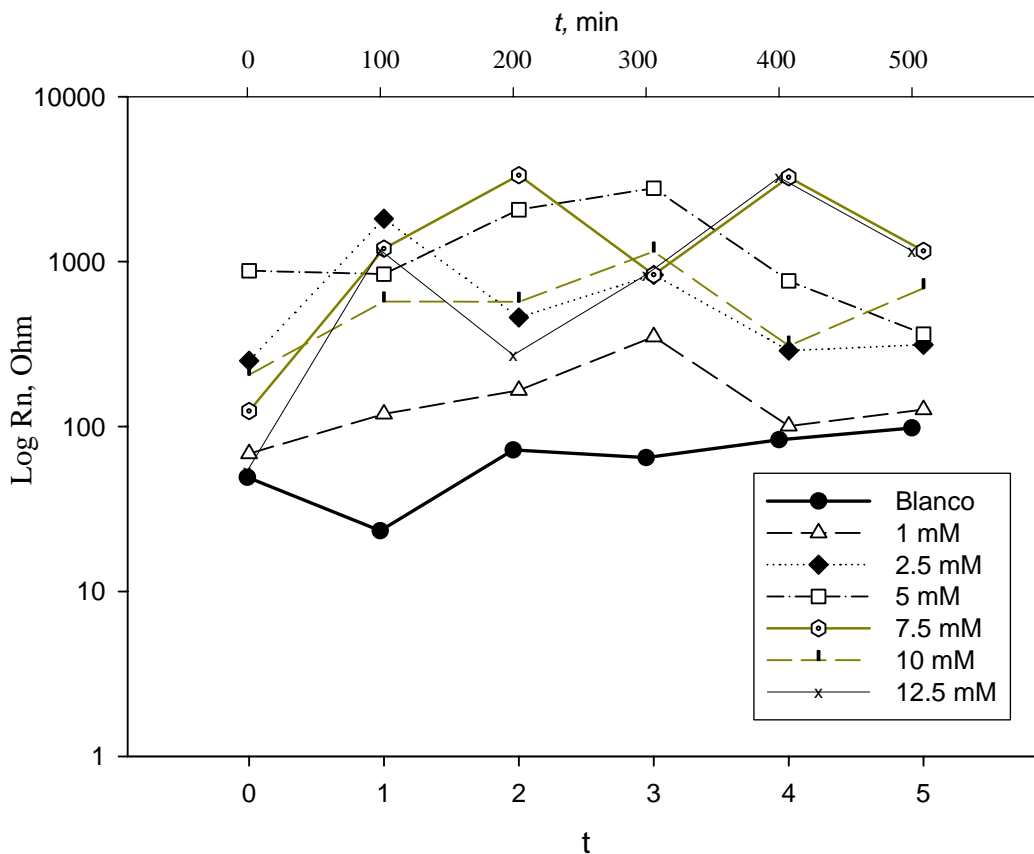
	t = 0	t = 1	t = 2	t = 3	t = 4	t = 5
Blanco	49.22	23.36	72.20	64.90	83.27	98.12
1mm	313.07	420.94	415.44	127.59	85.32	64.88
2.5 mm	193.85	334.50	115.46	212.53	184.66	109.77
5 mm	141.08	129.50	107.65	94.56	93.27	143.53
7.5 mm	14.10	187.23	330.02	218.09	38.21	313.54
10 mm	79.38	78.43	84.62	132.26	98.43	64.60
12.5 mm	153.42	186.13	495.21	107.12	99.24	117.24

Figura 124. Rn para acero al carbón en HCl 0.5 N + N-metil-2-metil-2-imidazolina a diferentes concentraciones.



	t = 0	t = 1	t = 2	t = 3	t = 4	t = 5
Blanco	49.22	23.36	72.20	64.90	83.27	98.12
1mm	132.27	263.98	151.37	145.10	197.57	460.77
2.5 mm	66.16	49.18	342.46	120.42	182.33	727.44
5 mm	89.28	355.78	393.11	523.14	348.66	402.43
7.5 mm	254.57	344.93	1483.00	1037.79	475.79	250.83
10 mm	391.93	297.81	203.49	1043.45	2046.03	226.90
12.5 mm	417.96	1499.22	1062.46	561.59	557.25	1243.62

Figura 125. Rn para acero al carbón en HCl 0.5 N + N-(hidroxietyl)-2-metil-2-imidazolina a diferentes concentraciones.



	t = 0	t = 1	t = 2	t = 3	t = 4	t = 5
Blanco	49.22	23.36	72.20	64.90	83.27	98.12
1mm	68.47	119.35	165.88	350.39	100.78	126.58
2.5 mm	250.66	1820.67	458.67	832.27	289.02	313.52
5 mm	881.08	839.78	2066.06	2788.89	765.04	363.82
7.5 mm	124.23	1199.39	3341.33	834.30	3249.21	1162.58
10 mm	205.96	573.40	569.91	1152.45	308.97	690.66
12.5 mm	54.02	1174.58	271.41	834.30	3247.01	1163.51

5.6 Índice de localización (IL).

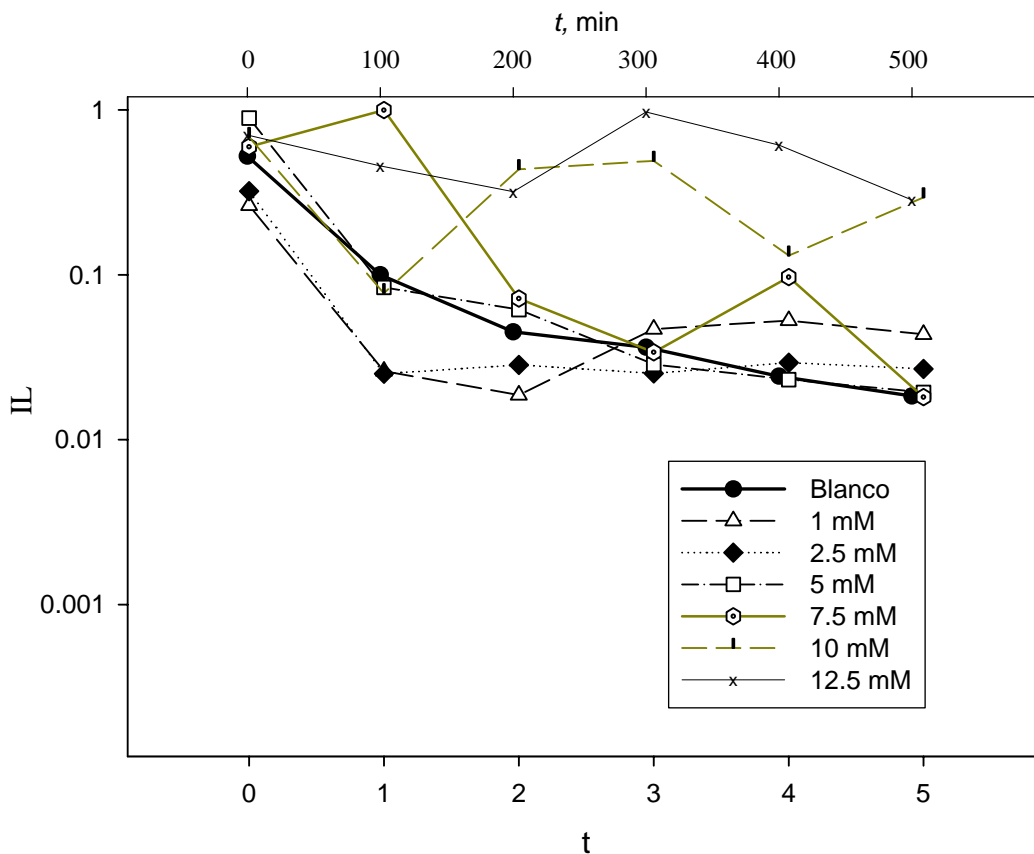
Los eventos electroquímicos que ocurren en la superficie del metal generan fluctuaciones (ruido) en las señales de ruido y corriente, que son característicos para algunos tipos de corrosión y proporcionan información del grado de deterioro que se está llevando a cabo. El análisis del ruido electroquímico ha llevado a los investigadores a desarrollar expresiones matemáticas para el estudio y monitoreo de la corrosión localizada (7, 49, 151, 153). El índice de localización que se muestra en las figuras 126, 127 y 128, se obtiene a partir de la técnica de ruido electroquímico y esta dado por la razón de la desviación estándar del ruido electroquímico en corriente entre la raíz cuadrada de la media y de la desviación estándar en corriente, como lo establece la ecuación [46].

La figura 126 muestra los valores de IL obtenidos para acero al carbón en ácido clorhídrico 0.5 N + 2-metil-2-imidazolina a concentraciones de 1, 2.5, 5, 7.5, 10 y 12.5 mM desde $t = 0$ a $t = 5$, observándose altos valores de IL a medida que la concentración de 2-metil-2-imidazolina es mayor en $t = 0$, estos valores decrecen desde $t = 1$ y $t = 2$, no así para las concentraciones de 10 y 12.5 mM, donde en $t = 5$ presentan valores de IL cercanos a 0.3.

La figura 127 muestra los valores de IL obtenidos para acero al carbón en ácido clorhídrico 0.5 N + N-metil-2-metil-2-imidazolina a concentraciones de 1, 2.5, 5, 7.5, 10 y 12.5 mM desde $t = 0$ a $t = 5$, observándose valores de IL de 0.5 a 0.71 cuando $t = 0$ y los valores tienden a seguir altos para todas las concentraciones aún en $t = 6$, donde se observa $IL = 0.65$ para una concentración de 12.5 mM.

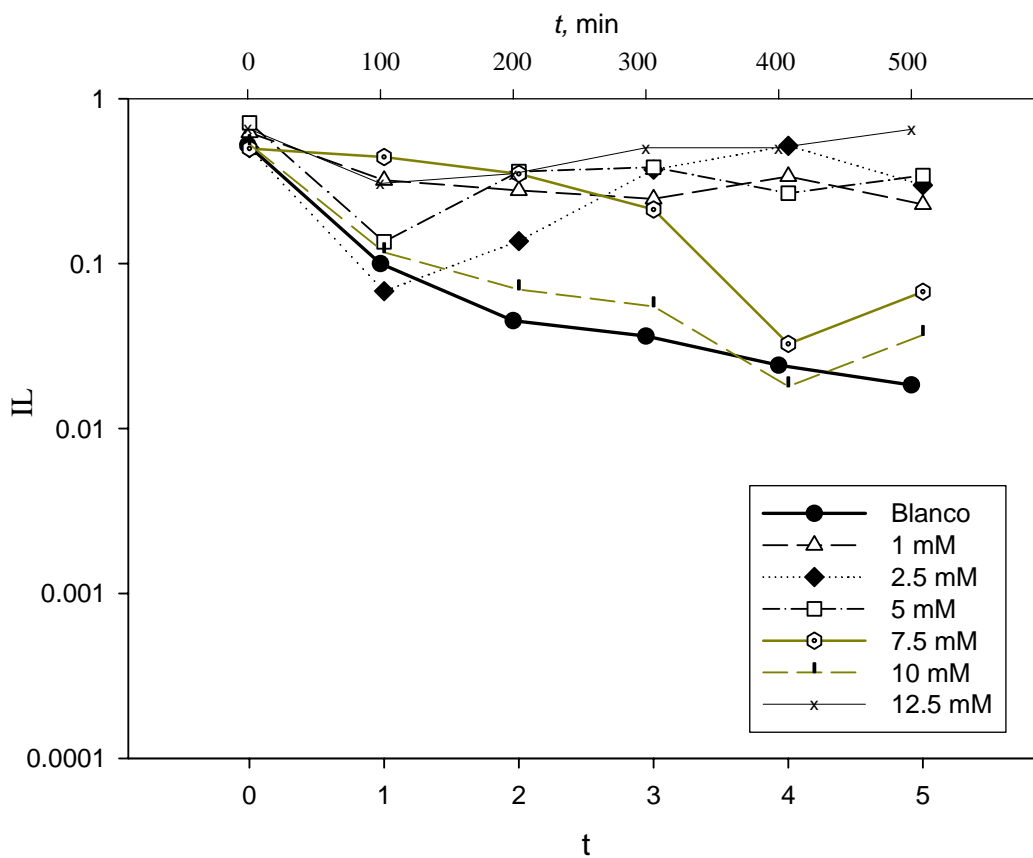
La figura 128 muestra los valores de IL obtenidos para acero al carbón en ácido clorhídrico 0.5 N + N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina a concentraciones de 1, 2.5, 5, 7.5, 10 y 12.5 mM desde $t = 0$ a $t = 5$, observándose valores de IL de 0.98 para concentraciones de N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina de 7.5 y 10 mM cuando $t = 0$, estos valores tienden a ser más bajos desde $t = 1$. En $t = 5$, los valores de IL son más bajos de 0.34 para todas las concentraciones.

Figura 126. IL para acero al carbón en HCl 0.5 N + 2-metil-2-imidazolina a diferentes concentraciones.



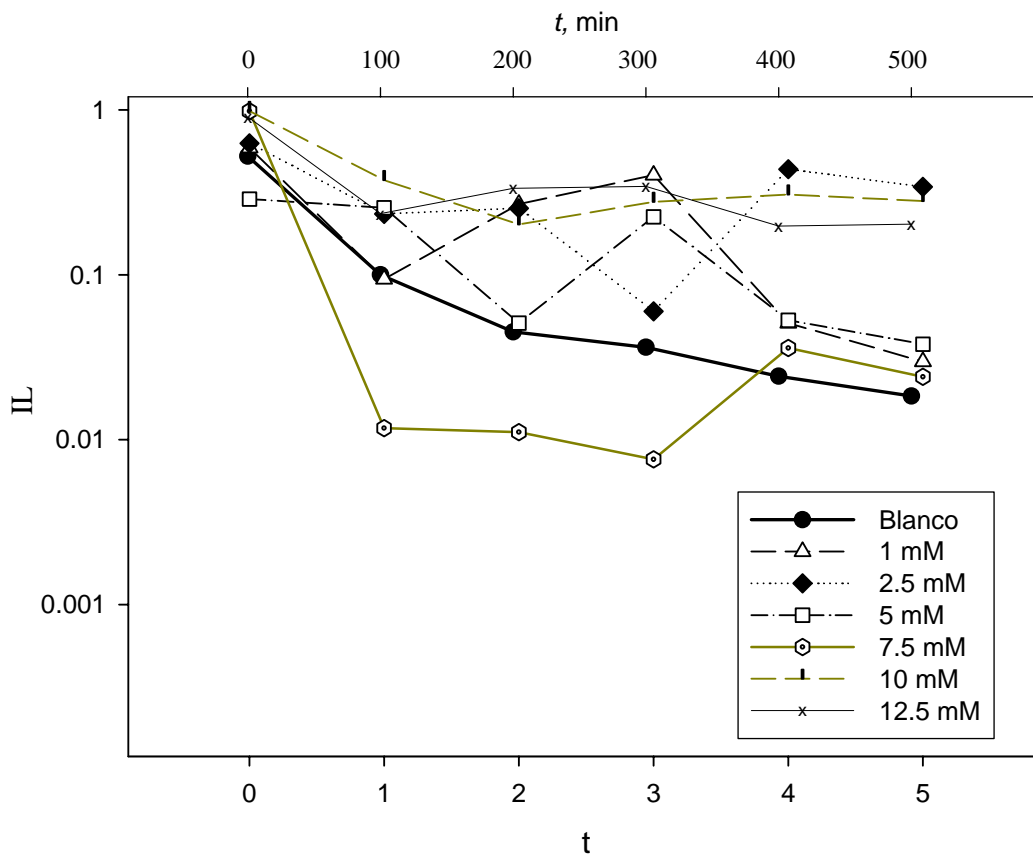
	t = 0	t = 1	t = 2	t = 3	t = 4	t = 5
Blanco	0.524	0.100	0.045	0.036	0.024	0.018
1mm	0.263	0.026	0.019	0.047	0.053	0.043
2.5 mm	0.321	0.025	0.028	0.025	0.029	0.027
5 mm	0.892	0.084	0.061	0.029	0.023	0.019
7.5 mm	0.597	0.997	0.072	0.034	0.097	0.018
10 mm	0.683	0.077	0.436	0.490	0.131	0.295
12.5 mm	0.704	0.457	0.319	0.970	0.612	0.284

Figura 127. IL para acero al carbón en HCl 0.5 N + N-metil-2-metil-2-imidazolina a diferentes concentraciones.



	t = 0	t = 1	t = 2	t = 3	t = 4	t = 5
Blanco	0.524	0.100	0.045	0.036	0.024	0.018
1mm	0.623	0.321	0.278	0.247	0.338	0.229
2.5 mm	0.503	0.068	0.137	0.372	0.519	0.299
5 mm	0.715	0.136	0.362	0.384	0.267	0.342
7.5 mm	0.500	0.444	0.350	0.213	0.033	0.068
10 mm	0.531	0.117	0.070	0.055	0.018	0.037
12.5 mm	0.662	0.307	0.351	0.505	0.505	0.653

Figura 128. IL para acero al carbón en HCl 0.5 N + N-(hidroxietyl)-2-metil-2-imidazolina a diferentes concentraciones.



	t = 0	t = 1	t = 2	t = 3	t = 4	t = 5
Blanco	0.524	0.100	0.045	0.036	0.024	0.018
1mm	0.588	0.094	0.268	0.402	0.051	0.030
2.5 mm	0.626	0.234	0.253	0.060	0.437	0.341
5 mm	0.287	0.255	0.051	0.225	0.053	0.038
7.5 mm	0.980	0.012	0.011	0.008	0.036	0.024
10 mm	0.984	0.374	0.202	0.276	0.307	0.280
12.5 mm	0.908	0.235	0.334	0.343	0.197	0.203

Los valores de IL mostrados en las figuras 126, 127 y 128 muestran que los eventos localizados se presentan de manera más marcada en el sistema que contiene N-metil-2-metil-2-imidazolina a medida que avanza el tiempo de experimentación y que en el caso del sistema que contiene N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina los eventos localizados disminuyen a medida que avanza el tiempo de experimentación.

En la actualidad existe muy poca información sobre el índice de localización y su aportación en el estudio de inhibidores de corrosión, esto en parte se debe a la dificultad que representa el manejo estadístico de la información obtenida para representar éste parámetro. Desde los primeros trabajos sobre el tratamiento de los datos obtenidos por la técnica de ruido electroquímica, Eden (38) advierte del cuidado que se debe tener en el manejo de datos para la obtención del índice de localización, más tarde Mansfeld (154) afirma que el uso de éste parámetro que es obtenido por métodos estadísticos no es correcto para la identificación del mecanismo de corrosión, concluyendo que el valor del índice de localización es una medida de la desviación del idéntico comportamiento que asumen los electrodos de trabajo 1 y 2.

Las afirmaciones hechas por Mansfeld no han detenido el estudio de la corrosión localizada a partir de la técnica de ruido electroquímico, ya que mediante ésta técnica las fluctuaciones en corriente y en potencial son muy sensibles cuando el ataque localizado esta iniciando provocando así el rompimiento del estado pasivo. Por esta razón éste fenómeno puede ser estudiado por desviaciones estándar (7, 49,151,153) y por supuesto de tomar en cuenta de que los parámetros y conceptos que se manejen de manera estadística sean una representación del fenómeno real y tengan utilidad para su estudio.

Los valores de IL aquí presentados no son comparables con los IL de otras imidazolininas porque hasta la fecha no se conoce un estudio con ruido electroquímico que tome en cuenta el índice de localización como parámetro de evaluación del desempeño de estos. La manera de saber que significan los datos obtenidos es auxiliándose del resto de la información obtenida también a partir de la experimentación:

- a) las fotografías mostradas al final del capítulo 4 muestran la presencia de picadura en todos los sistemas con imidazolininas.

- b) los valores de C_{dl} y τ proporcionan información del fenómeno llevado a cabo en la superficie metálica, el cuál se puede relacionar con la presencia de las picaduras.
- c) R_t y R_n no están dando información de los eventos localizados en la interfase metal-solución, pero estos eventos se desarrollan e influyen en el sistema.

Pero aún con las fotografías, el tratamiento estadístico y la obtención de parámetros como IL, no se puede detallar en que momento el proceso desarrolla corrosión por picaduras o tipo crevice, tampoco se puede saber la manera en que se lleva a cabo, por lo que los criterios mostrados por Montesperelli para diferenciar estos dos conceptos a partir de gráficas de IL vs. tiempo no son suficientes para describir con detalle el daño por corrosión localizada que se encontró en este trabajo.

5.7 Isotermas de Adsorción.

La adsorción es un fenómeno que depende de factores como la estructura de la molécula, química de la solución, estado de la superficie metálica y el potencial electroquímico en la interfase (155), por lo que es necesario observar el desempeño del inhibidor de corrosión mediante varios parámetros como lo es la medición de su eficiencia. La eficiencia del inhibidor %E(Rt) se obtiene de acuerdo a la siguiente expresión (156):

$$\% E(R_t) = \frac{R_t(\text{inh}) - R_t(\text{sinh})}{R_t(\text{inh})} \times 100 \quad [63]$$

$R_t(\text{sinh})$ = Resistencia de transferencia de carga en el sistema sin inhibidor. Corresponde a los valores de la curva *Blanco* en las figuras 120 a 122; es decir, tienen su origen en los elementos del circuito eléctrico equivalente que considera un CPE de las curvas de impedancia obtenidas (Tablas 13 a 30).

$R_t(\text{inh})$ = Resistencia de transferencia de carga en el sistema con inhibidor. Corresponde a los valores de la curvas 1, 2.5, 5, 7.5, 10 y 12.5 mM en las figuras 120 a 122, teniendo su

origen en los elementos del circuito eléctrico equivalente que considera un CPE de las curvas de impedancia obtenidas (Tablas 13 a 30).

Por el uso de la expresión [63], se observa que los inhibidores de corrosión utilizados presentan distintos grados de eficiencia, esto se muestra en las figuras 129, 130 y 131. En la figura 129 se muestran en la parte inferior de la gráfica los valores de eficiencia obtenidos para acero al carbón en ácido clorhídrico 0.5 N + 2-metil-2-imidazolina a concentraciones de 1, 2.5, 5, 7.5, 10 y 12.5 mM desde $t = 0$ a $t = 5$, observándose eficiencias de hasta 77.5 % para el sistema que contiene 2-metil-2-imidazolina 12.5 mM en $t = 5$.

La figura 130 presenta los valores de eficiencia obtenidos para acero al carbón en ácido clorhídrico 0.5 N + N-metil-2-metil-2-imidazolina a concentraciones de 1, 2.5, 5, 7.5, 10 y 12.5 mM desde $t = 0$ a $t = 5$, observándose eficiencias más altas respecto al compuesto anterior, tomando valores de 88.69 % en $t = 0$ y de 94.4 % en $t = 5$ para concentraciones de 12.5 mM de este producto.

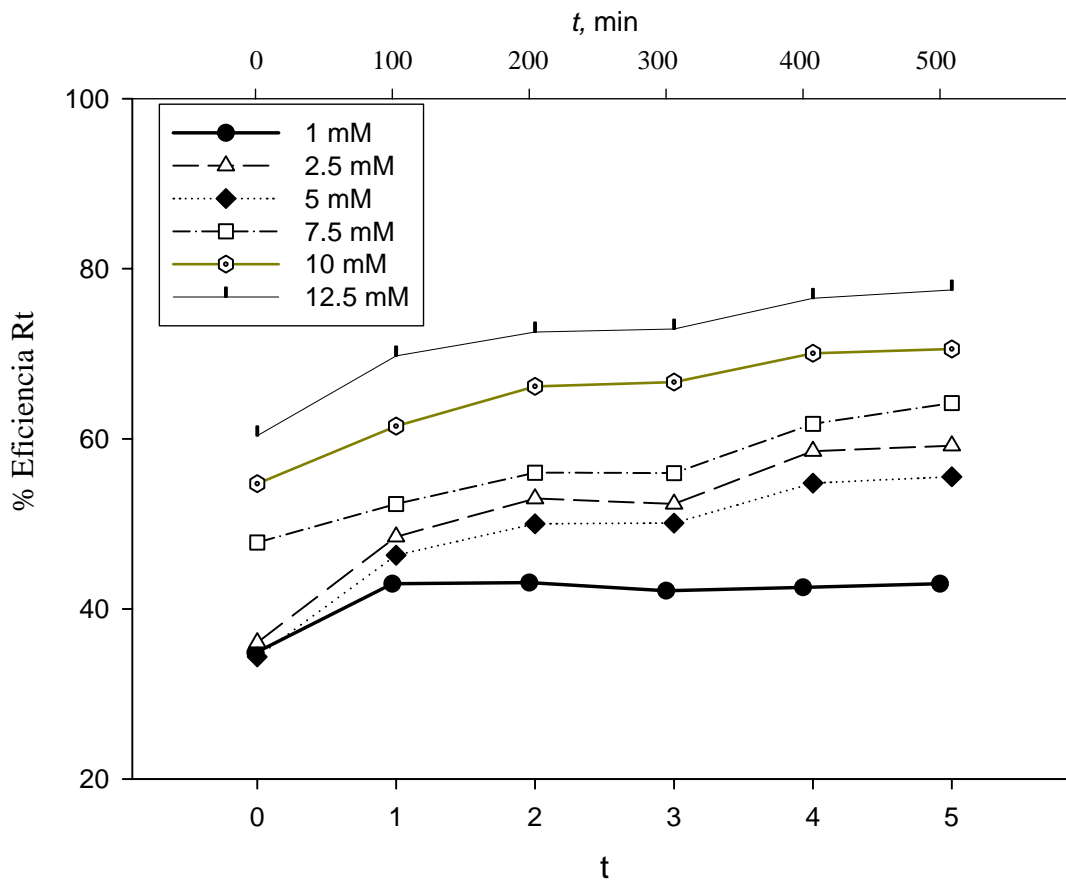
La figura 131 muestra los valores de eficiencia obtenidos para acero al carbón en ácido clorhídrico 0.5 N + N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina a concentraciones de 1, 2.5, 5, 7.5, 10 y 12.5 mM desde $t = 0$ a $t = 5$, observándose valores de hasta 96.47 % de eficiencia para concentraciones de 12.5 mM de N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina en $t = 5$.

Los valores mostrados de eficiencia en las figuras 129, 130 y 131 permiten observar que la eficiencia se incrementa al ser mayor la concentración del inhibidor usado, pero también es mayor entre más grande es el grupo pendiente. En la literatura se establece como criterio que valores arriba de un 90% de eficiencia caracterizan a un buen inhibidor de corrosión (90, 145), por lo que el primer inhibidor estudiado presenta valores mucho más bajos de lo establecido, en el caso del segundo sólo se cumple cuando la concentración es de 12.5 mM y con el tercero esto se logra a concentraciones mayores de 2.5 mM.

Las isotermas de adsorción describen la relación entre la cantidad adsorbida de la especie por unidad de superficie y la concentración de dicha especie (156), por lo que es necesario conocer el grado de recubrimiento Θ , descrito por (157):

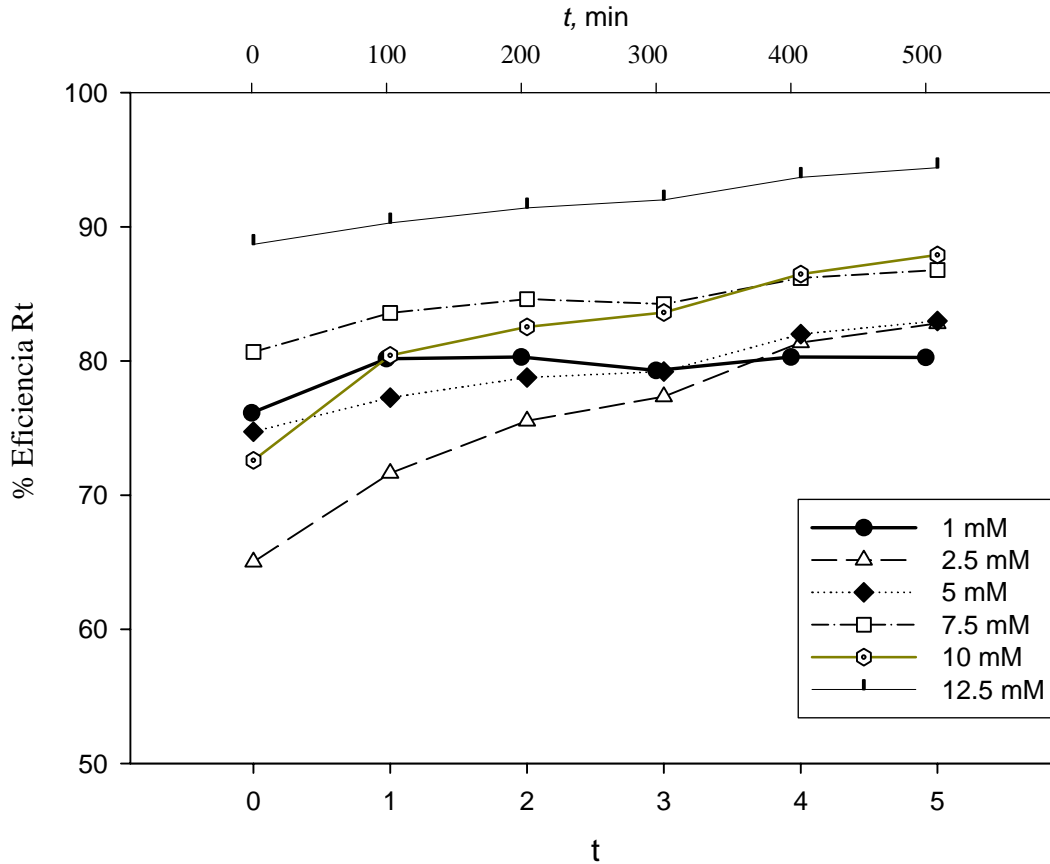
$$\Theta = \frac{\% E(Rt)}{100} \quad [64]$$

Figura 129. Eficiencias Rt para acero al carbón en HCl 0.5 N + 2-metil-2-imidazolina a diferentes concentraciones.



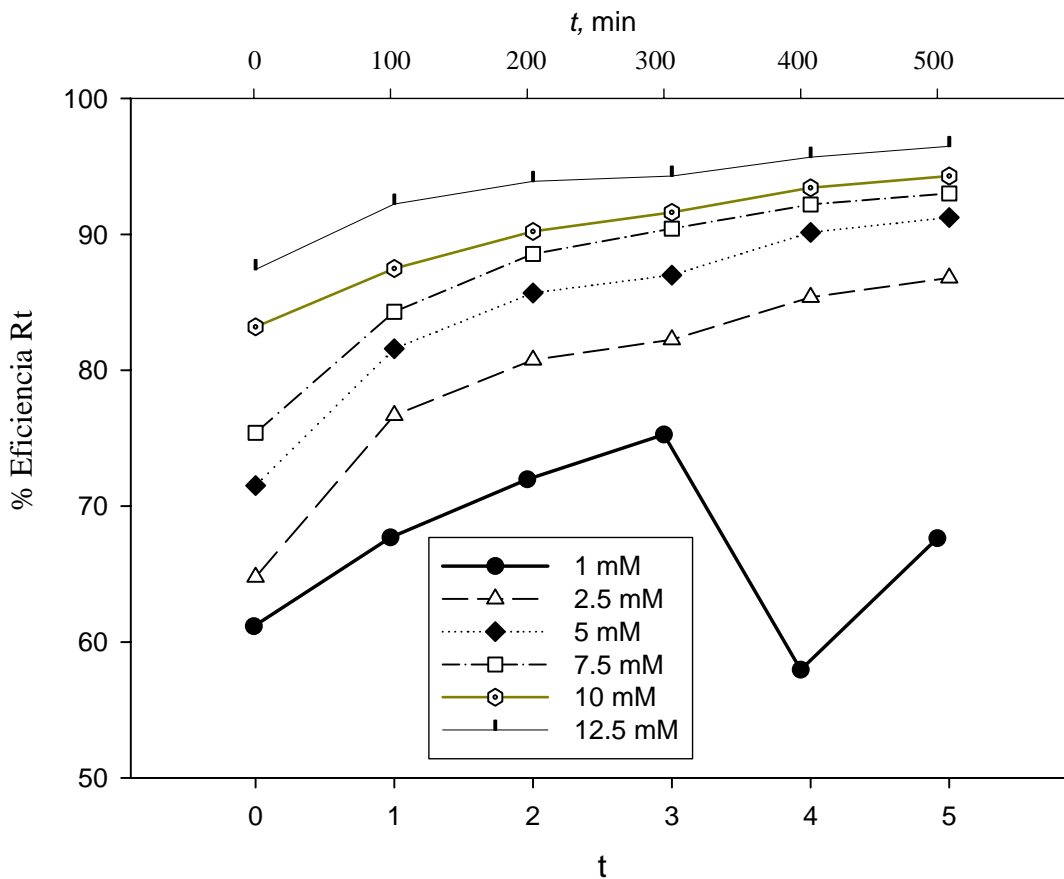
	t = 0	t = 1	t = 2	t = 3	t = 4	t = 5
1mm	34.84%	42.95%	43.09%	42.15%	42.54%	42.95%
2.5 mm	36.05%	48.47%	52.96%	52.33%	58.54%	59.18%
5 mm	34.36%	46.32%	50.01%	50.09%	54.80%	55.54%
7.5 mm	47.81%	52.33%	56.01%	55.97%	61.75%	64.20%
10 mm	54.72%	61.50%	66.18%	66.67%	70.07%	70.57%
12.5 mm	60.36%	69.75%	72.57%	72.91%	76.53%	77.50%

Figura 130. Eficiencias Rt para acero al carbón en HCl 0.5 N + N-metil-2-metil-2-imidazolina a diferentes concentraciones.



	t = 0	t = 1	t = 2	t = 3	t = 4	t = 5
1mm	76.13%	80.17%	80.29%	79.29%	80.29%	80.26%
2.5 mm	65.02%	71.63%	75.53%	77.34%	81.37%	82.79%
5 mm	74.73%	77.27%	78.77%	79.21%	82.00%	82.97%
7.5 mm	80.67%	83.58%	84.60%	84.24%	86.18%	86.77%
10 mm	72.59%	80.41%	82.54%	83.61%	86.47%	87.90%
12.5 mm	88.69%	90.29%	91.41%	92.00%	93.69%	94.40%

Figura 131. Eficiencias Rt para acero al carbón en HCl 0.5 N + N-(hidroxietyl)-2-metil-2-imidazolina a diferentes concentraciones.

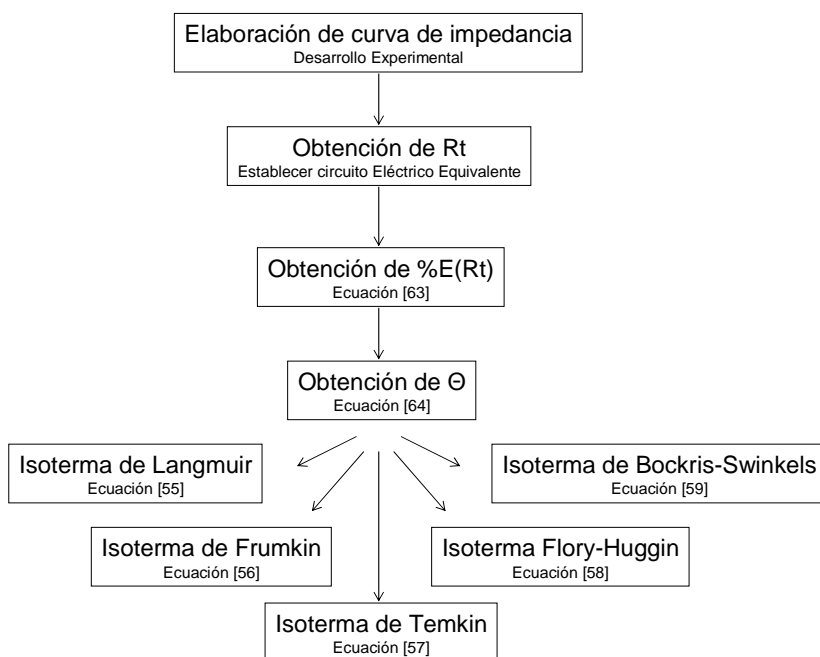


	t = 0	t = 1	t = 2	t = 3	t = 4	t = 5
1mm	61.15%	67.69%	71.97%	75.27%	57.95%	67.63%
2.5 mm	64.78%	76.67%	80.75%	82.24%	85.37%	86.79%
5 mm	71.52%	81.58%	85.68%	86.99%	90.13%	91.24%
7.5 mm	75.38%	84.30%	88.55%	90.42%	92.20%	93.01%
10 mm	83.19%	87.48%	90.21%	91.61%	93.42%	94.29%
12.5 mm	87.41%	92.23%	93.90%	94.28%	95.68%	96.47%

Una de las isothermas más utilizadas es la isoterma de Langmuir que desde su creación ha resuelto muchos problemas cinéticos de reacciones electroquímicas (158). En la literatura se ha encontrado que existen diversas isothermas de adsorción las cuáles describen la adsorción de los inhibidores en acero al carbón, como lo son las isothermas de Langmuir (157, 159-163), Temkin (159, 164-165), Frumkin (166-168), Flory-Huggins (169-170), y Bockris Swinkels (59-170).

Las expresiones [55] a [59] (Capítulo 1), contienen las expresiones matemáticas de las isothermas de Langmuir, Frumkin, Temkin, Flory-Huggins y Bockris-Swinkels, las cuáles son usadas para la elaboración de las isothermas de adsorción en este proyecto, la Figura 129a muestra esta secuencia de cálculo.

Figura 129^a Secuencia del cálculo de obtención de Isothermas de Adsorción.



La razón por la cuál varias isothermas son probadas al mismo tiempo es para conocer cuál de ellas se ajusta mejor a un modelo el cuál nos permita estudiar con más detalle el fenómeno, por lo que es común encontrar en la literatura el uso de diversas isothermas de adsorción tratándo así de concluir en una (57,169-170). El grado de recubrimiento se puede obtener de diversas maneras según las características de cada sistema: algunos autores lo

obtienen mediante el uso de velocidades de corrosión obtenidos por pérdida de peso (57,165,168), mientras que otros lo obtienen a partir de i_{corr} del método de resistencia a la polarización (58-59,159), del valor de la capacitancia (160), o a través del valor de R_p por la técnica de impedancia (157,170).

Las isotermas de adsorción para el sistema HCl 0.5 N + 2-metil-2-imidazolina obtenidas al introducir el valor del grado de recubrimiento en las ecuaciones 55 a 59 se ilustran en la figura 132. Tomando en cuenta que los compuestos orgánicos pueden presentar adsorción física o química influenciada por la naturaleza, carga del metal, la estructura química del inhibidor y el tipo de electrolito (160-161), se observa de la gráfica que los resultados obtenidos se ajustan mejor a la isoterma de Langmuir donde se obtiene un coeficiente de correlación de 0.944. El valor del coeficiente de correlación nos puede indicar el tipo de isoterma al que mejor se ajustan los datos obtenidos cuando este valor es cercano a la unidad, y las pendientes negativas que se observan para el caso de las isotermas de Frumkin y Temkin indican que existen interacciones-repulsiones en forma lateral entre las moléculas de inhibidor adsorbidas(57).

La figura 133 muestra las isotermas de adsorción para el sistema HCl 0.5 N + N-(metil)-2-metil-2-imidazolina, mostrando de igual manera las gráficas que se obtienen con el desarrollo de Langmuir, Frumkin, Temkin, Flory-Huggins y Bockris-Swinkels. Los resultados obtenidos generan coeficientes de correlación menores a 0.9, siendo las isotermas de Bockris-Swinkels, Temkin y Langmuir las que representan de mejor manera el sistema observado. También se puede observar nuevamente pendientes negativas para el caso de Frumkin y Temkin. Desde la publicación de la isoterma de Bockris-Swinkels en 1964, donde el uso de n-decilamina en ácido clorhídrico ahí descrito da evidencia de que la amina también se adsorbe al metal sin formación de multicapas; aunque la razón para una fuerte preferencia del grupo amino con el acero no se pudo establecer en ese momento (53). Este modelo de isoterma se reduce a la expresión de Langmuir cuando el término n de la expresión [59] toma el valor de la unidad, pues para este caso, el mejor modelo de la isoterma de Bockris-Swinkels se logra al considerar que la proporción de moléculas desplazadas de agua por una molécula de inhibidor orgánico es la misma, resultando entonces que $n = 1$; esto explica el porqué ambos modelos son representativos para este caso. El modelo de Temkin, también aceptable para este sistema que contiene N-(metil)-2-

metil-2-imidazolina, ha probado ser de gran interés dado que aporta más información que el simple modelo de Langmuir. Durnie *et al.* han investigado varios compuestos como inhibidores de corrosión siendo este modelo el que mejor se adapta a sus resultados, señalando que los compuestos de nitrógeno pueden seguir los siguientes mecanismos de adsorción: a) a través de la formación de un enlace coordinado Fe-N o de la interacción del electrón- π entre los compuestos con carácter aromático y el substrato de Fe, b) via electrostática entre la superficie cargada negativamente y la carga positiva de las moléculas (aminas cuaternarias, etc.) donde la superficie se vuelve mas negativamente cargada debido a la adsorción específica de aniones, por ejemplo iones cloruro y c) puente de hidrógeno también es posible entre aminas y especies oxido/hidróxido en la superficie (171). Quraishi *et al.* al trabajar con compuestos macrocíclicos también encuentra que su sistema ajusta bien con el modelo de Temkin, concluyendo que la planaridad y el par de electrones sin compartir determinan el grado de adsorción de estas moléculas con características de inhibidores mixtos (164). Tanto las consideraciones realizadas por los investigadores del grupo de Durnie como las del grupo de Quraishi pueden ser aplicables a los sistemas que se estudian en este trabajo, razón por la cuál este modelo pudiese ser el representativo aunque no tenga el mejor coeficiente de correlación.

La figura 134 muestra las isotermas de adsorción para el sistema que contiene HCl 0.5 N + N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina, mostrando comparativamente las gráficas que se obtienen con el desarrollo de Langmuir, Frumkin, Temkin, Flory-Huggins y Bockris-Swinkels. Los resultados obtenidos generan los coeficientes de correlación más altos, siendo de 0.97 para la isoterma de Langmuir.

Para ninguno de los sistemas estudiados la isoterma de Frumkin dio buenos resultados. Autores como Moradi y Tebbji *et al.* coinciden en que este modelo se ajusta muy bien cuando el compuesto inhibidor presenta electrón- π y grupos polares. Este modelo se convierte en una expresión tipo Langmuir si el parámetro de interacción lateral entre las moléculas adsorbidas de inhibidor es cero (162,168). Christov y Popova reportan en su trabajo con benzimidazoles que el modelo de Frumkin puede ser aplicable si existe evidencia del desplazamiento de varias moléculas de agua por la especie adsorbida de origen orgánico (166). Otra isoterma que se presenta en las figuras 132 a 134 es la de Flory-Huggins, la cuál presenta un alto coeficiente de correlación para el sistema que contiene

HCl 0.5 N + N-(hidroxietil)-2-metil-2-imidazolina. El-Rehim *et al.* obtiene buenos resultados al aplicar este modelo al sistema formado por HCl + 4-aminoantipirina en acero al carbón (169). Otro caso es el reportado por Ameer *et al.* en su trabajo con tiosemicarbazidas en la mezcla de ácido fosfórico-butanol, donde también se ajustan los datos a la isoterma de Flory-Huggins (58); pero este modelo también se convierte en Langmuir si el parámetro x de la ecuación [58] adquiere el valor de uno y k es igual a cero, de esta manera Langmuir podría ser considerado el caso límite de la isoterma de Flory-Huggins en este sistema, razón por la cuál se considera en el presente trabajo el comportamiento tipo Langmuir para este sistema que además presenta un coeficiente de correlación bastante alto.

Existen más motivos para confirmar el uso de Langmuir como modelo representativo de los sistemas estudiados. Ayres y Hackerman confirmaron a principios de los sesenta que la interacción π es más fuerte que las interacciones de tipo electrostáticas o a las que son debidas a la transferencia de carga (172). Mernari *et al.* al estudiar los triazoles en medio ácido ajusta sus datos mediante el uso de la isoterma de Langmuir, explicando que la adsorción de los oxadiazoles ocurre de dos maneras, ya sea por las interacciones donador-aceptor que ocurren entre los electrones- π del heterociclo y los orbitales-d vacíos de los átomos de la superficie metálica o por la interacción de los oxadiazoles con los iones cloruros ya previamente adsorbidos. En ese trabajo el autor afirma que las aminas y los compuestos con nitrógeno heterocíclicos también se adsorben por interacciones electrostáticas entre el átomo de nitrógeno cargado positivamente y la superficie metálica cargada negativamente, concluyendo que en medio ácido se genera un exceso de cargas hacia la solución que favorece más la adsorción de los cationes (161). Comentarios similares los realiza Bentiss *et al.* al continuar el estudio de oxadiazoles y tomar en cuenta el mismo modelo de isoterma. Existen trabajos donde se ha podido diferenciar el uso de la isoterma de Langmuir y de Temkin, como es el publicado por Sahin y Bilgic, donde se afirma que en el caso de compuesto con nitrógenos heterocíclicos en medio ácido, la adsorción se atribuye a los efectos del anillo aromático los cuales son adsorbidos paralelamente a la superficie metálica (aplicando el modelo tipo Langmuir); en el caso de diazoles y triazoles, el sistema electrónico- π , el anillo del heteroátomo, y los grupos aminos laterales, son los sitios posibles de adsorción, por lo que considera que al

tener más características una molécula es mejor aplicar el modelo de Temkin (159). El uso de la isoterma de Langmuir sigue siendo muy común hasta estos días, entendiendo que es muy difícil ajustar a la perfección los datos obtenidos a esta isoterma razón por la cuál se llegan a proponer otros modelos que pueden introducir varias variables, pero en su creación toman como base normalmente el modelo de Langmuir. En este trabajo se encontraron altos coeficientes de correlación al usar este modelo; siendo entonces suficiente para representar los sistemas en estudio que también se caracterizan por tener grupos polares y nitrógenos en el heterociclo ya discutido por otros autores. El cálculo de la energía libre de adsorción se realiza por medio de la ecuación [51], obteniéndose los siguientes resultados:

$$\Delta G1_{ads} = -105.57 \text{ kJoules/mol} \quad \text{In1}$$

$$\Delta G2_{ads} = -134.94 \text{ kJoules/mol} \quad \text{In2}$$

$$\Delta G3_{ads} = -235.49 \text{ kJoules/mol} \quad \text{In3}$$

De acuerdo a los valores de la energía libre de adsorción, este valor se vuelve más negativo cuando el compuesto presenta un grupo pendiente, pero el más negativo de todos se logra al introducir un grupo funcional (In3), lo que le da mayor estabilidad de la película en la superficie del fierro.

Figura 132. Isotermas de Adsorción para el sistema HCl 0.5 N + 2-metil-2-imidazolina, a) Langmuir, b) Frumkin, c) Temkin, d) Flory-Huggins, e) Bokris-Swinkels.

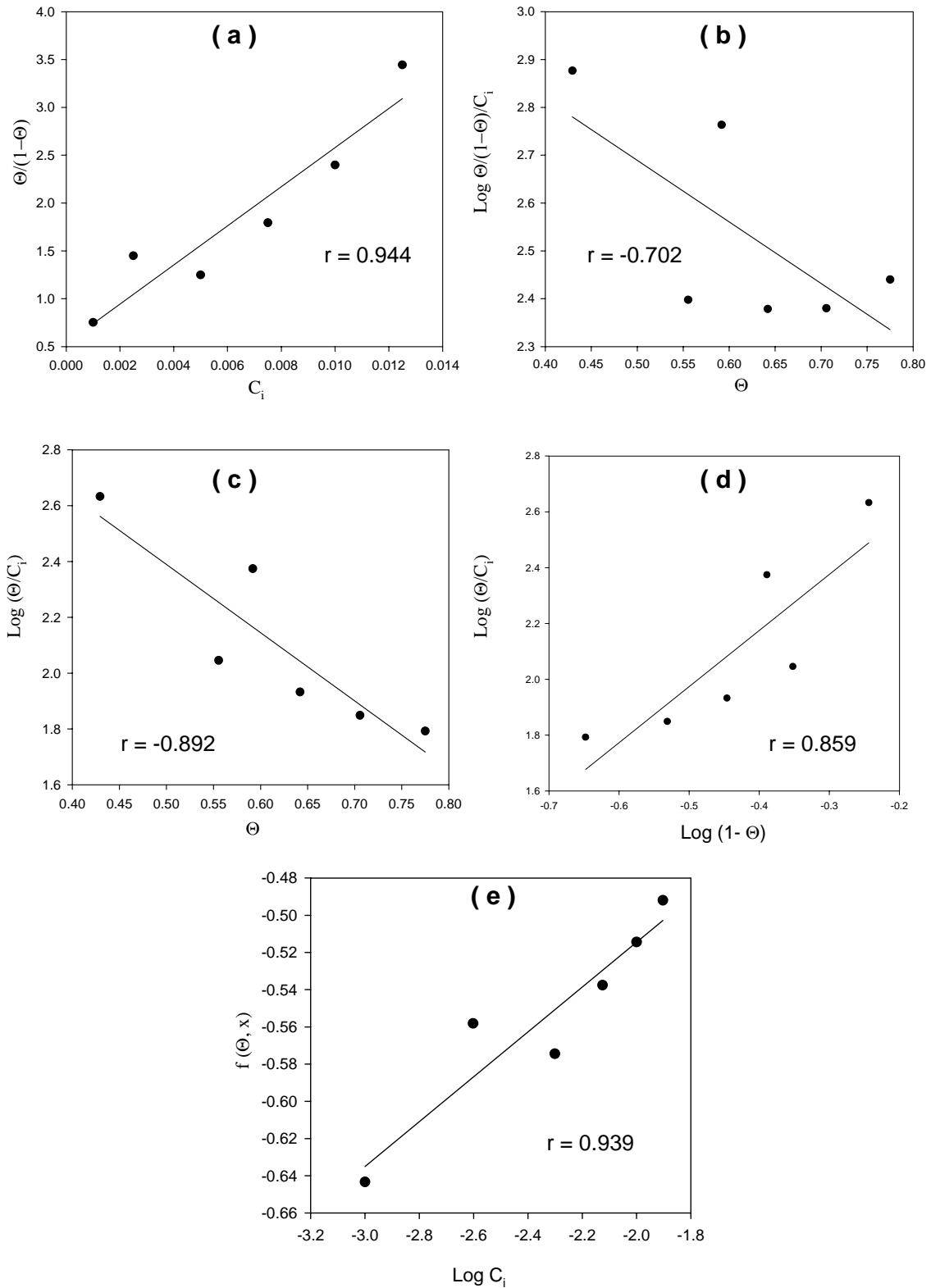


Figura 133. Isotermas de Adsorción para el sistema HCl 0.5 N + N-metil-2-metil-2-imidazolina, a) Langmuir, b) Frumkin, c) Temkin, d) Flory-Huggins, e) Bokris-Swinkels.

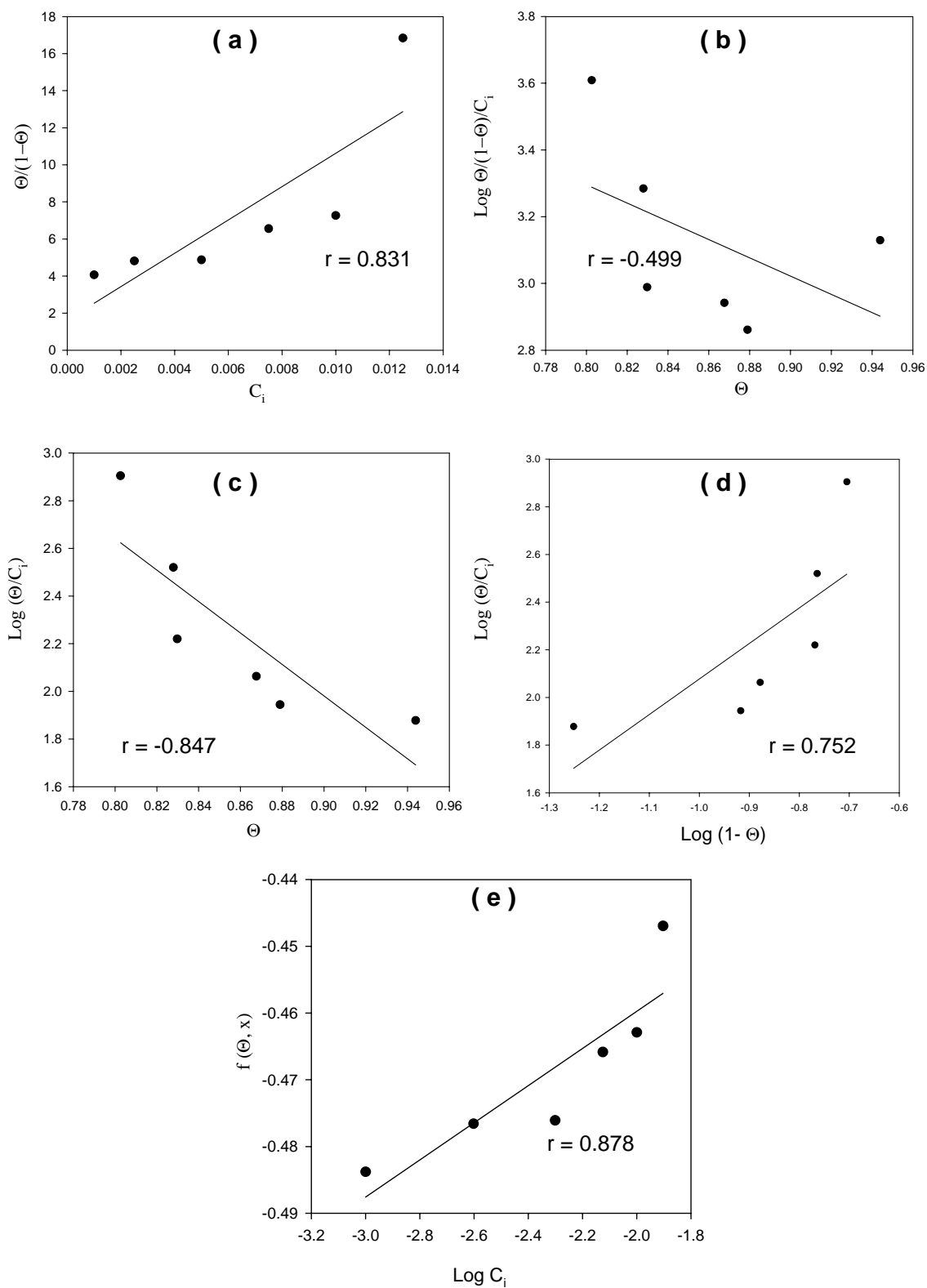
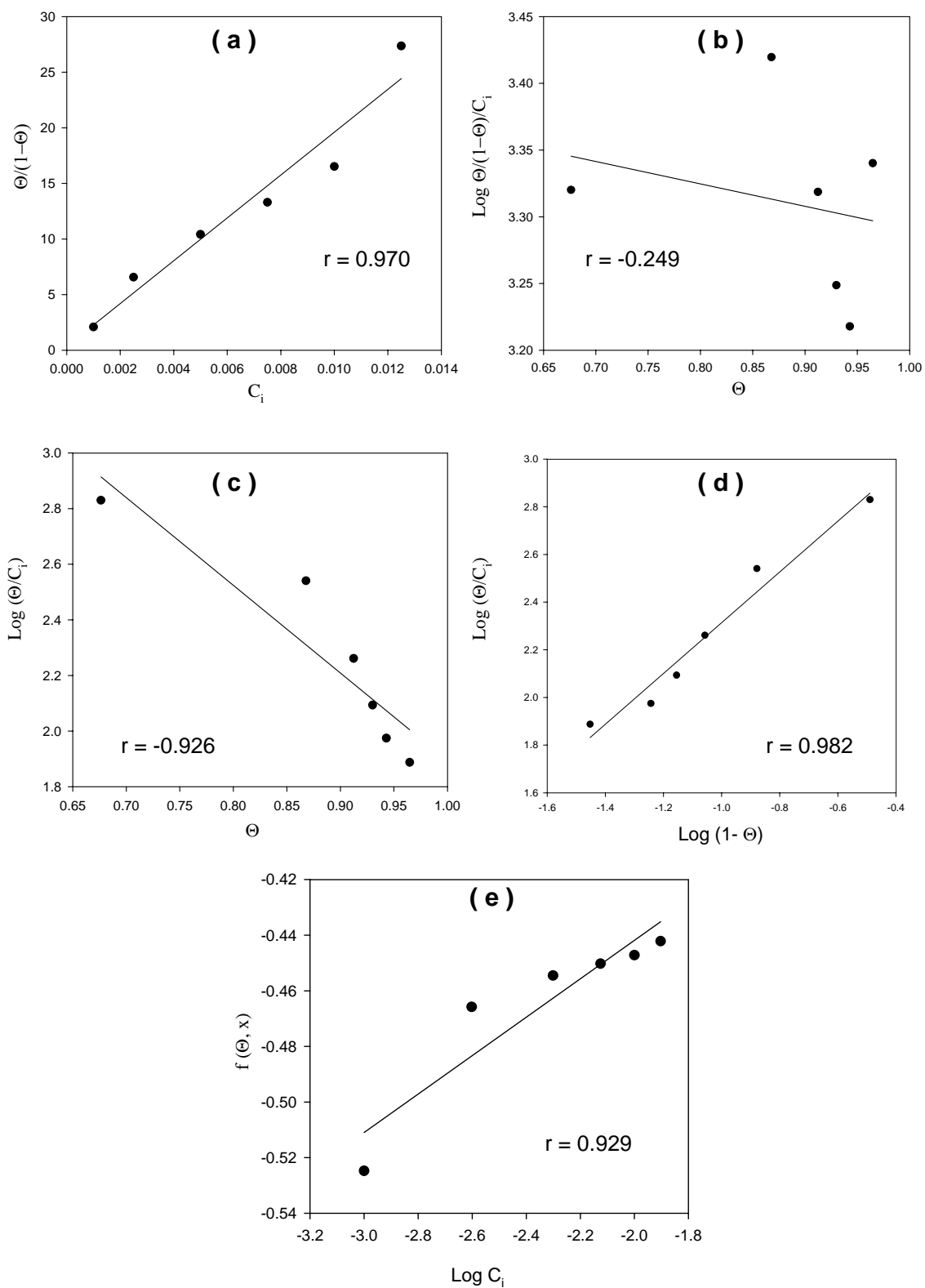


Figura 134. Isotermas de Adsorción para el sistema HCl 0.5 N + N-(2-hidroxi-etil)-2-metil-2-imidazolina, a) Langmuir, b) Frumkin, c) Temkin, d) Flory-Huggins, e) Bokris-Swinkels.



4.9 Análisis de la corrosión del hierro en presencia de derivados de 2-imidazolina.

4.9.1 Mecanismo de corrosión del hierro.

Los resultados obtenidos con las isothermas de adsorción pueden ser comparados con el mecanismo de corrosión del hierro, donde primero se debe plantear la reacción global para conocer cuáles son los reactantes, cuáles los productos y cuántos son los electrones que se transfieren en la reacción total. En seguida se debe plantear mediante que vía o secuencia de pasos los reactantes se transforman en productos. Por último, es importante conocer cuál es el paso que de manera particular determina la totalidad de la reacción, conociendo por ejemplo cuál es el paso que determina la proporción en la secuencia de reacciones (173).

La reacción global se puede describir por las siguientes ecuaciones en medio ácido (173-174):



En las reacciones anteriores, K1, K1', K2 y K2' son las constantes de la velocidad de cada reacción.

Para saber si el mecanismo que se describe es el correcto en este sistema se debe revisar el tipo de superficie con la que se cuenta de manera inicial. Las tablas 31, 32 y 33 (Capítulo 4) muestran los valores de β_a , β_c , E_{corr} e i_{corr} que se obtuvieron al final de cada secuencia de experimentos, observando valores de β_a mayores a 120 mV, por lo que se puede evidenciar la formación de una película que se forma aún en la solución que sólo contiene ácido clorhídrico 0.5 N (blanco). Por medio de la técnica de mapeo se obtuvo el análisis mostrado en la figura 135, mostrando al electrodo de acero que sólo estuvo inmerso

en la solución de ácido clorhídrico 0.5 N + 2-metil-2-imidazolina 12.5 mM por 24 horas (BSE, 255) y encontrando la presencia de productos con cloro, por lo que un análisis del mecanismo del fierro a partir de la información recopilada por las técnicas electroquímicas sugiere hacer una revisión del sistema que se establece entre el fierro y la soluciones que contienen cloruros, como los realizados en soluciones concentradas de cloruros que se reportan en la literatura (175).

4.9.2 Características de la película formada.

La formación de una película en la superficie metálica ha sido estudiada a nivel teórico para esta situación (176), pero no se han descrito las características funcionales de esta película. Las técnicas electroquímicas y la observación microscópica proporcionan información sobre la actuación de los inhibidores de corrosión. Por los resultados mostrados en el capítulo anterior, la película formada es de muy buenas características protectoras como lo muestran las gráficas de impedancia, pero de acuerdo a los experimentos de ruido electroquímico (Capítulo 4) esta película tiene deficiencias al observarse varios eventos localizados, esto se observa de manera más concreta en el índice de localización IL (Sección 5.6).

Las imágenes mostradas en el microscopio electrónico de barrido muestran con detalle algún tipo de daño en la superficie del metal, esto quizás debido al tipo de corrosión que se está desarrollando. De acuerdo a las figuras 126, 127 y 128, así como a los criterios establecidos en la tabla 7, los sistemas estudiados están entre un régimen de corrosión uniforme y corrosión localizada, lo que se opone a las curvas de impedancia generadas, pues en ellas se observa que un incremento en la concentración da por resultado un mejor desempeño en la inhibición de la corrosión. Algunas características que presentan estos dos casos de corrosión son (177):

Figura 135. Resultado de la técnica de mapeo al electrodo de acero inmerso en ácido clorhídrico 0.5 N + 2-metil-2-imidazolina 12.5 mM por 24 horas.

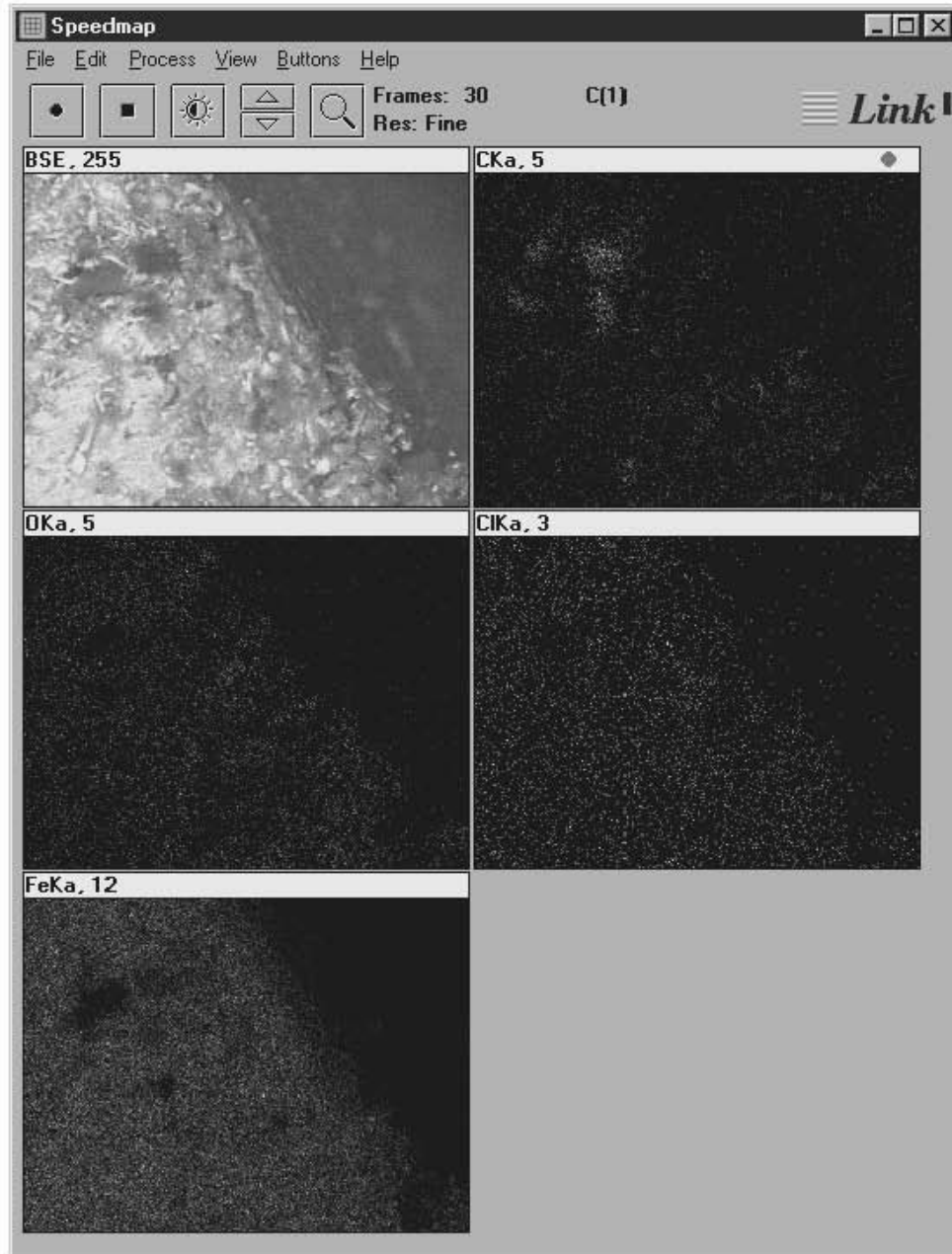


Tabla 34. Características de corrosión uniforme y corrosión localizada.

Corrosión Uniforme	Corrosión Localizada
<p>-Áreas anódicas y catódicas no se encuentran separadas.</p> <p>-Ánodo = Cátodo = Electrodo</p> <p>-Potencial anódico = potencial catódico = Potencial de corrosión</p> <p>-Los productos de corrosión pueden ser protectores.</p> <p>-El resultado de este tipo de corrosión es un ataque uniforme.</p>	<p>-Áreas anódicas y catódicas se encuentran separadas.</p> <p>-Ánodo < Cátodo</p> <p>-Potencial anódico < potencial catódico</p> <p>-Los productos de corrosión no son protectores.</p> <p>-El resultado de este tipo de corrosión es un ataque localizado con origen en:</p> <p>(i) Superficie metálica: Esto ocurre debido a picadura, corrosión intercrystalina, corrosión selectiva, corrosión fatiga, etc.</p> <p>(ii) Medio en el cuál está el metal: Esto ocurre debido a corrosión por hendiduras (medio acuoso), corrosión filiforme, corrosión erosión, cavitación, etc.</p>

El ataque localizado que se observa en las fotografías puede tener su origen en la generación de una película creada por la acción del inhibidor de corrosión con defectos o que presenta un adelgazamiento de esta. Debido a la débil adsorción entre la superficie y las moléculas de inhibidor con compuestos de nitrógeno, la superficie se vuelve entonces más negativa debido a la adsorción de aniones específicos, como los iones cloruro. Por otra parte y debido a impurezas del acero, la formación de FeS en la superficie metálica da por resultado celdas de corrosión locales en la superficie del acero al carbón (178):

- (a) La acción de reunir Fe-FeS promueve las picaduras,
- (b) La adsorción en la superficie del fierro de iones sulfuro cataliza la disolución anódica de la reacción.

Capítulo 5

Conclusiones

El estudio de las diferentes moléculas de imidazolina se realizó utilizando las técnicas electroquímicas, obteniendo la siguiente información:

1. Se obtuvieron tres imidazolininas en el laboratorio evaluándose su desempeño como inhibidores de corrosión mediante técnicas electroquímicas. Estas imidazolininas son iguales en anillo y cauda y difieren tan solo en el grupo pendiente o colgante. Los tres compuestos estudiados inhiben la corrosión del acero.
2. Los valores de las pendientes de Tafel tienden a incrementarse en la rama anódica como en la catódica en términos generales, por lo que los tres derivados de imidazolina utilizados se desempeñan como inhibidores mixtos.
3. Las densidades de corriente en las curvas de polarización fueron inferiores para los inhibidores que tienen grupo pendiente comparado con el inhibidor que no presenta grupo pendiente.
4. Los valores de capacitancia de la doble capa electroquímica tienden a disminuir a medida que se incrementa la concentración, aunque en ningún caso se encontró una dependencia estrictamente lineal.
5. Los valores de la constante de tiempo para el inhibidor con el grupo pendiente metil son mayores al aumentar la concentración, esto significa que la película que se desarrolla en la interfase metal-solución es estable. Para el caso de los otros dos inhibidores, no se encontró una relación lineal con el aumento de concentración.

6. Los compuestos estudiados inhiben la corrosión mediante adsorción química, ya que presentan valores mayores a 15 kcal/mol.
7. El fenómeno de adsorción que se desarrolla se ajusta de mejor manera a la isoterma de Langmuir para los tres compuestos.
8. De acuerdo a los resultados obtenidos, los inhibidores que presentan grupo pendiente muestran eficiencias mayores a 90 % en altas concentraciones. La carencia del grupo pendiente se refleja en bajas eficiencias para el inhibidor que presenta este caso.
9. La presencia del grupo funcional le da ventaja al compuesto N-(2-hidroxietil)- 2-metil-2-imidazolina comparado con N-metil-2-metil-2-imidazolina que no contiene grupo funcional. Esto se refleja en las curvas de impedancia.
10. El cambio de grupo pendiente en la molécula genera cambios en los valores del índice de localización, siendo muy evidente el desarrollo de corrosión localizada para los tres compuestos particularmente en el inicio de cada experimentación. Los valores de IL tienden a disminuir al ser mayor el tiempo de experimentación para el inhibidor que presenta el grupo hidroxietil, mientras que el inhibidor con el radical metil como grupo pendiente no logra disminuir el valor de éste parámetro. El inhibidor sin grupo pendiente presenta también tendencia a disminuir estos valores pero sólo a bajas concentraciones, lo que muestra claramente que la estructura del inhibidor tiene una gran influencia en la morfología de ataque y pone de manifiesto la importancia de la aplicación del ruido electroquímico en el estudio de inhibidores de corrosión.

Bibliografía

- 1 . Jones D. A.,
Principles and Prevention of Corrosion.
Prentice-Hall, Inc. 2nd. Edition, NJ, 1996.
- 2 . González Fernández J.,
Control de la Corrosión: Estudio y Medida por Técnicas Electroquímicas.
Consejo Superior de las Investigaciones Científicas.
Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas. Impreso por Grafipen, S. A.,
I.S.B.N.: 84-00-6990-0 Madrid, 1989.
- 3 . Avila J., Genescá J.,
Más allá de la herrumbre.
Fondo de Cultura Económica. 2a Edición, México, 1999.
- 4 . Sastri V.S.,
Corrosion Inhibitors. Principles and Applications.
John Wiley & Sons Ltd. England, 1998.
- 5 . Kelly R. G., Scully J.R., Shoesmith D.W., Buchheit R.G.,
Electrochemical Techniques in corrosion science and engineering.
Marcel Dekker, Inc., USA, 2003.
- 6 . Fontana M. G.,
Corrosion engineering.
McGraw-Hill, Inc. USA, 1986.
- 7 . Cottis R., Turgoose S.,
Electrochemical Impedance and Noise.
Corrosion Testing Made Easy. NACE, 1999.
- 8 . El método de la impedancia faradaica para el estudio de la corrosión. I Parte.
Fundamentos Teóricos.
Bastidas J. M., Feliu S., Morcillo M.,
Revista Metalurgia (Madrid). Vol. 22, No. 2, (1986) pp. 120-129.
- 9 . Applications of the Cole-Cole plot to the study of adsorption kinetics at the
mercury/electrolyte-solution interface.
Takahashi K.,
Electrochimica Acta. Vol. 13, No. 7, (1968) pp. 1609-1621.

- 10 . Faradaic impedances: diffusion impedance and reaction impedance.
Epelboin I., Keddam M.,
Journal of the Electrochemical Society. Vol. 117, No. 8, (1970) pp. 1052-1056.
- 11 . Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol, and n-propanol.
Davidson D. W., Cole R. H.,
The Journal of Chemical Physics. Vol. 19, No. 12, (1951) pp. 1484-1490.
- 12 . Recording and analysis of ac impedance data for corrosion studies. I. Background and methods of analysis.
Mansfeld F.
Corrosion. Vol. 36, No. 5, (1981) pp. 301-307.
- 13 . A computer analysis of electrochemical impedance data.
Kending M. W., Meyer E. M., Lindberg G., Mansfeld F.,
Corrosion Science. Vol. 23, No. 9, (1983) pp. 1007-1015.
- 14 . The RC time "constant" at a disk electrode.
Oldham K. B.,
Electrochemistry Communications. Vol. 6, (2004) pp. 210-214.
- 15 . The effect of FOLEOX thin films on the corrosion behavior of Armco iron.
Cesiulis H., Baltrunas G., Padgurskas J.,
Materials Science (Medziagotyra). Vol. 8, No. 2, (2002) pp. 392-395.
- 16 . EIS studies of a corrosion inhibitor behavior under multiphase flow conditions.
Chen Y., Hong T., Gopal M., Jepson W. P.,
Corrosion Science. Vol. 42, (2000), pp. 979-990.
- 17 . AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives.
Popova A., Sokolova E., Raicheva S., Christov M.,
Corrosion Science. Vol. 45, (2003) pp. 33-58.
- 18 . Study on corrosion inhibitor in large pipelines under multiphase flow using EIS.
Hong T., Sun Y. H., Jepson W. P.,
Corrosion Science. Vol. 44, (2002), pp. 101-112.
- 19 . Corrosion inhibition study of a carbon steel in acidic media containing hydrogen sulphide and organic surfactants.
Pebere N., Duprat M., Dabosi F., Lattes A., De Savignac A.,
Journal of Applied Electrochemistry. Vol. 18, No. 11 (1988), pp. 225-231.
- 20 . A study of the adsorption properties of commercial carbon dioxide corrosion inhibitor formulations.
Durnie W. H., Kinsella B. J., De Marco R., Jefferson A.,
Journal of Applied Electrochemistry. Vol. 31, No. 11 (2001), pp. 1221-1226.

- 21 . Studying the formation process of chromate conversion coatings on aluminum using continuous electrochemical noise resistance measurements.
Tan Y, Bailey S., Kinsella B.,
Corrosion Science. Vol. 44, No. 6 (2002), pp. 1277-1286.
- 22 . Macdonald J. R.,
Impedance Spectroscopy emphasizing solid materials and systems.
John Wiley & Sons Inc., USA, 1987.
- 23 . An investigation of the formation and destruction of corrosion inhibitor films using electrochemical impedance spectroscopy (EIS).
Tan Y. J., Bailey S., Kinsella B.,
Corrosion Science. Vol. 38, No. 9 (1996), pp. 1541-1561.
- 24 . El método de la impedancia faradaica para el estudio de la corrosión. II Parte. Algunas aplicaciones prácticas.
Bastidas J. M., Feliu S., Morcillo M.,
Revista Metalurgia (Madrid). Vol. 22, No. 3, (1986) pp. 178-184.
- 25 . Transient voltage changes produced in corroding metals and alloys.
Iverson W. P.
Journal of the Electrochemical Society. Vol. 115, (1968) pp. 617-618.
- 26 . The measurement of localized corrosion using electrochemical noise.
Hladky K., Dawson, J. L.,
Corrosion Science. Vol. 21, (1981) pp. 317-322.
- 27 . Electrochemical studies of the pitting of austenitic stainless steel
Dawson J. L., Ferreira M. G. S.,
Corrosion Science. Vol. 26, (1986) pp.1009-1026.
- 28 . Noise analysis of pure aluminum under different pitting conditions.
Uruchurtu J. C., Dawson J. L.,
Corrosion. Vol. 43, (1987) pp. 19-26.
- 29 . Factors affecting the determination of electrochemical noise resistance.
Tan Y. J., Bailey S., Kinsella B.,
Corrosion. Vol. 55, No. 5 (1999), pp. 469-475.
- 30 . The monitoring of the formation and destruction of corrosion inhibitor films using electrochemical noise analysis (ENA).
Tan Y. J., Bailey S., Kinsella B.,
Corrosion Science. Vol. 38, No. 10 (1996), pp. 1681-1695.
- 31 . Reply to "Discussion of The monitoring of the formation and destruction of corrosion inhibitor films using electrochemical noise analysis (Corros. Sci.) 1997, 6, 1141)".

- Tan Y. J., Bailey S., Kinsella B.,
Corrosion Science. Vol. 40, No. 2/3 (1998), pp. 513-517.
- 32 . Activation of pure Al in an indium-containing electrolyte - an electrochemical noise and impedance study.
Breslin C. B., Rudd A. L.,
Corrosion Science. Vol. 42, (2000) pp. 1023-1039.
- 33 . Analysis of electrochemical noise data for a passive system in the frequency domain
Lee C. C., Mansfeld F.,
Corrosion Science. Vol. 40, No. 6, (1998) 959-962.
- 34 . Corrosion and anodic behavior of electrodeposited Ni-Mo alloys.
Bersirova O., Cesiulis H., Donten M., Królikovski A., Stojek Z., Baltrunas G.,
Journal of Physicochemical Mechanics of Materials, (2004) pp. 620-625.
- 35 . Investigation into the evolution of corrosion product layer (CPL) of 1018 C-steel exposed to multiphase environment using FIB and EIS techniques.
Sapre K., Seal S., Jepson P., Wang H. B., Rahman Z., Smith T.,
Corrosion Science. Vol. 45, (2003) pp. 59-80.
- 36 . Uruchurtu J. C.,
Assesment of the performance of sacrificial anodes used in cathodic protection systems using electrochemical noise monitoring technique.
The Victoria University of Manchester. PHD Thesis, 1984.
- 37 . Interpretation of Electrochemical Noise Data.
Cottis R. A.,
Corrosion. Vol. 57, No. 3, (2001) pp. 265-285.
- 38 . Electrochemical Noise-the first two octaves.
Eden D. A.,
CORROSION/98, paper no. 386 (Houston, TX: NACE International 1998).
- 39 . Electrochemical noise analysis (ENA) for active and passive systems.
Mansfeld F., Sun Z., Speckert E., Hsu H.,
CORROSION/2000, paper no. 418 (Houston, TX: Nace International 2000).
- 40 . Higher order measures for the analysis of electrochemical noise.
Bagley G., Cottis R. A., Laycock P. J.,
CORROSION/99, paper no. 191 (Houston, TX: Nace International 1999).
- 41 . Electrochemical noise signature using power and cross-spectral densities.
Alawadhi A. A., Cottis R. A.,
CORROSION/99, paper no. 207 (Houston, TX: Nace International 1999).

- 42 . Oscillation and Chaos in Pitting Corrosion of Steel.
Hernandez M. A., Rodriguez F. J., Genesca J., Garcia E., Boerio F. J.,
CORROSION/99, paper no. 197 (Houston, TX: NACE International 1999).
- 43 . Rietman E.,
Exploring the geometry of nature.
Windcrest Books, 1st. Edition, USA, 1989.
- 44 . Using wavelets transform in the analysis of electrochemical noise data.
Aballe A., Betencourt M., Botana F. J., Marcos M.,
Electrochimica Acta. Vol. 44, (1999) pp. 4805-4816.
- 45 . Discrete Laplace transformation as a wavelet tool to analyze the electrochemical
random time series.
Grafov B. M., Grafova I. B.,
Journal of Electroanalytical Chemistry. Vol. 502, (2001) pp 47-50.
- 46 . Recognizing electrochemical noise patterns from mild steel corrosion in oil-water
mixtures using neural networks.
Malo J. M., Looney C. G.,
CORROSION/2000, paper no. 472 (Houston, TX: Nace International 2000).
- 47 . The use of skewness, kurtosis and neural networks for determining corrosion
mechanism from electrochemical noise data.
Reid S., Bell G. E. C., Edgemon G. L.,
CORROSION/98, paper no. 176 (Houston, TX: NACE International 1998).
- 48 . Corrosion monitoring using electrochemical noise measurement with bias voltage.
Krebs A., Wang H. B., Gopal M., Jepson W. P.,
CORROSION/2000, paper no. 429 (Houston, TX: Nace International 2000).
- 49 . Electrochemical Noise Sensors for detection of localized and general corrosion of
natural gas transmission pipelines.
Bullard J.S., Covino Jr., B. S., Russell J. H., Holcomb G. R., Cramer S. D., Ziomek-
Moroz M.,
DOE/ARC-TR-03-0002 December 2002.
- 50 . Rosenfeld I.L.,
Corrosion Inhibitors.
McGraw-Hill, 1981.
- 51 . Masel R. I.,
Principles of adsorption and reaction on solid surfaces
John Wiley & Sons Inc., USA, 1996.

- 52 . Study of the inhibition mechanism of imidazoline amide on CO₂ corrosion of Armco iron.
Zang X., Wang F., Yufang H., Du Y.,
Corrosion Science. Vol. 43, (2001), pp. 1417-1431.
- 53 . Adsorption of n-Decylamine on Solid Metal Electrodes.
Bockris J. O'M., Swinkels D. A.,
Journal of the Electrochemical Society. Vol. 111, No. 6, (1964) pp. 736-743.
- 54 . Bockris J.O'M, Conway B. E., Yeager E.,
Comprehensive Treatise of Electrochemistry. Vol. 1: The double Layer.
Plenum Press, NY, 1980.
- 55 . The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum.
Langmuir I.,
The journal of the American Chemical Society. Vol. 40, No. 8, (1918) pp. 1361-1403.
- 56 . Smith J.M.,
Ingeniería de la Cinética Química.
CECSA, México, 1986.
- 57 . Copper phthalocyanine as corrosion inhibitor for ASTM A 606-4 steel in 16% hydrochloric acid.
Aoki I. V., Guedes I. C., Maranhao S. L. A.,
Journal of Applied Electrochemistry. Vol. 32, (2002) pp. 915-919.
- 58 . Effect of temperature on stability of adsorbed inhibitors on steel in phosphoric acid solution.
Ameer M. A., Khamis E., Al-Senani G.,
Journal of Applied Electrochemistry. Vol. 32, (2002) pp. 149-156.
- 59 . Inhibition of acid corrosion of steel using cetylpyridinium chloride.
Atia A. A., Saleh M. M.,
Journal of Applied Electrochemistry. Vol. 33, (2003) pp. 171-177.
- 60 . Polar-Type rust inhibitors. Theory and properties.
Baker H. R., Zisman W. A.,
Industrial and Engineering Chemistry. Vol. 40, No. 12, (1948) pp. 2338-2347.
- 61 . The effect of electronic delocalization in the organic groups R in substituted thiocarbamoyl R-CS-NH, and related compounds on inhibition efficiency.
Donnelly B., Downie T. C., Grzeskowiak R.,
Corrosion Science. Vol. 18, (1978) pp. 109-116.
- 62 . p-Substituted phenols as corrosion inhibitors for aluminum-copper alloy in sodium hydroxide.
Talati J. D., Modi R. N.,

- Corrosion Science. Vol. 19, (1979) pp. 35-48.
- 63 . Morrison R.T., Boyd R.N.,
Química Orgánica.
Fondo Educativo Interamericano, S.A., E.U.A., 1976.
- 64 . The adsorption of aromatic amines at the interface mercury-aqueous acid solution
Blomgren E., Bockris J. O'M.,
Journal of Physical Chemistry. Vol. 63, (1959) 1475-1484.
- 65 . Inhibition by amino acids of the corrosion of steel in acid.
Abd-El-Nabey B. A., Khalil N., Mohamed A.,
Surface Technology. Vol. 24, (1985) pp. 383-389.
- 66 . Triazole, Benzotriazole and Naphtotriazole as Corrosion Inhibitors for Copper.
Walker R.,
Corrosion. Vol. 31, No.3 (1975) pp. 97-100.
- 67 . Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the
electron density.
Lee C., Yang W., Parr R. G.,
Physical Review B. Vol. 37, No. 2 (1988), 785-789.
- 68 . Mechanistic studies of the corrosion inhibitor oleic imidazoline.
Edwards A., Osborne C., Webster S., Kenerman D., Joseph M., Ostovar P., Doyle M.,
Corrosion Science. Vol. 36, No. 2, (1994) pp. 315-325.
- 69 . The chemistry of the 2-Imidazolines and imidazolidines.
Ferm R. J. & Riebsomer J. L.,
Chemical Reviews. Vol. 54, (1954) pp. 593-613.
- 70 . Notiz über anhydrobasen der aliphatischen diamine.
Hofmann A. W.,
Berichte Der Deutsche Chemie Gesellschaft. Vol. 21, (1988) pp. 2332-2339.
- 71 . The preparation of some monoalkyl- and symmetrical dialkylethylenediamines.
King J. A., McMillan F. H.,
Journal of the American Chemical Society. Vol. 68, (1946) pp.1774-1777.
- 72 . Scully J. C.,
The fundamentals of corrosion.
Pergamon Press, 3rd. Edition, G. B., 1990.
- 73 . Atomistic simulations of oleic imidazoles bound to ferric clusters.
Ramachandran S., Tsai B-L, Blanco M., Chen H., Tang Y., and. Goddard III W.A.,
Journal of Physical Chemistry A. Vol. 101, No. 1 (1997) pp. 83-89.

- 74 . On the use of linear polarization measurements for the evaluation of corrosion inhibitors in concentrated HCl at 200 F (93 C).
Hausler R. H.,
Corrosion. Vol. 42, No. 12, (1986).
- 75 . Mansfeld F.,
Corrosion mechanisms.
Marcel Dekker, Inc., USA, 1987.
- 76 . Reactivity properties of Derivatives of 2-Imidazoline: An ab initio DFT Study.
Cruz J., Martínez-Aguilera L.M.R., Salcedo R., Castro M.,
International Journal of Quantum Chemistry. Vol. 85, No. 4/5 (2001) pp. 546-556.
- 77 . Experimental and theoretical study of 1-(2-ethylamine)-2-methylimidazoline as an inhibitor of carbon steel corrosion in acid media.
Cruz J., Martinez R., Genesca J., Garcia-Ochoa E.,
Journal of Electroanalytical Chemistry. Vol. 566, No. 1, (2004) pp. 111-121.
- 78 . Self-assembled monolayer mechanism for corrosion inhibition of iron by imidazolines
Ramachandran J, Bao-Liang T., Blanco M., Chen H., Tang Y., Goddard III W. A.,
Langmuir. Vol. 12, (1996) pp. 6419-6428.
- 79 . Natural honey as corrosion inhibitor for metals and alloys. I. Copper in neutral aqueous solution.
El-Etre A.Y.,
Corrosion Science. Vol. 40, No. 11 (1998) pp.1845-1850.
- 80 . Natural honey as corrosion inhibitor for metals and alloys. II. Copper in high saline water.
El-Etre A.Y., M. Abdallah
Corrosion Science. Vol. 42, (2000) pp. 731-738.
- 81 . Soluble conducting Poly Ethoxy Aniline as an inhibitor for iron in HCl.
Sathiyarayanan S., Dhawan S.K., Trivedi D.C., Balakrishnan K.,
Corrosion Science. Vol. 33, No. 12 (1992) pp. 1831-1841.
- 82 . Application of inhibitors for acid media.
Schmidtt G.,
British Corrosion Journal. Vol. 4, (1984) pp. 165-176.
- 83 . Quantum-Mechanically Interpreting the Role of Polyamines in Acid Corrosion Inhibition.
Awad G.H., Assad A. N., Abdel Gaber A.M., Massoud S.S.,
Protection of Metals. Vol. 33, No 6 (1997) 509-516.
- 84 . Molecular Orbital Theoretical Studies of Some Organic Inhibitors.
Sastri V.S., Perumareddi J.R.,

- Corrosion. Vol. 53, No. 8 (1997) pp. 617-622.
- 85 . Quantum Chemistry.
Levine I. N.,
Fifth Ed. Prentice Hall, N.J., USA, 2000.
- 86 . Density-Functional Theory for fractional particle number: Derivative discontinuities of the Energy.
Perdew J. P., Parr R. G., Levy M., Balduz Jr. J. L.,
Physical Review Letters. Vol. 49, No. 23 (1982) pp. 1691-1694.
- 87 . Electrochemical and quantum chemical studies of new thiadiazole derivatives adsorption on mild steel in normal hydrochloric acid medium.
Lebrini M., Lagraneé M., Vezin H., Gengenbre L., Bentiss F.,
Corrosion Science. Vol. 47, No. 2, (2005) pp. 485-505.
- 88 . Corrosion inhibition of mild steel in 1 M hydrochloric acid by 2,5-Bis(2-aminophenyl)-1,3,4-oxadiazole.
Bentiss F., Lagraneé M., Traisnel M., Hornez J. C.,
Corrosion. Vol. 55, No. 10, (1999) pp. 968-976.
- 89 . Inhibition of steel corrosion in HCl by derivatives of cinnamaldehyde. Part I. Corrosion inhibition model.
Growcock F. B.,
Corrosion. Vol. 45, No. 12, (1989) pp. 1003-1007.
- 90 . Part III. Structure-activity correlations.
Growcock F. B., Frenier W. W., Andreozzi P. A.,
Corrosion. Vol. 45, No. 12, (1989) pp. 1007-1015.
- 91 . Elucidation of corrosion inhibition mechanism by means of calculated electronic indexes.
Abdul-Ahad P. G., Al-Madfai S. H. F.,
Corrosion. Vol. 45, No. 12, (1989) pp. 978-980.
- 92 . LKP Model of the inhibition mechanism of thiourea compounds.
Lukovits I., Pálfi K., Bakó I., Kálmán E.,
Corrosion. Vol. 53, No. 12, (1997) pp. 915-919.
- 93 . Experimental and theoretical study of the 3-amino-1,2,4-triazole and 2-aminothiazole corrosion inhibitors in carbon steel.
Cruz J., García-Ochoa E., Castro M.,
Journal of the Electrochemical Society. Vol. 150, No. 1, (2003) pp. B26-B35.
- 94 . Molecular design for inhibition of titanium corrosion in resist cleaner systems.
Affrossman S., Daviot J., Holmes D., Pethrick R. A., Wilson M.,
Corrosion Science. Vol. 43, (2001) pp. 939-950.

- 95 . Multicomponent synthesis of 2-imidazolines.
Bon R. S., Van Vliet B., Sprenkels N. E., Scmitz R.F., de Kanter F. J. J.,
Journal of Organic Chemistry. Vol. 70, No. 9, (2005) pp. 3542-3553.
- 96 . Investigations of the effects of basic side chains on the hormonal profile of (4R,
5S)/(4S,%R)-4,5-bis(4-hydroxyphenyl)-2-imidazolines.
Von Rauch M., Bush S., Gust R.,
Journal of Medicinal Chemistry. Vol. 48, No. 2, (2005) pp. 466-474.
- 97 . Reactions of some ortho and para halogenated aromatic nitriles with ethylenediamine:
selective synthesis of imidazolines.
Crane L. J., Anastassiadou M., Stigliani J. L., Baziard-Mouysset G., Payard M.,
Tetrahedron. Vol. 60. No. 25, (2004) pp. 5325-5330.
- 98 . Novel multicomponent reaction for the combinatorial synthesis of 2-imidazolines.
Bon R. S., Hong C. G., Bouma M. J., Scmitz R. F., de Kanter F. J. J., Lutz M., Spek A.
L., Orru R. V. A.,
Organic Letters. Vol. 5, No. 20, (2003) pp. 3759-3762.
- 99 . Metallic Corrosion Inhibitors.
Putilova I. N., Balezin S. A., Barannik V.P.,
Pergamon Press, USA, 1960.
- 100 . Green chemistry applied to corrosion and scale inhibitors.
Darling D., Rakshpal R.,
Materials Performance. Vol. 37, No. 12, (1998) pp. 42-45.
- 101 . Compositions for protecting ferrous metals against corrosion by aqueous corrosive
liquids.
Le Boucher B., Lubek A.,
Institut Francais du Petrole, des Carburants et Lubrifiants. Fr. (1972), Patent: FR
2110683.
- 102 . Agents for inhibiting the acid corrosion of metals.
Kataoka T., Takada A.,
Nisshin Oil Mills, Ltd. U.S. (1973), Patent: US 3736098.
- 103 . Corrosion inhibitor.
Rasp C., Botta A.,
Bayer A.-G. Ger. (1973), Patent: D.E. 2235093. US 4000079.
- 104 . Inhibiting corrosion by treatment with phosphate-cyclic amidine salts.
Redmore D.,
Petrolite Corp. U.S. (1974), Patent: U.S. 3846071.
- 105 . Multifunctional N-surfactant. Part 3. Adsorption behavior of alkyl-substituted 2-

- imidazolines in the steel-hydrochloric acid system.
Beger, J., Hahn, K., Neumann, R., Bergakadem F.,
Korrosion (Dresden). Vol. 10, No. 6, (1979) pp. 312-324.
- 106 . Correlations between the molecular structure of some organic compounds and their corrosion inhibiting properties in deaerated media containing hydrogen sulfide.
Dupin P., Vilorio-Vera D. A., De Savignac A., Lattes A., Sutter B., Haicour P.,
5th Eur. Symp. Corros. Inhibitors. Vol. 1, (1980) pp. 301-322.
- 107 . Accelerated corrosion of steel by suspended iron sulfides in brine.
Martin R. L., Annand R. R.,
Corrosion. Vol. 37, No. 5, (1981) pp. 297-301.
- 108 . A second-harmonic generation study of corrosion inhibitor on a mild steel electrode.
Melissa J., Klenerman D.,
Journal of Electroanalytical Chemistry. Vol. 340, (1992) pp. 301-313.
- 109 . Theoretical and experimental studies of structure and inhibition efficiency of imidazoline derivatives.
Wang D., Li S., Ying Y, Wang M., Xiao H, Chen Z.,
Corrosion Science. Vol. 41, (1999), pp. 1911-1919.
- 110 . Corrosion inhibitors in hydrocarbon systems.
Jayaraman A., Saxena R. C.,
Review on Corrosion inhibitors Science and Technology Vol. 2. NACE, USA., 1996.
- 111 . Effect of elemental sulfur on the performance of nitrogen- based oilfield corrosion inhibitors.
Kennelley K. J., Smith S.N., Ramanarayanan T.A.,
Materials Performance. Vol 29, No 2 (1990) pp. 48-52.
- 112 . Corrosion inhibition in supersour gas production.
Dougherty J.A., Alink B.A., Ho Chung Qui D.F., Van Gelder K.,
Materials Performance. Vol. 34, No. 1 (1995) pp. 41-45.
- 113 . Synthesis and properties of fatty imidazolines and their N-(aminoethyl) derivatives.
Bistline R. G. Jr., Hampson J. W., Linfeld W. M.,
Journal of American Organic Chemistry Science. Vol. 60, No. 4 (1983) pp. 823-828.
- 114 . Corrosion cost cited.
Anonymous
ASHRAE Journal. Vol. 44, No. 9, (2002) pp. 10.
- 115 . The ravages of rust.
Jones B.,
Australasian Science. Vol. 20, No. 10, (1999) pp. 33-34.

- 116 . Corrosion cost by industry sector.
Anonymous
Materials Performance. Supplement to Materials Performance, July (2002) pp. 4-8.
- 117 . Computerized mathematical model to determine corrosion costs.
De Romero M. F., Aponte B., Arias S., De García F. F., De Rincón O. T., FNACE,
Larreal O.,
Materials Performance. May (2004) pp. 54-58.
- 118 . Money eaten away.
Degaspari J.,
Mechanical Engineering. Vol. 125, Iss. 9, (2003) pp. 30.
- 119 . Rustling or corrosion inhibitors.
Hairston D. W.,
Chemical Engineering. Vol. 103, No. 3, (1996) pp. 65-69.
- 120 . The preparation and cyclization of monoacylethylenediamines.
Hill A. J. & Aspinall S. R.,
Journal of the American Chemical Society. Vol.61, (1939) pp. 822-825.
- 121 . Some alkyl-glyoxalidines.
Chitwood H. C., Reid E. E.,
Journal of the American Chemical Society. Vol. 57, (1935) pp.2424-2426.
- 122 . Electron-rich 1-cyano complexes of iron and ruthenium: Preparation and nucleophilic properties.
Baird G. J., Davies S. G.,
Journal of Organometallic Chemistry. Vol. 262, Iss. 2, (1984) pp. 215-221.
- 123 . Vogel's.
Textbook of Practical Organic Chemistry.
Longman Group UK Limited, 5th. Edition, UK, 1989.
- 124 . ASTM G 106-89
Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements.
Annual Book of ASTM Standards, Vol. 03.02.
- 125 . Inhibition of the Corrosion of Iron by some anodic Inhibitors.
Pryor M. J., Cohen M.,
Journal of the Electrochemical Society. Vol. 100, No. 5, (1953) pp. 203-215.
- 126 . Pitting corrosion of zinc in Na₂SO₄ solutions and the effect of some inorganic inhibitors.
Foad El Sherbini E. E., Abd El Rehim S. S.,
Corrosion Science. Vol. 42, No. 5, (2000) pp. 785-798.

- 127 . Thermochemical studies on hot ash corrosion of stainless steel 304 and inhibition by magnesium sulphate.
Barbooti M. M., Al-Madfai S. H., Nassouri H. J.,
Thermochimica Acta. Vol. 126, (1988) pp. 43-49.
- 128 . Bard A. J., Faulkener L. R.,
Electrochemical methods. Fundamentals and applications.
John Wiley & Sons Inc., USA, 2001.
- 129 . Hladky, K.,
Corrosion monitoring.
The University of Manchester Institute of Science and Technology. GB. (1986).
Patent. US 4575678.
- 130 . The monitoring of the formation and destruction of corrosion inhibitor films using electrochemical noise analysis (ENA).
Tan Y. J., Bailey S., Kinsella B.,
Corrosion Science. Vol. 38, No. 10, (1996) pp. 1681-1695.
- 131 . The influence of inhibitors molecular structure and steel microstructure on corrosion layers in CO₂ corrosion-An XPS and SEM characterization.
Lopez D. A., Schreiner W. H., de Sanchez. R.,
Applied Surface Science. Vol. 236, No. 1-4, (2004) pp. 77-97.
- 132 . Theoretical study of molecular structure, tautomerism, and geometrical isomerism of N-methyl-and N-phenyl-substituted cyclic imidazolines, oxazolines, and thiazolines.
Remko M., Van Duijnen P. T., Swart M.,
Structural Chemistry. Vol. 14, No. 3, (2003) pp. 271-278.
- 133 . Computational simulation of the molecular structure and properties of heterocyclic organic compounds with possible inhibition properties.
Rodriguez-Valdez L. M., Martinez-Villafaña A., Glossman-Mitnik D.,
Journal of Molecular Structure: THEOCHEM. Vol. 713, No. 1-3, (2005) pp. 65-70.
- 134 . Sulfides of the sym-triazine series as oil-soluble corrosion inhibitors.
Latyuk V. I., Kelarev V. I., Koshelev V. N., Korenev K. D.,
Chemistry and Technology of Fuels and Oils. Vol. 38, No. 5, (2002) pp. 312-315.
- 135 . Inhibition of carbon dioxide corrosion of mild steel by imidazolines and their precursors.
Jovanicevic V., Ramachandran S., Prince P.,
Corrosion. Vol. 55, No. 5, (1999) pp. 449-455.
- 136 . Preservation of high performance military diesel engines using volatile corrosion inhibitors.
Miskovic L., Madzar T., Vignetti A. M., Wuertz B. L., Rogan I.,
Materials Performance. Vol. 44, No. 1, (2005) pp. 44-48.

- 137 . Alleviation of erosion corrosion damage by liquid-sand impact through use of chemicals.
Wang C., Neville A., Ramachandran S, et al.
Wear. Vol. 258, No. 1-4, (2005) pp. 649-658.
- 138 . Modification of 1018 carbon steel corrosion process in alkaline sour medium with a formulation of chemical corrosion inhibitors.
Galicía P., Gonzalez I.,
Electrochimica Acta. Vol. 50, No. 22, (2005) pp. 4451-4460.
- 139 . Impedance of metastable pitting corrosion.
Krakowiak S., Darowiki K., Stepski P.,
Journal of Electroanalytical Chemistry. Vol. 575, No. 1, (2005) pp. 33-38.
- 140 . Determination of the heterogeneous association constants of metal ions to omega-mercaptoalkanoic acids by using double layer capacity measurements.
Burshtain D., Mandler D.,
Chemphyschem. Vol. 5, No. 10, (2004) pp. 1532-1539.
- 141 . On the impedance of porous electrodes-double layer charging and charge transfer on an inhomogeneous inside electrode surface.
Haschbach A., Retter U., Siegler K., et al,
Journal of Electroanalytical Chemistry. Vol. 561, No. 1-2, (2004) pp. 29-35.
- 142 . Comparison of Techniques for monitoring corrosion inhibitors in oil and gas pipelines.
Papanivasam S., Revie R. W., Attard M., Demoz A., Michaelian K.,
Corrosion. Vol. 59, No. 12, (2003) pp.1096-1111.
- 143 . Discussion: Comment on the role of electrochemical impedance and electrochemical noise in monitoring corrosion inhibitors in oil and gas pipelines.
Sastri V. S.,
Corrosion. Vol. 61, No. 3, (2005) pp. 195-196.
- 144 . Study of the zinc electroplating process using electrochemical noise technique.
Zhang Z., Leng W. H., Cal Q. Y., et al,
Journal of Electroanalytical Chemistry. Vol. 578, No. 2, (2005) pp. 357-367.
- 145 . Electrochemical noise corrosion monitoring in radioactive liquid waste storage tanks.
Edgemon G. L.,
Materials Performance. Vol. 44, No. 2, (2005) pp. 52-55.
- 146 . Evaluation of thick industrial coating films by EIS and EN.
Mojica J., Rodriguez F. J., Garcia-Ochoa E., Genesca J.,
Corrosion Engineering Science and Technology. Vol. 39, No. 2, (2004) pp. 131-136.
- 147 . A system identification approach to estimating complex impedance spectra from electrochemical noise data.

- De Leon, Miramontes-Farden G., -McBride D. C., Lyle E.,
Advances in Complex Systems. Vol. 6, No. 4, (2003) pp. 575-597.
- 148 . Electrochemical noise analysis: detection of electrode asymmetry.
Lowe A. M., Eren H., Bailey S. I.,
Corrosion Science. Vol. 45, No. 5, (2003) pp. 941-955.
- 149 . Measurements of charge transfer noise
Meszaros G., Szenes I., Longyel B.,
Electrochemistry Communications. Vol. 6, No. 11, (2004) pp. 1185-1191.
- 150 . Application of non-stationary techniques in the analysis of electrochemical noise.
Darowiki K., Zielinski A.,
Fluctuation and Noise letters. Vol. 4, No. 2, (2004) pp. L267-L272.
- 151 . A practical evaluation of electrochemical noise parameters as indicators of corrosion type.
Al-Mazeedi H. A. A., Cottis R. A.,
Electrochimica Acta. Vol. 49, No. 17-18, (2004) pp. 2787-2793.
- 152 . A time-domain approach to extracting polarization resistance from electrochemical noise data.
Klaasen R. D., Roberge P. R.,
Fluctuation and Noise Letters. Vol. 3, No. 4, (2003) pp. L455-L462.
- 153 . The use of electrochemical noise analysis on corroding systems.
Montesperelli G., Gusmano G.,
Fluctuation and Noise Letters. Vol. 4, No. 3, (2004) pp. R39-R55.
- 154 . Localization index obtained from electrochemical noise analysis.
Mansfeld F., Sun Z.,
Corrosion. Vol. 55, No. 10 (1999) pp. 915-918.
- 155 . Predicting the adsorption properties of carbon dioxide corrosion inhibitors using a structure-activity relationship.
Durnie W., De Marco R., Kinsella B., et al,
Journal of Electrochemical Society. Vol. 152, No. 1, (2005) pp. B1-B11.
- 156 . Costa J. M.,
Fundamentos de Electrodica. Cinética Electroquímica y su aplicación.
Ed. Alhambra S. A., España 1981.
- 157 . The inhibited effect of some tetrazolic compounds towards the corrosion of brass in nitric acid solution.
Mihit M., Issami E., Bouklah M., Bazzi L., Hammouti B., Ait Addi E., Salghi R., Kertit S.,

- Applied Surface Science. Vol. 252, No. 6, (2005) pp. 2389-2395.
- 158 . The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum.
Langmuir I.,
The Journal of the American Chemical Society. Vol. 40, No. 8, (1918) pp. 1361-1403.
- 159 . The inhibition effects of some heterocyclic nitrogenous compounds on the corrosion of the steel in CO₂-saturated NaCl solutions.
Sahin M., Bilgic S.,
Anti-Corrosion Methods and Materials. Vol. 50, No. 1, (2003) pp. 34-39.
- 160 . The substituted 1,3,4-oxadiazoles: a new class of corrosion inhibitors of mild steel in acidic media.
Bentiss F., Traisnel M., Lagrenee M.,
Corrosion Science. Vol. 42, (2000) pp. 127-146.
- 161 . Inhibiting effects of 3, 5-bis(n-pyridyl)-4-amino-1,2,4-triazoles on the corrosion for mild steel in HCl medium.
Mernari B., El Attari H., Traisnel M., Bentiss F., Lagrenee M.,
Corrosion Science. Vol. 40, (1998) pp. 391-399.
- 162 . Inhibition of phosphoric acid of zinc by organic onium compounds and their adsorption characteristics.
Morad M. S.,
Journal of Applied Electrochemistry. Vol. 29, (1999) pp. 619-626.
- 163 . The inhibition action of 3,6-bis(2-methoxyphenyl)-1,2-dihydro-1,2,4,-5-tetrazine on the corrosion of mild steel in acidic media.
Elkadi L., Mernari B., Traisnel M., Bentiss F., Lagrenee M.,
Corrosion Science, Vol. 42, No. 4, (2000) pp. 703-719.
- 164 . Macrocyclic compounds as corrosion inhibitors.
Quarishi M. A., Rawat J., Ajmal M.,
Corrosion. Vol. 54, No. 12, (1998) pp. 996-1002.
- 165 . Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid by some aromatic hydrazides.
Quarishi M. A., Sardar R., Jamal D.,
Materials Chemistry and Physics. Vol. 71, No. 3, (2001) pp. 309-313.
- 166 . Adsorption characteristics of corrosion inhibitors from corrosion rate measurements.
Christov M., Popova A.,
Corrosion Science. Vol. 46, No. 7, (2004) pp. 1613-1620.
- 167 . Inhibition of copper corrosion in HCl 0.5 M medium by some triazolic compounds.
Issami S. E., Bazzi L., Hilali M., Salghi R., Kertit S.,
Annales de Chemie Science des Matériaux. Vol. 27, No. 4, (2002) pp. 63-72.

- 168 . Inhibition effects of two organic compounds pyridine-pyrazole type in acidic corrosion of steel.
Tebbjji K., Oudda H., Hammouti B., Benkaddour M., El Kodadi M., Ramdani A.,
Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. Vol. 259, No. 1-3, (2005) pp. 143-149.
- 169 . 4-aminoantipyrine as an inhibitor of mild steel in HCl solution.
El-Rehim S. S., Ibrahim A. M., Khaled K. F.,
Journal of Applied Electrochemistry. Vol. 29, No. 5, (1999) pp. 593-599.
- 170 . Trybutylamine as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid.
Bastidas J. M., Polo J. L., Cano E., Torres C. L.,
Journal of Materials Science. Vol. 35, No. 11, (2000) pp. 2637-2642.
- 171 . Development of a structure-activity relationship for oil field corrosion inhibitors.
Durnie W., De Marco R., Jefferson A., Kinsella B.,
Journal of the Electrochemical Society. Vol. 146, No. 5, (1999) pp. 1751-1756.
- 172 . Corrosion inhibition in HCl using methyl pyridines.
Ayres R. C., Hackerman N.,
Journal of the Electrochemical Society. Vol. 110, No. 6, (1963) pp. 507-513.
- 173 . Bockris J. O'M., Reddy, A. K., N.,
Modern Electrochemistry. Vol. II.
Plenum Press, NY, 1970.
- 174 . Faradaic impedances and intermediates in electrochemical reactions.
Epelboin I., Keddam M., Lestrade J. C.,
Faraday Discussions of the Chemical Society. No. 56, (1974) pp. 264-275.
- 175 . Potential current oscillations and anodic film characteristics of iron in concentrated chloride solutions.
Li W., Nobe K.,
Corrosion Science. Vol. 31, (1990) pp. 615-620.
- 176 . Self-assembled monolayer mechanism for corrosion inhibition of iron by imidazolines.
Ramachandran S, Bao-Liang T., Blanco M., Chen H., Tang Y., Goddard III W. A.,
Langmuir. Vol. 12, No. 26, (1996) pp. 6419-6428.
- 177 . Wranglén G.,
An Introduction to Corrosion and Protection of Metals.
Chapman and Hall, NY, USA, 1985.
- 178 . Review of literature on pitting corrosion published since 1960.
Szklańska-Smiałowska Z.,
Corrosion. Vol. 27, No. 6, (1971) pp. 223-233.